

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81106554.9

51 Int. Cl.³: **G 03 G 5/14**

22 Anmeldetag: 24.08.81

30 Priorität: 30.08.80 DE 3032774

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.82 Patentblatt 82/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

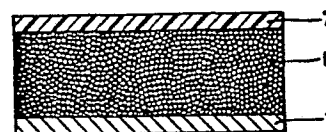
71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

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

54 **Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus elektrisch leitendem Schichtträger, isolierender Zwischenschicht und mindestens einer photoleitfähigen Schicht enthaltend mindestens eine Ladungsträger erzeugende Verbindung und mindestens eine Ladungen transportierende Verbindung sowie einer schützenden transparenten Deckschicht, aus einem Oberflächen-abriebfesten Bindemittel aus Polyurethan-, Polycarbonat-, Phenoxy-, Polyacrylat- oder Polymethacrylat-Harz, aus Polyisocyanat und Hydroxylgruppen-haltigem Polyester oder -ether, aus Polyisocyanat und Hydroxylgruppen-haltigem Acryl- oder Epoxidharz, oder aus Polyisocyanat-Präpolymer oder Polyisocyanaten mit temporär blockierten Isocyanat-Gruppen.

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 056

- 1 -

20. August 1981

WLK-Dr.S-eb

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Auf-
5 zeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden
Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden
Zwischenschicht, einer photoleitfähigen Schicht aus min-
destens einer Ladungsträger erzeugenden Verbindung und
mindestens einer Ladungen transportierenden Verbindung
10 und einer schützenden transparenten Deckschicht.

Bei dem aus der US-PS 2,297,691 bekannten und heute viel
verwendeten elektrophotographischen Verfahren zur Her-
stellung von Kopien ist nach der Übertragung des auf der
15 Photoleiterschicht auf trockenem Wege entwickelten Toner-
bildes auf den Kopieträger stets eine gründliche Reini-
gung der Photoleiterschicht erforderlich. Das Reinigen
geschieht in der Regel durch Abbürsten oder Abwischen der
Schicht mit dafür geeigneten Bürsten bzw. Geweben. Bei
20 Kopiermaschinen, die mit Flüssigentwicklern arbeiten,
wird die Wirkung der mechanischen Reinigung häufig durch
Mitverwendung einer Reinigungsflüssigkeit verstärkt.
Neben diesen Reinigungsoperationen ist die photoleit-
fähige Schicht auch noch anderen sie schädigenden Ein-
25 flüssen ausgesetzt. Zum Beispiel unterliegt sie der
Einwirkung des Trockenentwicklers sowie der Entwickler-
station (Gegenspannung) und bei der Flüssigentwicklung
darüber hinaus der Einwirkung der Entwicklerflüssigkeit.
Sie ist auch der in der Aufladestation erzeugten ioni-
30 sierten Luft ausgesetzt. Es ist bekannt, daß die erfor-

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 -

derlichen Reinigungsvorgänge und die anderen erwähnten Einflüsse zu einer Beeinträchtigung oder sogar mechanischen Beschädigung der Photoleiterschicht führen und damit eine Verminderung ihrer Gebrauchsdauer zur Folge
5 haben.

Aufzeichnungsmaterialien mit einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer Schicht mit Ladungsträger erzeugender und Ladungen transportierender Verbindung
10 sind bekannt. So werden zum Beispiel hochempfindliche, organische Photoleiterschichten (DE-AS 23 14 051) aufgrund ihrer hohen Elastizität auf leitfähigen Trägerfolien bzw. -bändern verwendet.

15 Insbesondere lassen sich sehr hochempfindliche Photoleitersysteme gemäß zum Beispiel DE-OS 27 34 288 wegen ihrer großen Flexibilität als Endlosbänder einsetzen, die über Umlenkwalzen mit relativ kleinem Durchmesser geführt werden können.

20

Es ist auch bekannt (US-PS 2,901,348, US-PS 4,148,637, DE-OS 24 52 623), Photoleiterschichten mit einer zusätzlichen Deckschicht aus anorganischen oder organischen Materialien zu schützen. Nachteilig daran ist, daß sie
25 entweder auf den weniger flexiblen aus Selen bestehenden oder Selen enthaltenden Schichten oder auf generell weniger empfindlichen organischen Photoleitersystemen angewandt werden. Außerdem müssen diese Deckschichten zur besseren Haltbarkeit mit Silankupplern, wie Chlorsilan,
30 versetzt werden oder enthalten zusätzlich eine photoleitfähige organische Verbindung.

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 -

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die aus organischen Materialien bestehenden, zum Beispiel in Photoleiterdoppelschichtanordnung hochlichtempfindlichen Photoleistersysteme mit einer sie vor mechanischen oder
5 gegebenenfalls sonstigen nachteiligen Einflüssen schützenden Deckschicht aus gegen sichtbares Licht transparenten Materialien zu versehen, die die Funktion der Photoleiterschicht nicht wesentlich beeinträchtigen und allgemein die Gebrauchsdauer solcher Systeme erhöhen.

10

Die gestellte Aufgabe wird durch ein in den Ansprüchen 1 und 2 genanntes elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Oberflächen-abriebfesten organischen Bindemittel aus Polyurethanharz, Polycarbonat-
15 harz, Phenoxyharz, Polyacrylat- oder Polymethacrylatharz, aus Polyisocyanat und Hydroxylgruppen-haltigem Polyester oder -ether, aus Polyisocyanat und Hydroxylgruppen-haltigem Acryl- oder Epoxidharz, oder aus Polyisocyanat-Präpolymer oder Polyisocyanaten mit temporär blockierten
20 Isocyanat-Gruppen besteht. Die Bindemittel sind nichtvernetzend, nach- oder selbstvernetzend.

Hierdurch wird erreicht, daß elektrophotographische Auf-
25 zeichnungsmaterialien zur Verfügung gestellt werden können, die bei nahezu gleichbleibender Photoempfindlichkeit die Abriebfestigkeit und die Gebrauchsdauer deutlich verbessern.

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
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 4 -

Die abriebfeste Deckschicht kann durch Beschichten, Tauchen oder auch (elektrostatisches) Sprühen mit nachfolgender Trocknung und gegebenenfalls Härtung aufgebracht werden.

5

Durch die Erhöhung der Abriebfestigkeit und damit der Gebrauchsdauer wird weiterhin erreicht, daß die Mehrschichtanordnungen nicht nur auf flexiblen leitenden Schichtträgern, sondern auch auf Trommeln rentabler eingesetzt werden können.

Schematisch wird das erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial durch die beigefügten Figuren 1 bis 4 wiedergegeben. So kann die photoleitfähige Schicht als Einfachschicht vorliegen wie dies unter Position 6 in Figur 1 angedeutet ist. Sie kann auch als Doppelschichtanordnung vorliegen, die aus einer Ladungsträger erzeugende Verbindungen enthaltenden Schicht 2, wie dies in Figuren 2 und 3 zum Ausdruck kommt, und aus einer Ladungen transportierende Verbindungen enthaltenden Schicht unter der jeweiligen Position 3 besteht, was im allgemeinen bevorzugt ist. Der leitende Schichtträger ist jeweils mit 1 angegeben. Unter Position 4 ist eine isolierende Zwischenschicht angedeutet, Position 5 zeigt eine Schicht aus Ladungen erzeugender Verbindung in Dispersion. Mit Position 7 ist die erfindungsgemäße schützende Deckschicht angezeigt.

Als leitende Schichtträger kommen zum Beispiel Aluminiumfolie, gegebenenfalls transparente, mit Aluminium be-

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 -

dampfte oder kaschierte Polyester-Folie zum Einsatz, jedoch kann jeder andere genügend leitfähig gemachte Schichtträger verwendet werden.

- 5 Die isolierende Zwischenschicht kann durch eine thermisch, anodisch oder chemisch erzeugte Aluminiumoxid-Zwischenschicht hergestellt werden. Sie kann auch aus organischen Materialien bestehen. So werden unterschiedliche Natur- bzw. Kunstharzbindemittel verwendet, die gut
10 auf einer Metall- bzw. Aluminium-Oberfläche haften und beim nachfolgenden Anbringen der weiteren Schichten wenig angelöst werden, wie zum Beispiel Polyamidharze, Polyvinylphosphonsäure, Polyurethane, Polyesterharze oder spezifisch alkalilösliche Bindemittel, wie zum Beispiel
15 Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate. Die Dicke solcher organischen Zwischenschichten kann bis zu 5 μm betragen, die der Aluminiumoxidschicht liegt größtenteils im Bereich von 0,01 - 1 μm .
- 20 Die Schicht 2 bzw. 5 besitzt die Funktion einer Ladungsträgererzeugungsschicht. Die dabei eingesetzten Ladungsträger erzeugenden Verbindungen bestimmen in besonderem Maße die spektrale Lichtempfindlichkeit des photoleitfähigen Systems. Als Ladungsträger erzeugende Substanzen
25 können Farbstoffe unterschiedlichster Klassen eingesetzt werden. Beispielsweise seien genannt:

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid bzw. Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidderivate nach DE-OS
30 22 37 539; oder gemäß DE-PS 22 32 513 N,N'-Bis-(3-methoxy-

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 -

propyl)-3, 4, 9, 10-perylentetracarbonsäureimid; polynukleare Chinone nach DE-OS 22 37 678; cis- bzw. trans-Perinone nach DE-OS 22 39 923; Thioindigo-Farbstoffe nach DE-OS 22 37 680; Chinacridone nach DE-OS 22 37 679; Kondensationsprodukte aus Benzo-4, 10-thioxanthen-3, 1'-dicarbonsäureanhydrid und Aminen nach DE-OS 23 55 075; Phthalocyanin-Derivate nach DE-OS 22 39 924 und Farbstoffe, die durch Kondensation nach der Vorschrift Bull. Chem. Soc. Japan 25, 411 - 413 / 1952 aus Perylen-
10 3, 4, 9, 10-tetracarbonsäureanhydrid und o-Phenylendiamin oder 1, 8-Diaminophthalin hergestellt werden, gemäß DE-OS 23 14 051.

Ferner können beispielsweise Farbstoffe nach den DE-OS
15 22 46 255, 23 53 639 und 23 56 370 eingesetzt werden.

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

Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Schicht 2 wird bevorzugt durch Aufdampfen im Vakuum erhalten. Ein vorteilhafter Schichtdickenbereich der Schicht 2 liegt
25 zwischen 0,005 und 3 μm , da hier Haftfestigkeit und Homogenität der aufgedampften Verbindung besonders günstig sind.

In Kombination mit der Zwischenschicht oder als Ersatz
30 der Zwischenschicht können homogene, gut abdeckende

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 -

Farbstoffschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig
0,1 - 3 μ m auch durch Vermahlen des Farbstoffs mit einem
Bindemittel, insbesondere mit hochviskosen Cellulose-
nitraten und/oder vernetzenden Bindemittelsystemen, zum
5 Beispiel Polyisocyanat-vernetzbaren Acrylharzen, Lacken
auf Basis von Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen-hal-
tigem Polyester oder -ether und durch anschließendes
Aufbringen dieser Farbstoffdispersionen 5 auf den
Schichtträger hergestellt werden, wie dies aus Figur 4
10 hervorgeht.

Als dem Ladungstransport dienendes Material in Schicht 3
bzw. 6 sind vor allem organische Verbindungen geeignet,
die ein ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen. Hierzu
15 gehören insbesondere monomere aromatische bzw. hetero-
cyclische Verbindungen, wie solche, die mindestens eine
Dialkylaminogruppe oder zwei Alkoxygruppen aufweisen.
Bewährt haben sich besonders Oxdiazol-Derivate, die in
der deutschen Patentschrift 10 58 836 genannt sind.
20 Hierzu gehören insbesondere das 2,5-Bis-(p-diethylamino-
phenyl)-oxdiazol-1,3,4. Weitere geeignete monomere Elek-
tronendonatorverbindungen sind zum Beispiel Triphenyl-
aminderivate, höher kondensierte aromatische Verbindungen
wie Pyren, benzokondensierte Heterocyclen, außerdem
25 Pyrazolin- oder Imidazolderivate (DE-PSen 10 60 714,
11 06 599), 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,
30 11 20 875 offenbart sind.

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 -

Die Ladungstransportschicht 3 weist im sichtbaren Bereich (420 - 750 nm) praktisch keine Photoempfindlichkeit auf. Sie besteht vorzugsweise aus einem Gemisch einer Elektronendonatorverbindung mit einem Harzbindemittel, wenn
5 negativ aufgeladen werden soll.

Die Schicht 3 ist vorzugsweise transparent. Es ist jedoch auch möglich, daß sie, etwa bei transparentem, leitfähigem Schichtträger, nicht transparent zu sein braucht.
10 Sie besitzt einen hohen elektrischen Widerstand ($\geq 10^{12} \Omega$) und verhindert im Dunkeln das Abfließen der elektrostatischen Ladung. Bei Belichtung transportiert sie die in der organischen Farbstoffschicht erzeugten Ladungen.

15 Neben den bisher beschriebenen Ladungsträger erzeugenden und den transportierenden Verbindungen beeinflußt das zugesetzte Bindemittel sowohl das mechanische Verhalten wie Abrieb, Flexibilität, Filmbildung etc. als auch in gewissem Umfang das elektrophotographische Verhalten wie
20 Photoempfindlichkeit, Restladung und zyklisches Verhalten.

Als Bindemittel werden filmbildende Verbindungen wie
25 Polyesterharze, Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Mischpolymerisate, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Polycarbonate, Silikonharze, Polyurethane, Epoxidharze, Acrylate, Polyvinylacetale, Polystyrole, Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrate etc. eingesetzt.
30 Außerdem werden nachvernetzende Bindemittelsysteme wie

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 -

DD-Lacke (zum Beispiel Desmophen/Desmodur^(R), Bayer AG), polyisocyanatvernetzbare Acrylatharze, Melaminharze, ungesättigte Polyester-Harze etc. erfolgreich angewandt.

- 5 Wegen der kombinierten Vorteile (hohe Photoempfindlichkeit, Blitzempfindlichkeit, hohe Flexibilität) ist der Einsatz von Cellulosenitrat, insbesondere der hochviskosen Typen bevorzugt.
- 10 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 Verbindung und nach zu vermeidender Auskristallisation
- 15 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 sind auch Verhältnisse zwischen 4 : 1 bis 1 : 2 geeignet.

20

Die Dicken der Schichten 3 bzw. 6 liegen vorzugsweise zwischen etwa 3 und 20 μm .

- Als übliche Zusätze werden der Schicht Verlaufmittel wie
- 25 Silikonöle, Netzmittel, insbesondere nicht-ionogene Substanzen, Weichmacher unterschiedlicher Zusammensetzung wie zum Beispiel auf Basis chlorierter Kohlenwasserstoffe oder auf Basis von Phthalsäureester zugegeben. Gegebenenfalls können der Ladungstransportschicht als Zusatz auch
- 30 Sensibilisatoren und/oder Akzeptoren zugefügt 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

- 10 -

jedoch nur in dem Maße, daß die optische Transparenz der Ladungstransportschicht nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

- 5 In Verbindung mit der erfindungsgemäßen Deckschicht haben sich auch Zusätze mikronisierter organischer oder anorganischer Pulver bis zu ca. 30 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-%, als vorteilhaft erwiesen. Dadurch wird in gewissem Umfang die Abriebfestigkeit verbessert und durch die rauhere,
10 matte Oberfläche, besonders die Haftvermittlung für die nachfolgende Deckschicht deutlich verbessert. Bevorzugte organische Pulver können sein: mikronisierte Polypropylenwachse, Polyethylenwachse, Polyamidwachse oder Polytetrafluorethylen- sowie Polyvinylidenfluorid-Pulver.
15 Als anorganische Pulver sind solche auf Basis Siliziumdioxid, wie Aerosile einsetzbar.

- Als Oberflächen-abriebfeste organische Bindemittel für die Deckschicht kommen sowohl nichtvernetzende als auch
20 nachvernetzende und selbstvernetzende Bindemittel in Betracht.

- Als nichtvernetzende, organische Bindemittel werden Polyurethanharz, Polycarbonatharz, Phenoxyharz, Polyacrylat
25 oder Polymethacrylat genannt. Sie können allein oder in Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise werden aromatische oder aliphatische, nicht reaktive, lineare Polyurethane oder ein Bindemittel aus Dihydroxydiphenylalkan und Phosgen verwendet. Es sind auch Polysulfone, Polyphenylenoxide und Polyvinylacetate geeignet.
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

- 11 -

Als nachvernetzende Bindemittel sind geeignet: Zweikomponentensysteme aus mit aliphatischem und/oder aromatischem Polyisocyanatharz vernetzendem, Hydroxylgruppen-haltigem, gesättigtem oder ungesättigtem Polyester oder -ether oder
5 polyisocyanatvernetzende Hydroxylgruppen-haltige Acryl-
aoder Epoxid-Harze, Einkomponentensysteme aus feuchtigkeitshärtendem Polyisocyanat-Präpolymer oder lufttrocknendem Polyurethanharz (Polyurethanalkydharz), oder
temporär blockierte Polyisocyanate mit beim Erhitzen ver-
10 netzungsfähigen Isocyanat-Gruppen.

Als selbstvernetzende, gegebenenfalls wärmehärtbare Bindemittel sind Reinacrylharze, vorzugsweise wäßrige Dispersionen, oder fremd vernetzende wärmehärtbare Acryl-
15 harze, gegebenenfalls unter Zusatz von Melaminharzen, geeignet. Epoxidharzsysteme mit Härtern, sowie ungesättigte wärmehärtende Polyesterharze mit und ohne Beschleuniger können auch erfolgreich eingesetzt werden.

20 Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, wenn die Deckschicht aus einem selbstvernetzenden Polyisocyanat besteht und die photoleitfähige Schicht eine Verbindung mit Hydroxylgruppen enthält.

25 Die genannten organischen Bindemittel für die schützende Deckschicht 7 sind wegen ihrer homogenen Filmbildung und Flexibilität, ihrem Abriebverhalten und den Antragsmöglichkeiten hervorragend geeignet. Die Beeinflussung der Photoempfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials ist ver-
30 nachlässigbar gering.

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 -

Die schützende Deckschicht ist in dünner Anordnung optisch transparent. Die bevorzugt auf einem organischen Photoleitersystem in Doppelschichtanordnung erzeugte zusammenhängende Schicht hat eine gleichmäßige Dicke von
5 etwa 0,5 - 10 μm , vorzugsweise von 0,5 - 5,0 μm . Die Filmoberfläche erweist sich als glatt, was für eine optimale Reinigung notwendig ist. Auch die Adhäsion zwischen Deckschicht und Photoleitersystem ist groß genug, um mechanischer Einwirkung, zum Beispiel durch die Reini-
10 gungsbürste, standzuhalten. Der Abrieb ist im Vergleich zu dem zu beschichtenden Photoleitersystem deutlich verbessert. Wesentlich ist, daß sich die Deckschicht triboelektrisch wie die Photoleiterschicht verhält. Bei
40 - 50°C als Lagertemperatur verklebt sich die Deck-
15 schicht nicht, und es schwitzt auch keine Komponente aus der Photoleiterschicht aus. Die Deckschicht dient auch zur Verhinderung von Auskristallisationseffekten, die durch Berührung mit der Photoleiteroberfläche entstehen können. Die elektrische Leitfähigkeit der Deckschicht ist
20 gering genug, um die Aufladefähigkeit des Photoleiters nicht zu beeinflussen. Andererseits gewähren die genannten Materialien der Deckschicht elektrische Durchlässigkeit, so daß beim Belichten Ladungen von der Oberfläche - bis gegebenenfalls auf eine geringe Restspannung -
25 abfließen können. Das elektrostatische Ladungsbild bleibt nach Belichtung bis zur Bildentwicklung vollkommen erhalten, was notwendig ist, da sonst die Auflösung der Kopie abnimmt. Der spezifische elektrische Widerstand wird durch Feuchtigkeit der Umgebung nicht verändert. Schließlich ist die Filmoberfläche frei von hydrophilen Kompo-
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 -

nenten, damit der Flächenwiderstand nicht durch das Klima verändert wird.

Die bevorzugten Antragssysteme sind Beschichtungen an
5 einer Streichmaschine, vorzugsweise mittels Fließerantrag
auf zum Beispiel Photoleiterbänder, sowie Sprühtechnolo-
gien, gegebenenfalls auch elektrostatisch für den Antrag
der Deckschicht auf Trommeln. Bei Beschichtungen von
Trommeln durch Tauchen ist einschränkend zu berücksich-
10 tigen, daß das Photoleitersystem anlösungsstabil gegen
die nachfolgende Tauchbeschichtung mit Deckschichtmate-
rialien ist.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Auf-
15 zeichnungsmaterials besteht darin, daß man in die photo-
leitfähige Schicht Zusätze von mikronisierten organischen
oder anorganischen Pulvern dispergiert; dadurch werden
die Haftvermittlung und die Abriebeigenschaften deutlich
verbessert.

20 In weiterer Ausführungsform werden photoleitfähige
Schichten mit zum Beispiel hydroxylhaltigen Bindemitteln,
insbesondere mit Celluloseestern wie Cellulosenitraten,
mit einem polyfunktionellen aromat./aliphatischen Poly-
25 isocyanat oder Polyisocyanat-Präpolymeren, beschichtet
und dadurch eine haftvermittelnde Übergangszone der
Durchhärtung zwischen photoleitfähiger Schicht/Deck-
schicht erzeugt.

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

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 -

Beispiel 1

- Auf eine Photoleiterdoppelschicht, die in der angegebenen Reihenfolge aus Aluminium-bedampfter 75 μm dicker Polyesterfolie als elektrisch leitendem Schichtträger, einer
- 5 aufgedampften Schicht aus N,N'-Dimethylperylimid (C. I. 71 129) sowie einer Ladungstransportschicht aus 2,5-Bis-(4-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 (To) und hochviskosem Cellulosenitrat im Gewichtsverhältnis 65 : 35 aufgebaut ist, wird eine Lösung aus den in der Tabelle
- 10 angegebenen abriebfesten Bindemitteln durch Fließerantrag mit unmittelbar nachfolgender Trocknung, die 5 Minuten dauert, angetragen. Die Schichtdicken der einzelnen schützenden Deckschichten mit den unterschiedlichen Bindemitteln liegen im Bereich von $2 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Unter
- 15 gleichen Bedingungen werden sowohl die Photoempfindlichkeit wie auch das Abriebverhalten des Materials mit und ohne Deckschicht getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.
- 20 Die Messung der Photoempfindlichkeit wird wie folgt durchgeführt: Zur Ermittlung der Hellentladungskurven bewegt sich die Meßprobe auf einem sich drehenden Teller durch eine Aufladevorrichtung hindurch zu einer Belichtungsstation, wo sie mit einer Xenonlampe kontinuierlich
- 25 belichtet wird. Ein Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter mit 15 % Transparenz sind der Xenonlampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebene liegt im Bereich von $40 - 60 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; sie wird unmittelbar nach Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer ge-
- 30 messen. Die Aufladungshöhe (U_0) und die photoinduzierte

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 -

Hellabfallkurve werden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht wird durch die Aufladungshöhe (U_0) und diejenige Zeit ($T_{1/2}$) charakterisiert, nach der die
5 Hälfte der Aufladung ($U_0/2$) erreicht ist. Das Produkt aus $T_{1/2}$ und der gemessenen Lichtintensität I ($\mu W/cm^2$) ist die Halbwertsenergie $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$).

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

Zur Prüfung des Abriebverhaltens werden an einem Norm-
Abriebgerät (Taber Abraser Typ 352) der Abrieb beider
15 Materialien unter folgenden Bedingungen gemessen:

Abriebmittel (Reibrollen):	CS-10 F Calibrese
Belastung	: 250 g
Abriebfläche	: 26,3 cm ²
20 Anzahl der Zyklen	: 200

Der Abrieb in g/m² ist der Quotient aus dem gravimetrisch ermittelten Abrieb in mg und der Abriebfläche.

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

- 16 -

Tabelle

Schützende Deckschicht	Dicke g/m ²	(-)U _o /V	E _{1/2} (μJ/cm ²)	U _R /V n.0,1 s	Abrieb g/m ²
5 -	-	580	1,1	105	2,2-2,5
Polyvinylacetat- dispersion in Wasser	1,6	480	1,2	105	1,6
10 <u>Polyurethan</u> (nachvernetzend) Polyisocyanat (75 %) 1,2 Teile, Polyester 1 Teil und 0,1 %, bezogen auf Feststoff, Zinkoctoat	2,5	535	1,4	125	≤ 0,01 (30 Min. Trocknung)
15 arom., nicht reakt. lineares Polyurethan	2-2,5	520	1,1	100	0,01
<u>Epoxidharz</u> (reaktiv) Polyaminoamidaddukt Epoxidharz					
20 Eupox 716 1:1	1,8	570	2,0	195	1,3
Phenoxyharz	2,0	555	1,2	125	0,02-0,05

25

Beispiel 2

Ein photoleitfähiges System, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit 50 Gew.-Teilen To, 25 Gew.-Teilen Polyesterharz und 25 Gew.-Teilen Polyvinylchlorid/Polyvinyl-
30 acetat-Copolymer in ca. 10 g/m² Dicke, wird mit einer

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 -

wäßrigen Polyacrylat-Dispersion (4 % in H₂O; Acrylsäure-
ester/Styrol-Mischpolymerisat) in einem Maschinenstrich
durch Fließerantrag aufgetragen. Die Dicke dieser schüt-
zenden Deckschicht beträgt nach Trocknung ca. 0,5 µm; bei
5 gleichbleibender Photoempfindlichkeit wird durch die auf-
gebrachte, glänzende Schicht der Abrieb verbessert und
die Dauerstandsfestigkeit erhöht.

Die Werte der folgenden Tabelle werden analog Beispiel 1
10 ermittelt:

Deckschicht	Dicke g/m ²	(-)U _O /V	E _{1/2} (µJ/cm ²)	U _R /V n.0,1 s	Abrieb g/m ²
-	-	750	3,5	225	2,1
15 Polyacrylat	0,4	750	3,3	205	1,6

20 Beispiel 3

Ein gemäß Beispiel 2 hergestelltes photoleitfähiges
System wird in einem Trockentonerkopiergerät hinsichtlich
seiner Oberflächeneigenschaften und seiner Photoempfind-
lichkeit getestet. Zur Entwicklung dient eine Magnet-
25 bürsteneinrichtung mit einem Zweikomponententonergemisch,
zur Reinigung der Photoleiteroberfläche von restlichem
Toner wird die Schicht an einer rotierenden Bürste vor-
beigeführt. Dabei zeigt sich, daß unter gleichen Kopier-
bedingungen die Kopienqualität mit und ohne Deckschicht
30 gleich ist. Im Dauerkopierversuch sind nach 5.000 Kopien

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
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 18 -

bereits starke Oberflächenverfilmungen auf der Photo-
leiterschicht ohne schützende Deckschicht sichtbar und
die Oberfläche ist matter, dagegen sind nur geringfügige
Oberflächenverfilmungen auf einer solchen mit Deckschicht
5 erkennbar und die Oberfläche ist noch glänzend.

Beispiel 4

Zur Verbesserung des Abriebverhaltens können auch zu
einer Ladungstransportschicht aus 65 Teilen To und 35
10 Teilen Cellulosenitrat 5 Gew.-%, bezogen auf Festanteil,
mikronisiertes Polyethylen-Wachs (PE) oder mikronisiertes
Polytetrafluorethylen (PTFE) eindispersiert werden. Bei
der nachfolgenden Beschichtung auf einem Aluminium-
Polyesterschichtträger, der mit N,N'-Dimethylperylimid
15 bedampft ist, werden matte, homogene Photoleiterschichten
erhalten.

Photoempfindlichkeit und Abrieb werden gemäß den Angaben
in Beispiel 1 bestimmt.

20

	Zusatz (5 %)	Schichtgew. g/m ²	(-)U ₀ /V	E _{1/2} (μJ/cm ²)	U _R /V n.O,1 s	Abrieb g/m ²
	-	ca. 8	530	1,8	55	2,2-2,5
25	PTFE	7,9	640	2,0	100	1,7
	PE	7,7	650	1,9	110	1,3-1,6

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

- 19 -

Beispiel 5

Auf die in Beispiel 4 beschriebenen Photoleiterschichten ohne und mit mikronisiertem Pulverzusatz wird in etwa 2 μm Dicke eine wäßrige Dispersion aus selbstvernetz-

5 dem, wärmehärtbaren Reinacrylharz aufgetragen und ca. 10 Minuten bei 110°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Die homogenen Anordnungen werden einem Abriebtest gemäß Beispiel 1 unterzogen und ergeben:

10

Photoleiterschicht + Deckschicht	0,95 g/m^2
Photoleiterschicht + PE + Deckschicht	0,5 g/m^2

Hiermit zeigt sich, daß mikronisierte Pulverzusätze, ins-

15 besondere in Kombination mit Deckschichten eine deutliche Abriebverminderung ergeben.

Beispiel 6

Verschiedene Polycarbonate als Bindemittel (Makrolon^(R) 2405, Bayer AG (I) und Lexan^(R) 141, General Electric (II)) und ein Polysulfon (Polysulfon^(R) 1700 der Union Carbide) zeigten auf Aluminium-Folie, 100 μm dick, geschleudert und ca. 5 Minuten bei 110°C getrocknet, eine sehr gute Abriebfestigkeit.

25

Gemäß Beispiel 1 wird der Abrieb festgestellt mit:

Polycarbonat I	0,01 g/m^2
Polycarbonat II	0,01 g/m^2
30 Polysulfon	0,15 g/m^2

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
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 20 -

Auf eine Photoleiterschicht, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Lösung aus Polycarbonat I in Tetrahydrofuran mittels Maschinenstrich/Fließerantrag in ca. 2 μm Dicke geschichtet. Nach Trocknung wird ein Abrieb von
5 0,04 g/m^2 gemessen.

10

15

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 056

- 21 -

20. August 1981
WLK-Dr.S-cb

Patentansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus
einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls
5 einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleit-
fähigen Schicht mit mindestens einer Ladungsträger er-
zeugenden Verbindung und mindestens einer Ladungen trans-
portierenden Verbindung und einer schützenden transparen-
ten Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deck-
10 schicht aus einem Oberflächen-abriebfesten Bindemittel
aus Polyurethanharz, Polycarbonatharz, Phenoxyharz, Poly-
acrylat- oder Polymethacrylat-Harz, aus Polyisocyanat und
Hydroxylgruppen-haltigem Polyester oder -ether, aus Poly-
isocyanat und Hydroxylgruppen-haltigem Acryl- oder
15 Epoxidharz, oder aus Polyisocyanat-Präpolymer oder Poly-
isocyanaten mit temporär blockierten Isocyanat-Gruppen
besteht.

2. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus
20 einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls
einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleit-
leitfähigen Schicht aus einer gegebenenfalls Bindemittel
enthaltenden Schicht mit Ladungsträger erzeugender Ver-
bindung und einer Schicht mit Ladungen transportierender
25 Verbindung sowie einer schützenden transparenten Deck-
schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus
einem Oberflächen-abriebfesten Bindemittel aus Poly-
urethanharz, Polycarbonatharz, Phenoxyharz, Polyacrylat-
oder Polymethacrylat-Harz, aus Polyisocyanat und
30 Hydroxylgruppen-haltigem Polyester oder -ether, aus Poly-

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 -

isocyanat und Hydroxylgruppen-haltigem Acryl- oder Epoxidharz, oder aus Polyisocyanat-Präpolymer oder Polyisocyanaten mit temporär blockierten Isocyanat-Gruppen besteht.

5

3. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polyurethanharz, Polycarbonatharz, Phenoxyharz, Polyacrylat oder Polymethacrylat allein oder in Mischung ist.

10

4. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Zweikomponentensystem aus aliphatischem oder aromatischem Polyisocyanat und vernetzendem Hydroxylgruppen-haltigem gesättigtem Polyester oder -ether bzw. und Hydroxylgruppen-haltigem Acryl- oder Epoxidharz ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Einkomponentensystem aus feuchtigkeitshärtendem Polyisocyanat-Präpolymer, lufttrocknendem Polyurethanharz oder ein Polyisocyanat mit temporär blockierten Isocyanatgruppen ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz ein Reiacrylharz, vorzugsweise in wäßriger Dispersion, oder ein fremd vernetzendes wärmehärtbares Acrylharz ist.

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

- 23 -

7. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Epoxidharz mit einem Härter besteht.

5 8. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus selbstvernetzendem Polyisocyanat besteht und die photoleitfähige Schicht als Bindemittel eine Verbindung mit Hydroxylgruppen enthält.

10

9. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht 0,5 bis 10 μm dick ist.

15 10. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht fein mikronisiertes organisches und/oder anorganisches Pulver dispergiert enthält.

20 11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das mikronisierte Pulver Polypropylen-, Polyethylen- oder Polyamid-Wachs, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid-Pulver oder mikronisiertes Siliziumdioxid ist.

25

30

FIG. 1

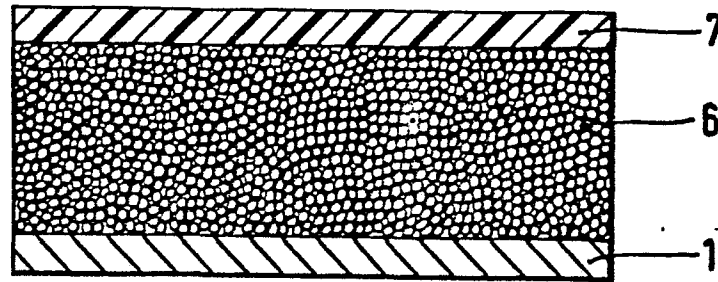


FIG. 2

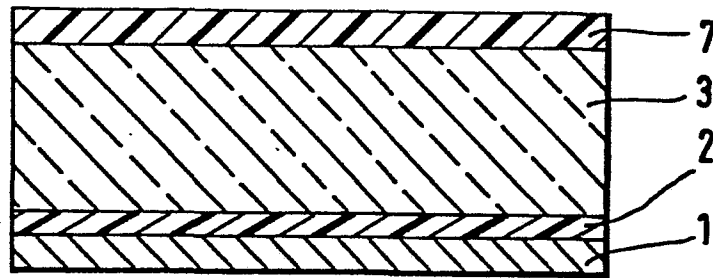


FIG. 3

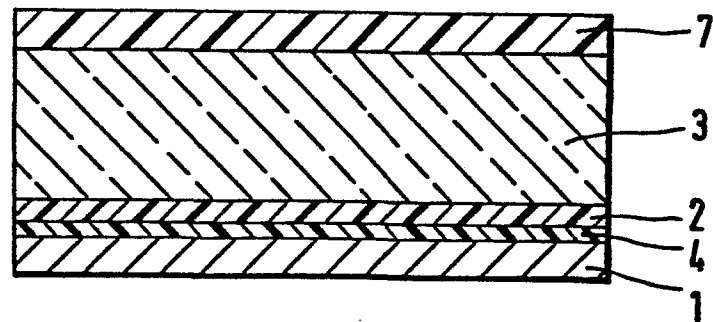


FIG. 4

