

①



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 046 959
B2

⑫

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
19.12.90

⑤

Int. Cl.⁵: **G 03 G 5/14**

⑦

Anmeldenummer: **81106554.9**

⑧

Anmeldetag: **24.08.81**

⑤

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.

③

Priorität: **30.08.80 DE 3032774**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.82 Patentblatt 82/10

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
02.10.85 Patentblatt 85/40

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung u"ber den Einspruch:
19.12.90 Patentblatt 90/51

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

⑦

Patentinhaber: **HOECHST**
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

⑦

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

⑤

Entgegenhaltungen:
DE-A-2 722 056
DE-A-2 733 052
GB-A-2 023 298
JP-A-1 719 580
JP-A-8 802 576
JP-A-35 387 9
JP-A-40 063 679
JP-A-77 063 278
US-A-3 140 174
US-A-3 607 258
US-A-3 888 665

RESEARCH DISCLOSURE, Mai 1973, Nr. 109,
HAMPSHIRE (GB), "Electrophotographic
Element", Seiten 67-72; Art.Nr. 10928
XEROX DISCLOSURE JOURNAL, Band 5, Nr. 2,
März-April 1980, NEW YORK (US), B.E.
SPRINGETT: "Photoreceptor structure for
enhanced solid area development"

Die Akte enthält technische Angaben, die nach
dem Eingang der Anmeldung eingereicht
wurden und die nicht in dieser Patentschrift
enthalten sind.

EP 0 046 959 B2

- ⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**
Research Disclosure May 1975, pages 38-42
Research Disclosure July 1975, pages 80-85
Research Disclosure May 1973, pages 61-67
Encyclopedia of Polymer Science and
Technology, Vol. 1, (1964), page 23; Vol.
11(1969), pp.509, 513

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einem photoleitfähigen, aus organischen Materialien bestehenden Schichtsystem aus einer gegebenenfalls Bindemittel enthaltenden Schicht mit Ladungsträger erzeugender Verbindung und einer Schicht mit Ladungen transportierender Verbindung die eine monomere aromatische oder heterocyclische Verbindung mit mindestens einer Dialkylaminogruppe oder zwei Alkoxygruppen ist, sowie einer schützenden transparenten Deckschicht in einer Dicke von 0,5 bis 10 µm.

Bei dem aus der US-A-2 297 691 bekannten und heute viel verwendeten elektrophotographischen Verfahren zur Herstellung von Kopien ist nach der Übertragung des auf der Photoleiterschicht auf trockenem Wege entwickelten Tonerbildes auf den Kopierträger stets eine gründliche Reinigung der Photoleiterschicht erforderlich. Das Reinigen geschieht in der Regel durch Abbürsten oder Abwischen der Schicht mit dafür geeigneten Bürsten bzw. Geweben. Bei Kopiermaschinen, die mit Flüssigentwicklern arbeiten, wird die Wirkung der mechanischen Reinigung häufig durch Mitverwendung einer Reinigungsflüssigkeit verstärkt. Neben diesen Reinigungsoperationen ist die photoleitfähige Schicht auch noch anderen sie schädigenden Einflüssen ausgesetzt. Zum Beispiel unterliegt sie der Einwirkung des Trockenentwicklers sowie der Entwicklerstation (Gegenspannung) und bei der Flüssigentwicklung darüber hinaus der Einwirkung der Entwicklerflüssigkeit. Sie ist auch der in der Aufladestation erzeugten ionisierten Luft ausgesetzt. Es ist bekannt, daß die erforderlichen Reinigungsvorgänge und die anderen erwähnten Einflüsse zu einer Beeinträchtigung oder sogar mechanischen Beschädigung der Photoleiterschicht führen und damit eine Verminderung ihrer Gebrauchsdauer zur Folge haben.

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

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

Es ist auch bekannt (US-A-2 901 348, US-A-4 148 637, DE-A-2 452 623). Photoleiterschichten mit einer zusätzlichen Deckschicht aus anorganischen oder organischen Materialien zu schützen. Nachteilig daran ist, daß sie 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, versetzt werden oder enthalten zusätzlich eine photoleitfähige organische Verbindung.

Aus "Research Disclosure", 1973, Seiten 67 bis 70, sind Deckschichten auf Mono- oder Mehrfach-Photoleiterschichten mit anorganischem oder bevorzugt organischem Photoleiter bekannt, die aus einer ganz bestimmten Kombination von Vernetzungsmittel mit vernetzbarem Polymerisat oder Copolymerisat im Gewichtsverhältnis von 1 zu 9 bestehen. Als Vernetzungsmittel werden z.B. Melaminformaldehyd und Iminogruppen enthaltende Präpolymere und als vernetzbare Polymerisate solche genannt, die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure- oder -partialester-Konfigurationen besitzen. Hieraus ist zu entnehmen, daß nur diese Mittel die physikalischen Eigenschaften erbringen, die für eine Deckschicht auf einer photoleitfähigen Schicht unumgänglich und vorteilhaft sind.

Aus DE-A-27 33 052 ist ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial bestimmten Aufbaus bekannt, das ohne Deckschicht nicht technisch verwendbar ist. Bei der photoleitfähigen Mehrschicht handelt es sich um drei verschieden dicke Schichten unterschiedlichen organischen Materials. Auf diese wird eine Deckschicht aufgebracht, die 20 µm dick und normalerweise mehr als etwa 10 µm dick ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die aus organischen Materialien bestehenden, zum Beispiel in Photoleiterdoppelschichtanordnung hochlichtempfindlichen Photoleitersysteme mit einer sie vor mechanischen oder 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.

Die gestellte Aufgabe wird durch ein in Anspruch 1 genanntes elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem oberflächenabriebsfesten organischen Bindemittel aus Phenoxylharz rein acryl harz, vorzugsweise aus wässriger Dispersion 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 besteht und dass die Deckschicht 0,5 bis 15,5 µm dick ist.

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

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

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 rentabel 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 Doppelschicht-anordnung vorliegen, die aus einer Ladungsträger erzeugenden 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 Verbindungen in Dispersion. Mit Position 7 ist die erfindungsgemäße schützende Deckschicht angezeigt.

Als leitende Schichtträger kommen zum Beispiel Aluminium-Folie, gegebenenfalls transparente, mit Aluminium bedampfte oder kaschierte Polyester-Folie zum Einsatz, jedoch kann jeder andere genügend leitfähig gemachte Schichtträger verwendet werden.

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 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 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.

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 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 2 237 539;

oder gemäß DE-A-2 232 513 N,N'-Bis-(3-methoxypropyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäureimid; polynukleare Chinone nach DE-A-22 37 678;

cis-bzw.-trans-Perinone nach DE-OS 22 39 923;

Thioindigo-Farbstoffe nach DE-A-2 237 680;

Chinacridone nach DE-A-2 237 679;

Kondensationsprodukte aus Benzo-4,10-thioxanthen-3,1'-dicarbonsäureanhydrid und Aminen nach DE-A-2 355 075;

Phthalocyanin-Derivate nach DE-A-2 239 924 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-Diaminophthalin hergestellt werden, gemäß DE-A-2 314 051.

Ferner können beispielsweise Farbstoffe nach den DE-A-2 246 255, 2 353 639 und 2 356 370 eingesetzt werden.

Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Schicht 2 wird bevorzugt durch Aufdampfen im Vakuum erhalten. Ein vorteilhafter Schichtdickenbereich der Schicht 2 liegt 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 der Zwischenschicht können homogene, gut abdeckende Farbstoffschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig 0,1—3 µm auch durch Vermahlen des Farbstoffs mit einem Bindemittel, insbesondere mit hochviskosen Cellulosenitraten und/oder vernetzenden Bindemittelsystemen, zum Beispiel Polyisocyanat-vernetzbaaren Acrylharzen, Lacken auf Basis von Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen-haltigem Polyester oder -ether und durch anschließendes Aufbringen dieser Farbstoffdispersionen 5 auf den Schichtträger hergestellt werden, wie dies aus Figur 4 hervorgeht.

Als dem Ladungstransport dienendes Material in Schicht 3 bzw. 6 sind vor allem solche Verbindungen geeignet, die ein ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen. Hierzu gehören insbesondere monomere aromatische bzw. heterocyclische Verbindungen, wie solche, die mindestens eine Dialkylaminogruppe oder zwei Alkoxygruppen aufweisen. Bewährt haben sich besonders Oxdiazol-Derivate, die in der deutschen Patentschrift 1 058 836 genannt sind. Hierzu gehören insbesondere das 2,5-Bis-(p-diethylaminophenyl)-oxidiazol-1,3,4. Weitere geeignete monomere Elektronendonatorverbindungen sind zum Beispiel Triphenylaminderivate, höher kondensierte aromatische Verbindungen wie Pyren, benzokondensierte Heterocyclen, außerdem Pyrazolin- oder Imidazolderivate (DE-B-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 1 060 260, 1 299 296, 1 120 875 offenbart sind.

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 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. 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.

5 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 Photoempfindlichkeit, Restladung und zyklisches Verhalten.

Als Bindemittel werden filmbildende Verbindungen wie Polyesterharze, Polyvinylchlorid/
10 Polyvinylacetat-Mischpolymerisate, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Polycarbonate, Silikonharze, Polyurethane, Epoxidharze, Acrylate, Polyvinylacetale, Polystyrole, Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrate etc. eingesetzt. Außerdem werden nachvernetzende Bindemittelsysteme wie DD-Lacke (zum Beispiel Desmophen/Desmodur®, Bayer AG), polyisocyanatvernetzende Acrylatharze, Melaminharze, ungesättigte Polyester-Harze etc. erfolgreich angewandt.

15 Wegen der kombinierten Vorteile (hohe Photoempfindlichkeit, Blitzempfindlichkeit, hohe Flexibilität) ist der Einsatz von Cellulosenitraten, insbesondere der hochviskosen Typen bevorzugt.

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 sowie
20 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.

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

Als übliche Zusätze werden der Schicht Verlaufmittel wie Silikonöle, Netzmittel, insbesondere nicht-
25 ionogene Substanzen. Weichmacher unterschiedlicher Zusammensetzung wie zum Beispiel auf Basis chlorierter Kohlenwasserstoff oder auf Basis von Phthalsäureester zugegeben. 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.

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

Als oberflächenabriebfeste organische Bindemittel für die Deckschicht kommen sowohl nichtvernetzende als auch nachvernetzende und selbstvernetzende Bindemittel in Betracht.

Als nichtvernetzende, organische Bindemittel wird Phenoxharz genannt.

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

45 Als selbstvernetzende, gegebenenfalls wärmehärtbare Bindemittel sind Reinacrylharze, vorzugsweise wäßrige Dispersionen, geeignet.

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

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

Die schützende Deckschicht ist in dünner Anordnung optisch transparent. Die auf einem organischen Photoleitersystem in Doppelschichtanordnung erzeugte zusammenhängende Schicht hat eine gleichmäßige Dicke von etwa 0,5—10 μm vorzugsweise von 0,5—5,0 μm . Die Filmoberfläche erweist sich
55 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 Reinigungsbürste, 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 Deckschicht nicht, und es schwitzt auch keine Komponente
60 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 gering genug, um die Ladungsannahme 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
65 geringe Restspannung — 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 Komponenten, damit der Flächenwiderstand nicht durch das Klima verändert wird.

Die bevorzugten Antragsysteme sind Beschichtungen an einer Streichmaschine, vorzugsweise mittels Fließantrag auf zum Beispiel Photoleiterbänder, sowie Sprühtechnologien, gegebenenfalls auch elektrostatisch für den Antrag der Deckschicht auf Trommeln. Bei Beschichtungen von Trommeln durch Tauchen ist einschränkend zu berücksichtigen, daß das Photoleitersystem anlösungsstabil gegen die nachfolgende Tauchbeschichtung mit Deckschichtmaterialien ist.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials besteht darin, daß man in die photoleitfähige Schicht Zusätze von mikronisierten organischen Pulvern dispergiert; dadurch werden die Haftvermittlung und die Abriebeigenschaften deutlich verbessert.

In weiterer Ausführungsform werden photoleitfähige Schichten mit zum Beispiel hydroxylhaltigen Bindemitteln, insbesondere mit Celluloseestern wie Cellulosenitrat, mit einem polyfunktionellen aromatisierten/aliphatischen Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Präpolymeren, beschichtet und dadurch eine haftvermittelnde Übergangszone der Durchhärtung zwischen photoleitfähiger Schicht/Deckschicht erzeugt.

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

Beispiel 1

Auf der Photoleiterdoppelschicht, die in der angegebenen Reihenfolge aus Aluminium-bedampfter 75 µm dicker Polyesterfolie als elektrisch leitendem Schichtträger, einer 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 angegebenen abriebfesten Bindemitteln durch Fließantrag mit unmittelbar nachfolgender Trocknung, die 5 Minuten dauert, angetragen. Die Schichtdicken der einzelnen schützenden Deckschichten mit den unterschiedlichen Bindemitteln liegen im Bereich von 2±0,5 µm. Unter gleichen Bedingungen werden sowohl die Photoempfindlichkeit wie auch das Abriebverhalten des Materials mit und ohne Deckschicht getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Messung der Photoempfindlichkeit wird wie folgt durchgeführt:

Zur Ermittlung der Hellentladungskurven bewegt sich die Meßprobe auf einem sich drehenden Teiler durch eine Aufladevorrichtung hindurch zu einer Belichtungsstation, wo sie mit einer Xenonlampe kontinuierlich belichtet wird. Ein Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter mit 15% Transparenz sind der Xenonlampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebeine liegt im Bereich von 40—60 µW/cm²; sie wird unmittelbar nach Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer gemessen. Die Aufladungshöhe (U₀) und die photoinduzierte Hellabfallkurve werden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht wird durch die Aufladungshöhe (U₀) und diejenige Zeit (T_{1/2}) charakterisiert, nach der die Hälfte der Aufladung (U₀/2) erreicht ist. Das Produkt aus T_{1/2} und der gemessenen Lichtintensität I (µW/cm²) ist die Halbwertsenergie E_{1/2} (µJ/cm²).

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

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

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

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

EP 0 046 959 B2

Tabelle

Schützende Deckschicht	Dicke g/m ²	(—)U ₀ /V	E _{1/2} (μJ/cm ²)	U _R /V n·0,1 s	Abrieb g/m ²
—	—	580	1,1	105	2,2—2,5
Polyurethan (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)
Epoxidharz (reaktiv) Polyaminoamidaddukt Epoxidharz Eurepox 716 1:1	1,8	570	2,0	195	1,3
Phenoxyharz	2,0	555	1,2	125	0,02—0,05

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/Polyvinylacetat-Copolymer in ca. 10/gm² Dicke, wird mit einer wäßrigen Polyacrylat-Dispersion (4% in H₂O; Acrylsäureester/Styrol-Mischpolymerisat) in einem Maschinenstrich durch Fließerantrag aufgetragen. Die Dicke dieser schützenden Deckschicht beträgt nach Trocknung ca. 0,5 μm; bei gleichbleibender Photoempfindlichkeit wird durch die aufgetragene, glänzende Schicht der Abrieb verbessert und die Dauerstandsfestigkeit erhöht.

Die Werter der folgenden Tabelle werden analog Beispiel 1 ermittelt:

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

Beispiel 3

Ein gemäß Beispiel 2 hergestelltes photoleitfähiges System wird in einem Trockentonerkopiergerät hinsichtlich seiner Oberflächeneigenschaften und seiner Photoempfindlichkeit getestet. Zur Entwicklung dient eine Magnetbürsteneinrichtung mit einem Zweikomponententonergermisch, zur Reinigung der Photoleitoberfläche von restlichem Toner wird die Schicht an einer rotierenden Bürste vorbeigeführt. Dabei zeigt sich, daß unter gleichen Kopierbedingungen die Kopienqualität mit und ohne Deckschicht gleich ist. Im Dauerkopierversuch sind nach 5000 Kopien bereits starke Oberflächenverfilmungen auf der Photoleiterschicht ohne schützende Deckschicht sichtbar und die Oberfläche ist matter, dagegen sind nur geringfügige Oberflächenverfilmungen auf einer solchen mit Deckschicht erkennbar und die Oberfläche ist noch glänzend.

Beispiel 4

Zur Verbesserung des Abriebverhaltens können auch zu einer Ladungstransportschicht aus 65 Teilen To und 35 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 bedampft ist, werden matte, homogene Photoleiterschichten erhalten.

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

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

Beispiel 5

Auf die in Beispiel 4 beschriebenen Photoleiterschichten ohne und mit mikronisiertem Pulverzusatz wird in etwa 2 µm Dicke eine wäßrige Dispersion aus selbstvernetzendem, wärmehärtbaren Reinacrylharz aufgetragen und ca. 10 Minuten bei 110°C im Umluftrockenschrank getrocknet.

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

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

Hiermit zeigt sich, daß mikronisierte Pulverzusätze, insbesondere in Kombination mit Deckschichten eine deutliche Abriebverminderung ergeben.

Patentansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einem photoleitfähigen, aus organischen Materialien bestehenden Schichtsystem aus einer gegebenenfalls Bindemittel enthaltenden Schicht mit Ladungsträger erzeugender Verbindung und einer Schicht mit Ladungen transportierender Verbindung die eine monomere aromatische oder heterocyclische Verbindung mit mindestens einer Dialkylaminogruppe oder zwei Alkoxygruppen ist, sowie einer schützenden transparenten Deckschicht in einer Dicke von 0,5 bis 10 µm, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem oberflächenabriebfesten Bindemittel aus Phenoxyharz, Reinacrylharz, vorzugsweise aus wäßriger Dispersion, aus Polyisocyanat und hydroxylgruppenhaltigem Polyester oder -ether, aus Polyisocyanat und hydroxylgruppenhaltigem Acryl- oder Epoxidharz, oder aus Polyisocyanat-Präpolymer oder Polyisocyanaten mit temporär blockierten Isocyanat-Gruppen besteht und dass die Deckschicht 0,5—5 mm dick ist.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Phenoxyharz oder ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Zweikomponentensystem aus aliphatischem oder aromatischem Polyisocyanat und vernetzendem hydroxylgruppenhaltigem, gesättigten Polyester oder -ether bzw. und hydroxylgruppenhaltigem Acryl- oder Epoxidharz ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Einkomponentensystem aus lufttrocknendem Polyurethanharz oder ein Polyisocyanat mit temporär blockierten Isocyanatgruppen ist.

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

6. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht fein mikronisiertes organisches Pulver dispergiert enthält.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mikronisierte Pulver Polypropylen-, Polyethylen- oder Polyamid-Wachs, Polytetrafluorethylen oder Polyvinylidenfluorid-Pulver ist.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel für die photoleitfähige Schicht Cellulosenitrat vorhanden ist.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement électrophotographique constitué d'un support de couche électroconducteur, éventuellement d'une couche intermédiaire isolante et d'un système de couches photoconducteur en matériaux organiques constitué d'une couche contenant éventuellement des liants, comprenant un composé générateur de porteurs de charge et d'une couche comprenant un composé transportant les charges, qui est un composé aromatique ou hétérocyclique monomère possédant au moins un groupe dialkylamino ou deux groupes alcoxy, ainsi que d'une couche de couverture transparente protectrice d'une épaisseur de 0,5 à 10 µm, caractérisé en ce que la couche de couverture est constituée d'un liant résistant à l'abrasion superficielle formé de résine phénoxy, une résine acrylique pure, de préférence en dispersion aqueuse, de polyisocyanate et d'un polyester ou d'un polyéther possédant des groupes hydroxyle, de polyisocyanate et d'une résine acrylique ou d'une résine époxyde possédant des groupes hydroxyle ou d'un prépolymère de polyisocyanate ou de polyisocyanates à groupes isocyanate temporairement bloqués, et en ce que la couche de couverture a une épaisseur de 0,5 à 5 µm.

2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant est une résine phénoxy.

3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant est un système à deux constituants formé d'un polyisocyanate aliphatique ou aromatique et d'un composé se réticulant avec lui formé par un polyester ou polyéther saturé possédant des groupes hydroxyle ou d'une résine acrylique ou d'une résine époxyde possédant ces groupes hydroxyle.

4. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant est un système à un

constituant formé d'une résine de polyuréthane séchant à l'air ou d'un polyisocyanate à groupes isocyanate temporairement bloqués.

5 5. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de couverture est constituée d'un polyisocyanate autoréticulant et que la couche photoconductrice contient comme liant un composé possédant des groupes hydroxyle.

6. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 5, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient une poudre organique finement micronisée à l'état de dispersion.

10 7. Matériau d'enregistrement selon la revendication 6, caractérisé en ce que la poudre micronisée est de la cire de polypropylène, de polyéthylène ou de polyamide, ou de la poudre de polytétrafluoréthylène ou de fluorure de polyvinylidène.

8. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant employé pour la couche photoconductrice est du nitrate de cellulose.

Claims

15

1. An electrophotographic recording material, composed of an electrically conductive layer support, an insulating interlayer, if appropriate, and a photoconductive layer system of organic materials comprising a layer which contains a binder, if appropriate, and a compound which generates charge carriers, and a layer containing a compound which transports charges, which is a monomeric aromatic or heterocyclic compound possessing at least one dialkylamino group or two alkoxy groups, as well as a protective transparent covering layer having a thickness of 0.5 to 10 μm , wherein the covering layer comprises a binder which is resistant to surface abrasion and is composed of a phenoxy resin, a pure acrylic resin, preferably from an aqueous dispersion, of a polyisocyanate and a polyester or polyether containing hydroxyl groups, of a polyisocyanate and an acrylic or epoxide resin containing hydroxyl groups, or of a polyisocyanate prepolymer or polyisocyanates having temporarily masked isocyanate groups, and wherein the covering layer has thickness of 0.5 to 5 μm .

2. A recording material as claimed in claim 1, wherein the binder is a phenoxy resin.

3. A recording material as claimed in claim 1, wherein the binder is a two-component system comprising an aliphatic or aromatic polyisocyanate and a crosslinking saturated polyester or polyether containing hydroxyl groups, or comprising an aliphatic or aromatic polyisocyanate and a cross-linking acrylic or epoxide resin containing hydroxyl groups.

4. A recording material as claimed in claim 1, wherein the binder is a one-component system comprising an air-drying polyurethane resin or a polyisocyanate having temporarily masked isocyanate groups.

35 5. A recording material as claimed in claim 1, wherein the covering layer is composed of a self-crosslinking polyisocyanate and the photoconductive layer contains, as the binder, a compound containing hydroxyl groups.

6. A recording material as claimed in claim 1 or 5, wherein the photoconductive layer contains a finely micronized organic and/or inorganic powder in dispersion.

40 7. A recording material as claimed in claim 6, wherein the micronized powder is a polypropylene, polyethylene or polyamide wax, a polytetrafluoroethylene or polyvinylidene fluoride powder.

8. A recording material as claimed in claim 1, wherein cellulose nitrate is present as the binder for the photoconductive layer.

45

50

55

60

65

FIG. 1

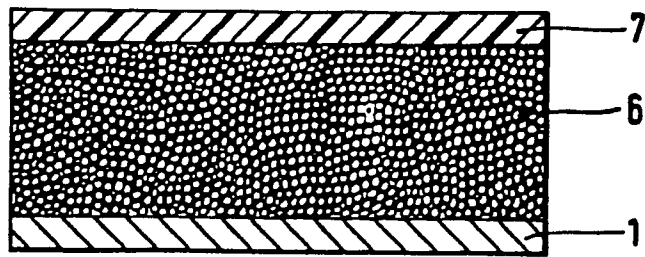


FIG. 2

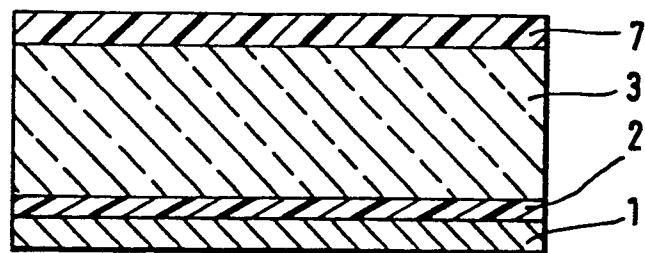


FIG. 3

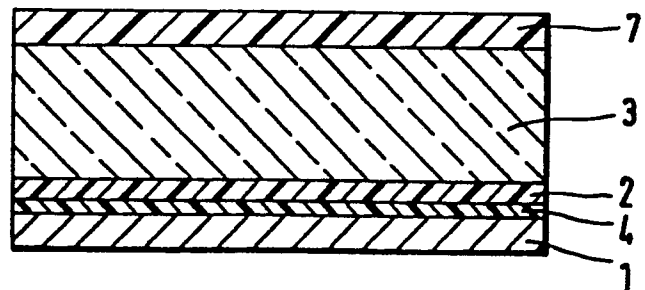


FIG. 4

