

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 581

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100506.1

(51) Int. Cl.²: G 03 G 5/05

(22) Anmeldetag: 26.07.78

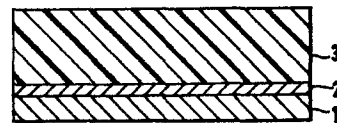
(30) Priorität: 29.07.77 DE 2734289

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE,
Patentabteilung Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1. (DE)(72) Erfinder: Wiedemann, Wolfgang, Dr.
Pulignystrasse 14
D-6222 Geisenheim-Johannisberg. (DE)

(54) Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer Ladungsträger erzeugende und Ladungen transportierende Verbindungen, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden Schicht, bei dem das Aufzeichnungsmaterial bei relativ dickem Schichtträger als Photoleiterband gearbeitet so flexibel ist, daß man es wiederholt über Rollen von wenigstens 18 mm Durchmesser führen kann, ohne daß es zu Haarrissen neigt. Das Aufzeichnungsmaterial enthält als Bindemittel Celluloseacylester, vorzugsweise mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, mit einem Acetylgehalt von höchstens 30 % und einer Viskosität über 15 Poises, gemessen nach ASTM D 817-65, Formel A und D 1343-56.

FIG.2



EP 0 000 581 A2

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 77/K 047 (K 2566)

Wiesbaden-Biebrich, 24. Juli 1978
WLK-Dr.S-cb

- 1 -

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung bezieht sich auf elektrophotographisches Aufzeichnungs-
5 material aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenen-
falls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen
Schicht aus mindestens einer Ladungsträger erzeugende und Ladungen
transportierende Verbindungen, Bindemittel und übliche Zusätze ent-
haltenden Schicht. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Auf-
10 zeichnungsmaterial, dessen photoleitfähige Schicht aus Ladungsträger
erzeugender Schicht und Ladungstransportschicht besteht.

Photoleitfähige Schichten sind z. B. aus den deutschen Offenlegungs-
schriften 21 08 935, 21 08 938, 21 08 944, 21 08 958, 21 08 968,
15 21 08 984 und 21 08 992 bekannt. Bei relativ guten elektrophoto-
graphischen Eigenschaften sind jedoch die mechanischen Eigenschaften
von Nachteil, als das eingesetzte und hauptsächlich beschriebene Poly-
vinylcarbazol als Ladungstransportschicht wenig flexibel ist und
aufgrund seines großen Molekulargewichts und seiner chemischen
20 Natur nur wenig mit Bindemitteln und Harzen verträglich oder misch-
bar ist. Außerdem ist die Haftung solcher Schichten auf dem
elektrisch leitenden Schichtträger für praktische Zwecke ungenügend.
Die Anwendung dieser Materialien beschränkt sich auf mechanisch
wenig belastbare Photoleiteranordnungen.

25

In den deutschen Offenlegungsschriften 22 20 408,
23 14 051 und 23 53 639 sind gut haftende und auch
flexible, photoleitfähige Schichten beschrieben, jedoch
genügen auch diese bei Einsatz in mechanisch stark

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

- beanspruchten, selbsttragenden Aufzeichnungsmaterialien wie z. B. Photoleiterbändern noch nicht allen Ansprüchen. So treten bei wiederholter Führung des Aufzeichnungsmaterials über Walzen feine Haarrisse auf der Photoleiteroberfläche
- 5 auf. Diese Biegebeanspruchung der Photoleiterschicht, welche sich außerdem auf relativ dickem Schichtträger befinden kann, verursacht ihre allmähliche mechanische Zerstörung.
- 10 Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das bei sehr guter Photoempfindlichkeit in seiner Flexibilität soweit modifiziert ist, daß es auch auf relativ dickem Schichtträger, zum Beispiel als Photoleiterendlos-
- 15 band, bei großer mechanischer Beanspruchung sicher verwendet und über Rollen mit geringem Durchmesser geführt werden kann.

- Die Lösung dieser Aufgabe geht von einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch
- 20 leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer Ladungsträger erzeugende und Ladungen transportierende Verbindungen, Bindemittel und übliche
- 25 Zusätze enthaltenden Schicht aus und ist dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial mit einem 75 bis 250 μ m dicken Schichtträger als Photoleiterband gearbeitet so flexibel ist, daß es wiederholt über Rollen von wenigstens 18 mm Durchmesser geführt nicht zu Haarrissen neigt
- 30 und daß es als Bindemittel Celluloseacylester enthält mit

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

einem Acetylgehalt von höchstens 30 % und einer Viskosität über 15 Poises, gemessen nach ASTM D 817-65, Formeln A und D 1343-56. Vorzugsweise hat der Celluloseacylester einen Acetylgehalt von höchstens 15 % mit einer Viskosität von
5 über 15, insbesondere über 50 Poises. Die Acylgruppen haben vorzugsweise zwei bis vier Kohlenstoffatome.

Die Bestimmung der Viskosität nach ASTM D 817-65, Formel A und D 1343-56 erfolgt durch Lösen von 20 Gewichts-
10 teilen Celluloseacylester in 8 Gewichtsteilen Äthanol (95 Vol-%) und 72 Gewichtsteilen Aceton nach der Kugelfallmethode bei 25°C.

Durch die Erfindung wird erreicht, daß elektrophoto-
15 graphisches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung gestellt werden kann, das im Vergleich zu Materialien mit den bisher bekannten und üblichen Bindemitteln bei gleich guter Photoempfindlichkeit und einer niedrigen Restladung, eine große Flexibilität aufweist.

20

Diese Eigenschaften gestatten den Einsatz der erfindungsgemäßen Materialien für mechanisch stark belastbare Photoleiterbänder, welche in einem relativ schnellen zyklischen Kopierprozeß laufen. Für besonders starke
25 mechanische Belastungen hat sich ein Aufzeichnungsmaterial bewährt, welches als Bindemittel ein Celluloseacetobutyrat enthält mit höchstens 15 % Acetylgehalt und einer Viskosität im Bereich von 60 - 110 Poises, gemessen nach ASTM D 817-65, Formeln A und D 1343-56,
30 aufweist. Das wiederholte Führen über Rollen erfolgt

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

z. B. im Biegespannungsversuch und geschieht in der Regel 5000mal.

Die Anordnung einer einfachen photoleitfähigen Schicht
5 hat den Vorteil der einfachen Herstellungsweise (Fig. 1).
Die Anordnung in getrennter Ladungsträger erzeugender
Schicht und Ladungstransportschicht hat dagegen die kom-
pakte Anordnung der Partikeln und die optimale Ladungs-
trägererzeugungsrate zum Vorteil (Fig. 2-4). Weniger
10 thermisch stabile Farbstoffe, die zum Beispiel nicht im
Vakuumverfahren auf den elektrisch leitenden Schichtträger
aufgedampft werden können, sind gemäß den Anordnungen in
Fig. 1 und 4 einsetzbar.

15 Bei der Entwicklung von photoleitfähigen Schichten wird
die Anwendung von Celluloseacylestern in Photoleiter-
Zusammensetzungen beschrieben, etwa bei der Aufzählung in
Frage kommender Bindemittel, werden Celluloseester und
-äther oftmals erwähnt (z. B. DE-PS 12 46 407. Die gefun-
20 dene außergewöhnliche Sonderstellung in Hinsicht auf
Flexibilitäts- und Photoempfindlichkeits-Eigenschaften
war jedoch überraschend und nicht zu erwarten.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 24 52 622 und
25 24 52 623 ist bekannt, neben anderen Bindemitteln, auch
Celluloseester in Schutzschichten über Photoleiter-
schichten, wie sie zum Beispiel aus der DT-AS 15 72 347
bekannt sind, einzusetzen. Diesen Schutzschichten können
einmal leitfähigkeitserhöhende Substanzen in einem Wider-
30 standsbereich der Schicht zwischen $10^7 - 10^9 \Omega$ und zum

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE. Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

anderen photoleitfähige organische Substanzen zugefügt sein. Im Hinblick auf die angeführte relativ große elektrische Leitfähigkeit und im Hinblick auf das Mischungsverhältnis mit bis zu 30 Gewichtsprozent an
5 Photoleiter sind diese Zusammensetzungen jedoch nicht für das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial geeignet.

Der Aufbau des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials
10 wird anhand der beigefügten Figuren schematisch in vier Varianten näher erläutert. Mit Ziffer 1 ist jeweils der elektrisch leitende Schichtträger angedeutet, Ziffer 2 zeigt die Ladungsträger erzeugende Schicht. Mit Ziffer 3 ist die Ladungstransportschicht angegeben und Ziffer 4
15 weist auf die isolierende Zwischenschicht hin. Unter Ziffer 5 sind Schichten erkenntlich, welche eine Ladungsträger erzeugende Schicht in Dispersion darstellen. Mit Ziffer 6 wird eine photoleitfähige Schicht aus Photoleiter als Ladungen transportierende Verbindung,
20 Farbstoff als Ladungsträger erzeugende Verbindung und Bindemittel usw. wiedergegeben.

Als elektrisch leitender Schichtträger kommen bevorzugt Aluminiumfolie oder auch transparente, mit Aluminium be-
25 dampfte Polyesterfolie oder Aluminium-kaschierte Polyesterfolie mit einer Dicke $\leq 300 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Es kann jedoch auch anderes elektrisch leitendes Schichtträgermaterial verwendet werden. Der Schichtträger kann ein flexibles Endlosband, z. B. aus Nickel oder Stahl darstellen.
30 Erfindungsgemäß wird ein Schichtträger angewendet,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst-AG

- 6 -

- welcher als Band gearbeitet, quer zur Laufrichtung weitgehend steif und längs zur Laufrichtung flexibel und maßstabil ist. Neben einem Band aus Metall, das diese Bedingungen bereits bei Dicken von 100 - 120 μ m sehr
- 5 gut erfüllt, werden insbesondere Aluminium-bedampfte Polyesterfolien genügender Stärke, hauptsächlich im Bereich von 75 - 250 μ m eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß die größere Dicke dieses Schichtträgers für die Steifigkeit notwendig ist. Demzufolge ist auch eine ent-
- 10 sprechend größere Flexibilität der aufgetragenen Beschichtung erforderlich. Durch Verschweißen lassen sich mit Bändern als Schichtträger Schlaufen formen, die in schnell laufenden Kopiergeräten zum Einsatz kommen.
- 15 Die isolierende Zwischenschicht 4 kann aus organischem Material oder gegebenenfalls auch aus einer thermisch, anodisch oder chemisch erzeugten Aluminiumoxid-Zwischenschicht bestehen, und hat neben der Haftvermittlung beispielsweise zum Ziel, durch ihre Anordnung die
- 20 Ladungsträgerinjektion vom Schichtträger in die photoleitfähige Schicht im Dunkeln herabzusetzen. Andererseits hindert sie beim Belichtungsvorgang den Ladungsfluß nicht. Für die Zwischenschicht können Natur-
- 25 bzw. Kunstharzbindemittel verwendet werden, wie zum Beispiel Polyamidharze, Polyvinylphosphonsäure, Polyurethane oder Polyesterharze. Ihre Dicke kann bis zu 5 μ m betragen, während Dicken von Aluminiumoxidschichten größtenteils im Bereich von 10^{-2} - 1 μ m liegen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Als Ladungsträger erzeugende Verbindungen werden solche anorganische oder organische Substanzen verwendet wie sie auch bisher hierfür schon bekannt sind. Hierher gehören Farbstoffe oder amorphes Selen. Die verwendeten
5 Farbstoffe oder zuzumischenden anorganischen Stoffe wie z. B. Tellur bestimmen in besonderem Maße die spektrale Lichtempfindlichkeit der photoleitfähigen Schicht.

Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Farbstoffschicht als Ladungsträger erzeugende Schicht ist
10 bekannt und wird durch Aufdampfen des Farbstoffs auf den Träger im Vakuum erhalten. Je nach Vakuumeinstellung lassen sich unter relativ günstigen Bedingungen von 10^{-3} bis 10^{-5} Torr und 250 bis 400°C Heiztemperatur die
15 Farbstoffe ohne Zersetzung aufdampfen. Die Temperatur des Trägers liegt dabei unter 50°C.

Man erhält Schichten mit dicht gepackten Farbstoffmolekülen, was den Vorteil mit sich bringt, daß die
20 hohe Extinktion der Farbstoffe eine große Konzentration an angeregten Farbstoffmolekülen ermöglicht.

Je nach Verwendungsart kann die Herstellung der Ladungsträger erzeugenden Schicht in gleichmäßiger
25 Dicke auch durch andere Beschichtungstechniken erreicht werden, wie zum Beispiel durch mechanisches Einreiben des feinst gepulverten Farbstoffs in den elektrisch leitenden Schichtträger, durch chemische Abscheidung etwa einer zu oxidierenden Leukobase,
30 durch elektrolytische oder elektrochemische Prozesse,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

durch Gun-Spray-Technik oder durch Aufbringen aus einer Lösung und Trocknen derselben.

In Kombination der Farbstoffe mit Materialien für die
5 isolierende Zwischenschicht 4 (Fig. 3) oder als Ersatz
einer Zwischenschicht 4 sind homogene, gut abdeckende
Farbstoffschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig
0,01 - 3 μ m Dicke durch Dispergieren der Farbstoffe
auch in einem erfindungsgemäßen Bindemittel durch Beschich-
10 ten des elektrisch leitenden Schichtträgers möglich
(Schicht 5 in Fig. 4). Besonders vorteilhaft ist dabei
der Einsatz hochviskoser Celluloseacylester, da beim Ver-
mahlen eine sehr gute Verteilung der Pigmente (geringe
Korngröße) bei der Beschichtung erreicht wird. Das Ver-
15 hältnis Ladungsträger erzeugende Substanz zu Bindemittel
kann dabei in weiten Grenzen schwanken. Bevorzugt sind
jedoch Vorstriche mit einem Farbstoffanteil über 50 % und
dementsprechend großer optischer Dichte. Auch hierdurch
wird der Einsatz von Farbstoffen erreicht, die thermisch
20 wenig stabil sind, wie zum Beispiel Azo- oder Bisazofarb-
stoffe. Gleichzeitig wird durch Anwesenheit des Bindemittel:
Haftvermittlung hervorgerufen.

Als Ladungsträger erzeugende Verbindungen können Farb-
25 stoffe unterschiedlichster Klassen eingesetzt werden.
Beispielsweise seien genannt:

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid bzw. Perylen-
3,4,9,10-tetracarbonsäureimide-derivate nach DT-OS
30 22 37 539; polynukleare Chinone nach DT-OS 22 37 678;

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

cis- bzw. trans-Perinone nach DT-OS 22 39 923; Thio-indigo-Farbstoffe nach DT-OS 22 37 680; Chinacridone nach DT-OS 22 37 679; Kondensationsprodukte aus Benzo-4,10-thioxanthen-3,1'-dicarbonsäureanhydrid und Aminen
5 nach DT-OS 23 55 075; Phthalocyanin-Derivate nach DT-OS 22 39 924 und Farbstoffe, die durch Kondensation nach der Vorschrift Bull. Chem. Soc. Japan 25, 411 - 413 / 1952 aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid und o-Phenylendiamin oder 1,8-Diaminonaphthalin hergestellt.
10 werden.

Wie erwähnt, sind auch dünne Ladungsträger erzeugende Schichten aus anorganischen Stoffen, wie sie durch Aufdampfen von Selen, dotiertem Selen, Cadmiumsulfid usw.
15 hergestellt werden, geeignet.

In der photoleitfähigen Schicht, besonders in der Ladungstransportschicht, werden als Photoleiter Ladungen transportierende Verbindungen eingesetzt.
20 Dies sind vor allem organische Verbindungen, die ein ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen. Hierzu gehören sowohl monomere wie polymere aromatische carbocyclische und heterocyclische Verbindungen.

25 Als Monomere werden insbesondere solche eingesetzt, die mindestens eine Dialkylaminogruppe aufweisen. Bewährt haben sich besonders heterocyclische Verbindungen wie Ox Diazol-Derivate gemäß DT-AS 10 58 836, insbesondere 2,5-Bis-(4'-diäthylaminophenyl)-ox Diazol-1,3,4.

30 Weitere geeignete Monomere sind zum Beispiel Triphenyl-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

aminderivate, höher kondensierte aromatische carbocyclische Verbindungen wie Pyren, benzokondensierte Heterocyclen, außerdem Pyrazolin- oder Imidazolderivate nach DT-PS 10 60 714 und DT-PS 11 06 599; hierher gehören auch Triazol-, Thiadiazol- sowie Oxazolderivate, wie sie aus den deutschen Patentschriften 10 60 260, 12 99 296, 11 20 875 bekannt sind.

Als Polymere haben sich z. B. höher kondensierte aromatische Verbindungen wie Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit verschiedenen Aromaten, etwa Kondensate aus Formaldehyd und 3-Brompyren gemäß DE-OS 21 37 288 besonders bewährt.

Die Ladungstransportschicht weist ohne die Ladungsträger erzeugende Schicht im sichtbaren Bereich von etwa 420 - 750 nm praktisch keine Photoempfindlichkeit auf. Sie besteht vorzugsweise aus einem Gemisch einer Elektronendonatorverbindung als Photoleiter mit einem Harzbindemittel, wenn das Aufzeichnungsmaterial negativ aufgeladen werden soll. Sie ist vorzugsweise transparent.

Neben den Ladungsträger erzeugenden sowie den Ladungen transportierenden Verbindungen beeinflusst das zugesetzte Bindemittel sowohl das mechanische Verhalten wie Abrieb, Flexibilität, Filmbildung etc. als auch die elektrophotographischen Eigenschaften wie Photoempfindlichkeit, Restladung etc.. Als Bindemittel sind z. B. gemäß DT-OS 23 53 639 bisher filmbildende Verbindungen, wie Polyesterharze, Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymeri-

0000581

HOECHST AKTIENGESellschaft
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

sate, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Silikonharze, Reaktivharze, DD-Lacke, Polycarbonate und Acrylate oder Methacrylate etc., einsetzbar.

Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz von Celluloseacylestern statt der bisher eingesetzten Bindemittel eine wesentliche Erweiterung und Verbesserung zur Folge hat bezüglich der Elastizität der Photoleiterschichten bei gleichbleibend guter, gegebenenfalls auch verbesserter photoempfindlichkeit.

Korperanordnungen, die das Bandmaterial während des Laufs mechanisch stark beanspruchen, erfordern von der Photoleiterschicht eine größere Elastizität, die insbesondere durch den Einsatz hochviskoser Celluloseacylester erreicht werden kann.

Als bevorzugte Bindemittel sind solche Celluloseacylester anzusehen, die in verschiedenen Viskositätsgraden und unterschiedlich substituiert erhältlich sind. So sind Celluloseacylester mit einem Acetylgehalt von höchstens 15 % und einer Viskosität von über etwa 50 Poises besonders geeignet. Hinsichtlich der Forderungen nach Flexibilität können Celluloseacylester mit höheren Viskositäten, bis zu 200 und mehr Poises, entsprechend eingesetzt werden.

Zur Viskositätsbestimmung wird ferner die Methode nach Ubbelohde angewandt. Nach der "Ubbelohde-Viskosimeter-Methode" besitzen Lösungen aus 1 Gewichtsanteil Celluloseacylester und 95 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran mit

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

entsprechend angewandten Kapillaren im Bereich I - III bei 25°C (nach DIN 51 562) mindestens eine Viskosität von 20 cSt.

- 5 Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial mit diesen Celluloseprodukten als Bindemittel ergibt Filme mit hoher Elastizität.

- Die Celluloseacylester unterscheiden sich neben ihrem Viskositätsgrad vor allem hinsichtlich ihres Acylrestes. Es wurde gefunden, daß mit zunehmendem Gehalt an Butyrylgruppen, im Austausch gegen die Acetylgruppen, die Photoleiteranordnung lichtempfindlicher eingestellt werden kann. Daher hat es sich erfindungsgemäß als besonders günstig erwiesen, Celluloseacetobutyrate mit höchstens 15 Acetyl- und z. B. mindestens 15 % Butyrylgehalt bei hoher Viskosität einzusetzen. Hierher gehören auch Cellulosepropionate mit großem Propionylgehalt oder Celluloseacetobutyrate mit großem Butyrylgehalt. Es sind auch Mischungen von Celluloseacylestern einsetzbar.
- 10
15
20

- Das Mischungsverhältnis der Ladungen transportierenden Verbindung zu dem Bindemittel kann variieren. Jedoch sind durch die Forderung nach maximaler Photoempfindlichkeit, d. h. möglichst großem Anteil an Ladungen transportierender Verbindung und nach zu vermeidender Auskristallisation derselben sowie Erhöhung der Flexibilität, d. h. möglichst großem Anteil an Celluloseacylester, relativ bestimmte Grenzen gesetzt.
- 25
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

Danach liegt der bevorzugte Gehalt an Celluloseacyl-
ester zu Ladungen transportierender Verbindung im Be-
reich von 20 bis 60 Gewichtsteilen zu 80 bis 40 Ge-
wichtsteilen. Ein zu großer Monomerenanteil beeinflusst
5 die Flexibilität ungünstig, so daß bei besonders bevor-
zugten, flexiblen Ausführungsformen das Verhältnis
Celluloseacylester zu Ladungen transportierender Ver-
bindung bei etwa 50 : 50 Gewichtsteilen liegt.

- 10 Bei Einsatz von polymeren Ladungstransportverbindungen
liegt der Celluloseacylesteranteil im Bereich unterhalb
50 %.

- Die Ladungstransportschichten mit Monomeren wie 2,5-
15 Bis-(4'-diäthylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 sind nach
Röntgen-Goniometer-Messungen amorph.

- Die Schichtdicke der photoleitfähigen Schicht liegt
in einem Bereich, der einem Schichtgewicht von etwa 5
20 bis 50 g/m² entspricht. Im Falle der Ausbildung der
photoleitfähigen Schicht als Ladungsträger erzeugende
Schicht und Ladungstransportschicht sind Schichtdicken
im Bereich von 0,005 bis 2 µm, vorzugsweise 0,005 und
1 µm bzw. im Bereich von 2 bis 20 µm, vorzugsweise
25 3 bis 10 µm, geeignet. Falls die Ladungen erzeugende
Schicht in Dispersion vorliegt, sind Schichtdicken im
Bereich von vorzugsweise 0,1 - 1 µm geeignet.

- Es können jedoch, wenn es die mechanischen Erfordernisse
30 sowie die elektrophotographischen Parameter, wie Auf-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

ladungs- und Entwicklungsstation, eines Kopiergeräts zulassen, die angegebenen Grenzen nach oben oder unten fallweise erweitert werden.

- 5 Als übliche Zusätze gelten erfindungsgemäß Verlaufmittel wie Silikonöle, Netzmittel, insbesondere nichtionogene Substanzen, Weichmacher unterschiedlicher Zusammensetzung wie zum Beispiel solche auf Basis chlorierter Kohlenwasserstoffe oder auf Basis von Phthalsäureestern.
- 10 Gegebenenfalls können der Ladungstransportschicht als Zusatz auch Sensibilisatoren und/oder Akzeptoren zugefügt werden, jedoch nur in dem Maße, daß die optische Transparenz der Ladungstransportschicht nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

15

Die Erfindung wird anhand der Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

- Auf eine Aluminium-bedampfte Polyesterfolie von 75 μ m Dicke wird der Pigmentfarbstoff N,N'-Dimethyl-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid in einer Vakuumbedampfungsanlage bei 10^{-4} - 10^{-5} Torr innerhalb von 2 Minuten bei ca. 280°C aufgedampft. Der Abstand Verdampferquelle - Substrat liegt bei etwa 20 cm. Die homogen aufgedampfte Farbstoffschicht besitzt ein Schichtgewicht im Bereich von 100 - 200 mg/m². Der elektrisch leitende Schichtträger wird hierdurch vollständig abgedeckt.
- 20
- 25

- Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wird je eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis-(4'-diäthyl-
- 30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

aminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 (Fp. 149 - 150°C) und eines der folgenden Cellulose-Derivate in Tetrahydrofuran geschleudert:

- 5 a) Äthyl-Cellulose mit einem Äthoxylgehalt von 47,5 bis 49 %
- b) Celluloseacetat mit einem Acetylgehalt von 38, 4 % und
- 10 c) Cellulosepropionat mit einem Propionylgehalt von 44,7 %.

15 Nach Trocknen der aufgetragenen Lösungen in einem Umluft-trockenofen bei 110°C während ca. 5 Minuten beträgt die jeweilige Schichtdicke 9 - 10 μ m.

20 Die Messung der Photoempfindlichkeit der hergestellten photoleitfähigen Doppelschichten wird wie folgt durchgeführt:

25 Zur Ermittlung der Helligkeitskurven bewegt sich die Meßprobe auf einem sich drehenden Teller durch eine Aufladevorrichtung hindurch zur Belichtungsstation, wo sie mit einer Xenonlampe XBO 150 der Firma Osram kontinuierlich belichtet wird. Ein Wärmeabsorptionsglas KG 3 der Firma Schott & Gen., Mainz, und ein Neutralfilter mit 15 % Transparenz sind der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebeine liegt im Bereich von

30 70 - 170 μ W/cm²; sie wird unmittelbar nach Ermittlung

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

der Hellabfallkurve mit einem Opto-Meter Model -80 X
(United Detector Technology, Inc.) gemessen. Die Auf-
ladungshöhe (U_0) und die photoinduzierte Hellabfallkurve
werden über ein Elektrometer 610 CR der Fa. Keithley
5 Instruments, USA, durch eine transparente Sonde oszillo-
graphisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht wird
durch die Aufladungshöhe in Volt (U_0) und diejenige Zeit
($T_{1/2}$) charakterisiert, nach der die Hälfte der Aufladung
($U_0/2$) erreicht ist. Das Produkt aus $T_{1/2}$ und der ge-
10 messenen Lichtintensität I [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$] ist die Halbwerts-
energie $E_{1/2}$ [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$].

Nach dieser Charakterisierungsmethode wird die Photo-
empfindlichkeit der drei Doppelschichten bestimmt zu
15

Material mit Cellulosederivat	(-) U_0	$E_{1/2}$	U_R n. 0,1 sec
a	750	11,8	400
b	720	5,9	260
20 c	1075	3,1	210

Die Restladung in Volt (U_R) nach 0,1 Sekunden, ermittelt
aus obigen Hellentladungskurven, ist ein weiteres Maß für
die Entladung.

25

Beispiel 2

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen werden Farb-
stoffschichten auf Aluminium-bedampften Polyesterfolien
hergestellt und darauf Schichten aus verschiedenen Cellu-
30 loseacetobutyrate in Gewichtsverhältnis 1 : 1 zusammen

0000581

HOECHST AKTIENGESellschaft
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

mit 2,5-Bis-(4'-diäthylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 aufgebracht.

Die Herstellungs- sowie Meßbedingungen sind analog Beispiel 1; die Schichtdicke der aufgeschleuderten Deckschichten beträgt annähernd 7 μm :

	Celluloseaceto- butyrat	Viskosität in Poises	Butyryl- gehalt (%)	Acetyl- gehalt (%)	η_{sp}/c	$E_{1/2}$
10	a	15-22,5	49	5	600	2,5
	b	64-105	37	13,5	575	2,6
	c	56-131	26	20,5	590	3,1
	d	81-115	17	29,5	625	4,8

15

Beispiel 3

Es wird die Flexibilität von Photoleiterschichten mit Celluloseacylestern wie Celluloseacetobutyrate unterschiedlicher Viskosität untersucht. Auf Polyesterfolien unterschiedlicher Dicke, welche durch Aluminiumbedampfung leitfähig gemacht wurden, wird, wie in Beispiel 1 aufgeführt, eine Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht aufgebracht.

25 Darüber wird eine Ladungstransportschicht aufgebracht, welche aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis-(4'-diäthylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 und dem jeweiligen Celluloseacetobutyrate besteht. Die aus Tetrahydrofuranlösungen aufgetragenen Schichten haben Schichtgewichte im Bereich
30 von 7 - 9 g/m^2 .

0000581

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

18 -

Diese Aufzeichnungsmaterialien werden zu einer Schlaufe verarbeitet und einem Biegespannungsversuch ausgesetzt. Dabei wird die flexible Photoleiterschlaufe über unterschiedlich dicke Walzendurchmesser von 12, 18 oder

- 5 25 mm standardmäßig 5000 Male mit einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit und über eine Antriebsgummiwalze von ca. 80 mm Durchmesser laufen gelassen. Mit abnehmendem Walzendurchmesser sowie mit zunehmender Schichtträgerdicke wird das Aufzeichnungsmaterial einer vergrößerten
- 10 Biegespannung ausgesetzt, so daß unter dieser Beanspruchung vermehrt Haarrisse an der Oberfläche der Photoleiterschicht auftreten können. Diese Haarrisusbildung wird vorteilhaft im Dunkeln unter Schräglicht beobachtet.

15

Schicht	Schichtträgerdicke (μm)	Viskositätsbereich (Poises)	Walzendurchmesser (mm)
Celluloseacetobutyrat			18 12
1 *	75	3,8-7,6	wenig Haarrisse
20 2 **	75	64-105	keine
2 **	125	64-105	keine
2 **	190	64-105	keine
2 **	190	64-105	vereinzelt Haarrisse
25			

* Celluloseacetobutyrat gemäß Beispiel 2b, jedoch mit der angegebenen Viskosität

** Celluloseacetobutyrat gemäß Beispiel 2b.

30

BAD ORIGINAL



H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeigt sich, daß sowohl bei 18 als auch 12 mm Walzendurchmesser und bei den angegebenen Schichtträgerdicken keine oder nur vereinzelt Haarrisse unter diesen erheblichen Biegebeanspruchungen auftreten.

Demgegenüber beobachtet man bei Photoleiterschichten mit Polyesterharzen oder mit Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisaten eine deutliche Differenzierung hinsichtlich der Schichtträgerdicke und des Walzendurchmessers.

Analog der in diesen Beispielen beschriebenen Herstellung wird eine Ladungstransportschichtzusammensetzung aus 50 Gewichtsteilen Photoleiter, 25 Gewichtsteilen Polyesterharz und 25 Gewichtsteilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisat in 9 - 10 g/m² Schichtdicke auf eine Farbstoffschicht gemäß Beispiel 1 aufgebracht und dem Biegespannungstest unterworfen. Danach treten bei 25 mm Walzendurchmesser und 5000 Umläufen in der photoleitfähigen Schicht auf Polyesterfolie von 75 µm Dicke überhaupt keine, auf der mit 125 µm Dicke vereinzelt kurze Haarrisse und auf der 190 µm dicken Polyesterfolie sehr starke und lange Haarrisse auf. Außerdem treten bei einem Walzendurchmesser von 18 mm und bei einer Trägerdicke von 75 µm bereits vereinzelt Haarrisse auf.

Beispiel 4

In einer 8 ½ igen Tetrahydrofuranlösung aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis-(4'-diäthylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 und einem Celluloseaceto-
butyrat mit einem Acetyl-

HOECHST AKTIENGESellschaft
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

gehalt von 13,5 % ist in 5 %iger Menge (bezogen auf Feststoffanteil) Pigmentfarbstoff gemäß Beispiel 1 suspendiert.

- 5 Zur Dispersion in einer Perl Mill PM 1 (Draiswerke, Mannheim) wurde der Ansatz zunächst auf eine 25 % Konzentration eingestellt und der Pigmentfarbstoff in der hochviskosen Lösung während 2 Stunden intensiv vermahlen. Anschließend wurde diese Lösung auf oben an-
- 10 gegebenen Streichansatz verdünnt. Die Pigment-Dispersions-schicht wird dann gemäß Anordnung in Figur 1 auf eine Aluminiumfolie von 100 μ m Dicke homogen mit einer Schichtdicke von ca. 5 μ m aufgebracht. Die Vermessung erfolgt analog den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen (Licht-
- 15 intensität ca. 100 μ W/cm², Xenonlicht XBO 150):
negative Aufladung = 390 V , $E_{1/2} = 16,5 \mu$ J/cm²

Beispiel 5

- In einer Perl Mill PM 1 wird ein Ansatz aus gleichen Gewichtsteilen eines Celluloseacetobutyrate mit einem
- 20 Acetylgehalt von 13,5 % und eines Kondensationsprodukts aus der Umsetzung Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid und o-Phenylendiamin in Tetrahydrofuran während ca. 2 Stunden intensiv vermahlen. Nach Dispergieren der
- 25 hochviskosen Lösung wurde die Lösung auf das Vierfache verdünnt und die Beschichtungslösung auf Aluminiumbedampfte 75 μ m dicke Polyesterfolie homogen geschichtet. Die Schichtauflage des Pigmentvorstrichs beträgt nach Trocknen 530 mg/m²; darauf wird einheitlich eine Ladungs-
- 30 transportschicht aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

(4'-diäthylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 und Cellulose-acetobutytrat mit einem Acetylgehalt von 5 % geschichtet (Schichtdicke ca. 7 μm ; Anordnung gemäß Fig. 4).

- 5 Die Photoempfindlichkeit wird analog Beispiel 1 bestimmt (Lichtintensität 90 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; Xenon XBO 150) und ergibt bei negativer Aufladung von 330 V:
 $E_{1/2} = 8,7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

10 Beispiel 6

Ein Kondensationsprodukt aus 3-Brompyren und Formaldehyd gemäß DT-OS 21 37 288 wird als polymere Ladungstransportverbindung eingesetzt.

- 15 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Perinon-Farbstoffschicht, C. I. 71 105, nach DT-OS 22 39 923, in einer Menge von 90 mg/m^2 auf eine Aluminium-bedampfte 75 μm Dicke Polyesterfolie aufgedampft und eine Tetrahydrofuranlösung aus 70 Gewichtsteilen des Kondensations-
- 20 produkts zusammen mit 30 Gewichtsteilen eines Celluloseacetobutytrats mit 5 % Acetylgruppen, welches eine Viskosität von 20 Poises aufweist, in etwa 5 μm dicker Schicht nach Trocknen aufgebracht.

- 25 Die Photoempfindlichkeitsmessung, bei einer Lichtintensität von 90 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ und Xenonlampe XBO 150, ergibt bei negativer Aufladung der Schicht auf 410 Volt einen Wert von
 $E_{1/2} = 7,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Bei Verwenden des Farbstoffs nach Beispiel 1 ergibt sich bei negativer Aufladung auf 630 Volt $E_{1/2}$ zu $4,9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Unter Verwendung eines polynuklearen Chinons als Farbstoff (Hostapermscharlach GO,

3 C. I. 59 300) und unter Einsatz eines Celluloseacetobutyrate mit einer Viskosität von etwa 75 Poises bei einem Acetylgruppengehalt von 13,5 % wird eine Photoempfindlichkeit bei negativer Aufladung auf 430 Volt von $E_{1/2}$ zu $4,7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ gemessen.

10

Beispiel 7

Auf eine Farbstoffschicht, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Lösung aus 50 Gewichtsteilen 2,5-Bis-(4'-diäthylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 zusammen mit 40 Ge-
15 wichtsteilen eines Celluloseacetobutyrate mit 13,5 % Acetylgruppen und einer Viskosität von etwa 75 Poises und 10 Gewichtsteilen eines Celluloseacetates mit einem Acetylgruppengehalt von etwa 40 % und einer Viskosität von 40 Poises aufgebracht und zu einer Schicht-
20 dicke von 8 - 9 μm getrocknet.

Die Photoempfindlichkeit wird bei $85 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ Lichtintensität und bei einer Aufladung auf -800 Volt zu $E_{1/2} = 2,9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ bestimmt.

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 77/K 047 (K 2566) - A 1 -

24. Juli 1978
WLK-Dr.S-cb

Patentansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls
5 einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer Ladungsträger erzeugende und Ladungen transportierende Verbindungen, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial mit einem 75 bis
10 250 μ m dicken Schichtträger als Photoleiterband gearbeitet so flexibel ist, daß es wiederholt über Rollen von wenigstens 18 mm Durchmesser geführt, nicht zu Haarrissen neigt und daß es als Bindemittel Celluloseacylester enthält mit einem Acetylgehalt von höchstens 30 % und einer Viskosität
15 über 15 Poises, gemessen nach ASTM D 817-65, Formel A und D 1343-56.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseacylester einen Acetylgehalt von
20 höchstens 15 % und eine Viskosität von über 15 Poises aufweist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseacylester einen Acetylgehalt von
25 höchstens 15 % und eine Viskosität von über 50 Poises aufweist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseacylester Acylgruppen mit 2
30 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweist.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- A 2 -

5. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseacylester ein Celluloseacetobutyrat ist mit einem Butyrylgehalt von mindestens 15 %.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseacylester Celluloseacetobutyrat mit höchstens 15 % Acetylgehalt ist und eine Viskosität im Bereich von 60 - 110 Poises besitzt.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Celluloseacylester zu Ladungen transportierender Verbindung im Bereich zwischen 20 bis 60 Gewichtsteile auf 80 bis 40 Gewichtsteile liegt.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7, bestehend aus einem nach der Reihenfolge der Schichten 100 bis 250 μ m dicken elektrisch leitenden Schichtträger aus Aluminium-bedampfter Polyesterfolie, einer Ladungsträger erzeugenden Schicht von 0,005 bis 2 μ m Dicke und einer 2 bis 20 μ m dicken Ladungstransportschicht aus 40 bis 60 Gewichtsteilen einer monomeren organischen Ladungen transportierenden Verbindung und 60 bis 40 Gewichtsteilen Celluloseacylester.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsträger erzeugende Schicht Celluloseacylester enthält.

1/1

FIG.1

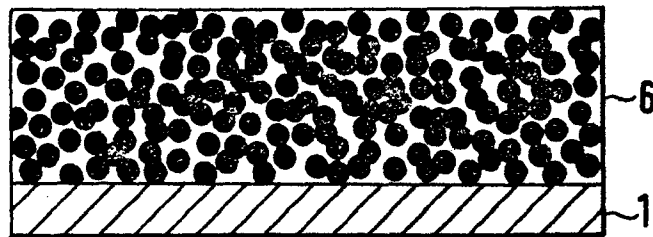


FIG.2

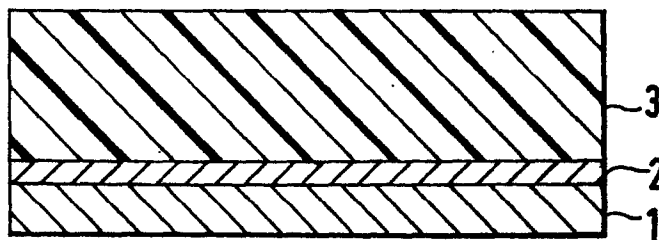


FIG.3

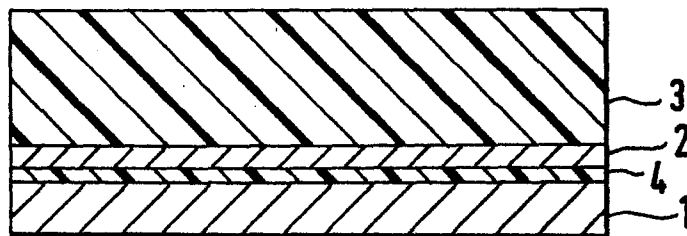


FIG.4

