

Винахід відноситься до галузі безсрібних фотографічних матеріалів, а саме, до складів фотопровідникових, світлочутливих шарів фототермопластичних (ФТП) матеріалів, що застосовують для "морозного" запису інформації при оперативному, реверсивному мікрофільмуванні, де на ФТП-матеріалі можна вносити зміни в мікрозображення на мікрофішах і здійснювати на тому ж самому матеріалі запис штрихових і напівтонових зображень.

Відомий світлочутливий шар ФТП-матеріалу, виготовлений із полі-N-вінілкарбазолу або полі-N-епоксипропілкарбазолу, сенсibilізованих 2,4,7-тринітро-9-флуореноном [Авт. св. СССР № 1665336, кл. G03G 5/06, 1991]. Світлочутливий ФТП-шар може бути приготовлений також з олігомеру 9-антраценілгліцидилового ефіру [Авт. св. СССР № 1697051, кл. G03G 5/07, 1991], олігоорганосилоксанів, що містять карбазол [Гетманчук Ю.П., Куницкая Л.Р., Лазникова И.Д. и др. // Электрофотография 91: Междун. конф; тез. докл./ М. 1991. — С. 205 - 207], олігогліцидилфлуорену, олігогліцидилфенантрени, олігогліцидилантрацену, сенсibilізованих нітрофлуоренонами, хлоранілом, тетраціанхінодиметаном [Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Кудренко В.А. и др. // Электрофотография 91: Междун. конф; тез. докл./ М. 1991. — С. 208 - 211]. Всі перераховані вище світлочутливі шари ФТП-матеріалів мають високі світлочутливість, роздільну здатність і дифракційну ефективність. Ці шари призначені для запису растрованих зображень, зокрема фазових голограм, і не можуть бути використані для запису напівтонових оптичних зображень.

Передачу напівтонових може забезпечити "морозний" запис з авторегулярною структурою деформацій поверхні світлочутливого шару ФТП-матеріалу. "Морозний" запис можна здійснити на шарах фотопровідника - сополімеру вінілзаміщеного бензокарбазолу (N-вініл-5H-бензо/b/карбазолу, N-вініл-7H-бензо/c/карбазолу або N-вініл-11H-бензо/a/карбазолу) із бутиловим, гексиловим або октиловим ефірами акрилової або метакрилової кислот. Сенсibilізатор - 2,4,7-тринітро-9-флуоренон або 2,4,5,7-тетранітро-9-флуоренон або 9-диціанометил-2,4,7-тринітрофлуорен [Авт. св. СССР № 1131345, кл. G 03 G 5/06, 1984]. Цей світлочутливий шар здатний при різних режимах запису і проявлення зображень утворювати або растрові деформації, або хаотичні "морозні", однак останні мають невисокі світломодуляційні характеристики.

Найбільш близьким по технічній суті до запропонованого є склад світлочутливого шару ФТП-матеріалу, що містить композицію мономолекулярного фотопровідника (трифеніламіну) з полімерним зв'язуючим (сополімером стиролу з нонілметакрилатом із мольним співвідношенням мономерів від 6:1 до 9:1) і сенсibilізатором - ПФ-103 при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: трифеніламін..... 20 - 50, ПФ-103..... 1 - 5, сополімер стиролу з нонілметакрилатом..... решта. [Патент України № 22871А, кл. G03G 5/022, 16/00, 1998]. Цей світлочутливий шар має гарні світломодуляційні характеристики, однак має недостатню світлочутливість.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення світлочутливості ФТП-матеріалу шляхом збільшення вмісту фотопровідника в шарі.

Поставлена задача досягається тим, що склад фотопровідникового шару ФТП-матеріалу для "морозного" запису інформації, який включає композицію мономолекулярного фотопровідника з полімерним зв'язуючим і сенсibilізатором - ПФ-103, згідно винаходу містить як мономолекулярний фотопровідник - алкілтрифеніламін (4-метилтрифеніламін або 4-етилтрифеніламін або 4-ізопропілтрифеніламін) при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

алкіл трифеніламін	50 - 70
ПФ-103	2.5 - 5
сополімер стиролу з	
нонілметакрилатом із мольним	
співвідношенням мономерів 6.2:1	решта

Зазначений склад композиції оптимальний. Зменшення або збільшення вмісту трифеніламіну або ПФ-103 приводить до зменшення фоточутливості шару або погіршення його деформаційних характеристик.

Відмінною ознакою запропонованого складу світлочутливого шару ФТП-матеріалу є використання в якості мономолекулярного фотопровідника алкілтрифеніламінів, що мають значно кращу розчинність, ніж трифеніламін. Ця властивість дозволила підвищити вміст фотопровідника в шарі до 70 мас. %, до того ж вони не викристалізуються із полімерної плівки при великих концентраціях. Збільшення концентрації фотопровідника призвело до зростання фотопровідності шару.

Використання зазначеної відмінної ознаки в складах фотопровідникових шарів ФТП-матеріалів у літературі не описано. При аналізі відомих технічних рішень не виявлено рішень із подібними ознаками, що дозволяє вважати запропоноване технічне рішення таким, що володіє "істотною відмінністю".

4-Метилтрифеніламін (MeTFA) і 4-етилтрифеніламін (EtTFA) у літературі описані та отримані за методикою [Creason S.C., Wheeler J., Nelson R.E. Coupling rates of 4-substituted triphenylammonium ions.// J.Org.Chem. — 1972. — V. 37, N 26. — P4440 - 4446]. 4-Ізопропілтрифеніламін (IpTFA) синтезований нами вперше за цією ж методикою. Ці речовини додатково очищені хроматографією на колонці з окисом алюмінію.  $T_{\text{top}}$  для MeTFA, EtTFA і IpTFA дорівнюють 69, 54 і 46°C відповідно. 2,4-Ди(4'-етоксифеніл)-6-(4'-метоксицирил)пірилії тетрафторборат (сенсibilізатор ПФ-103) у літературі описаний і синтезований за відомою методикою [Авт. св. СССР № 1013897, кл. C03G 5/06, 1983]. Сополімер стиролу з нонілметакрилатом (Ст-НМА) з мольним співвідношенням мономерів 6.2:1 описаний у [Патент України № 22871А, кл. G03G 5/022, 16/00, 1998].

ФТП-матеріал складається з поліетилентерефталатної підложки (стрічки, товщиною 100мкм) із електропровідним, напиленим у вакуумі, шаром нікелю, на який наносять світлочутливий шар.

Приклад 1 (по прототипу). У 10мл дихлоретану розчиняють 1.0г сополімеру, 1.03г трифеніламіну і 0.107г ПФ-103. Поливальний розчин фільтрують через фільтр Шотта №4 і наносять на поліетилентерефталатну стрічку на поливальній машині методом ролика, що купається. Шар сушать у поливальній камері 0.5 години та у вакуум-сушильній шафі 6 годин при кімнатній температурі. Вміст трифеніламіну, сополімеру і сенсibilізатора у висушеному шарі складає 48.3, 46.7 і 5.0 мас.% відповідно. Товщина шару -  $5 \pm 0.5$ мкм.

Приклад 2. У 10мл дихлоретану розчиняють 1.0г сополімеру, 1.06г MeTFA і 0.053г ПФ-103. Далі - як у

прикладі 1. Вміст МеТФА, сополімеру і ПФ-103 у висушеному шарі складає 50.2, 47.3 і 2.5 мас.% відповідно. Товщина шарів -  $5 \pm 0.5$  мкм.

Приклади 3 - 16. У 10мл дихлоретану розчиняють 1.0г сополімеру, розраховані кількості МеТФА, ЕтТФА, ІпТФА і ПФ-103. Далі - як у прикладі 1. Товщини шарів -  $5 \pm 0.5$  мкм. Склади висушених шарів, виготовлених за прикладами 2 - 16, приведені в таблиці.

Шари світлочутливих композицій по прикладах 2 - 16 мають гарну адгезію до металізованої підложки, гладку блискучу поверхню, оптично однорідні.

Світлочутливі шари ФТП-матеріалу, призначеного для "морозного" запису інформації, характеризують пороговим потенціалом  $V_{\text{пор}}$ , коефіцієнтом світлорозсіювання  $K_c$  і фоточутливістю  $S_{0,5}^{\lambda}$ .

Пороговий потенціал - мінімальний потенціал поверхні світлочутливого шару, при якому в процесі проявлення починає виникати "морозна" деформація.  $V_{\text{пор}}$  визначали в пристрої, описаному в [Булгаков В.Н., Гураш Г.В., Купчевский В.А. // Всес. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, тез. докл. К., 1972. — Секция 1. — С.69 - 70]. На зразок за допомогою тритійових іонізаторів через отвори у фторопластовій пластині діаметром 5мм наносили заряди різної величини. На пластинки іонізаторів подавали напругу від +45 до +600В. Фактичний потенціал зарядки визначали на електрофотографічній установці з зондом, що вібрує. Час зарядки був не менше 5 хвилин і практично потенціал шару відповідав напрузі, що подавалась на іонізатор. Морозне зображення проявляли теплом, що виділялось на поверхні скляної пластини при пропусканні імпульсу струму через електропровідний шар двоокису олова. Зазор між пластиною, що проявляє, і світлочутливим шаром - 0.5мм. Кількість тепла регулювали зміною тривалості імпульсу і сили струму.

Спроможність світлорозсіювання хаотично орієнтованих мікроканалов "морозного" зображення і, відповідно, придатність світлочутливого шару до передачі напівтонів, оцінювали коефіцієнтом світлорозсіювання  $K_c$ .  $K_c = 1/T$ .  $T$  - коефіцієнт світло-пропускання.  $T = I/I_0$ , де  $I$  - інтенсивність світлового потоку, що пройшов через зразок, поверхня якого модульована "морозними" деформаціями,  $I_0$  - інтенсивність світлового потоку, що пройшов через зразок до одержання "морозних" деформацій. "Морозне" зображення одержували в оптимальних режимах зарядки і проявлення. Вимірювання  $T$  проводили на спектрофотометрі СФ-26.

Фоточутливість ФТП-матеріалів  $S_{0,5}^{\lambda}$  вимірювали на електрофотографічній установці з зондом, що вібрує.

$S_{0,5}^{\lambda} = 1/I \cdot t_{0,5}$ , де  $I$  - інтенсивність монохроматичного світла з довжиною хвилі 450нм, що падає на зразок, Вт/м<sup>2</sup>;  $t_{0,5}$  - час напівспаду поверхневого потенціалу, с. Початковий поверхневий потенціал +400В.

Фоточутливість і деформаційні характеристики шарів прототипу і запропонованих світлочутливих шарів наведені в таблиці.

Таблица

№ приклада	Склад світлочутливого шару				Пороговий потенціал $V_{\text{пор}}$ , В	Коефіцієнт світлорозсіювання, $K_c$	Фоточутливість $S_{0,5}^{\lambda}$ , м <sup>2</sup> /Дж
	Трифеніл-амін	Вміст трифеніл-аміну в композиції, мас. %	Вміст сополімеру в композиції, мас. %	Вміст ПФ-103 в композиції, мас. %			
1	ТФА	48.3	48.37	5.0	145	21.7	28.3,
2	МеТФА	50.2	47.3	2.5	165	20.8	29.2
3		53.5	43.8	2.7	170	21.3	33.3
4		57.6	39.5	2.9	160	24.5	37.0
5		61.5	35.4	3.1	150	24.0	41.1
6		68.7	27.1	4.2	145	24.0	42.4
7	ЕтТФА	49.2	48.3	2.5	155	26.4	26.7
8		55.0	42.3	2.7	155	26.0	29.3
9		57.3	39.8	2.9	150	25.3	34.5
10		60.8	34.2	5.0	155	22.0	36.7
11		69.3	27.5	3.2	150	21.9	44.3
12	ІпТФА	51.0	46.4	2.6	150	22.0	28.7
13		55.0	42.3	2.7	140	26.3	35.9
14		58.2	38.8	3.0	135	26.5	37.2
15		60.0	37.0	3.0	135	23.8	38.3
16		67.2	29.6	3.2	130	23.0	40.9

Наведені в таблиці результати показують, що запропоновані світлочутливі шари виявляють у порівнянні із шаром, описаним у прототипі, ~ у 1.5 рази більшу фоточутливість. Вони більш придатні для запису напівтонових зображень, ніж шари, описані в прототипі.