



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58096

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.XII.1966 (P 117 906)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1969

Kl. 57 b, 10

MKP G 03 c, 1/68

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jerzy Parol, dr Tomasz Prot

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

Sposób wytwarzania światłoczułej warstwy lakierniczej dla potrzeb kserografii

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania światłoczułej warstwy lakierniczej dla potrzeb kserografii.

Jedną z najnowszych technik drukarskich jest metoda kserograficzna zwana także elektrofotograficzną. W metodzie tej elementem drukującym jest płyta kserograficzna, składająca się z podłoża będącego przewodnikiem elektryczności (najczęściej płyta metalowa) i naniesionej na nie warstwy izolacyjnej, wykazującej wewnętrzny efekt fotoelektryczny.

Warstwy izolacyjne wytwarza się różnymi sposobami. Zależnie od sposobu wytwarzania warstwy i od rodzaju użytego fotoprzewodnika, uzyskuje się warstwy jednolite, składające się tylko z fotoprzewodnika, lub warstwy niejednolite, składające się z fotoprzewodnika zawieszonego lub rozpuszczonego w jakiejś żywicy lakierniczej, spełniającej tu rolę środka wiążącego.

Warstwy jednolite uzyskuje się różnymi sposobami. Jednym ze sposobów jest naparowywanie najczęściej na metalowe podłoże takich substancji jak: selen, antracen, antrachinon, siarka i inne. Jak dotychczas technika naparowywania pozwala na otrzymywanie jedynie warstw selenowych przydatnych do wielokrotnego powielania obrazów kserograficznych. Pozostałe materiały dają warstwy o małej odporności mechanicznej na ścieranie, co czyni je nieprzydatnymi dla potrzeb kserografii.

Inną metodą otrzymywania jednolitych warstw

2

fotoprzewodzących jest rozpuszczenie lub dyspergowanie fotoprzewodników w rozpuszczalnikach i wylanie takich roztworów lub dyspersji na podłoże. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje na podłożu warstwa fotoprzewodnika. Jednak otrzymane tym sposobem warstwy mają najczęściej krystaliczną strukturę i nierówną powierzchnię, oraz nie mają wystarczająco dobrej przyczepności do podłoża i dlatego nie mogą znaleźć praktycznego zastosowania w kserografii.

Najdogodniejszym dotychczas sposobem wytwarzania jednolitych warstw fotoelektrycznych jest stosowanie roztworów wielkocząsteczkowych substancji posiadających własności lakiernicze i wykazujących wewnętrzny efekt fotoelektryczny. Roztwory takie nanosi się zwykłymi metodami lakierniczymi na podłoże przewodzące prąd elektryczny, najczęściej blachę metalową. Po odparowaniu rozpuszczalnika na podłożu pozostaje gładka, jednolita warstwa fotoprzewodnika dobrze przylegająca do podłoża.

Istnieje wiele sposobów otrzymywania wielkocząsteczkowych związków wykazujących fotoefekt. Są to najczęściej metody polikondensacji, na przykład węglowodorów o skondensowanych pierścieniach aromatycznych z aldehydami alifatycznymi lub aromatycznymi. Jedną z metod polikondensacji węglowodorów aromatycznych z aldehydami opisana jest w patencie polskim Nr 47658 i polega ona na kondensacji węglowodoru aromatycznego z alde-

hydrem albo pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze wyższej niż temperatura topnienia węgłowodoru, albo na kondensacji w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Otrzymane produkty kondensacji wg patentu Nr 47658 wymagają oczyszczenia polegającego na wielokrotnym rozpuszczaniu w rozpuszczalnikach aromatycznych, odsączeniu i wytrącaniu za pomocą alkoholu etylowego.

Taka konieczność oczyszczania produktu polikondensacji wyraźnie komplikuje proces otrzymywania fotoprzewodnika. Stosowanie rozpuszczalników organicznych zwiększa koszty oraz stwarza niedogodności wynikające ze znacznej toksyczności tych rozpuszczalników oraz niebezpieczeństwa pożaru. Poza tym organiczne warstwy fotoprzewodzące otrzymane z produktów polikondensacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z formaldehydem są kruche i mało odporne na wszelkie urazy mechaniczne, co powoduje niewielką trwałość płyt elektrofotograficznych otrzymanych tym sposobem.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć, wytwarzając żywicę lakierniczą, posiadającą wewnętrzny efekt fotoelektryczny i nadającą się do otrzymywania warstw światłoczułych dla celów elektrofotografii sposobem podanym poniżej.

Sposób otrzymywania żywicy lakierniczej według wynalazku polega a kondensacji antracenu z formaldehydem wobec katalizatorów kwasowych i przy zastosowaniu lodowatego kwasu octowego jako medium reakcji. Stosunek molowy antracen: formaldehyd wynosi jak 1:1. Jako katalizatory reakcji mogą być użyte następujące kwasy: kwas siarkowy, kwas nadchlorowy, kwas fosforowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwasy ksylenosulfonowe i inne. Stosunek molowy użytego kwasu do antracenu może wynosić od 0,05:1 do 4:1.

Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzącej łaźni wodnej. Dzięki zastosowaniu lodowatego kwasu octowego jako medium reakcji produkt kondensacji daje się łatwo wydzielić przez odsączenie i bardzo łatwo oczyścić przez przemywanie wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Następnie produkt reakcji suszy się w temperaturze $\leq 105^{\circ}\text{C}$. Po wysuszeniu produkt reakcji ma postać brunatno-żółtego, bezpostaciowego proszku o temperaturze mięknięcia $150 - 190^{\circ}\text{C}$, ciężarze cząsteczkowym około 600 i rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych takich jak: benzen, ksylen, toluen, cykloheksanon w ilości nie mniejszej niż 90%.

Produkt taki można rozpuszczać w rozpuszczalnikach organicznych, przesączyć w celu pozbycia się części nierozpuszczalnych i tak przygotowany roztwór nanosić zwykłymi metodami lakierniczymi na podłoże przewodzące prąd elektryczny. W celu otrzymania płyt elektrofotograficznych z organiczną warstwą fotoprzewodzącą o doskonałej odporności na ścieranie i wszelkie urazy mechaniczne, należy do roztworu produktu polikondensacji antracenoformaldehydowej dodać roztwór żywicy termoutwardzalnej lub chemoutwardzalnej w ilości 5 - 20% licząc na suchą masę produktów i takim mieszanym roztworem pokrywać podłoże przewodzące prąd elektryczny. Po wysuszeniu naniesionej warstwy należy ją utwardzać albo termicznie albo che-

micznie za pomocą katalizatora wprowadzonego uprzednio do roztworu.

Otrzymuje się tym sposobem warstwę o dużej odporności na ścieranie i wszelkie urazy mechaniczne, oraz nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych. Jest to wielka zaleta warstw lakierniczych dla celów elektrofotografii otrzymanych sposobem według wynalazku, ponieważ kilkakrotnie przedłuża ich trwałość nie zmniejszając przy tym ich czułości optycznej i zdolności rozdzielczej.

W celu takiego podwyższenia trwałości fotoczułych warstw lakierniczych otrzymywanych według wynalazku można stosować utwardzalne żywice lakiernicze melaminowe, melaminowo-epoksydowe, epoksydowe, mocznikowe, fenolowo-formaldehidowe i inne. Ilość dodawanej żywicy do fotoprzewodnika otrzymanego według wynalazku można zmieniać w szerokich granicach zależnie od stosowanej żywicy i od wymaganych odporności mechanicznych stawianych otrzymywanym warstwom fotoczułym.

Jeśli do roztworu fotoprzewodnika otrzymanego sposobem podanym wyżej doda się od 0,05% do 3% (licząc na masę fotoprzewodnika) sensybilizatorów optycznych to można uzyskać płyty kserograficzne uczulone 3 do 5 razy w widzialnym zakresie widma światła. Jako sensybilizatory optyczne mogą być użyte następujące grupy barwników: trójarylometaanowe, ksantenowe, ftaleinowe, tiazynowe, zasadowe, kadziowe i inne.

Przez dodanie do roztworu fotoprzewodnika związków będących akceptorami elektronów takich jak: trójnیتrobenzen, 1, 3, 5 — trójnیتrotoluen, czterycyjanoetylen i inne obniża się energię aktywacji optycznej fotoprzewodnika i w ten sposób otrzymuje się czulsze płyty kserograficzne. Związków będących akceptorami elektronów dodaje się od 25% do 100% licząc na masę fotoprzewodnika.

Sposób wytwarzania światłoczułych warstw lakierniczych według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 89 g antracenu (0,5 mola) i 500 ml kwasu octowego lodowatego. Kolbę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej. Przy energicznym mieszanii do kolby reakcyjnej dodaje się mieszaninę: 40 g formaliny około 37% (około 0,5 mola) i 52 g kwasu siarkowego stężonego (około 0,5 mola). Całość ogrzewa się i miesza w czasie 6 godzin. Następnie przerywa się ogrzewanie, zawartość kolby rozcieńcza się przez dodatek około 500 ml wody destylowanej i sączy na zimno. Otrzymany produkt, w postaci brunatno-żółtego proszku, przemywa się na sączku wodą destylowaną do zaniku reakcji kwaśnej. Następnie suszy się w temperaturze $\leq 100^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się około 90 g produktu fotoprzewodnika o temperaturze mięknięcia w granicach $150 - 190^{\circ}\text{C}$.

Mieszaninę 25 g fotoprzewodnika otrzymanego w ten sposób i 80 g cykloheksanonu rozpuszcza się na gorąco. Po oziębieniu roztwór sączy się. Roztworem tym polewa się na wirówce poligraficznej odtłuszczonej płytę aluminiową przy szybkości wirow-

wania 80 do 120 obrotów na minutę. Następnie płytę suszy się pod promiennikiem podczerwieni lub w suszarce w temperaturze $\leq 80^{\circ}\text{C}$.

Otrzymywanie płyt kserograficznych z utwardzaną warstwą fotoprzewodzącą

Mieszanie 15 g fotoprzewodnika otrzymanego według wynalazku i 75 g cykloheksanonu rozpuszcza się na gorąco. Po oziębieniu roztwór sączy się. Do tego roztworu dodaje się 10 g 40% roztworu żywicy melaminowo-epoksydowej. Po dokładnym wymieszaniu roztworem tym polewa się płytę aluminiową na wirówce poligraficznej przy szybkości wirowania 80 do 120 obrotów na minutę. Następnie płytę suszy się w temperaturze umiarkowanej (promiennikiem podczerwieni lub w suszarce w temperaturze $\leq 80^{\circ}\text{C}$). Po wysuszeniu utwardza się warstwę lakierniczą w temperaturze 180°C w czasie 1 godziny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania światłoczułej warstwy lakierniczej dla potrzeb kserografii polegający na wytworzeniu wielkocząsteczkowego związku wykazującego fotoefekt przez polikondensację antracenu z formaldehydem wobec katalizatorów kwasowych organicznych lub nieorganicznych oraz rozpuszczeniu produktu kondensacji przed jego naniesieniem na płyty przewodzące prąd elektryczny w rozpuszczalnikach organicznych, **znamienny tym**, że polikondensację antracenowo-formaldehydową prowadzi się w środowisku kwasu octowego, najkorzystniej lodowatego kwasu octowego, a produkt kondensacji przed jego rozpuszczeniem w rozpuszczalnikach organicznych miesza się ewentualnie z termoutwardzalnymi, względnie chemoutwardzalnymi żywicami lakierniczymi.