

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81103696.1

51 Int. Cl.³: **G 03 G 5/06**

22 Anmeldetag: 14.05.81

30 Priorität: 21.05.80 DE 3019326

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.81 Patentblatt 81/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

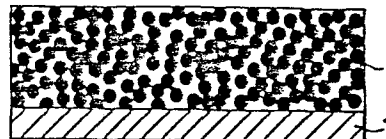
71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72 Erfinder: Wiedemann, Wolfgang, Dr.
Pulignystrasse 14
D-6222 Geisenheim-Johannisberg(DE)

54 **Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus leitendem Schichtträger, gegebenenfalls isolierender Zwischenschicht und photoleitfähiger Schicht aus mindestens einer Perylentetracarbonsäurederivat, Photoleiter, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden Schicht, in welcher die dunkle Kristallmodifikation von N,N'-Bis-(3-methoxy-propyl)-perylentetracarbonsäureimid vorhanden ist, die durch Interferenz bei $2\theta = 6,2^\circ$ im Röntgenbeugungsdiagramm (Cu-K α -Strahlung) charakterisiert ist.

FIG.1



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 80/K 027

- 1 -

11. Mai 1981

WLK-Dr.S-cb

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Auf-
5 zeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden
Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden
Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus
mindestens einer ein N,N-substituiertes 3,4,9,10-Perylen-
tetracarbonsäurebisimid als Ladungsträger erzeugenden
10 Farbstoff enthaltenden Schicht. Die Erfindung bezieht
sich besonders auf ein solches Aufzeichnungsmaterial,
dessen photoleitfähige Schicht aus einer Ladungsträger
erzeugenden und einer Ladungen transportierenden Doppel-
schicht besteht.

15

Photoleitfähige Schichten dieser Anordnung sind zum Bei-
spiel aus der DE-OS 21 08 992 (US-PS 3,904,407) bekannt.
Dort ist eine photoleitfähige Schicht beschrieben, die
aus einer Perylentetracarbonsäurebisimidfarbstoffschicht
20 und einer darüber angeordneten, Ladungen transportieren-
den Schicht, hauptsächlich aus polymeren Photoleitern,
besteht. Nachteilig ist an dieser Anordnung, daß ein sol-
ches System ungenügende Haftung zum Schichtträger besitzt
und bei der Herstellung sehr lange Trocknungszeiten (2 -
25 24 Stunden) notwendig sind, die eine technische Eignung
bzw. Herstellung nicht gewährleistet.

Aus der DE-OS 22 37 539 (US-PS 3,871,882) sind Photo-
leiterdoppelschichten bekannt, die die oben beschriebenen
30 Nachteile durch Einsatz gut leitender monomerer orga-

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 -

nischer Photoleiter beheben, und die sich mit einer Reihe von Bindemitteln zu gut haftenden und hochlichtempfindlichen Photoleiterschichten verarbeiten lassen. Für bestimmte technische Anforderungen weisen jedoch auch diese
5 Photoleiterschichten noch gewissen Mängel auf: So lassen sich die aufgedampften Farbstoffschichten bei der nachfolgenden Beschichtung mit einer Ladungen transportierenden Schicht nur schwierig überziehen. Weiterhin ist die Aufdampftrate für eine kontinuierliche Farbstoffbedampfung
10 des Schichtträgers bei den roten Perylentetracarbonsäurebisimidfarbstoffen aufgrund der geringeren Wärmeabsorption zwar genügend, jedoch nicht optimal, so daß sich unter Umständen die Farbstoffschicht nicht homogen ausbildet und durch vereinzelt auftretende dunkle Flächen
15 von Farbstoffaggregationen (Spratzer) mit einem Durchmesser in der Größenordnung von etwa 1 mm gestört ist.

Ein wesentlicher Nachteil ist darüber hinaus, daß für elektrophotographische Anwendungsgebiete, zum Beispiel
20 bei Einsatz von He/Ne Laserlichtquellen im Wellenlängenbereich von $\lambda \sim 630$ nm die sonst gute Photoempfindlichkeit mit Perylentetracarbonsäureimid-Derivaten relativ gering oder nicht gegeben ist.

25 Es war deshalb Aufgabe der Erfindung, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, welches in seinen Herstellungsbedingungen und in seinen Photoleitereigenschaften, wie dem Lichtempfindlichkeitsbereich, den bekannten Materialien überlegen ist.
30 Die Lösung dieser Aufgabe geht von einem elektrophoto-

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 -

- graphischen Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art aus und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß als Ladungsträger erzeugender Farbstoff die dunkle Kristallmodifikation von N,N'-Bis-(3-methoxypropyl)-3,4,9,10-
5 perylentetracarbonsäureimid vorhanden ist. Die Kristallform ist durch die sehr intensiven Interferenzen im Röntgenbeugungsdiagramm mit Cu-K α -Strahlung bei $2 \theta = 6,2^\circ$ festgelegt.
- 10 Mit dem aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid und 3-Methoxypropylamin herstellbaren Kondensationsprodukt wird ein Farbstoff zur Verfügung gestellt, welcher die beschriebenen Mängel und Nachteile überraschend behebt, so daß sich dieser dunkle Farbstoff als Ladungsträger er-
15 zeugende Verbindung äußerst vorteilhaft für photoleitende Zwecke eignet. Das Kondensationsprodukt selbst ist aus DE-PS 24 51 781 als Schwarzfarbstoff für Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Lacke, Tinten und wäßrige Farbstoffzubereitungen bekannt..
- 20 Der erfindungsgemäße Farbstoff hat beim kontinuierlichen Aufdampfen in einer Vakuum-Bedampfungsanlage den Vorteil, daß er im Vergleich zu anderen Perylentetracarbonsäure-Derivaten, wie etwa N,N'-Dimethylperylentetracarbonsäure-
25 imid, bei einer deutlich niedrigeren Temperatur unter sonst vergleichbaren Bedingungen wie Vakuum, Geometrie, Aufdampfgeschwindigkeit und Schichtdicke aufgebracht werden kann. Der erfindungsgemäße Farbstoff schlägt sich bei hoher Aufdampftrate zunächst in einem kräftig roten
30 Farbton auf dem Schichtträger nieder. Röntgenbeugungs-

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

- 4 -

untersuchungen ergeben, daß der Farbstoff in der Auf-
dampfschicht zunächst in dieser metastabilen "roten"
Kristallmodifikation, wie sie durch das Röntgenbeugungs-
diagramm nach Figur 8b wiedergegeben wird, vorliegt. Bei
5 Raumtemperatur wandelt sich die Kristallform allmählich
oder bei einer nachfolgenden Beschichtung sofort in die
"dunkle" Kristallmodifikation, wie sie durch das Röntgen-
beugungsdiagramm nach Figur 8a wiedergegeben wird, um.
Beim Beschichtungsvorgang erweist es sich als besonders
10 vorteilhaft, daß sich die ursprünglich "rote" Farb-
stoffaufdampfschicht unter Umwandlung ihrer Kristall-
struktur oder eine bereits in die dunkle Kristallform
umgewandelte Farbstoffaufdampfschicht sehr leicht disper-
gieren läßt. Dies führt zu besonders gut haftenden
15 Schichtanordnungen insbesondere auf einer Aluminium-
bedampften Polyesterfolie als Schichtträger. Darüber
hinaus ist die spektrale Photoempfindlichkeit mit dem
erfindungsgemäßen Farbstoff um ca. 80 nm zum längeren
Wellenlängenbereich hin erweitert, wie dies aus Figur 7,
20 Kurve K1, erkenntlich ist.

Es lassen sich nunmehr elektrophotographische Aufzeich-
nungsmaterialien herstellen, die im Vergleich zu den
spektralen Photoempfindlichkeiten der bekannten Perylen-
25 tetracarbonsäureimid-Derivate, wie sie beispielsweise in
Figur 7, Kurve K2 für N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-
tetracarbonsäurebisimid dargestellt ist, einen hohen,
homogen spektralen Photoempfindlichkeitsbereich von 430
bis etwa 650 nm (Fig. 7, Kurve K1) aufweisen. Mit vielen
30 Ladungen transportierenden Schichten erweisen sich solche

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 -

elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien hinsichtlich ihrer spektralen Photoempfindlichkeit sowie ihrer mechanischen Eigenschaften als optimal. Ihre Zugänglichkeit ist aufgrund der Herstellung der Ausgangsmaterialien, des Aufdampfprozesses, der Dispergierfähigkeit der Farbstoffaufdampfschicht, wie auch der Anordnung in einer Schicht, äußerst günstig. Die kombinierten Vorteile verbessern die Herstellung von Photoleiterschichten insbesondere in Doppelschichtanordnung sehr stark und ergeben elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit einem breiteren Anwendungsbereich.

Der Aufbau des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials wird anhand der beigefügten Figuren 1 bis 5 schematisch näher erläutert. Mit Position 1 ist jeweils der elektrisch leitende Schichtträger angezeigt, Position 2 weist auf die Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht hin und mit Position 3 wird die Ladungen transportierende Schicht angegeben. Position 4 gibt die isolierende Zwischenschicht an und mit Position 5 sind Schichten wiedergegeben, die eine Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht in Dispersion darstellen. Unter Position 6 ist eine photoleitfähige Einfachschicht aus Photoleiter, Farbstoff und Bindemittel usw. aufgezeichnet.

Als elektrisch leitender Schichtträger kommt bevorzugt Aluminiumfolie, gegebenenfalls transparente, mit Aluminium bedampfte bzw. Aluminium-kaschierte Polyester-Folie zum Einsatz, jedoch kann jedes andere genügend leitfähig gemachte Trägermaterial auch verwendet werden. Die Anord-

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 -

nung der Photoleiterschicht kann auch auf einer Trommel, auf flexiblen Endlosbändern, zum Beispiel aus Nickel oder Stahl etc., oder auf Platten erfolgen.

- 5 Die Einführung einer isolierenden Zwischenschicht, gegebenenfalls auch einer thermisch, anodisch oder chemisch erzeugten Aluminiumoxid-Zwischenschicht (Fig. 3, Position 4), hat zum Ziel, die Ladungsträgerinjektion vom Metall in die Photoleiterschicht im Dunkeln herabzusetzen. Anderer-
- 10 seits soll sie beim Belichtungsvorgang den Ladungsfluß nicht hindern. Die Zwischenschicht wirkt als Sperrschicht. Die Zwischenschicht dient gegebenenfalls auch dazu, die Haftung zwischen der Schichtträgeroberfläche und der Farbstoffschicht bzw. Photoleiterschicht zu ver-
- 15 bessern.

- Für die Zwischenschicht können unterschiedliche Natur- bzw. Kunstharzbindemittel verwendet werden, bevorzugt werden jedoch solche Materialien eingesetzt, die gut auf
- 20 einer Metall-, speziell Aluminiumoberfläche haften und beim nachfolgenden Anbringen weiterer Schichten wenig angelöst werden. Hierzu gehören Polyamidharze, Polyvinylphosphonsäure, Polyurethane, Polyesterharze oder spezifisch alkalilösliche Bindemittel, wie zum Beispiel
- 25 Styrol-Maleinsäureanhydrid Copolymerisate.

Die Dicke organischer Zwischenschichten kann bis zu 5 μm betragen, die einer Aluminium-Oxidzwischenschicht liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 - 1 μm .

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 -

Die Farbstoffschicht 2 bzw. 5 aus bzw. mit N,N'-Bis(3-methoxypropyl)perylentetracarbonsäureimid besitzt die Funktion einer Ladungsträger erzeugenden Schicht; der dabei eingesetzte Farbstoff bestimmt in besonderem Maße
5 die spektrale Photoempfindlichkeit des mehrschichtigen photoleitfähigen Systems durch sein Absorptionsverhalten, welches in Fig. 6, Kurve 1, dargestellt ist.

Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Farbstoffschicht wird bevorzugt durch Aufdampfen des Farbstoffs auf den Schichtträger im Vakuum erhalten. Je nach
10 Vakuumeinstellung läßt sich unter den Bedingungen von $1,33 \times 10^{-6} - 10^{-8}$ bar und 180 - 240°C Heiztemperatur der Farbstoff ohne Zersetzung aufdampfen. Die Temperatur des
15 Schichtträgers liegt dabei unter 50°C.

Hierdurch erhält man Schichten mit dicht gepackten Farbstoffmolekülen. Dies hat den Vorteil gegenüber allen anderen Möglichkeiten, eine sehr dünne Farbstoffschicht
20 zu erzeugen, womit eine optimale Ladungsträgererzeugungsrate in der Farbstoffschicht erhalten werden kann, wobei die hohe Extinktion der Farbstoffe eine große Konzentration an angeregten Farbstoffmolekülen ermöglicht und der Ladungstransport durch die Farbstoffschicht nicht oder
25 nur wenig durch Bindemittel behindert werden kann.

Ein vorteilhafter Schichtdickenbereich des aufgedampften Farbstoffs liegt zwischen 0,005 und 3 μ m. Besonders bevorzugt ist ein Dickenbereich zwischen 0,05 und 1,5 μ m,
30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

da hier Haftfestigkeit und Homogenität des aufgedampften Farbstoffs besonders günstig sind.

Die Farbstoffmoleküle bilden beim kontinuierlichen Be-
5 dampfen im Vakuum in einer Bedampfungsanlage mit hohen
Aufdampfraten zunächst eine "rote", metastabile Modifika-
tion aus, die sich allmählich bei Raumtemperatur oder
beim Erwärmen in eine dunkle Kristallmodifikation umwan-
delt. Beim nachfolgenden Beschichten tritt sofort Farb-
10 wechsel von Rot nach Blaugrün ein. Beim wiederholten
Aufdampfen des Farbstoffs auf eine rotierende Trom-
melanordnung, entsprechend einer geringeren Aufdampf-
rate, bildet sich dagegen die stabilere, blau-olivgrüne Farb-
stoffschicht sofort aus.

15 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Perylentetracarbonsäurederivates kann durch Kondensation von Perylen-
3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid und 3-Methoxypropylamin
in Wasser während 7 Stunden im Autoklaven bei 130 -140°C
20 erfolgen. Der Farbstoff fällt in sehr dunklen, braun-
stichig schwarzen Kristallen in höher Ausbeute an und ist
nach Reinigung durch Dispergieren in schwach alkalischem
Medium und alkalifrei Waschen problemlos zugänglich und
einsetzbar. Zur Herstellung der Röntgenbeugungsdiagramme
25 wird monochromatische Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm)
verwendet. Die Untersuchung zeigt, daß N,N'-Bis(3-
methoxypropyl)perylentetracarbonsäureimid in einer
"roten" sowie "dunklen" Kristallform vorliegen kann. Zur
raschen Unterscheidung beider Phasen können die beiden
30 ersten, sehr intensiven Interferenzen bei $2\theta = 6,2^\circ$

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 -

(Fig. 8a, "dunkle" Modifikation) sowie $2\theta = 5,5^\circ$ (Fig. 8b, "rote" Modifikation) herangezogen werden.

Die erfindungsgemäße dunkle Kristallform wird für alle
5 weiteren elektrophotographischen Untersuchungen eingesetzt.

Außer dem Aufdampfen des Farbstoffs kann eine gleichmäßige Farbstoffdicke auch durch andere Beschichtungs-
10 techniken erreicht werden. Hierher gehören das Aufbringen durch mechanisches Einreiben des feinst gepulverten Farbstoffmaterials in den elektrisch leitenden Schichtträger, durch elektrolytische oder elektrochemische Prozesse oder durch Gun-Spray-Technik.

15

In Kombination mit einer Zwischenschicht oder als Ersatz einer solchen können homogene, gut abdeckende Farbstoffschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig $0,1 - 3 \mu\text{m}$ auch durch Vermahlen des Farbstoffs mit einem Bindemittel,
20 insbesondere mit hochviskosen Cellulosenitrat und/oder vernetzenden Bindemittelsystemen, zum Beispiel Polyisocyanat-vernetzbaaren Acrylharzen, Reaktivharzen wie zum Beispiel Epoxiden, oder nachvernetzende Systeme die sich aus äquivalenten Gemischen von hydroxylgruppenhaltigen
25 Polyestern bzw. Polyethern und polyfunktionellen Isocyanaten zusammensetzen, und durch anschließendes Beschichten dieser Farbstoffdispersionen nach Position 5 in Figuren 4 und 5 hergestellt werden. Das Verhältnis Farbstoff/Bindemittel kann dabei in weiten Grenzen variieren,
30 bevorzugt sind allerdings Pigmentvorstriche mit einem Pigmentanteil von über 50 % und dementsprechend hoher optischer Dichte.

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 -

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Herstellung einer Photoleiterschicht gemäß Figur 1, in der die Ladungsträgererzeugungszentren im Transportschichtmedium dispergiert sind. Diese Anordnung hat gegenüber der einer
5 Doppelschicht den Vorteil der einfacheren Herstellungsweise. Nachteilig ist allerdings, daß die Farbstoffpartikeln nur im oberen Teil der Photoleiterschicht angeregt werden und dadurch nicht optimal wirksam werden können.

10

Die inverse Anordnung der Ladungsträger erzeugenden Schicht 5 in Figur 5 auf der Ladungen transportierenden Schicht 3 liefert bei Einsatz einer p-Transportverbindung Photoleiterdoppelschichten, die bei positiver Aufladung
15 eine hohe Photoempfindlichkeit besitzen.

Als dem Ladungstransport dienendes Material sind vor allem organische Verbindungen geeignet, die ein ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen. Hierzu gehören
20 sowohl monomere wie polymere aromatische bzw. heterocyclische Verbindungen.

Als Monomere werden insbesondere solche eingesetzt, die mindestens eine Dialkylaminogruppe oder zwei Alkoxygruppen aufweisen. Bewährt haben sich besonders heterocyclische Verbindungen wie Oxdiazol-Derivate, die in der deutschen Patentschrift 10 58 836 (US-PS 3,189,447)
25 genannt sind. Hierzu gehören insbesondere das 2,5-Bis-(p-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4. Weitere geeignete
30 monomere Elektronendonatorverbindungen sind zum Beispiel

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

- 11 -

Triphenylaminderivate, höher kondensierte aromatische Verbindungen wie Pyren, benzokondensierte Heterocyclen, außerdem Pyrazolin- oder Imidazolderivate (DE-PS 10 60 714, 11 06 599 entsprechend US-PS 3,180,729, GB-PS 5 938,434). Hierher gehören auch Triazol-, Thiadiazol- sowie besonders Oxazolderivate, zum Beispiel 2-Phenyl-4-(2'-chlorphenyl)-5(4'-diethylamino)-oxazol, wie sie in den deutschen Patentschriften 10 60 260, 12 99 296, 11 20 875 (US-PS 3,112,197, GB-PS.1,016,520,US-PS 10 3,257,203) offenbart sind.

Als Polymere haben sich Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit verschiedenen Aromaten, wie zum Beispiel Kondensate aus Formaldehyd und 3-Brompyren, als geeignet erwiesen 15 (DE-OS 21 37 288 entsprechend US-PS 3,842,038). Außerdem liefert Polyvinylcarbazol als Transportpolymer zum Beispiel in Doppelschichtanordnung brauchbare Photoempfindlichkeit.

20 Die Ladungen transportierende Schicht weist ohne die Farbstoffschicht im sichtbaren Bereich (420 - 750 nm) praktisch keine Photoempfindlichkeit auf. Sie besteht vorzugsweise aus einem Gemisch einer Elektronendonatorverbindung mit einem Harzbindemittel, wenn negativ aufgeladen werden soll. Sie ist vorzugsweise transparent, 25 was jedoch bei transparentem, leitendem Schichtträger als nicht notwendig erscheint.

Die Schicht 3 besitzt einen hohen elektrischen Widerstand 30 von größer als $10^{12} \Omega$ und verhindert im Dunkeln das Ab-

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 -

fließen der elektrostatischen Ladung. Bei Belichtung transportiert sie die in der organischen Farbstoffschicht erzeugten Ladungen.

- 5 Neben den beschriebenen Ladungsträgererzeugungs- sowie
-transportmaterialien beeinflusst das zugesetzte Bindemittel sowohl das mechanische Verhalten wie Abrieb, Flexibilität, Filmbildung etc. als auch in gewissem Umfang das
elektrophotographische Verhalten wie Photoempfindlich-
10 keit, Restladung sowie zyklisches Verhalten.

Als Bindemittel werden filmbildende Verbindungen wie Polyesterharze, Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Mischpolymerisate, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate,
15 Polycarbonate, Silikonharze, Polyurethane, Epoxidharze, Acrylate, Polyvinylacetale, Polystyrole, Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrate etc. eingesetzt. Außerdem werden thermisch nachvernetzende Bindemittelsysteme wie
Reaktivharze, die sich aus einem äquivalenten Gemisch von
20 hydroxylgruppenhaltigen Polyestern bzw. Polyäthern und polyfunktionellen Isocyanaten zusammensetzen, polyisocyanatvernetzbare Acrylatharze, Melaminharze, ungesättigte Polyesterharze etc. erfolgreich angewandt.

- 25 Wegen der guten Photoempfindlichkeit, Blitzempfindlichkeit und hohen Flexibilität ist der Einsatz von insbesondere hochviskosen Cellulosenitratem besonders bevorzugt.

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 -

Das Mischungsverhältnis der ladungstransportierenden Verbindung zu dem Bindemittel kann variieren. Jedoch sind durch die Forderung nach maximaler Photoempfindlichkeit, d.h. möglichst großem Anteil an ladungstransportierender
5 Verbindung und nach zu vermeidender Auskristallisation sowie Erhöhung der Flexibilität, d.h. möglichst großem Anteil an Bindemitteln, relativ bestimmte Grenzen gesetzt. Es hat sich allgemein ein Mischungsverhältnis von etwa 1 : 1 Gewichtsteilen als bevorzugt erwiesen, jedoch
10 sind auch Verhältnisse zwischen 4 : 1 bis 1 : 2 geeignet.

Bei Einsatz von polymeren Ladungstransportverbindungen wie Brompyrenharz, Polyvinylcarbazol sind Bindemittel-Anteile um oder unter 30 % geeignet.

15

Die jeweiligen Erfordernisse eines Kopiergerätes an die elektrophotographischen sowie mechanischen Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials können durch unterschiedliche Einstellung der Schichten, zum Beispiel Viskosität der
20 Bindemittel, Anteil der Ladungstransportverbindung, in einem weiten Rahmen erfüllt werden.

Neben der Transparenz der Ladungen transportierenden Schicht ist für die optimale Photoempfindlichkeit auch
25 ihre Schichtdicke eine wichtige Größe: Schichtdicken zwischen etwa 3 und 20 μ m werden im allgemeinen eingesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Dickenbereich von 4 - 12 μ m erwiesen. Doch können, wenn es die mechanischen Erfordernisse sowie die elektrophotogra-
30 phischen Parameter (Aufladungs- und Entwicklungsstation)

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 -

eines Kopiergerätes zulassen, die angegebenen Grenzen nach oben oder unten fallweise erweitert werden.

Als übliche Zusätze gelten Verlaufmittel wie Silikonöle,
5 Netzmittel, insbesondere nichtionogene Substanzen, Weich-
macher unterschiedlicher Zusammensetzung, wie zum Bei-
spiel solche auf Basis chlorierter Kohlenwasserstoffe
oder solche auf Basis von Phthalsäureestern. Gegebenen-
falls können der Ladungen transportierenden Schicht als
10 Zusatz auch herkömmliche Sensibilisatoren und/oder Akzep-
toren zugefügt werden, jedoch nur in dem Maße, daß ihre
optische Transparenz nicht wesentlich beeinträchtigt
wird.

15 Die Erfindung wird anhand der Beispiele näher erläutert,
ohne sie hierauf zu beschränken.

Beispiel 1

Auf eine Aluminium-bedampfte Polyesterfolie wird der
20 Farbstoff N,N'-Bis(3-methoxypropyl)perylene-3,4,9,10-
tetracarbonsäurediimid, im folgenden als Perylimid be-
zeichnet, in einer Vakuum-Bedampfungsanlage bei
 $1,33 \times 10^{-7} - 10^{-8}$ bar innerhalb von 2 Minuten bei
180 - 220°C aufgedampft; zum Vergleich läßt sich
25 N,N'-Dimethyl-perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid
erst bei Temperaturen um 280°C unter gleichen Bedingungen
aufdampfen. Die homogen aufgedampften Farbstoffschichten
besitzen Schichtgewichte im Bereich von 100 - 300 mg/m².
Der Schichtträger wird vollständig abgedeckt.

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 -

Beim Aufdampfen des Perylimids unter diesen Bedingungen bildet sich die dunkle Modifikation gemäß Figur 8a aus.

Bei Steigerung der Aufdampftrate durch Aufdampfen in einer
5 kontinuierlich arbeitenden Vakuum-Bedampfungsanlage bildet sich dagegen eine kräftig rot gefärbte Farbstoffschicht aus, die allmählich in die dunkle Modifikation übergeht. In den Remissionskurven, gemessen auf und gegen eine Aluminium-bedampfte Polyesterfolie in einem Spek-
10 tralfotometer mit einem Remissionsansatz (Integrationskugel), wird die spektrale Absorption der dunklen Perylimidschicht (Fig. 6, Kurve K1) gegen die rote Farbstoffschicht (N,N'-Dimethyl-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid, Fig. 6, Kurve K2) bei annähernd gleichem
15 Schichtgewicht (110 sowie 130 mg/m²) verglichen.

Beispiel 2

Auf die Perylimid-Farbstoffaufdampfschicht aus Beispiel 1 wird eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis(4'-
20 diethylaminophenyl-)oxdiazol-1,3,4 (Fp. 149 - 150°C), künftig als Oxdiazol bezeichnet, und eines Polyesterharzes in Tetrahydrofuran (THF) geschleudert. Anschliessend wird die Schicht innerhalb von 5 Minuten bei ca. 110°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die
25 Schichtdicke beträgt 9 - 10 µm. Die Schicht ist gut haftend.

Die Messung der Photoempfindlichkeit wird wie folgt durchgeführt:

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

- 16 -

Zur Ermittlung der Hellentladungskurven 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 und ein Neutralfilter mit 15 % Transparenz sind der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebene liegt im Bereich von 50 - 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; sie wird unmittelbar nach Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer gemessen. Die Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve werden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillografisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht wird durch die Aufladungshöhe (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 gemessenen Lichtintensität I ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) ist die Halbwertsenergie $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$).

Gemäß dieser Charakterisierungsmethode wird die Photoempfindlichkeit der Doppelschicht bestimmt:

(-) U_0 (V)	U_R (V, nach 0,1 s)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
765	170	2,6

25

Die Restladung (U_R) nach 0,1 sec., ermittelt aus obigen Hellentladekurven, ist ein weiteres Maß für die Entladung einer Photoleiterschicht.

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

- 17 -

Nach vergleichsweiser Herstellung einer Photoleiter-Doppelschicht, die aus einer N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid-Aufdampfschicht gemäß Beispiel 1 und einer darüber angeordneten Schicht wie in diesem Beispiel beschrieben, besteht, wird die spektrale Photoempfindlichkeit unter Vorschaltung von Filtern nach der oben angegebenen Methode bestimmt: bei negativer Aufladung (800 - 850 V) wird durch Belichten die Halbwertszeit ($T_{1/2}$) in msec. für den jeweiligen Wellenlängenbereich bestimmt. Durch Auftragen der reziproken Werte des Produktes aus Halbwertszeit, $T_{1/2}$ in Sekunden, und Lichtintensität I in $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ gegen die Wellenlänge λ in nm erhält man die spektrale Photoempfindlichkeit. Dabei bedeutet der reziproke Wert von $T_{1/2} \times I$ ($1/E_{1/2}$) die auf die Flächeneinheit bezogene Lichtenergie, die eingestrahlt werden muß, um die Schicht auf die Hälfte der Anfangsspannung U_0 zu entladen.

In Fig. 7 sind die spektralen Photoempfindlichkeiten von Doppelschichten mit Perylimid (Kurve K1) und N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (Kurve K2) aufgezeichnet.

Beispiel 3

90 Gewichtsteile eines 3-Brompyren-Formaldehyd-Kondensationsproduktes gemäß DE-OS 21 37 288 (US-PS 3,842,038) und 10 Gewichtsteile eines Bindemittels aus einem Copolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat werden in THF gelöst und auf eine Perylimid-Aufdampfschicht in ca. 7 μm Dicke (nach Trocknung) geschichtet. Außerdem werden

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

- 18 -

90 Gewichtsteile Poly-N-vinylcarbazol und 10 Gewichtsteile eines synthetischen, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffs mit mittlerem Molekulargewicht unter den gleichen Bedingungen auf eine Perylimid-Aufdampfschicht in ca. 10 μ m Schichtdicke geschichtet. Die Photoempfindlichkeit beider Systeme wird gemäß Beispiel 2 ermittelt und ergibt:

	(-)U _O (V)	U _R (V, n.O, 1 sec)	E _{1/2} (μ J/cm ²)
3-Brompyrenharz	850	190	2,3
Poly-N-vinylcarbazol	700	250	5,0

Beispiel 4

In einer Vakuum-Bedampfungsanlage wird bei $1,33 \times 10^{-7}$ bar sowie Temperaturen unter 300°C (gemessen an der Farbstoffoberfläche) mit einer Geschwindigkeit von größenordnungs-mäßig 30 m/min Perylimid kontinuierlich auf eine Aluminium-bedampfte Polyesterfolie aufgedampft. Die kräftig rot gefärbte Schicht besitzt ein Schichtgewicht von ca. 200 mg/m². Anschließend wird die Farbstoffaufdampfschicht mit einer Lösung aus 65 Gewichtsteilen Oxidiazol und 35 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4 E (DIN 53 179) in THF kontinuierlich beschichtet und getrocknet, dabei schlägt der Farbton sofort von Rot in Dunkelgrün um. Das Schichtgewicht beträgt etwa 8 g/m². Die äußerst flexible und sehr gut haftende Photoleiterdoppelschicht besitzt folgende Photoempfindlichkeit, ge-

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 -

messen gemäß Beispiel 2: Aufladung: -620 V, Halbwerts-
energie: $E_{1/2} = 0,9 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

5 Beispiel 5

In einer Lösung aus 35 Gewichtsteilen Oxdiazol, 19 Ge-
wichtsteilen Cellulosenitrat wie in Beispiel 4 und 270
Gewichtsteilen THF werden 6 g Perylimid dispergiert und
während 2 Stunden in einer Kugelmühle mit 3.000 Umdrehun-
10 gen/min intensiv vermahlen.

Die feindisperse Farbstoffdispersionslösung wird an-
schließend auf eine 100 μm Aluminiumfolie in 8 - 9 g/m^2
Dicke (nach Trocknung) geschichtet.

15

Die Messung der Photoempfindlichkeit dieser Dispersions-
schicht gemäß Figur 1 ergibt nach der oben beschriebenen
Meßmethode folgende Werte:

20	U_o (V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
	(-) 500	10,9
	(+) 600	15,5

25 Beispiel 6

Auf eine blaugrüne Perylimid-Farbstoff-Aufdampfschicht
gemäß Beispiel 1, jedoch mit 370 mg/m^2 Schichtgewicht,
wird eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2-Phenyl-
4(2'-chlorphenyl)-5(4'-diethylaminophenyl)-oxazol (Phenyl-
30 oxazol) und als Bindemittel ein Copolymerisat aus Styrol

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

- 20 -

und Maleinsäureanhydrid in THF geschleudert. Analog wird eine Photoleiter-Doppelschicht mit 2-Vinyl-4(2'-chlor-phenyl)-5(4'-diethylaminophenyl)-oxazol (Vinyloxazol) mit gleichem Bindemittel in der Transportschicht hergestellt.
5 Beide Lösungen bilden ausgezeichnete Filme in 7 - 8 μ m Dicke auf der Perylimid-Farbstoffschicht:

Die Photoempfindlichkeit wurde bestimmt zu:

10	$(-)U_O(V)$	$U_R(V)$	$E_{1/2}(\mu J/cm^2)$
Phenyloxazol	800	180	2,9
Vinyloxazol	820	280	3,7

15 Beispiel 7

Eine Mischung aus 84 Gewichtsteilen Perylimid-Farbstoff und 14 Gewichtsteilen eines Polyisocyanat vernetzbaren Acrylharzes, ca. 10 %ig, in Butylacetat wird während 2 Stunden in einer Kugelmühle intensiv vermahlen. In den
20 fein dispergierten Beschichtungsansatz werden vor der Beschichtung noch 2 Gewichtsteile polyfunktionelles aliphatisches Isocyanat eingerührt, auf ca. 5 % verdünnt und auf Aluminiumfolie (100 μ m) in 360 mg/m² Dicke geschichtet.

25

Der für die nachfolgende Beschichtung der Transportschicht unlösliche Pigment-Vorstrich wird gemäß Beispiel 4 mit einer Lösung aus 65 Gewichtsteilen Oxdiazol und 35 Gewichtsteilen Cellulosenitrat in 7 - 8 μ m Dicke tauch-
30 beschichtet.

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 -

Die Photoempfindlichkeit ($E_{1/2}$) dieser sehr flexiblen und gut haftenden Photoleiterschicht entsprechend der Anordnung nach Figur 4 beträgt bei einer Aufladung von -580 V $E_{1/2} = 5,7 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

5

Beispiel 8

Die gute Photoempfindlichkeit, die durch Beschichten von 50 Gewichtsteilen Oxdiazol mit 50 Gewichtsteilen verschiedener Bindemittel in ca. 8 μm Dicke (Lösungsmittel 10 THF) auf einer Perylimid-Aufdampfschicht ($200 \text{ mg}/\text{m}^2$ Dicke) erreicht wird, wird durch die folgende Tabelle angezeigt.

Aus den Werten der Tabelle geht hervor, daß die mecha- 15 nischen Eigenschaften (Flexibilität, Abriebfestigkeit etc.) einer Photoleiterschicht weitgehend durch Art und Menge des Bindemittels bestimmt werden. In der erfindungsgemäßen Anordnung werden gut haftende und hochempfindliche Photoleiterschichten mit einer Vielzahl von 20 Bindemitteln erreicht, deren Auswahl demnach leicht nach der mechanischen Beanspruchung beim Einsatz als elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial getroffen werden kann.

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

- 22 -

	Bindemittel	$U_O(V)$	$U_R(V)$	$E_{1/2} (\mu J/cm^2)$
5	Polycarbonat	685	120	1,9
	Silikonharz	900	125	1,9
10	Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisat	800	235	3,5
	Epoxidharz	875	200	2,1
15	Celluloseacetobutyrat (Viskosität 64-105)	665	115	2,0
	Styrol/Butadien-Copolymerisat	685	140	2,2
20	Polyisocyanat vernetzbares Acrylharz und Härter	620	95	1,8
	hydroxylgruppenhaltiger Polyester, vernetzt mit polyfunktionellem aromatisch-aliphatischem Isocyanat	790	260	2,9

Beispiel 9

Es wird die inverse Anordnung gemäß beigefügter Figur 5
beschrieben, welche eine höhere Photoempfindlichkeit bei
positiver Aufladung besitzt.

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

- 23 -

Eine Lösung aus 60 Gewichtsteilen Oxdiazol und 40 Gewichtsteilen Cellulosenitrat nach Beispiel 4 in THF werden in ca. 9 μ m Dicke (nach Trocknen) auf eine Aluminium-bedampfte Polyesterfolie von 75 μ m Dicke geschichtet. Auf diese Schicht wird durch Rakelantrag eine fein dispergierte Perylimid-Dispersion mit Cellulosenitrat im Gewichtsverhältnis 1 : 1 in ca. 1 μ m Dicke aufgebracht.

Nach Trocknung ergibt die Messung der Photoempfindlichkeit
10 gemäß Beispiel 2 folgende Werte:

	U_O (V)	U_R (V)	$E_{1/2}$ (μ J/cm ²)
	+ 440 V	125	3,4
15	- 1100 V	-	ca. 150

20

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 80/K 027

- 24 -

11. Mai 1981

WLK-Dr. S-cb

Patentanspruch

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer
5 isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer ein Perylentetracarbonsäure-derivat als Ladungsträger erzeugenden Farbstoff, Photo-
leiter, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden
Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff die
10 dunkle Kristallmodifikation von N,N'-Bis-(3-methoxypropyl)-perylentetracarbonsäureimid vorhanden ist, welche durch Interferenz bei $2\Theta = 6,2^\circ$ im Röntgenbeugungsdiagramm (Cu-K α -Strahlung) festgelegt ist.

15

20

25

30

FIG.1

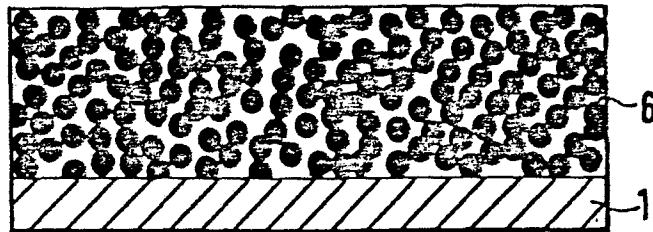


FIG.2

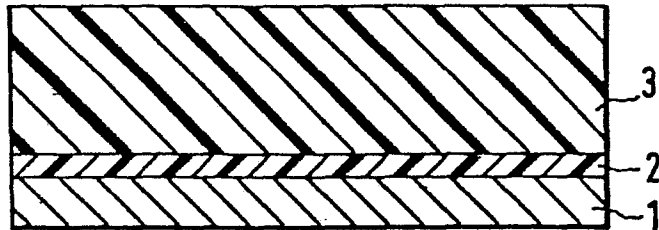


FIG.3

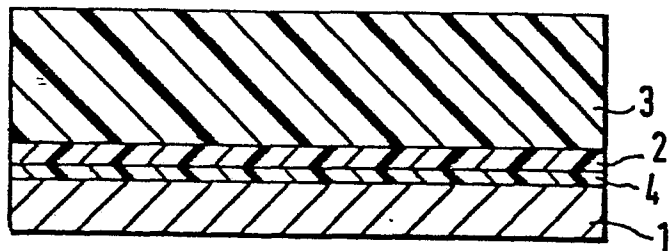


FIG.4

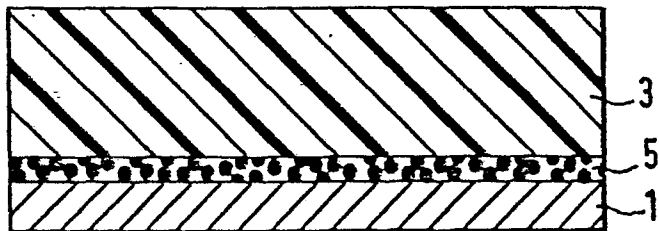


FIG.5

