



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 47658

Kl. 21 g, 29/01  
Kl. internat. H 01 I

Politechnika Warszawska  
(Katedra Fizyki A)\*)

Warszawa, Polska

### Sposób wytwarzania warstwy światłoczułej dla celów elektrografii i innych.

Patent trwa od dnia 12 stycznia 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jednolitej warstwy światłoczułej do celów elektrografii i innych zawierającej nowy fotopółprzewodnik organiczny.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania warstw światłoczułych dla celów elektrografii polegają na stosowaniu fotopółprzewodników nieorganicznych jak selen, siarczki cynku, kadmu i inne, lub organicznych jak antracen albo antrachinon, w postaci warstwy jednolitej — na przykład w przypadku selenu lub antracenu — lub w postaci warstwy niejednolitej stanowiącej zawieszinę związku światłoczułego w organicznym medium wiążącym.

Warstwy niejednolite wytworzone znanymi sposobami mają ograniczoną zdolność rozdzielczą uzależnioną od stopnia dyspersji zawiesziny,

\*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. Wacław Szymanowski, mgr Barbara Smolińska, mgr Aleksandra Sokółowska i mgr Mieczysław Sokółowski.

posiadają niską czułość oraz niski opór ciemnicowy, natomiast własności fotoelektryczne jednolitych warstw naparowywanych w dużym stopniu zależą zarówno od czystości wziętego materiału jak i od struktury krystalograficznej naparowanej warstwy, przy czym z czasem własności takich warstw ulegają znacznemu obniżeniu wskutek zachodzących w nich zmian krystalograficznych.

Znany jest również sposób wytwarzania jednolitych warstw światłoczułych dla celów elektrograficznych, polegający na stosowaniu produktu polimeryzacji N-winylokarbazolu, oraz produktu polikondensacji aromatycznych węglowodorów wielopierścieniowych ewentualnie podstawionych grupami metylowymi, etylowymi, hydroksylowymi, alkiłohydroksylowymi lub dwumetyloaminowymi. W procesie wytwarzania płyt elektrograficznych produkt polikondensacji nanosi się na przewodzące podłoże w postaci roztworu w łatwo lotnym rozpuszczalniku.

Warstwy światłoczułe wytworzone tym spo-

sobem wymagają jednak barwienia odpowiednimi uczulającymi barwnikami, a w przypadku, gdy stopień polikondensacji jest niższy od 10 — produkt polikondensacji krystalizuje, dzięki czemu warstwy światłoczułe otrzymane z niego zatracają swoje właściwości.

Powyższych wad nie posiada warstwa światłoczuła wytworzona sposobem według wynalazku.

Stwierdzono, że produkty polikondensacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z aldehydami alifatycznymi lub aromatycznymi wykazują wewnętrzny efekt fotoelektryczny oraz posiadają doskonałe własności błonotwórcze, dzięki czemu mogą być stosowane do wytwarzania warstw kserograficznych o bardzo wysokiej jakości.

Produkty polikondensacji służące do wytwarzania warstwy światłoczułej sposobem według wynalazku otrzymuje się przez polikondensację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jak naftalen, antracen, wolantren itp.

Produkty polikondensacji służące do wytwarzania warstwy światłoczułej sposobem według wynalazku otrzymuje się przez polikondensację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z aldehydami, o wzorze ogólnym  $R - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$

gdzie R — oznacza grupę alifatyczną lub aromatyczną, w obecności rozcieńczonego kwasu jako katalizatora, na przykład kwasu siarkowego, przy czym stosunek molowy substratów wynosi 1:1. Proces polikondensacji prowadzi się pod ewentualnie zwiększonym ciśnieniem, jeśli jeden z substratów posiada temperaturę wrzenia niższą od stosowanej temperatury reakcji, w temperaturze wyższej o 5—20°C, najkorzystniej o 10°C, od temperatury topnienia użytego węglowodoru i w ciągu 1 do 8 godzin, albo jeśli środowiskiem reakcji jest rozpuszczalnik organiczny, na przykład chlorobenzen, pod ciśnieniem normalnym i pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia użytego rozpuszczalnika i w ciągu 8 do 32 godzin, mieszanina reakcyjna wymaga mieszania.

Otrzymany w ten sposób związek może być poddany dalszej przeróbce chemicznej w celu zmodyfikowania jego własności fotoelektrycznych, w szczególności zaś przez nitrowanie w znany sposób stechiometryczną ilością stężonego kwasu azotowego wobec bezwodnika octowego jako czynnika odciągającego wodę, lub też przez bromowanie ciekłym bromem użytym w nadmiarze, 10—20 krotnym w stosunku molowym. Oba procesy prowadzi się w temperaturze pokojowej w ciągu 1 do 2 godzin.

Surowe produkty powyższych reakcji oczyszcza się przez wielokrotne rozpuszczenie w rozpuszczalniku aromatycznym na przykład w benzenie, odsączenie nierozpuszczonych zanieczyszczeń i wytrącenie za pomocą alkoholu etylowego.

Otrzymane i oczyszczone w powyższy sposób makrocząsteczkowe fotopółprzewodniki nadają się do wytwarzania warstw światłoczułych na płytach kserograficznych itp.

Warstwę światłoczułą wytwarza się sposobem według wynalazku przez rozpuszczenie otrzymanych w sposób podany wyżej makrocząsteczkowych związków światłoczułych w rozpuszczalniku aromatycznym jak benzen, ksylen itp. tak, aby stężenie substancji makrocząsteczkowej mieściło się w zakresie 10 do 30% wagi, wylanie roztworu na podłoże przewodzące i odparowanie rozpuszczalnika.

Wytworzona tym sposobem warstwa światłoczuła odznacza się szczególnie dobrymi własnościami mechanicznymi wskutek wysokiego stopnia polikondensacji, dobrymi własnościami hydrofobowymi i dobrymi własnościami fotoelektrycznymi. Ponadto proces jej wytwarzania jest bardzo prosty i tani.

#### Przykład

1. 1 mol antracenu rozpuszcza się na gorąco w 10 molach chlorobenzenu, w naczyniu szklanym zaopatrzonym w mieszało, chłodnicę zwrotną i termometr. Ogrzewanie przeprowadza się na łaźni olejowej. Do otrzymanego roztworu w temperaturze wrzenia, dodaje się stopniowo 1 mol formaldehydu, w przeliczeniu na formalinę 40%-ową. Po zakończeniu dodawania formaliny uruchamia się mieszało i wkrapla przez chłodnicę zwrotną 0,1 mola kwasu siarkowego w postaci monohydratu. Całość utrzymuje się w temperaturze wrzenia, przy ciągłym mieszanii w ciągu 32 godzin. Następnie masę reakcyjną studzi się i oddziela część chlorobenzenową od części wodnej. Część chlorobenzenową przesącza się i z otrzymanego filtratu wytrąca żywicę stosując 3—5 krotną objętość alkoholu metylowego. Oddzieloną żywicę oczyszcza się przez 3-krotne rozpuszczenie w cykloheksanonie na zimno i wytrącenie jej nadmiar alkoholem metylowym.

2. 40 g oczyszczonej i rozdrobnionej żywicy zwilża się 4 g bezwodnika kwasu octowego i mieszając zadaje się 8 g kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,4. Mieszanie prowadzi się w ciągu 1 godz. w temperaturze pokojowej stosując dodatkowo chłodzenie wodą bieżącą.

Mieszaninę reakcyjną zalewa się 400 ml zimnej wody, dobrze miesza i odsąca. Żywicę przemywa się na sączku aż do uzyskania przesączu neutralnego wobec wskaźnika uniwersalnego. Otrzymany produkt suszy się i oczyszcza przez 3-krotne kolejne rozpuszczanie w cykloheksanonie i wytrącanie nadmiarem alkoholu metylowego.

3. 500 g żywicy technicznie suchej rozpuszcza się w 2000 g cykloheksanonu chemicznie czystego. Rozpuszczanie przeprowadza się w temperaturze wrzenia cykloheksanonu w ciągu 1 godz. Po rozpuszczeniu żywicy roztwór odstawia się do chłodzenia w ciemnym miejscu, po czym po 24 godzinach roztwór filtruje się przez miękki sączek („jakościowy”). Tak przygotowanym roztworem oblewa się przygotowaną płytę metalową. Oblewu płyty dokonuje się na wirówce, stosując 40 obr./min. i około 10 ml roztworu żywicy na 1 dm<sup>2</sup> płyty. Płytę można zdjąć z wirówki dopiero po odparowaniu rozpuszczalnika.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania jednolitej warstwy światłoczułej do celów elektrografii i innych, zawierającej fotopółprzewodnik organiczny, znamieny tym, że stosuje się produkt polikondensacji wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych jak naftalen, antracen, wiolantren z aldehydami alifatycznymi lub aromatycznymi, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze wyższej o 5 do 20°C, najkorzystniej o 10°C, od temperatury wrzenia użytego węglowodoru przez 1 do 8 godzin, albo w temperaturze wrzenia roztworu zawierającego rozpuszczalnika przez 8 do 32 godzin, po czym oczyszczony związek światłoczuły w postaci roztworu w rozpuszczalniku aromatycznym, na przykład w benzenie lub cykloheksanonie wylewa się na podłoże przewodzące i następnie odparowuje rozpuszczalnik.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamieną tym, że produkt polikondensacji nitruje się stężonym kwasem azotowym w temperaturze pokojowej w ciągu 1 do 2 godzin.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamieną tym, że produkt polikondensacji bromuje się ciekłym bromem użytym w 10—20-krotnym nadmiarze, w temperaturze, pokojowej w ciągu 1—2 godzin.

Politechnika Warszawska  
Katedra Fizyki A\*)

Zastępca: inż. Zbigniew Kamiński  
rzecznik patentowy

Dokonano jednej poprawki

