

Изобретение относится к области бессеребряных фотографических материалов, а именно, к составам светочувствительных слоев фототермопластических (ФТП) материалов, применяемых для "морозной" записи информации при оперативном, реверсивном микрофильмовании, где на ФТП-материале можно вносить изменения в микроизображение на микрофишах и осуществлять на одном и том же материале запись штриховых и полутоновых изображений.

Известен светочувствительный слой ФТП-материала, изготовленный из поли-N-винилкарбазола или поли-N-эпоксипропил-карбазола, сенсibilизированных 2,4,7-три-нитро-9-флуореноном [Авт.св. СССР №1665336, кл. G 03 G 5/06, 1991]. Светочувствительный ФТП-слой может быть приготовлен также из олигомера 9-антраценилглицидилового эфира [Авт.св. СССР № 1697051, кл. G 03 G 5/07, 1991], карбазолсодержащих олигоорганосилоксанов (Гетманчук Ю.П., Куницкая Л.Р., Лазникова И.Д. и др. // Электрография-91: Межд.конф.; тез.докл. М., 1991. -с.205-207], олигоглицидилфлуорена, олигоглицидилфенантрена, олигоглициди-лантрацена, сенсibilизированных нитро-флуоренонами, хлоранилом, тетрациан-хинодиметаном [Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Кудренко В.А. и др. // Электрография-91: Междун.конф.тез.докл.М., 1991.-с.208-211]. Все перечисленные выше светочувствительные слои ФТП-материалов обладают высокими светочувствительностью, разрешающей способностью и дифракционной эффективностью. Эти слои предназначены для записи растрированных изображений, в частности фазовых голограмм, и не могут быть использованы для записи полутоновых оптических изображений.

Передачу полутонов может обеспечить "морозная" запись с авторегулярной структурой деформаций поверхности светочувствительного слоя ФТП-материала. Микроструктура "морозной" деформации представляет собой статистический набор хаотически ориентированных микроканавок, которые могут использоваться в качестве носителя полезной информации, играя роль шумовой для полутоновой амплитудной модуляции записываемого изображения

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является состав светочувствительного слоя ФТП-материала, содержащий органический фотопроводник и сенсibilизатор. Органический фотопроводник - сополимер винилзамещенного бензокарбазола (N-винил-5Н-бензо/В/кар-базола, N-винил-7Н-бензо/С/карбазола или N-винил-11Н-бензо/а/карбазола) с бутиловым, гексиловым или октиловым эфирами акриловой или метакриловой кислот. Содержание винилзамещенного бензокарбазола в сополимере от 30 до 70 мольн. %. В качестве сенсibilизатора светочувствительный слой содержит от 1 до 7 мас. % 2,4,7-тринитро-9-флуоренона или 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона или 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуоренона. Этот светочувствительный слой способен при различных режимах записи и проявления изображений образовывать либо растровые деформации, либо хаотические "морозные", однако последние обладают невысокими светомодуляционными характеристиками [Авт.св. СССР № 1131345, кл. G 03 G 5/06, 1984].

Появление "морозных" деформаций при записи нерастрированных изображений в значительной степени обусловлено флуктуациями и начальной микронеднородностью плотности поверхностного заряда, которая в свою очередь связана с неоднородностью химического состава светочувствительного слоя

В основу изобретения поставлена задача повышения светомодуляционной способности ФТП-материала путем увеличения неоднородности химического состава светочувствительного слоя.

Поставленная задача достигается тем, что в качестве органического фотопроводника состав светочувствительного слоя ФТП-материала содержит композицию мономолекулярного фотопроводника (трифениламина) и полимерного связующего (сополимера стирола с нонилметакрилатом с мольным соотношением мономеров от 6:1 до 9:1), а в качестве сенсibilизатора - ПФ-103 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Трифениламин	20-50
ПФ-103	1-5
Сополимер стирола	
с нонилметакрилатом	Остальное

Сополимеры стирола и нонилметакрилата с мольным соотношением мономеров от 6:1 до 9:1 не способны к спонтанному саморастриванию и образованию морозных деформаций при проявлении зарядного изображения. Это свойство композиция предлагаемого светочувствительного слоя приобретает за счет сильного пластифицирующего воздействия трифениламина на сополимеры.

Указанный состав композиции оптимален. Увеличение или уменьшение содержания трифениламина или ПФ-103 приводит к уменьшению фоточувствительности слоя или ухудшению его деформационных характеристик.

Отличительным признаком предлагаемого состава светочувствительного слоя ФТП-материала является использование композиции мономолекулярного фотопроводника и зарядочувствительного деформационноспособного полимерного

связующего с мольным соотношением мономеров стирола и нонилметакрилата от 6:1 до 9:1, что обеспечивает неоднородность состава слоя, снижает пороговый потенциал образования "морозных" деформаций и повышает светомодуляционные свойства "морозного" изображения.

Использование указанного отличительного признака в составах светочувствительных слоев ФТП-материалов в литературе не описано. При анализе известных технических решений не обнаружено решений со сходными признаками, что позволяет считать предлагаемое техническое решение обладающим "существенным отличием".

Трифениламин (ТФА) - промышленный продукт (квалификация "Ч", ТУ 6-09-27-70) очищен хроматографией на колонке с окисью алюминия. 2,4-Ди(4'-этоксифенил)-6-(4'-метоксистирил) пирилий тетрафторборат (сенсibilизатор ПФ-103) в литературе описан и синтезирован по известной методике [Авт.св. СССР № 1013897, кл. G 03 G 5/06, 1983].

Сополимеры стирола (Ст) с нонилметакрилатом (НМА) получены в одинаковых условиях, Стирол (квалификации "ч", МРТУ 6-09-4055-57) и нонилметакрилат (квалификации "ч", ТУ 6-09-13-208-72) очищали от ингибиторов и перегоняли в вакууме. В качестве примера приводим методику синтеза сополимера Ст-НМА с исходным молярным соотношением мономеров 6:1. В двухгорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой помещают 156 г (173 мл, 1,5 моля) стирола, 53 г (60 мл, 0,25 моля) нонил-метакрилата, 4,18 г (0,017 моля) перекиси бензоила и 450 мл этилацетата. Смесь перемешивают при комнатной температуре до полного растворения перекиси бензоила. Сополимеризацию проводят 10 часов при температуре 80-82°C. Сополимер высаживают в изопропиловый спирт (4 л), отделяют от осадителя и промывают два раза новыми порциями осадителя. Сушат в сушильном шкафу при 50°C, а затем досушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

Состав сополимеров определяли по данным ЯМР спектроскопии. Спектры ПМР снимали на спектрометре "Bruker-100", в дейтерированном хлористом метиле с тетраметилселеном в качестве внутреннего стандарта. Для расчетов использовали отношение интегральных площадей пиков протонов фенильной группы стирола и пиков алкильных протонов нонилметакрилата.

В синтезированных нами сополимерах более 80% стирола, поэтому для определения молекулярной массы сополимеров вискозиметрическим методом было использовано уравнение Марка-Куна-Хау-винка с параметрами K и α для полистирола. Температура размягчения со полимеров (Тразм. ОС) определили капиллярным методом. Тразм. характеризовали температурным диапазоном, в котором происходит начало и окончание плавления сополимера.

Составы исходной смеси мономеров, составы сополимеров и их физико-химические характеристики приведены в табл.1.

ФТП-материал состоит из полиэтилен-терефталатной подложки (ленты, толщиной 100 мкм) с электропроводящим, напыленным в вакууме, слоем никеля, на который наносят светочувствительный слой.

Пример 1 (по прототипу). В 10 мл толуола растворяют 1,0 г сополимера N-винил-7Н-бензо/с/карбазола (В7БК, 70 мас.н.%) с октилметакрилатом (ОМА, 30 мас.н.%) и 0,0752 г 2,4,7-тринитрофлуоренона (ТНФ). Поливинный раствор фильтруют через фильтр Шотта № 4 и поливают на полиэтилентерефталатную ленту методом купающегося ролика. Слой сушат в поливинном устройстве 0,5 часа и в вакуум-сушильном шкафу 6 часов при комнатной температуре. Содержание сополимера и сенсибилизатора в высушенном слое составляет 93,0 и 7,0 мас.% соответственно. Толщина слоев - $5 \pm 0,5$ мкм.

Пример 2. В 10 мл дихлорэтана растворяют 1,0 г сополимера № 1 (см. табл.1), 0,27 г ТФА и 0,024 г ПФ-103. Далее - как в примере 1. Содержание сополимера, ТФА и ПФ-103 в высушенном слое составляет 77,3, 20,9 и 1,8 мас.% соответственно. Толщина слоев $5 \pm 0,5$ мкм.

Примеры 3-16. В 10 мл дихлорэтана растворяют 1,0 г одного из сополимеров Ст-НМА (I, II или III), рассчитанные количества ТФА и ПФ-103. Далее - как в примере 1. Толщины слоев - $5 \pm 0,5$ мкм. Составы высушенных слоев, приготовленных по примерам 2-16, приведены в таблице 2.

Слои светочувствительных композиций по примерам 2—16 имеют хорошую адгезию к металлизированной подложке, гладкую блестящую поверхность, оптически однородны.

Светочувствительные слои ФТП-материала, предназначенного для "морозной", записи информации, характеризуют пороговым потенциалом $U_{пор}$, коэффициентом светорассеяния K_c и фоточувствительностью

λ
 $S_{0,5}$.

Пороговый потенциал - минимальный потенциал поверхности светочувствительного слоя, при котором в процессе проявления начинает возникать "морозная" деформация. $U_{пор}$ определяли в устройстве, описанном в: Булгаков В.Н., Гураш Г.В., Куп-чевский В.А. // Всес. конф. по бессеребряным и необычным фотогр. процессам, тез. докл. К., 1972. - Секция I. - с.69-70. На образец с помощью тритиевых ионизаторов через отверстия во фторопластовой пластине диаметром 5 мм наносили заряды различной величины. На пластинки ионизаторов подавали напряжение от +45 до +600 В. Фактический потенциал зарядки определяли на электрофотографической установке с вибрирующим зондом. Время зарядки было не менее 5 минут и практически потенциал слоя соответствовал напряжению, подаваемому на ионизатор. Морозное изображение проявляли теплом, выделяющимся на поверхности стеклянной пластины, покрытой электропроводящим слоем двуокиси олова, при пропускании импульса тока через электропроводящий слой. Зазор между проявляющей пластиной и светочувствительным слоем - 0,5 мм. Количество тепла регулировали изменением длительности импульса и силы тока.

Светорассеивающую способность хаотически ориентированных микроканалов "морозного" изображения и, соответственно, пригодность светочувствительного слоя к передаче полутонов, оценивали коэффициентом светорассеяния K_s , $K_s = 1/T$. T - коэффициент светопропускания. $T = I/I_0$, где I - интенсивность светового потока, прошедшего через образец, поверхность которого модулирована "морозными" деформациями, I_0 - интенсивность светового потока, прошедшего через этот образец до получения "морозных" деформаций. "Морозное" изображение получали в оптимальных режимах зарядки и проявления. Измерения T проводили на спектрофотометре СФ-26.

Фоточувствительность ФТП-материалов $S_{0,5}$, измеряли на электрофотографической установке с вибрирующим зондом. $S_{0,5} = 1/I \cdot t_{0,5}^{-1/2}$, где I - интенсивность монохроматического света с длиной волны 450 нм, падающего на образец, Вт/м²; $t_{0,5}$ - время полураспада поверхностного потенциала, с. Начальный поверхностный потенциал +400 В.

Фоточувствительность и деформационные характеристики слоев прототипа и предлагаемых светочувствительных слоев приведены в табл.2.

Представленные в табл.2 результаты показывают, что предлагаемые светочувствительные слои имеют по сравнению со слоем, описанным в прототипе, значительно меньшие пороговые потенциалы образования

"морозной" деформации, большую светорассеивающую способность и фоточувствительность. Они более пригодны для записи полутонных изображений, чем слои, описанные в прототипе.

Т а б л и ц а 1

№ сополимера	Мольное соотношение Ст-НМА в исходной смеси	Мольное соотношение Ст-НМА в сополимере	Выход сополимера, %	Температура размягчения, $T_{разм.}, ^\circ C$	Молекулярная масса
I	6:1	6,2:1	78	73-84	18000
II	7:1	7,7:1	75	68-86	21400
III	8:1	8,9:1	78	73-92	18700

Т а б л и ц а 2

№ примера	Состав светочувствительного слоя				Порого- вый по- тенциал V _{пор} , В	Кoeffи- циент све- торассе- яния, K _c	Фоточув- ствитель- ность λ S _{0,5} , м ² /Дж
	сополимер		содержа- ние ТФА, мас. %	содержа- ние ПФ- 103, мас. %			
	№ сополиме- ра	содержа- ние в ком- позиции, мас. %					
1 (по про- тотипу)	Сополи- мер	В7БК- ОМА ТНФ	(7:3) – –	93 7	590	1,4	5,6
2	I	77,3	20,9	1,8	160	18,8	14,7
3	I	73,2	24,7	2,1	155	27,0	16,1
4	I	67,3	30,1	2,6	140	23,8	21,4
5	I	60,2	36,6	3,2	130	22,7	26,0
6	I	51,5	43,7	4,8	140	19,2	28,1
7	I	46,7	48,3	5,0	145	21,7	28,3

Продолжение табл. 2

№ примера	Состав светочувствительного слоя				Порого- вый по- тенциал V _{пор} , В	Кэффи- циент све- торассе- яния, K _c	Фоточув- ствитель- ность λ S _{0,5} , м ² /Дж
	сополимер		содержа- ние ТФА, мас. %	содержа- ние ПФ- 103, мас. %			
	№ сополиме- ра	содержа- ние в ком- позиции, мас. %					
8	II	71,1	26,6	2,3	180	16,1	18,9
9	II	57,2	39,4	3,4	165	21,4	25,5
10	II	52,2	44,0	3,8	150	23,2	27,4
11	II	49,0	46,8	4,2	150	20,8	29,0
12	II	45,6	50,0	4,4	155	18,8	28,7
13	III	73,5	23,7	2,8	180	12,0	17,3
14	III	64,8	32,2	3,0	170	12,9	23,2
15	III	57,3	39,3	3,4	180	14,7	26,1
16	III	47,9	47,4	4,7	185	9,1	27,7