



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

Zgłoszono: 07. VIII. 1963 (P 102 316)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 ~~12~~ <sup>65, 7/00</sup>

MKP C 08 g <sup>7/00</sup>

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Wacław Szymanowski, mgr inż. Jerzy  
Parol, dr Tomasz Prot

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

### Sposób wytwarzania fotopółprzewodnika organicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wielkocząsteczkowego organicznego fotopółprzewodnika do celów elektrofotografii, elektroradiografii, elektrodefektoskopii i innych metod kserograficznych.

Metoda elektrofotograficzna zyskuje sobie ostatnio coraz większe zastosowanie wśród najnowszych sposobów odtwarzania i powielania obrazów. Jest ona znacznie prostsza w stosowaniu od tradycyjnych metod fotograficznych, gdyż nie wymaga skomplikowanego procesu obróbki materiałów światłoczułych.

Polega ona na tym, że na przewodzącą, najczęściej metalowe podłoże naniesiona jest światłoczuła warstwa półprzewodząca, będąca w ciemnościach dość dobrym izolatorem. Na tak spreparowaną płytę wprowadza się ładunki elektryczne, które w określonych warunkach mogą się utrzymać przez dłuższy czas. Po oświetleniu warstwy staje się ona przewodząca i wtedy ładunki na powierzchni są kompensowane przez ładunki przeciwnego znaku, które mogą przepłynąć z podłoża na powierzchnię lub są generowane w samej warstwie.

Projekcja odpowiedniego obrazu na powierzchnię płyty powoduje zanik ładunków na warstwie tylko w miejscach oświetlonych. W ten sposób powstaje utajony obraz elektrograficzny, który może być wywołany lub przeniesiony na inne podłoże.

Wywołanie obrazu uzyskuje się przez posypanie

2

płyty specjalnym proszkiem o odpowiednim ładunku. Przy otrzymywaniu obrazu pozytywowego znak ten jest przeciwny do znaku ładunku na płycie, co powoduje przyleganie proszku w miejscach naładowanych. Tak otrzymany obraz może być utrwalony termicznie lub chemicznie na płycie lub przeniesiony elektrostatycznie na inne podłoże, najczęściej papier, przez umieszczenie w polu elektrostatycznym.

Istnieje wiele metod otrzymywania odpowiednich warstw światłoczułych. Do najbardziej znanych należy naparowywanie bezpostaciowego selenu, albo nanoszenie warstwy, będącej zawiesiną tlenku cynku w odpowiednim ośrodku.

Można również stosować szereg substancji organicznych wykazujących własności światłoczułe jak antracen, antrachinon, benzydyna oraz bardziej skomplikowane układy heterocykliczne jak na przykład 2,5 dwu-(p-aminofenylo)-1,3,5 oksazole a także związki posiadające koordynacyjne związane atomy metali na, na przykład pochodne 8-hydroksychinoliny lub ftalocyjaniny. Warstwy te mogą mieć zwiększoną czułość przez dodatek sensybilizatorów do substancji fotoprzewodzącej, najlepiej w ilości 1,3%. Najczęściej stosowane sensybilizatory to barwniki trójarylometanowe, ksantenowe, tiazenowe, chinolinowe, chininowe i cyjanowe.

Znane są również sposoby wytwarzania warstw światłoczułych, polegające na stosowaniu środków

wielkocząsteczkowych, otrzymanych na drodze polimeryzacji lub polikondensacji, jak na przykład produkty polimeryzacji N-winylokarbazolu, produkty kopolimeryzacji N-winylokarbazolu z innymi związkami winylowymi, produkty polikondensacji antracenu w obecności katalizatorów Fridel-Kraftsa lub polikondensacji antracenu z formaldehydem.

Warstwy takie mają tę wyższość nad innymi, że stosując produkty jednorodne uzyskuje się lepszą zdolność rozdzielczą niż w wypadku stosowania zawieszin fotopółprzewodników nieorganicznych lub organicznych, zaś nakładanie ich roztworów prostymi metodami lakierniczymi pozwala na uzyskanie idealnie gładkich warstw o dowolnej grubości. Jednak do otrzymywania takich warstw wymagane jest niejednokrotnie stosowanie surowców kosztownych i trudno dostępnych.

Sposób wytwarzania fotopółprzewodnika organicznego według wynalazku polega na wspólnej polikondensacji aromatycznych węglowodorów jednopierścieniowych i węglowodorów o skondensowanych pierścieniach z formaldehydem pod postacią roztworu wodnego (formaliny) lub paraformaldehydu wobec katalizatorów kwasowych.

W rezultacie reakcji otrzymuje się wielkocząsteczkową jednorodną substancję składającą się z reszt węglowodorów aromatycznych o skondensowanych pierścieniach połączonych mostkami metylenowymi lub dwumetylenowymi o przybliżonej budowie



gdzie  $W_j$  — reszta węglowodoru aromatycznego jednopierścieniowego

$W_w$  — reszta węglowodoru aromatycznego o skondensowanych pierścieniach

$n = 1-7$ ;  $m = 1-2$

Związki według wzoru 1 otrzymuje się przy zastosowaniu jako medium reakcji środowiska obojętnego to jest wodnego, alkoholowego lub rozpuszczalników organicznych, natomiast związki według wzoru 2 otrzymuje się przy użyciu jako medium reakcji kwasu octowego lub fosforowego.

Sposób przeprowadzenia reakcji polega na wstępnej kondensacji pomiędzy węglowodorami aromatycznymi o skondensowanych pierścieniach jak naftalen, antracen, tetracen, pentacen, piren, perylen, antranten, chryzen, owalen, koronen, fenantren, fluoren a formaldehydem w obecności takich katalizatorów jak kwas fosforowy, siarkowy, nadchlorowy, kwas benzenosulfonowy i jego pochodne jak na przykład kwas p-toluenosulfonowy, kwasy ksylenosulfonowe, kwas p-nitrobenzenosulfonowy i inne, lub katalizatory typu Fridel-Craftsa jak na przykład: trójtlenek glinu, chlorek cynku, chlorek cyny i inne, w zakresach temperatur od 50°C do temperatury wrzenia masy reakcyjnej, najkorzystniej w temperaturze 95–98°C.

Następnie do masy reakcyjnej, zawierającej pochodne jedno i dwu hydroksymetylowe użytego węglowodoru o skondensowanych pierścieniach dodaje się węglowodór aromatyczny taki jak toluen,

benzen, ksylen, trójmetylobenzen, duren, etylobenzen, propylobenzen, butylobenzen, lub ich pochodne z innymi podstawnikami i przy dodatku katalizatora i formaldehydu reakcję prowadzi się nadal do otrzymania związku wielkocząsteczkowego, zawierającego wbudowane reszty węglowodorów.

Czas trwania reakcji wynosi od 1 do 48 godzin. Stosunek molowy reagentów węglowodor aromatyczny : formaldehyd : katalizator wynosi od 1 : 1 : 0,025 do 1 : 5 : 2. Ilość moli węglowodoru aromatycznego o skondensowanych pierścieniach do ilości moli węglowodoru aromatycznego jednopierścieniowego wyraża się stosunkiem molowym od 0,25 : 1,0 do 1,0 : 0,25 najkorzystniej stosunek ten wynosi 1,0 : 1,0.

Czym większy nadmiar węglowodoru jednopierścieniowego w stosunku do węglowodoru o skondensowanych pierścieniach, tym otrzymany produkt posiada niższą temperaturę mięknienia. Żywyce otrzymane sposobem według wynalazku posiadają temperaturę mięknienia od 30 do 300°C.

Wytwarzanie fotopółprzewodnika sposobem według wynalazku można prowadzić w środowisku wodnym, kwasu octowego, kwasu fosforowego, alkoholi alifatycznych lub takich rozpuszczalników organicznych jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen, nitrobenzen i inne nie reagujące z formaldehydem w czasie procesu otrzymywania żywicy.

Otrzymaną żywicę rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym lub odpowiednio dobranej mieszaninie kilku rozpuszczalników organicznych, neutralizuje i płucze kilkakrotnie wodą destylowaną. Warstwę organiczną oddziela się, suszy się środkami chemicznymi i rozpuszczalnik oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem najkorzystniej około 25 mm Hg. Temperatura końcowa reakcji destylacji wynosi 105°–150°C.

Stopioną żywicę wylewa się na tacę, studzi, kruszy i rozpuszcza w odpowiednich rozpuszczalnikach lakierniczych. Otrzymany roztwór sączy się na zimno i przesącza pokrywa się odłuszczone uprzednio płyty z materiału przewodzącego, zwykle z aluminium, miedzi, mosiądzu, żelaza, cynku lub ołowiu. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się płytę elektrofotograficzną pokrytą cienką warstwą organicznego, wielkocząsteczkowego fotopółprzewodnika o grubości od 1 do 20 mikronów, najkorzystniej 5 do 10 mikronów.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku, dzięki wprowadzeniu do cząsteczki węglowodoru jednopierścieniowego jest doskonale rozpuszczalny w szeregu rozpuszczalników organicznych, co pozwala na otrzymanie z niego dowolnymi metodami lakierniczymi równych, błyszczących idealnie gładkich warstw o dowolnej w dużym zakresie grubości, będących w ciemnościach dobrymi izolatorami, zaś po oświetleniu — dobrym materiałem przewodzącym co kwalifikuje go jako doskonały materiał do celów elektrofotografii.

Jednocześnie dzięki jednolitości warstwy, posiada ona doskonałą zdolność rozdzielczą.

Warstwa światłoczuła otrzymana sposobem według wynalazku ma dobrą przyczepność do podłoża i jest odporna na urazy mechaniczne. Jest

łatwa do usunięcia przez zmycie takimi rozpuszczalnikami jak węglowodory aromatyczne czy cykloheksanon.

Warstwa ta nie rozpuszcza się i nie pęcznieje pod wpływem alkoholu metylowego i etylowego.

W odróżnieniu od warstw uzyskanych przez naparowywanie płyt związkami nieorganicznymi, na przykład selenem bezpostaciowym, warstwa światłoczuła uzyskana sposobem według wynalazku może być stosowana wielokrotnie bez występowania efektu „zmęczenia”.

Pozwala to na szybszą pracę i operowania mniejszą ilością płyt w procesie elektrofotografii.

Ze względu na łatwo dostępne surowce i prostą metodę otrzymywania, koszt fotopółprzewodnika otrzymywanego sposobem według wynalazku jest znacznie niższy od kosztów dotychczas znanych i stosowanych fotopółprzewodników organicznych, szczególnie przy zastosowaniu do reakcji takich węglowodorów aromatycznych jednopierścieniowych jak ksylen lub toluen.

Podane niżej przykłady wyjaśniają wytwarzanie wielkocząsteczkowego fotopółprzewodnika organicznego sposobem według wynalazku.

**Przykład I.** Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,5 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr, wprowadza się 89,0 g antracenu i następnie podczas mieszania dodaje się mieszaninę zawierającą 84,0 g 36%-owej formaliny i 50 g około 98%-wego kwasu siarkowego.

Zawartość kolby ogrzewa się 1 godzinę na wrzącej łaźni wodnej. Następnie do kolby dodaje się 53 g ksylenu i taką samą jak poprzednio porcję formaliny zmieszanej ze stężonym kwasem siarkowym. Całość ogrzewa się, energicznie mieszając na wrzącej łaźni wodnej przez 12 godzin. Mieszaninę chłodzi się do 50–60°C i wlewa podczas mieszania do zlewki o pojemności 2 litrów zawierającej 1500 ml benzenu. Po rozpuszczeniu żywicy, warstwę organiczną oddziela się, neutralizuje przez przemycie 5%-owym roztworem węgla sodu i następnie przemyciwa 3–5 razy wodą destylowaną. Przemity roztwór benzenowy suszy się środkami chemicznymi ((na przykład bezwodnym chlorkiem wapnia) i benzen oddestylowuje się najpierw pod zwykłym ciśnieniem a pod koniec pod ciśnieniem 25 mm Hg. Temperatura w kolbie winna pod koniec destylacji być zwiększona do 130–150°C.

Otrzymany produkt wylewa się na metalowe tace, po ostygnięciu stanowi on kruchą żywicę o barwie brązowej i temperaturze mięknienia około 70°C.

**Przykład II.** Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,5 l zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się 150 ml lodowatego kwasu octowego i 101 g pirenu. Zawartość kolby ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej do 95–98°C i wprowadza się 30 g paraformaldehydu oraz 75 g kwasu nadchlorowego około 60%-owego. Mieszaninę ogrzewa się przez 1 godzinę po czym wprowadza się 46 g toluenu i powtórnie 30 g paraformaldehydu i 75 g kwasu nadchlorowego około 60%-wego. Całość ogrzewa się, dobrze mieszając 12 godzin w temperaturze 95–98°C.

Otrzymałą żywicę odsącza się, przemyciwa wodą do reakcji obojętnej i stapia pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze gazu obojętnej w temperaturze 150°C. Otrzymuje się ciemnobrązową żywicę o temperaturze mięknienia około 80°C.

**Przykład III.** Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,5 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło wprowadza się 150 ml chlorobenzenu i 77 g acenaftenu i ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej do temperatury 95–98°C. Następnie wprowadza się 43 g kwasu p-toluenosulfonowego i 30 g paraformaldehydu i ogrzewa się w temperaturze 95–98°C przez 3 godziny. Następnie dodaje się 67 g 1,2,4,5-czterometylobenzenu oraz 43 g kwasu p-toluenosulfonowego i 30 g paraformaldehydu. Całość ogrzewa się w temperaturze 95–98°C przez dalsze 24 godziny. Następnie do środowiska reakcji dodaje się 1000 ml benzenu i dalej proces prowadzi się jak w przykładzie I. Otrzymana żywica ma barwę żółtą i temperaturę mięknienia około 60°C.

**Przykład IV.** Do kolby okrągłodennej o pojemności 0,5 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr wprowadza się 150 ml kwasu fosforowego i 114 g chryzenu. Po ogrzewaniu całości do 50°C wprowadza się roztwór zawierający 84,0 g 36%-owej formaliny i 50 g około 98%-wego kwasu siarkowego. Temperaturę podnosi się do 95–98°C i utrzymuje przez 6 godzin.

Następnie dodaje się drugą porcję kwasu siarkowego i formaliny taką samą jak poprzednio i 53 g m-ksylenu. Całość ogrzewa się w temperaturze 95–98°C przez 12 godzin. Otrzymałą żywicę odsącza się, rozpuszcza w 1500 ml ksylenu, roztwór sączy się, przemyciwa 3–5 razy wodą destylowaną i ksylen oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem około 25 mm Hg, przy czym końcowa temperatura w kolbie wynosi 150°C. Stopioną żywicę wylewa się na tace do ostudzenia. Otrzymana żywica ma barwę brązową i temperaturę mięknienia około 90°C.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania organicznego wielkocząsteczkowego fotopółprzewodnika do celów elektrofotografii, elektroradiografii, elektrodefektoskopii i innych, **znamienny tym**, że węglowodór aromatyczny o skondensowanych pierścieniach poddaje się kondensacji z formaldehydem w obecności kwasu organicznego, nieorganicznego lub katalizatora typu Friedel-Crafta, następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się węglowodór aromatyczny o pojedynczym pierścieniu, formaldehyd oraz kwas lub katalizator typu Friedel-Crafta i całość poddaje dalszej polikondensacji aż do otrzymania żywicy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku wodnym, słabych kwasów organicznych lub nieorganicznych lub ich roztworów ewentualnie w rozpuszczalnikach organicznych, w temperaturze od 50°C do temperatury wrzenia masy reakcyjnej, najkorzystniej w zakresie 95–98°C, w czasie od 1 godziny do 48 godzin.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że żywicę oczyszcza się przez rozpuszczenie w rozpuszczalniku organicznym i przemywanie

wodą a następnie oddestylowanie rozpuszczalnika pod zwykłym lub zmniejszonym ciśnieniem.