

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83102535.8

51 Int. Cl.³: G 03 G 5/09
 G 03 G 13/26, H 05 K 3/00
 C 09 B 57/14

22 Anmeldetag: 15.03.83

30 Priorität: 23.03.82 DE 3210576

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 28.09.83 Patentblatt 83/39

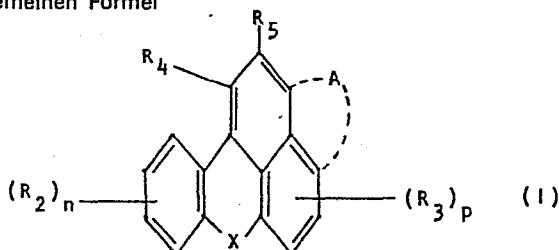
84 Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR GB NL

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

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

54 Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem insbesondere zur Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen geeigneten, elektrisch leitenden Schichtträger (1) und einer photoleitfähigen Isolierschicht (2), die einen Farbstoff dispergiert enthält, der eine Verbindung darstellt nach der allgemeinen Formel



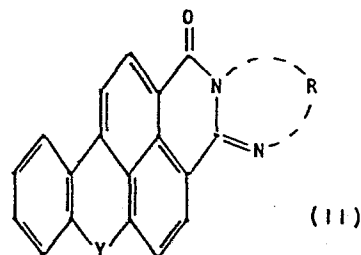
in welcher

- X gleich einem Sauerstoff- oder Schwefelatom oder einer CO-Gruppe und
- A gleich einer -CO-B-CO-Gruppe mit
- B gleich einem Sauerstoffatom oder einer -NR₁-Gruppe ist, in der
- R₁ für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxyalkyl-Gruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls substituierten

Phenyl- oder Benzylrest steht,
 R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Amino- oder Nitrogruppe bedeuten,

n 1 bis 4, p 1 oder 2 und

R₅ für ein Wasserstoffatom steht oder zusammen mit R₄ gleich den zur Bildung eines ankondensierten Benzolrings erforderlichen Atomen ist
 oder eine Verbindung darstellt nach der allgemeinen Formel



in welcher

- Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und
- R für einen gegebenenfalls durch Nitro-, Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylcarboxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlen-

./...

stoffatomen oder Halogen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest stehen.

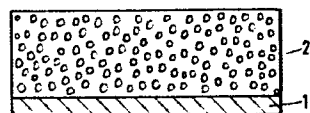


FIG. 6

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

82/K 009

14. März 1983
WLK-Dr.S-gv

ELEKTROPHOTOGRAPHISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Auf-
5 zeichnungsmaterial aus einem insbesondere zur Herstellung
von Druckformen oder gedruckten Schaltungen geeigneten,
elektrisch leitenden Schichtträger und einer photoleit-
fähigen Isolierschicht.

10 Es ist bekannt, zur Herstellung von Druckformen photo-
leitfähige, monomere organische Verbindungen oder photo-
leitfähige Harze aus Kondensationsprodukten aus Formalde-
hyd und verschiedenen Carbocyclen (DE-PS 21 37 288 ent-
sprechend US-PS 3,842,038) zu verwenden, deren Photoemp-
15 findlichkeit in der Regel im Bereich zwischen 350 und
430 nm liegt.

Zur bathochromen Verschiebung des spektralen Empfindlich-
keitsbereichs elektrophotographischer Kopiermaterialien
20 bis ca. 800 nm ist es bekannt, homogene, in der photo-
leitfähigen Isolierschicht gelöste Sensibilisierungs-
farbstoffe wie Polymethin-, Triphenylmethan-, Phthalein-
farbstoffe usw. einzusetzen (DE-PS 10 58 836 entsprechend
US-PS 3,189,447; DE-PS 11 17 391 entsprechend GB-PS
25 944,126; DE-PS 25 26 720 entsprechend US-PS 4,063,948;
DE-OS 28 17 428 entsprechend US-PS 4,252,880).

Die Erweiterung der spektralen Photoempfindlichkeit kann
auch durch Zusätze chemischer Aktivatoren, zum Beispiel
30 Elektronenakzeptoren gemäß DE-AS 11 27 218 (entsprechend

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 -

US-PS 3,287,120), erreicht werden, wie es in DE-PS
27 26 116 für ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd
und 3-Brompyren beschrieben wurde.

5 Das elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial hat
einen für Druckzwecke geeigneten metallischen oder
metallisierten Schichtträger. Die photoleitfähige Iso-
lierschicht besteht in der Regel aus einem Gemisch aus
10 Photoleiter, homogen gelöstem Sensibilisierungsfarbstoff
und/oder Akzeptorverbindung und hochmolekularem, alkali-
löslich machende Gruppen enthaltendem Bindemittel. Die
Platte wird elektrostatisch aufgeladen, belichtet und mit
elektrophotographischem Trocken- oder Flüssigentwickler
entwickelt. Das erhaltene Tonerbild wird fixiert, zum
15 Beispiel durch Erwärmen auf 100 bis etwa 250°C, danach
wird die Isolierschicht mit einer wäßrigen oder alkoho-
lischen, alkalischen Lösung behandelt, wodurch die Nicht-
bildstellen weggelöst werden und eine Flachdruckform
entsteht.

20 Nachteilig an den bekannten Aufzeichnungsmaterialien ist
ihre Photoempfindlichkeit, die höchsten Ansprüchen noch
nicht entspricht. So gewinnt in der Praxis der auto-
matischen Druckformenherstellung verbesserte Photoemp-
25 findlichkeit der Kopiermaterialien zunehmend an Bedeu-
tung. Außerdem ist nachteilig, daß diese Photoleiter-
schichten aufgrund der homogen gelösten Sensibilisator-
zusätze, die oftmals als Salze vorliegen, eine erhöhte
Dunkelleitfähigkeit besitzen. Von Nachteil ist auch eine
30 gewisse Vorbelichtungsempfindlichkeit, die eine Lagerung
und Behandlung im Dunkeln notwendig macht.

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 -

Flachdruckformen nach DE-PS 27 26 116 sowie DE-OS
27 55 851 sind aufgrund der Herstellungsverfahren ihrer
Komponenten aus photoleitfähigem Harz gleichbleibender
Qualität und Akzeptor-Verbindungen weniger gut zugäng-
5 lich.

Es sind auch elektrophotographische Aufzeichnungsmateria-
lien mit Photoleiterdoppelschichten bekannt (DE-OS
22 46 255 entsprechend GB-PS 1,416,603 und DE-OS
10 23 55 075 entsprechend US-PS 4,028,102), bei denen die
Farbstoffe ausschließlich als Bestandteil einer Ladungs-
trägererzeugungsschicht vorliegen. Es hat sich jedoch ge-
zeigt, daß der zweifache Verfahrensschritt des Aufdamp-
fens der Farbstoffschicht und der Beschichtung mit einer
15 Ladungen transportierenden Schicht für die Herstellung
von Druckformen und gedruckten Schaltungen insbesondere
für das spätere Weglösen der Nichtbildstellen von Nach-
teil ist, weil nur eine unvollständige Ablösung der
Farbstoffschicht erfolgt.

20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrun-
de, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial,
insbesondere zur Herstellung von Druckformen oder ge-
druckten Schaltungen auf elektrophotographischem Wege zu
25 schaffen, das eine sehr hohe Photoempfindlichkeit in
einem weiten Spektralbereich besitzt und deren gute
elektrophotographische Eigenschaften nicht durch eine
Handhabung unter Lichteinwirkung beeinflußt werden.

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

- 4 -

Diese Aufgabe wird bei dem Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhaftige Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich
5 aus den Unteransprüchen.

Als Substituenten für die erfindungsgemäßen Verbindungen nach der allgemeinen Formel I des Anspruchs 1 kommen für R₁ Phenyl, für R₂ Alkoxyl, insbesondere die Methoxygruppe, und die Nitrogruppe und für die Verbindung
10 nach der Formel II für R durch die Nitrogruppe substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht.

Der erfindungsgemäße Farbstoff kann unter Bezug auf die
15 Stellung von X bzw. Y und der -CO-Gruppe in cis- oder auch in trans-Stellung vorhanden sein. Es wird vermutet, daß erfindungsgemäß Isomerengemische vorliegen.

Besonders geeignete Farbstoffverbindungen sind in der anliegenden Formeltabelle enthalten. Sie stellen folgende
20 Verbindungen dar:

1. 10-Methoxy-benzoxanthen-3,4-dicarbonsäureanhydrid
- 25 2. 1,6-Dinitro-benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureanhydrid
3. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäure-N-(3'-nitrophenyl)-imid
- 30 4. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-mononitrophenylen-1,2)-imidin-(3)

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 -

5. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-naph-
thylen-1,8)-imidin-(3).

Die Verbindungen 1 bis 3 sind aus DE-OS 12 97 259 be-
5 kannt. So wird zum Beispiel die Verbindung 2 gemäß Bei-
spiel 8 der DE-OS 12 97 259 hergestellt (Fp. 352°C).

Die Verbindungen 4 und 5 stellen Kondensationsprodukte
aus o-Phenylendiamin oder 1,8-Diaminonaphthalin und
10 Benzo(thio)xanthen-3,4-dicarbonsäureanhydrid dar, worin R
für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Naph-
thyl- oder höher kondensierten aromatischen Rest sowie
für heterocyclische Reste, zum Beispiel für einen Pyridi-
nylrest, steht. Erfindungsgemäß besonders geeignet sind
15 davon die halogen- und alkylsubstituierten Derivate. Ganz
besonders geeignet sind nitrosubstituierte Verbindungen.
Ein Verfahren zu ihrer Herstellung ist aus DE-OS
23 28 727 bekannt.

20 Durch die Erfindung wird erreicht, daß ein Aufzeichnungs-
material, insbesondere zur Herstellung von Druckformen
oder gedruckten Schaltungen, zur Verfügung gestellt wer-
den kann, das hochphotoempfindlich in einem weiten Spek-
tralbereich ist und das sich als vorbelichtungsunempfind-
25 lich erweist. Durch die Anordnung der photoleitfähigen
Isolierschicht in Form einer monodispersen Schicht wird
auch eine einfachere Herstellungsweise ermöglicht.

Zur Herstellung des elektrophotographischen Aufzeich-
30 nungsmaterials wird ein geeigneter Schichtträger mit

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

- 6 -

- einer photoleitfähigen Isolierschicht versehen, die die Farbstoffe gemäß Anordnung (Schicht 2) in Figur 6 dispergiert enthält. Die Farbstoffpartikeln dienen als Ladungsträgererzeugungszentren im Ladungstransportschichtmedium, das zum Beispiel aus Photoleiter und Bindemittel besteht. Die Photoempfindlichkeit der photoleitfähigen Isolierschicht im sichtbaren Bereich ist weitgehend abhängig von der Absorption des anwesenden Farbstoffes; die spektrale Photoempfindlichkeit eines erfindungsgemäßen Materials mit Verbindung Nr. 4 der Formeltabelle geht aus Figur 8 hervor. Hieraus ist die große Photoempfindlichkeit in einem weiten Spektralbereich sowohl bei positiver als auch bei negativer Aufladung zu entnehmen.
- 15 In einer praktischen Ausführungsform wird der Farbstoff, der im Korngrößenbereich von 1 - 3 μ m vorliegt, zusammen mit Bindemittel und Photoleiter, die bevorzugt in Lösung vorliegen, in einer Kugelmühle während 1 - 2 Stunden intensiv vermahlen. Die Korngröße der Farbstoffpartikeln liegt dann im Bereich von 0,01 - 1 μ m. Es hat sich gezeigt, daß ein Größenbereich zwischen 0,05 - 0,8 μ m ganz besonders vorteilhaft ist. Nach Beschichten und Trocknen werden homogene, tief gefärbte photoleitfähige Isolierschichten erhalten, die den Farbstoff in 0,1 - 20 %, vorzugsweise 1 - 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffanteil, enthalten.

Die photoleitfähige Isolierschicht enthält im wesentlichen organischen Photoleiter, Farbstoff und Bindemittel und fallweise weitere übliche Zusätze wie Aktivatoren, Weichmacher, Verlaufmittel und dergleichen.

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 -

Eine weitere Ausführungsform in der Herstellung der photo-
toleitfähigen Isolierschicht besteht darin, den Farbstoff
in einem Bindemittel zu dispergieren, so daß nach Vermah-
len, Beschichten und Trocknen photoleitfähige Farbstoff-
5 dispersionsschichten vorliegen, wie dies aus Figur 7,
Schicht 2, hervorgeht. In dieser Anordnung kann der Farb-
stoffanteil in der Dispersionsschicht sehr groß sein und
bis zu 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Feststoff, betra-
gen. Der große Feststoffanteil wird gegebenenfalls nur
10 durch die schlechtere Haftung dieser Isolierschicht auf
dem Schichtträger begrenzt.

Als organische Photoleiter für die photoleitfähige Iso-
lierschicht kommen monomere oder auch polymere aroma-
15 tische carbocyclische oder heterocyclische Verbindungen
in Frage. Als monomere Photoleiter werden besonders
heterocyclische Verbindungen, wie Oxdiazolderivate (DE-PS
10 58 836 entsprechend US-PS 3,189,447), eingesetzt.
Hierzu gehört insbesondere das 2,5-Bis-(4'-diethylamino-
20 phenyl)-oxdiazol-1,3,4. Weiterhin geeignete monomere pho-
toleitfähige Verbindungen sind zum Beispiel Triphenyl-
aminderivate, höher kondensierte aromatische Verbin-
dungen wie Anthracen, benzokondensierte Heterocyclen,
Pyrazolin- oder Imidazolderivate. Hierher gehören auch
25 Triazol- sowie Oxazolderivate wie sie in den deutschen
Patentschriften 10 60 260 (entsprechend US-PS
3,112,197) bzw. 11 20 875 (entsprechend US-PS
3,257,203) offenbart sind. Hierzu gehört zum Beispiel
2-Phenyl-4-(2'-chlorphenyl)-5-(4"-diethylaminophenyl)-
30 oxazol.

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

- 8 -

Als polymere Photoleiter sind beispielsweise vinylaromatische Polymere, wie Polyvinylanthracen, Polyacenaphthylen oder Mischpolymerisate geeignet. Ganz besonders bewährt haben sich Poly-N-vinylcarbazol oder Mischpolymerisate des N-Vinylcarbazols mit einem N-Vinylcarbazolgehalt von mindestens etwa 40 %. Geeignet sind auch Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit verschiedenen Aromaten wie zum Beispiel Kondensate aus Formaldehyd und 3-Brompyren (DE-OS 21 37 288 entsprechend US-PS 3,842,038).

10

Als Harzbindemittel sind hinsichtlich der Filmeigenschaften und der Haftfestigkeit Natur- bzw. Kunstharze, insbesondere Polyesterharze, Polycarbonate, Polyurethane, Polyvinylacetale, Cellulosenitrate etc. geeignet. Bei ihrer Auswahl spielen außer den filmbildenden und elektrischen Eigenschaften sowie denen der Haftfestigkeit auf der Schichtträgerunterlage bei Einsatz für Druckformen oder gedruckte Schaltungen vor allem Löslichkeitseigenschaften eine besondere Rolle. Für praktische Zwecke sind solche Harzbindemittel besonders geeignet, die in wässrigen oder alkoholischen Lösungsmittelsystemen, gegebenenfalls unter Säure- oder Alkalizusatz löslich sind. Aus physiologischen und Sicherheitsgründen scheiden aromatische oder aliphatische, leicht brennbare Lösungsmittel aus. Geeignete Harzbindemittel sind hiernach hochmolekulare Substanzen, die alkalilöslich machende Gruppen tragen. Solche Gruppen sind beispielsweise Säureanhydrid-, Carboxyl-, Phenol-, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfonimidgruppen. Bevorzugt werden Harzbindemittel mit hohen Säurezahlen eingesetzt, da diese in alkalisch-

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

- 9 -

wäßrig-alkoholischen Lösungsmittelsystemen besonders leicht löslich sind. Mischpolymerisate mit Anhydridgruppen können mit besonders gutem Erfolg verwendet werden, da durch das Fehlen freier Säuregruppen die Dunkel-
5 leitfähigkeit der photoleitfähigen Schicht gering ist bei guter Alkalilöslichkeit. Ganz besonders geeignet sind Mischpolymerisate aus Ethylen- oder Styrol und Maleinsäureanhydrid. Auch Phenolharze haben sich gut bewährt. Als alkalilösliche Bindemittel können auch Mischpolymeri-
10 sate aus Styrol, Methacrylsäure und Methacrylsäureester eingesetzt werden. Insbesondere wird ein Mischpolymerisat aus 1 - 35 % Styrol, 10 - 40 % Methacrylsäure und 35 - 83 % Methacrylsäure-n-hexylester verwendet. Hervorragend geeignet ist ein Terpolymer aus 10 % Styrol, 30 %
15 Methacrylsäure und 60 % Methacrylsäure-n-hexylester.

Das erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial kann als übliche Zusätze in der photoleitfähigen Schicht Verlaufmittel und Weichmacher und/oder
20 zwischen Schichtträger und photoleitfähiger Schicht Haftvermittler enthalten.

Der Gewichtsanteil von Bindemittel zu Photoleiter in der photoleitfähigen Schicht ist unterschiedlich und wird im
25 allgemeinen bei Anwesenheit monomerer Photoleiter größer sein, vorzugsweise im Verhältnis von etwa 1 : 1, als bei Anwesenheit polymerer Photoleiter, wo das Bindemittel zum Beispiel auch ganz fehlen kann.

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 -

Die Schichtdicke der Photoleiterschicht ist nicht kritisch und liegt im allgemeinen im Bereich von 2 - 10 μ m, kann aber je nach Anwendung diese Grenzen über- oder gegebenenfalls auch unterschreiten.

5

Als Schichtträger insbesondere für die Herstellung von Druckformen auf elektrophotographischem Wege können sämtliche für diesen Zweck bekannten Materialien eingesetzt werden, wie zum Beispiel Aluminium-, Zink-, Magnesium-,
10 Kupferfolien oder -platten oder Mehrmetallplatten, aber auch Celluloseprodukte, wie zum Beispiel Spezialpapiere, Cellulosehydrat-, Celluloseacetat- oder Cellulosebutyrat-Folien, letztere besonders in teilweise verseifter Form. Es kommen auch Kunststoffe, wie zum Beispiel Polyamide in
15 Folienform oder metallbedampfte Folien als Schichtträger in Frage. Besonders bewährt haben sich oberflächenveredelte Aluminiumfolien. Die Oberflächenveredelung besteht in einer mechanischen oder elektrochemischen Aufrauung und gegebenenfalls in einer anschließenden Anodisierung
20 und Behandlung mit Silikat oder mit Polyvinylphosphonsäure gemäß DE-OS 16 21 478 (entsprechend GB-PS 1,230,447). Außerdem kommen Aluminium-kaschierte Metall- oder Aluminium-bedampfte Polyester-Folien für Kopiermaterialien in Frage.

25

Die bildmäßige Belichtung kann mit üblichen Lichtquellen, aber auch mit Lasern, erfolgen, insbesondere gehören hierzu He/Cd-Laser, Ar-Laser, YAG-Laser und He-Ne-Laser.

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 -

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

- 5 Eine Lösung aus 45 Gewichtsteilen 2,5-Bis-(4'-diethylaminophenyl)-oxdiazol (OX), 45 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisates aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210°C und 5 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E nach DIN 53 179 wurden zu-
- 10 sammen mit 5 Gewichtsteilen Farbstoff gemäß Formel 4. in ca. 250 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran (THF) in einer Kugelmühle mit ca. 3.000 U/min während 2 - 3 Stunden vermahlen.
- 15 Die homogene Farbstoffdispersion wurde anschließend auf eine 100 µm dicke, oberflächlich drahtgebürstete Aluminiumfolie in etwa 5 µm Dicke (nach Trocknung) geschleudert.
- 20 Analog wurden noch weitere Ansätze mit 45 Gewichtsteilen OX, 45 Gewichtsteilen Mischpolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, 2,5 Gewichtsteilen Farbstoff (Formel 4) und 7,5 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E sowie mit 45 Gewichtsteilen OX, 40 Gewichtsteilen Misch-
- 25 polymerisat, 10 Gewichtsteilen Farbstoff (Formel 4) und 5 Gewichtsteilen Cellulosenitrat hergestellt.

Die Messung der Photoempfindlichkeit wurde 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

- 12 -

Zur Ermittlung der Hellentladungskurven bewegte sich die Meßprobe auf einem sich drehenden Teller durch eine Aufladevorrichtung hindurch zur Belichtungsstation, wo sie mit einer Xenonlampe kontinuierlich belichtet wurde. Ein
5 Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter mit 15 % Transparenz waren der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebene lag im Bereich von 30 - 70 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; sie wurde unmittelbar nach Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer gemessen. Die
10 Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve wurden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleerschicht wurde durch die Aufladungshöhe (U_0) und diejenige Zeit ($T_{1/2}$) charakterisiert, nach der die Hälfte
15 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 wurde die Photoempfindlichkeit des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials bestimmt:

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

- 13 -

	Material mit % Anteil Farbstoff	Schicht- dicke (μ m)	(+)U ₀ (V)	E _{1/2}	(-)U ₀ (V)	E _{1/2}
5	2,5	4 - 5	620	11,6	670	12,3
	5	4 - 5	420	7,0	580	8,8
		6 - 7	670	8,2	740	9,4
	10	4 - 5	420	7,6	380	6,2
10	Vergleichs- material	ca. 3	480	21,3	490	20,4

Ein Vergleich der Photoempfindlichkeit mit der von üb-
lichen elektrophotographischen Druckformen gemäß DE-PS
15 25 26 720 ergab eine deutliche Verbesserung des Hellent-
ladungsverhaltens bei den erfindungsgemäßen Aufzeich-
nungsmaterialien.

Die größere Photoempfindlichkeit der erfindungsgemäßen
20 Materialien wurde auch durch folgenden Versuch dokumen-
tiert: Materialien mit der erfindungsgemäßen photoleit-
fähigen Schicht A (mit 5 % Farbstoff und in 6 - 7 μ m
Dicke) und einer Photoleiterschicht B nach der genannten
Druckschrift werden mit Hilfe einer Corona auf etwa 450 V
25 negativ aufgeladen und durch eine Testvorlage im Kopier-
rahmen kontaktbelichtet. Unter Verwendung einer 15 W
Glühlampe in 65 cm Abstand waren bei der Schicht A
weniger als 10 Sekunden, bei der Schicht B etwa 30 Sekun-
den notwendig, um ein grundfreies, gut ausbelichtetes
30 Bild nach Betonerung mit einem handelsüblichen Trocken-

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 -

entwickler zu erhalten. Das Tonerbild konnte unter Wärme-
einwirkung fixiert und zur Umwandlung in eine Druckform
mit einer handelsüblichen, alkalischen Entschichterlösung
(Natriummetasilikat) während 30 - 60 Sekunden behandelt
5 werden.

Beispiel 2

Zu einer Lösung aus 45 Gewichtsteilen OX, 50 Gewichts-
teilen eines Mischpolymerisats aus Styrol und Malein-
10 säureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210°C in ca.
250 Gewichtsteilen THF wurden 5 Gewichtsteile des Farb-
stoffs gemäß Formel 4 dispergiert und in einer Kugelmühle
während 2 Stunden intensiv vermahlen.

15 Die feindisperse Farbstoffdispersionslösung wurde an-
schließend auf unterschiedliche Schichtträger, nämlich
auf eine 100 µm dicke drahtgebürstete Aluminiumfolie
(Schichtträger 1) sowie auf eine 300 µm starke elektro-
chemisch aufgerauhte, anodisierte und mit Polyvinylphos-
20 phonsäure behandelte Aluminiumfolie (Schichtträger 2) in
ca. 5 µm Dicke (nach Trocknung) geschichtet.

Die Messung der Photoempfindlichkeit dieser monodispersen
Schichten ergab folgende Werte:

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

- 15 -

Schichtträger	(±) U_O (V)	$E_{1/2}$	
5	1	(-) 655	7,9
		(+) 655	8,0
	2	(-) 600	8,3
		(+) 580	8,6

Zum Vergleich und zur Messung der Vorbelichtungsempfindlichkeit wurde die Schicht auf Schichtträger 1 mit dem Vergleichsmaterial nach Beispiel 1 mehrere Male unter gleichen Bedingungen bei negativer Aufladung entsprechend den Angaben in Beispiel 1 vermessen:

15	Material	Zyklus	(-) U_0 (V)	$E_{1/2}$
20	nach 1	1.	550	8,4
		3.	480	8,15
		5.	450	8,4
	Vergleichs- material	1.	510	18,7
		3.	330	21,6
		5.	290	23,6

25 Man erkennt das wesentlich stabilere Aufladungsverhalten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials. Beim Lagern der Schichten unter Raumbeleuchtung ($110 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) während 15 Sekunden ließ sich das Vergleichsmaterial nur noch auf (-) 40 V aufladen, während das erfindungsgemäße
30 Aufzeichnungsmaterial noch auf (-) 400 V aufgeladen werden konnte.

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 -

Die spektrale Photoempfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials nach Beispiel 2, Schichtträger 1, wurde unter Vorschaltung von Filtern nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode bestimmt:

5

Bei negativer Aufladung (420 - 430 V) wurde 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 (in nm) erhielt man die spektrale Photoempfindlichkeit: Diese wurde in Figur 8, Kurve 1, aufgezzeichnet. 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.

Entsprechend erhielt man von einem Material aus Beispiel 1 mit 5 Gewichtsteilen Farbstoff bei 4 - 5 μm Schichtdicke bei positiver Aufladung im Bereich von 340 - 280 V die spektrale Photoempfindlichkeit, wie sie in Figur 8, Kurve 2, dargestellt ist.

Beispiel 3

25 In einer Kugelmühle wurden THF-Lösungen (250 Gewichtsteile) mit 45 Gewichtsteilen OX, 45 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisats aus Styrol/Maleinsäureanhydrid (wie in Beispiel 1) und 5 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E zusammen mit jeweils 5 Gewichtsteilen eines
30 Farbstoffs gemäß Formel 1, 2 und 3 feindispers während 2 Stunden vermahlen.

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 -

Die Farbstoffdispersionslösungen wurden dann auf eine 300 μ m dicke, anodisierte Aluminiumplatte geschichtet und das Schichtgewicht nach Trocknung auf etwa 5 μ m eingestellt.

5

Die Vermessung der Proben mit den verschiedenen Farbstoffen ergab folgende Werte:

10	Schicht mit Farbstoff ge- mäß Formel Nr.	(+)U ₀ (V)	E _{1/2}	(-)U ₀ (V)	E _{1/2}
	1	655	15,8	660	17,9
	2	805	24,4	820	21,9
	3	820	17,6	760	22,9

15

Beispiel 4

Eine Lösung aus 45 Gewichtsteilen 2-Phenyl-4-(2'-chlor-phenyl)-5-(4"-diethylaminophenyl)oxazol, 45 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (wie in Beispiel 1), 5 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E wurde in 250 g THF zusammen mit 5 Gewichtsteilen Farbstoff gemäß Formel 4 in einer Kugelmühle während ca. 3 Stunden fein vermahlen.

25

Die Farbstoffdispersion wurde anschließend auf drahtgebürstete und auf anodisierte Aluminiumfolie in etwa 5 μ m Dicke nach Trocknung geschichtet.

30 Die erhaltene Photoempfindlichkeit, analog Beispiel 1 vermessen, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

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 -

Schichtträger	(+)U ₀ (V)	E _{1/2}	(-)U ₀ (V)	E _{1/2}
drahtgebürstet	460	10,6	330	7,9
anodisiert	430	12,2	390	7,7

5

Beispiel 5

Einer Lösung aus 65 Gewichtsteilen OX sowie 35 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E in 250 Gewichtsteilen THF wurden 5 Gewichtsteile Farbstoff gemäß Formel 4 zugesetzt. Die Farbstoffdispersion wurde danach in einer Kugelmühle während 5 Stunden sehr feindispers vermahlen. Anschließend wurde die homogene Dispersion auf Aluminium-bedampfte, 75 μ m dicke Polyesterfolie in unterschiedlicher Dicke geschleudert und bei 90 - 105°C während 5 - 15 Minuten im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Die Photoempfindlichkeit dieser Schichten wurde analog den Angaben des Beispiels 1 vermessen und ergab folgende Werte:

Photoleiter- schichtdicke (μ m)	(+)U ₀ (V)	E _{1/2}	(-)U ₀ (V)	E _{1/2}
5	640	11,6	550	11,1
10	770	8,0	780	10,1
20	790	7,1	840	12,0
25	640	7,0	710	15,8

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 6

Zu einer Lösung aus 40 Gewichtsteilen OX, 55 Gewichtsteilen eines handelsüblichen, nicht härtbaren Phenolharzes (Schmelzpunkt 83 - 88 °C, Säurezahl nach DIN 53 183
5 unter 1) in 250 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran wurden 5 Gewichtsteile Farbstoff gemäß Formel 4 gegeben und in einer Kugelmühle während zwei Stunden intensiv vermahlen.

Die feinverteilte Farbstoffdispersionslösung wurde anschließend auf eine 100 μm dicke oberflächlich drahtgebürstete Aluminiumfolie in unterschiedlicher Dicke aufgetragen und die Photoempfindlichkeit gemäß den Angaben in Beispiel 1 ermittelt.

15	Schichtdicke (μm)	Aufladung (V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{m}^2$)
	7	- 550	14,6
		+ 550	13,6
	10	- 670	15,5
20		+ 790	11,8

Die Entschichtung erfolgte mit handelsüblicher wäßrig-alkoholischer Entschichterlösung (Natriummetasilikate) innerhalb von 30 bis 60 Sekunden und ergab gute Druckplatten.
25

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 -

Beispiel 7

In einer Lösung aus 75 Gewichtsteilen eines Mischpoly-
merisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid in Tetra-
hydrofuran wurden 25 Gewichtsteile Farbstoff gemäß Formel
5 4 in einer Kugelmühle während 3 bis 4 Stunden feindispers
vermahlen.

Anschließend wurde der Dispersionsansatz auf eine 100,um
dicke, drahtgebürstete Aluminiumfolie in 4 bis 5,um Dicke
10 (getrocknet) geschichtet und die Photoempfindlichkeit
dieser Dispersionsschicht bestimmt.

Bei einer Aufladung von -660 V wurde eine Halbwerts-
energie $E_{1/2}$ von ca. $84 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ festgestellt; bei einer
15 Aufladung von +430 V betrug die Halbwertsenergie ca.
 $101 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Belichtet wurde mit einer Xenonlampe, die
Belichtungsintensität betrug $193 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

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

82/K 009

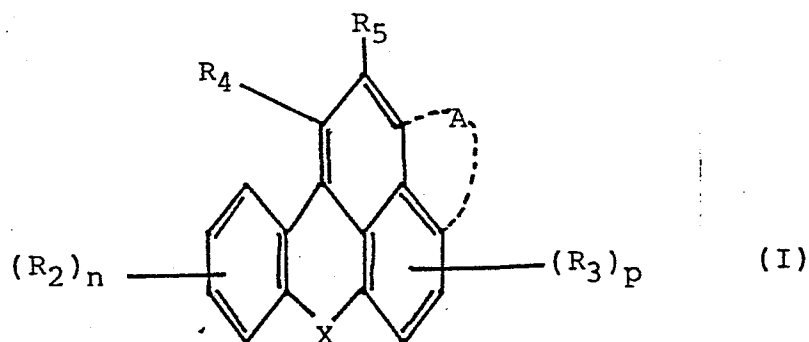
- 21 -

14. März 1983

WLK-Dr.S-gv

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus
einem insbesondere zur Herstellung von Druckformen oder
gedruckten Schaltungen geeigneten, elektrisch leitenden
Schichtträger und einer photoleitfähigen Isolierschicht,
dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Isolier-
schicht einen Farbstoff dispergiert enthält, der eine
Verbindung darstellt nach der allgemeinen Formel



- in welcher
X gleich einem Sauerstoff- oder Schwefelatom oder
einer CO-Gruppe und
A gleich einer -CO-B-CO-Gruppe mit
B gleich einem Sauerstoffatom oder einer -NR₁-Gruppe
ist, in der
R₁ für ein Wasserstoffatom, eine Alkyl-, Alkenyl- oder
Alkoxyalkyl-Gruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen oder für einen gegebenenfalls substituierten
Phenyl- oder Benzylrest steht,
R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sind und ein Was-

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

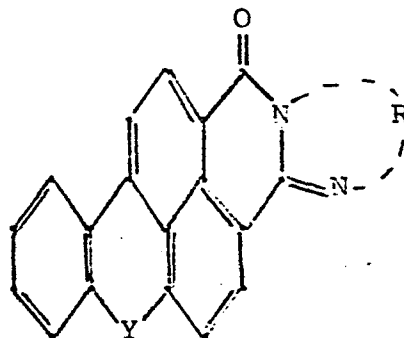
- 22 -

serstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxyl-Gruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Amino- oder Nitrogruppe bedeuten,
n 1 bis 4, p 1 oder 2 und

- 5 R_5 für ein Wasserstoffatom steht oder zusammen mit R_4 gleich den zur Bildung eines ankondensierten Benzolrings erforderlichen Atomen ist

oder eine Verbindung darstellt nach der allgemeinen
10 Formel

15



(II)

20 in welcher

Y für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und

R für einen gegebenenfalls durch Nitro-, Alkyl-, Alkoxyl- oder Alkylcarboxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituierten Phenyl- oder

25 Naphthylrest

stehen.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Isolierschicht
30 einen Farbstoff dispergiert enthält, der eine Verbin-

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 -

derung der allgemeinen Formel I darstellt, in welcher
 R_1 einen Phenylrest, R_2 eine Alkoxyl- und/oder eine
Nitrogruppe bedeuten.

5 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die photoleitfähige Isolierschicht
einen Farbstoff dispergiert enthält, der eine Verbin-
dung der allgemeinen Formel II darstellt, in welcher R
durch die Nitrogruppe substituiertes Phenyl oder Naph-
10 thyl darstellt.

 4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Farbstoff Benzothioxanthen-3,4-
dicarbonsäureimid-(N,N'-mononitrophenylen-1,2)-imidin-
15 (3) ist.

 5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Farbstoff 10-Methoxy-benzoxan-
then-3,4-dicarbonsäureanhydrid ist.
20

 6. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, daß der Farbstoff zu 1 bis 10 Ge-
wichtsprozent, bezogen auf den Feststoffanteil der pho-
toleitfähigen Schicht, vorhanden ist.
25

 7. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in Korngrößen
von 0,01 bis 1 μ m in der photoleitfähigen Schicht vor-
handen 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

- 24 -

8. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Isolierschicht eine Dispersionsschicht aus Farbstoff und Bindemittel darstellt.

5

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoffanteil in der Dispersionsschicht bis zu 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Feststoff, beträgt.

10

✓

15

20

25

30

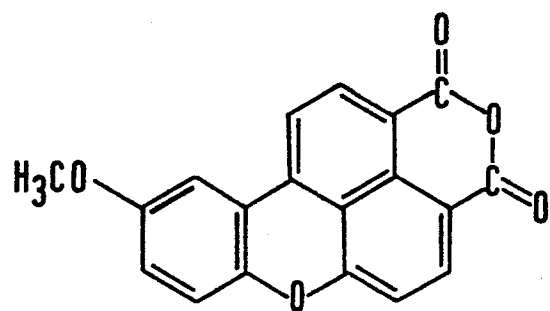


FIG. 1

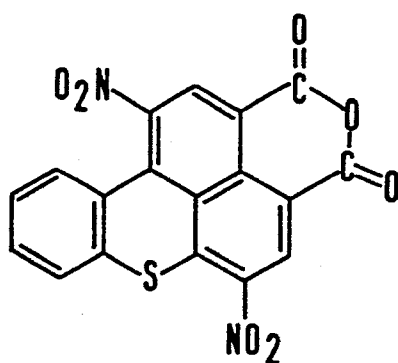


FIG. 2

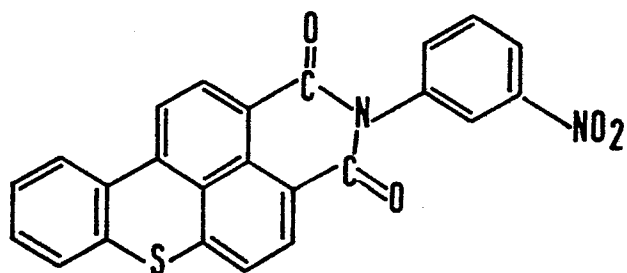


FIG. 3

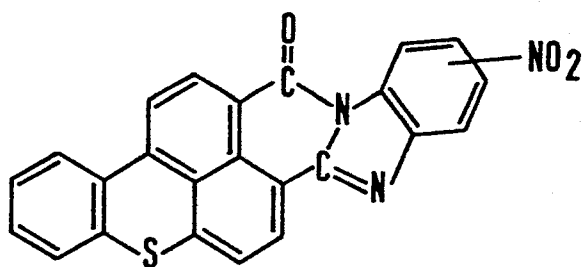


FIG. 4

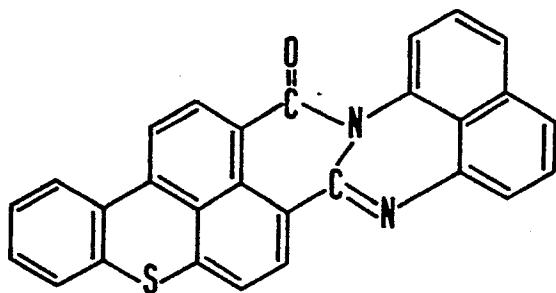


FIG. 5

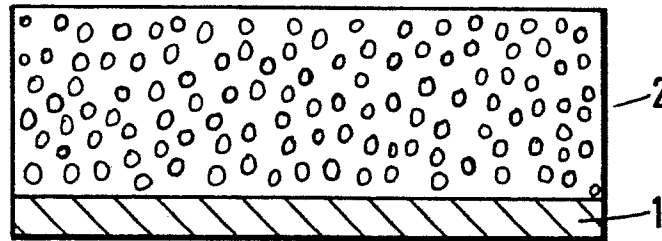


FIG. 6

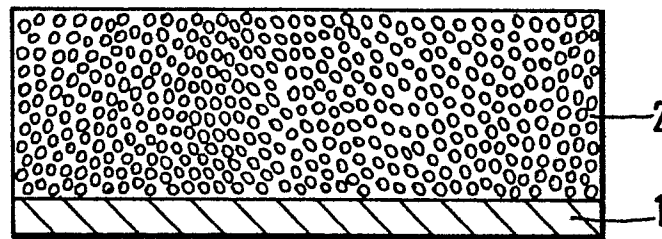
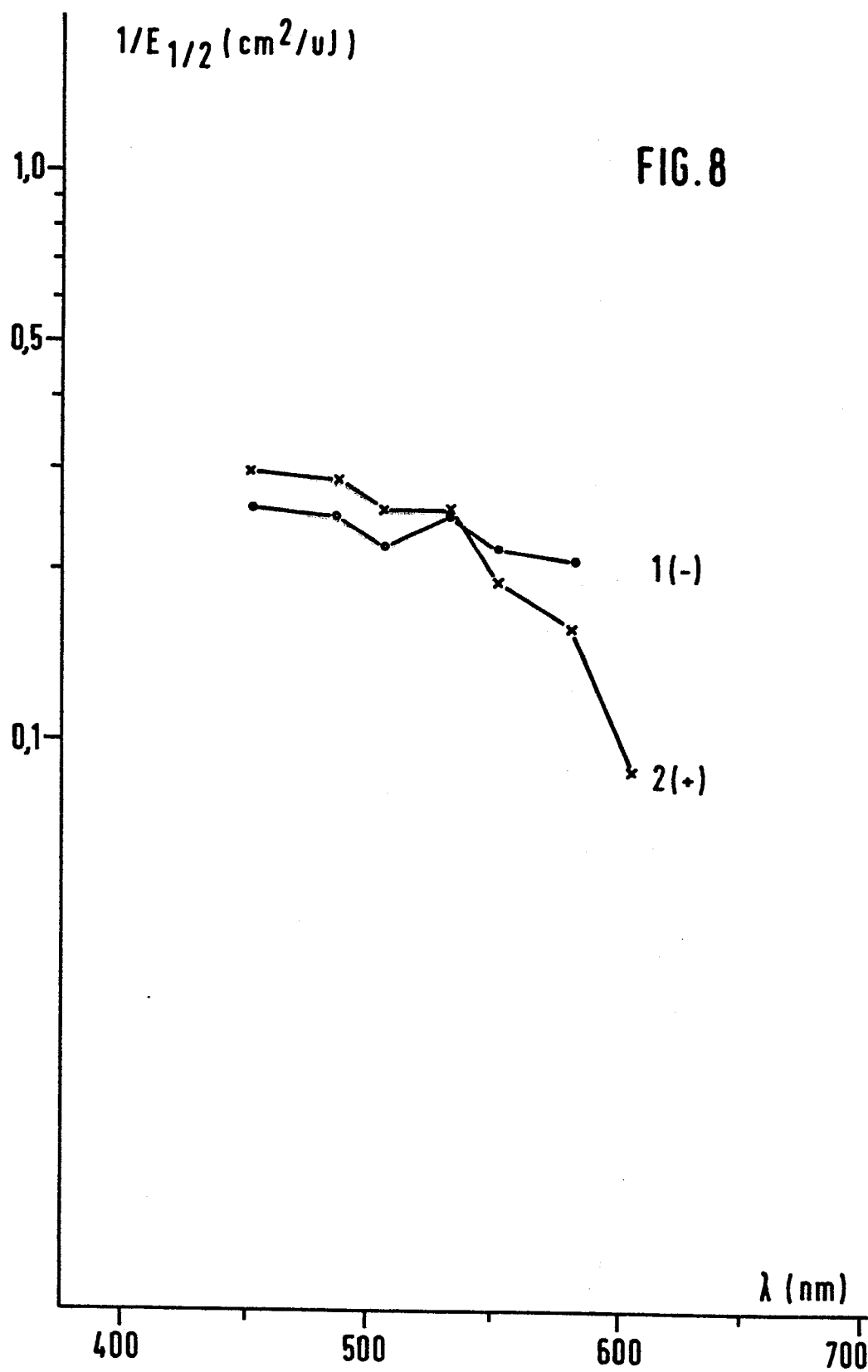


FIG. 7





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 83102535.8														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
A, D	DE - A - 2 246 255 (KALLE) * Ansprüche 1-9; Fig. 1, 2 * --	1-5	G 03 G 5/09 G 03 G 13/26 H 05 K 3/00														
A, D	DE - A1 - 2 355 075 (HOECHST) * Ansprüche 1-3, 5, 13; Seiten 29, 30; Formeln; Fig. 1-3 * ----	1, 3, 4	C 09 B 57/14														
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)														
			G 03 G G 03 F H 05 K C 09 B														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 09-06-1983	Prüfer SALTEN														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	