



576,1/42

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.I.1962 (P 98 052)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29.VI.1964

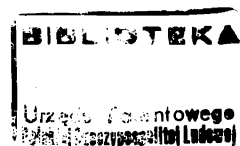
Kl. 57 b 10

MKP G 03 c. 1/42

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. Wacław Szymanowski, mgr Barbara Smo-
lińska, mgr Aleksandra Sokołowska, mgr Mie-
czysław Sokołowski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Fizyki A), War-
szawa (Polska)



**Sposób wytwarzania światłoczułych związków makrocząstecz-
kowych i warstwa światłoczuła do celów elektrografii ze związ-
ków wytworzonych tym sposobem**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania makrocząsteczkowych związków organicznych, wykazujących wewnętrzny efekt fotoelektryczny pod działaniem światła widzialnego oraz warstwa światłoczuła do celów elektrografii wytworzona ze związków otrzymanych tym sposobem.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania jednolitych warstw światłoczułych dla celów elektrografii, otrzymanych metodą odparowania rozpuszczalnika z roztworu światłoczułego związku makrocząsteczkowego, polegają na stosowaniu jako substancji światłoczułej produktów polikondensacji aromatycznych węglowodorów wielopierścieniowych i ich pochodnych podstawionych grupami metylowymi, etylowymi, hydroksylowymi, alkiłohydroksylowymi lub dwumetyloaminowymi.

Jednak w celu uzyskania dostatecznej czułości warstwy te wymagają barwienia odpowiednimi barwnikami uczulającymi. Ich własności zarówno fotoelektryczne jak i fizykochemiczne zależą od stopnia i charakteru polikondensacji. Jeżeli stopień polikondensacji jest niższy od 10 — produkt polikondensacji ulega powolnej krystalizacji, a otrzymane z niego warstwy tracą swoje właściwości światłoczułe. W przypadku, gdy kondensacja pro-

2

wadzi do polikondensatu, staje się on nierozpuszczalny i tym samym traci wymaganą zdolność tworzenia błony.

Stwierdzono, że wad tych pozbawione są związki makrocząsteczkowe otrzymane sposobem według wynalazku, przez działanie, użytym w nadmiarze, ciekłym bromem na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, oraz że posiadają one własności fotopółprzewodnikowe, zarówno w zakresie widma krótkofalowego jak i w zakresie widzialnym.

Jako aromatyczne węglowodory wielopierścieniowe stosować można naftalen, antracen, wiolantren itp.

Związki makrocząsteczkowe wytwarzane sposobem według wynalazku otrzymuje się przez działanie użytym w nadmiarze ciekłym bromem na wymienione węglowodory, przy czym najbardziej korzystny stosunek molowy bromu do węglowodoru wynosi 5 — 25 : 1.

Proces prowadzi się w temperaturze od 0 do 20°C najkorzystniej w 10°C przez czas nie dłuższy niż 60 minut, najkorzystniej przez 20 — 30 minut, po czym nadmiar bromu usuwa się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 10 — 20°C, a otrzymany produkt oczyszcza się na drodze wielokrotnego roz-

puszczania w rozpuszczalniku aromatycznym, filtrowania i wytrącenia z filtratu za pomocą alkoholu etylowego lub metylowego. Tak przygotowany produkt nadaje się do sporządzania warstw światłoczułych do kserografii lub fotoogniów, przy czym charakteryzuje się on korzystnymi własnościami błonotwórczymi.

Światłoczułe związki makrocząsteczkowe otrzymane sposobem według wynalazku można modyfikować zwłaszcza przez usunięcie ze związku bromu, działaniem pyłu cynkowego użytego w 10 — 20 krotnym nadmiarze w porównaniu z ilością stechiometryczną w obecności mieszaniny chlorku sodowego i chlorku cynkowego użytych w stosunku 1:5, w zakresie temperatur od 120 do 250°C, przez okres 5 — 10 minut. Otrzymany tym sposobem produkt ma charakter makrocząsteczkowego węglowodoru aromatycznego o dobrych własnościach fotopółprzewodnikowych, a po oczyszczeniu przez wielokrotne rozpuszczanie na przykład w cykloheksanonie i wytrącanie alkoholem etylowym nadaje się do sporządzania światłoczułych warstw do kserografii lub do fotoogniów.

Warstwę światłoczułą według wynalazku wytwarza się przez rozpuszczenie światłoczułych związków makrocząsteczkowych otrzymanych sposobem według wynalazku w rozpuszczalniku aromatycznym, jak na przykład cykloheksanon, benzen, ksylen itp., w stosunku od 1:3 do 1:4, wylanie roztworu na podłoże i odparowanie rozpuszczalnika.

Warstwa światłoczuła według wynalazku ma charakter jednolity, odznacza się znacznym oporem ciemnicowym, utrzymuje dosyć trwale potencjał rzędu 300 — 400 V, jest czuła również w zakresie widma widzialnego i umożliwia uzyskanie bardzo ostrych i kontrastowych obrazów również metodą diapozytywową. Ponadto warstwa według wynalazku jest odporna na działanie pary wodnej, ma znaczną elastyczność i dużą przyczepność do podłoża. Technologia przygotowania warstwy według wynalazku — przedstawiona w poniższym przykładzie — jest przy tym znacznie tańsza i prostsza niż w przypadku warstw dotychczas znanych.

Przykłady:

1. 1 mol antracenu chemicznie czystego rozpuszcza się w 10 molach bromu, w temperaturze 10°C, dodając antracen w ciągu 30 minut, miesza się w ciągu dalszych 30 minut, po czym odparowuje nadmiar bromu pod zmniejszonym ciśnieniem nie przekraczając temperatury 20°C. Surowy produkt oczyszcza się przez 3 krotne kolejne rozpuszczenie w cykloheksanonie i wytrącenie nadmiarem alkoholu.

2. 17 g oczyszczonej żywicy otrzymanej sposobem podanym w pierwszym przykładzie miesza się z 70 g

pyłu cynkowego, 350 g chlorku cynkowego i 70 g chlorku sodowego. Całość bardzo dokładnie miesza się i podgrzewa na łaźni piaskowej w naczyniu ze szkła jenajskiego, aż do stopnienia masy reakcyjnej, po czym odstawia się w celu powolnego ostygnięcia. Następnie ze spieku usuwa się cynk rozcieńczonym kwasem solnym użytym w nadmiarze, dodawanym tak długo, aż przestanie wydzielać się wodór. Produkt przemywa się wodą na sączku do chwili uzyskania neutralnego przesązu, suszy na powietrzu i oczyszcza przez 3 krotne kolejne rozpuszczenie w cykloheksanonie i wytrącenie nadmiarem alkoholu.

3. 250 g suchej żywicy otrzymanej sposobem podanym w pierwszym przykładzie rozpuszcza się w 1000 g cykloheksanonu chemicznie czystego w ciągu 1 godz. utrzymując roztwór w temperaturze wrzenia. Następnie roztwór odstawia się w ciemne miejsce do ochłodzenia i po 24 godzinach filtruje przez miękki sączek.

Roztworem tym oblewa się na wirówce przy 40 obr/min przygotowaną płytę metalową stosując około 10 ml roztworu na 1 dcm² płyty. Płytę zdejmuje się z wirówki po odprowadzeniu rozpuszczalnika, po czym odstawia się ją na 4 doby do suchego i ciemnego pomieszczenia. Proces ładowania, naświetlania i wywołania tak przygotowanych warstw światłoczułych na płytach kserograficznych odbywa się sposobami konwencjonalnymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania organicznych związków makrocząsteczkowych wykazujących wewnętrzny efekt fotoelektryczny pod działaniem światła widzialnego, znamienny tym, że na 1 mol wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego działa się 5 — 25 molami ciekłego bromu w temperaturze od 0 do 20°C, najkorzystniej w 10°C, przez czas nie dłuższy niż 60 minut i następnie nadmiar bromu usuwa się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 10 do 20°C.
2. Sposób wytwarzania organicznych związków makrocząsteczkowych wykazujących wewnętrzny efekt fotoelektryczny pod działaniem światła widzialnego, znamienny tym, że na związek wytworzony sposobem według zastrz. 1, działa się pyłem cynkowym użytym w 10 — 20 krotnym nadmiarze, w obecności mieszaniny chlorku sodowego i chlorku cynkowego, w temperaturze od 120° do 250°C.
3. Warstwa światłoczuła do celów elektrografii i innych, znamienna tym, że składa się ze światłoczułego związku makrocząsteczkowego wytworzonego sposobem według zastrz. 1 lub według zastrz. 2.