



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 57e,5/04

Zgłoszono: 29.XII.1969 (P 137 832)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP G03g 5/04

Opublikowano: 30.XI.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bogna Klarnier, Zbigniew Miarczyński,  
Krzysztof Schmidt-Szałowski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

### Sposób wytwarzania warstw światłoczułych, zwłaszcza elektrofotograficznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw światłoczułych, nadających się szczególnie do wyrobu płyt elektrofotograficznych, drogą nanoszenia ciekłej mieszaniny zawierającej związki selenu.

Jako substancje światłoczułe w technice elektrofotograficznej stosuje się wysokooporowe fotoprzewodniki. Ze znanych fotoprzewodników praktyczne zastosowanie w elektrofotografii znalazły: selen oraz mieszaniny i związki selenu z innymi pierwiastkami, a także tlenek cynku.

Jeden ze znanych sposobów wytwarzania warstw elektrofotograficznych polega na zmieszaniu sproszkowanej substancji światłoczułej ze spoiwem organicznym i odpowiednimi rozpuszczalnikami i naniesieniu takiej mieszaniny w stanie ciekłym na podłoże. Po odparowaniu rozpuszczalników powstaje warstwa światłoczuła, która dzięki obecności spoiwa ma odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i dobrze przylega do podłoża. Sama operacja nanoszenia warstwy na podłoże, na przykład przez wylanie lub natryskanie, jest prosta i nie wymaga kosztownej aparatury.

Jako spoiwo organiczne mogą być stosowane różne substancje, na przykład żywice syntetyczne, o odpowiednich właściwościach mechanicznych i dostatecznie dużej oporności elektrycznej. Znanych jest wiele substancji spełniających te warunki.

Własności użytkowe warstw elektrofotograficz-

2

nych wytwarzanych tym sposobem zależą głównie od rodzaju użytej substancji światłoczułej. Najczęściej w warstwach, wytwarzanych przez naniesienie ciekłej mieszaniny substancji światłoczułej, spoiwa organicznego i rozpuszczalników, jako substancję światłoczułą stosuje się tlenek cynku. Znany jest także sposób wytwarzania warstw światłoczułych przez naniesienie ciekłej mieszaniny zawierającej czysty selen (opis patentowy NRF nr 872427).

Znane są warstwy światłoczułe zawierające jako substancję światłoczułą związki i mieszaniny selenu z innymi pierwiastkami. Jednak tych substancji dotychczas nie nanoszono na podłoże w postaci ciekłej mieszaniny ze spoiwem i rozpuszczalnikami. Według znanego sposobu wytwarzania warstw światłoczułych zawierających: selen i arsen lub selen, arsen i jod, substancje te nanosi się na podłoże bez spoiwa, metodą naparowywania w próżni (opis patentowy NRF nr 1250737).

Znane warstwy światłoczułe, wytwarzane przez nanoszenie ciekłej mieszaniny substancji światłoczułej ze spoiwem i rozpuszczalnikami, nie są odpowiednie do wyrobu płyt elektrofotograficznych ze względu na ich małą światłoczułość oraz znaczne pogarszanie się ich własności użytkowych przy wielokrotnym powtarzaniu procesu elektrofotograficznego. Dlatego warstwy z tlenku cynku stosuje się tylko do wyrobu papierów elektrofo-

tograficznych, przeznaczonych do jednorazowego użycia. Z tych względów nie zostały zastosowane w praktyce warstwy wytwarzane z ciekłej mieszaniny zawierającej czysty selen (opis patentowy NRF nr 872427).

Dużą czułość i dobre własności użytkowe miały dotychczas tylko płyty elektrofotograficzne wytwarzane przez naparowywanie w próżni czystego selenu albo mieszanin i związków selenu z innymi pierwiastkami. Zasadniczą wadą tego sposobu jest duży koszt wytwarzania płyt elektrofotograficznych wynikający z konieczności stosowania drogiej i mało wydajnej aparatury do naparowywania w próżni.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania warstw światłoczułych, a zwłaszcza elektrofotograficznych, który zapewniałby otrzymanie warstwy o własnościach użytkowych nie gorszych od powszechnie stosowanych obecnie warstw naparowywanych w próżni, a nie wymagałby posługiwania się techniką próżniową.

Cel ten został osiągnięty przez opracowanie sposobu wytwarzania warstw światłoczułych, a zwłaszcza elektrofotograficznych, przez nanoszenie ciekłej mieszaniny substancji światłoczułej, spoiwa organicznego i rozpuszczalników według wynalazku, który polega na tym, że jako substancję światłoczułą stosuje się bezpostaciowy trójselenek arsenu, korzystnie o średnicy ziarna mniejszej niż 1  $\mu\text{m}$ . Trójselenek arsenu miesza się ze spoiwem organicznym w stosunku od 0,05 g do 2 g, korzystnie od 0,2 g do 1 g, spoiwa organicznego na 1 g trójselenku arsenu i dodaje się rozpuszczalnik organiczny lub mieszaninę rozpuszczalników. Ciekłą mieszaninę trójselenku arsenu, spoiwa i rozpuszczalników nanosi się na podłoże metalowe w ilości zapewniającej utworzenie warstwy, w której na 1  $\text{cm}^2$  powierzchni podłoża przypada od 0,02 mg do 20 mg, korzystnie od 1 mg do 3 mg trójselenku arsenu. Przez odparowanie rozpuszczalników otrzymuje się trwałą warstwę światłoczułą, przy czym w przypadku użycia spoiwa organicznego, jak żywice: mocznikowo-formaldehadowa, epoksydowo-melaminowa, silikonowa oraz polichlorek winylu, polioctan winylu i polistyren, warstwę wygrzewa się w temperaturze od 80° do 180°.

Własności tak otrzymanych warstw światłoczułych zależą od rodzaju użytego do ich wytworzenia spoiwa organicznego oraz od stosunku, w którym zostało ono zmieszane z trójselenkiem arsenu. Dobierając odpowiednio te warunki otrzymuje się warstwy światłoczułe o własnościach dostosowanych do rodzaju urządzenia, w którym mają być stosowane, oraz do warunków ich użytkowania. W szczególności można otrzymywać warstwy o różnej światłoczułości oraz warstwy ładujące się do różnej wartości potencjałów.

Warstwy światłoczułe wytwarzane według wynalazku odznaczają się dużą światłoczułością i korzystnym rozkładem widmowym światłoczułości. Mają one doskonale gładką powierzchnię i dobrą odporność mechaniczną. Spełniają zatem dobrze wszelkie wymagania, jakie stawia się warstwom światłoczułym stosowanym do wyrobu płyt elektrofotograficznych. Przedstawiony sposób znac-

nie upraszcza technikę wytwarzania płyt elektrofotograficznych i pozwala na osiągnięcie znacznych korzyści ekonomicznych w porównaniu ze stosowanym dotychczas sposobem pokrywania płyt bezpostaciowym selenem przez naparowywanie w próżni. Sposób ten stosuje się do wytwarzania warstw światłoczułych na podłożu o dowolnych wymiarach i kształcie. Podłoże takie może mieć nie tylko powierzchnię płaską jak płyta, lecz także powierzchnię wypukłą lub wklęsłą jak czasza, walec i inne.

Szczegóły procesu wytwarzania warstw światłoczułych według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład 1. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, rozdrobnionego na ziarno o średnicy nie większej niż 1 mikrometr, miesza się z żywicą mocznikowo-formaldehadową, wziętą w ilości 42 g w przeliczeniu na substancję stałą, i dodaje się 400 ml cykloheksanonu i 100 ml cykloheksanolu. Mieszaninę homogenizuje się przez roztarcie w obrotowym młynie kulowym w ciągu 60 godzin i wylewa się ją na podłoże metalowe w takiej ilości, aby na 1  $\text{cm}^2$  powierzchni podłoża przypadały 3 mg trójselenku arsenu. Po odparowaniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia warstwę wygrzewa się w 140°C w ciągu 0,5 godz. otrzymując gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 2. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z żywicą epoksydowo-melaminową, wziętą w ilości 50 g w przeliczeniu na substancję stałą, i dodaje się 50 ml octanu amylu, 350 ml cykloheksanonu i 100 ml cykloheksanolu. Mieszaninę homogenizuje się przez 3-krotne przepuszczenie przez tarczowy młyn koloidalny i wylewa się ją na podłoże metalowe w takiej ilości, aby na 1  $\text{cm}^2$  powierzchni podłoża przypadały 2 mg trójselenku arsenu. Po odparowywaniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia warstwę wygrzewa się w 180°C, w ciągu 1 godz. otrzymując gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 3. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z żywicą silikonową, wziętą w ilości 48 g w przeliczeniu na substancję stałą, i dodaje się 50 ml benzenu, 350 ml cykloheksanonu i 100 ml cykloheksanolu. Mieszaninę homogenizuje się przez roztarcie w obrotowym młynie kulowym w ciągu 80 godz. i wylewa się ją na podłoże metalowe, w takiej ilości, aby na 1  $\text{cm}^2$  powierzchni podłoża przypadały 2 mg trójselenku arsenu. Po odparowaniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia warstwę wygrzewa się w 180°C, w ciągu 1 godz. otrzymując gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 4. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z 52 g polichlorku winylu rozpuszczonego w 450 ml cykloheksanonu i dodaje się 70 ml cykloheksanolu. Mieszaninę homogenizuje się przez roztarcie w obrotowym młynie kulowym w ciągu 60 godz. i wylewa się ją na podłoże metalowe, w takiej ilości, aby na 1  $\text{cm}^2$  powierzchni podłoża przypadało 2,5 mg trójselenku arsenu. Po odparowaniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia

warstwę wygrzewa się w 120°C, w ciągu 1 godz. otrzymując gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 5. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z 40 g polistyrenu rozpuszczonego w 100 ml toluenu i dodaje się 400 ml cykloheksanonu i 50 ml cykloheksanolu. Mieszaninę homogenizuje się przez 5-krotne przepuszczenie przez tarczowy młyn koloidalny i wylewa się ją na podłoże metalowe, w takiej ilości, aby na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni podłoża przypadła 2 mg trójselenku arsenu. Po odparowaniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia warstwę wygrzewa się w 80°C, w ciągu 0,5 godz. otrzymując gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 6. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z 36 g poliocetanu winylu rozpuszczonego w 200 ml octanu amylu i dodaje się 350 ml cykloheksanonu i 250 ml acetonu. Mieszaninę homogenizuje się przez roztarcie w obrotowym młynie kulowym w ciągu 80 godz. i natrykuje się ją na podłoże metalowe, w takiej ilości, aby na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni podłoża przypadła 2 mg trójselenku arsenu. Po odparowaniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia warstwę wygrzewa się w 80°C, w ciągu 0,5 godz. otrzymując gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 7. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z lakierem nitrocelulozowym, wziętym w ilości 42 g w przeliczeniu na substancję stałą, i dodaje się 100 ml octanu butylu, 300 ml cykloheksanonu i 100 ml cykloheksanolu. Mieszaninę homogenizuje się przez roztarcie w obrotowym młynie kulowym w ciągu 60 godz. i wylewa się ją na podłoże metalowe, w takiej ilości, aby na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni podłoża przypadło 2,5 mg trójselenku

arsenu. Po odprowadzeniu rozpuszczalników w temperaturze otoczenia otrzymuje się gotową warstwę światłoczułą.

Przykład 8. 100 g bezpostaciowego trójselenku arsenu, jak w przykładzie 1, miesza się z 40 g kalafonii rozpuszczonej w 500 ml cykloheksanonu. Mieszaninę homogenizuje się przez roztarcie w obrotowym młynie kulowym w ciągu 60 godz. i wylewa się ją na podłoże metalowe w takiej ilości, aby na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni podłoża przypadła 2 mg trójselenku arsenu. Po odparowaniu rozpuszczalnika w temperaturze otoczenia otrzymuje się gotową warstwę światłoczułą.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstw światłoczułych, zwłaszcza elektrofotograficznych przez nanoszenie ciekłej mieszaniny substancji światłoczułej, spoiwa organicznego i rozpuszczalników, **znamienny tym**, że jako substancję światłoczułą stosuje się bezpostaciowy trójselenek arsenu.

2. Sposób według zastrzeż. 1, **znamienny tym**, że średnica ziarna trójselenku arsenu jest korzystnie mniejsza niż 1 μm.

3. Sposób według zastrzeż. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosunek wagowy spoiwa organicznego do trójselenku arsenu w mieszaninie wynosi od 0,05 do 2, korzystnie od 0,2 do 1.

4. Sposób według zastrzeż. 1—3, **znamienny tym**, że na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni podłoża nanosi się od 0,02 mg do 20 mg, korzystnie od 1 mg do 3 mg trójselenku arsenu.

5. Sposób według zastrzeż. 1—4, **znamienny tym**, że warstwę światłoczułą wygrzewa się w temperaturze od 80°C do 180°C, zależnie od rodzaju użytego spoiwa organicznego.