

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer: **0 089 602**
B1

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.05.87

⑤1

Int. Cl. 4: **G 03 G 5/09, G 03 G 13/26,**
H 05 K 3/00, C 09 B 57/14

②1

Anmeldenummer: **83102535.8**

②2

Anmeldetag: **15.03.83**

⑤4

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.

③0

Priorität: **23.03.82 DE 3210576**

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.83 Patentblatt 83/39

④5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.05.87 Patentblatt 87/20

③4

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

⑤6

Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 246 255
DE - A - 2 355 075

⑦3

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

⑦2

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

EP 0 089 602 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem zur Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen geeigneten, elektrisch leitenden Schichtträger und einer photoleitfähigen Isolierschicht.

Es ist bekannt, zur Herstellung von Druckformen photoleitfähige, monomere organische Verbindungen oder photoleitfähige Harze aus Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und verschiedenen Carbocyclen (DE-PS 2 137 288 entsprechend US-PS 3 842 038) zu verwenden, deren Photoempfindlichkeit in der Regel im Bereich zwischen 350 und 430 nm liegt.

Zur bathochromen Verschiebung des spektralen Empfindlichkeitsbereichs elektrophotographischer Kopiermaterialien bis ca. 800 nm ist es bekannt, homogene, in der photoleitfähigen Isolierschicht gelöste Sensibilisierungsfarbstoffe wie Polymethin-, Triphenylmethan-, Phthaleinfarbstoffe usw. einzusetzen (DE-PS 1 058 836 entsprechend US-PS 3 189 447; DE-PS 1 117 391 entsprechend GB-PS 944 126; DE-PS 2 526 720 entsprechend US-PS 4 063 948; DE-OS 2 817 428 entsprechend US-PS 4 252 880).

Die Erweiterung der spektralen Photoempfindlichkeit kann auch durch Zusätze chemischer Aktivoren, zum Beispiel Elektronenakzeptoren gemäss DE-AS 1 127 218 (entsprechend US-PS 3 287 120), erreicht werden, wie es in DE-PS 2 726 116 für ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und 3-Brompyren beschrieben wurde.

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

Nachteilig an den bekannten Aufzeichnungsmaterialien ist ihre Photoempfindlichkeit, die höchsten Ansprüchen noch nicht entspricht. So gewinnt in der Praxis der automatischen Druckformenherstellung verbesserte Photoempfindlichkeit der Kopiermaterialien zunehmend an Bedeutung. Ausserdem ist nachteilig, dass diese Photoleitschichten aufgrund der homogen gelösten Sensibilisatorzusätze, die oftmals als Salze vorliegen, eine erhöhte Dunkelleitfähigkeit besitzen. Von Nachteil ist auch eine gewisse Vorbelichtungsempfindlichkeit, die eine Lagerung und Behandlung im Dunkeln notwendig macht.

Flachdruckformen nach DE-PS 2 726 116 sowie DE-OS 2 755 851 sind aufgrund der Herstellungs-

verfahren ihrer Komponenten aus photoleitfähigem Harz gleichbleibender Qualität und Akzeptorverbindungen weniger gut zugänglich.

Es sind auch elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit Photoleiterdoppelschichten bekannt (DE-OS 2 246 255 entsprechend GB-PS 1 416 603 und DE-OS 2 355 075 entsprechend US-PS 4 028 102), bei denen die Farbstoffe ausschliesslich als Bestandteil einer Ladungsträgererzeugungsschicht vorliegen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der zweifache Verfahrensschritt des Aufdampfens der Farbstoffschicht und der Beschichtung mit einer Ladungen transportierenden Schicht für die Herstellung von Druckformen und gedruckten Schaltungen insbesondere für das spätere Weglösen der Nichtbildstellen von Nachteil ist, weil nur eine unvollständige Ablösung der Farbstoffschicht erfolgt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen auf elektrophotographischem Wege zu schaffen, das eine sehr hohe Photoempfindlichkeit in einem weiten Spektralbereich besitzt und deren gute elektrophotographische Eigenschaften nicht durch eine Handhabung unter Lichteinwirkung beeinflusst werden.

Diese Aufgabe wird durch das Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe stellen folgende Verbindungen dar:

1. 10-Methoxy-benzoxanthen-3,4-dicarbonsäureanhydrid
2. 1,6-Dinitro-benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureanhydrid
3. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäure-N-(3'-nitrophenyl)-imid
4. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-mononitrophenylen-1,2)-imidin(3)
5. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-naphthylen-1,8)-imidin(3)

und sind in den Fig. 1 bis 5 formelmässig aufgeführt.

Die Verbindungen 1 bis 3 sind aus DE-OS 1 297 259 bekannt. So wird zum Beispiel die Verbindung 1 gemäss Beispiel 8 der DE-OS 1 297 259 hergestellt (Fp. 352 °C).

Die Verbindungen 4 und 5 stellen Kondensationsprodukte aus o-Phenylendiamin oder 1,8-Diaminonaphthalin und

Benzo(thio)xanthen-3,4-dicarbonsäureanhydrid dar, worin R für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder höher kondensierten aromatischen Rest sowie für heterocyclische Reste, zum Beispiel für einen Pyridinylrest, steht. Erfindungsgemäss besonders geeignet sind davon die halogen- und alkylsubstituierten Derivate. Ganz besonders geeignet sind nitrosubstituierte Verbindungen. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung ist aus DE-OS 2 328 727 bekannt.

Durch die Erfindung wird erreicht, dass ein Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Druckfor-

men oder gedruckten Schaltungen, zur Verfügung gestellt werden kann, das hochphotoempfindlich in einem weiten Spektralbereich ist und das sich als vorbelichtungsunempfindlich erweist. Durch die Anordnung der photoleitfähigen Isolierschicht in Form einer monodispersen Schicht wird auch eine einfachere Herstellungsweise ermöglicht.

Zur Herstellung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials wird ein geeigneter Schichtträger mit einer photoleitfähigen Isolierschicht versehen, die die Farbstoffe gemäss Anordnung (Schicht 2) in Figur 6 dispergiert enthält. Die Farbstoffpartikeln dienen als Ladungsträgererzeugungszentren im Ladungstransport-schichtmedium, 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.

In einer praktischen Ausführungsform wird der Farbstoff, der im Korngrössenbereich von 1–3 µm 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 µm. Es hat sich gezeigt, dass ein Grössenbereich zwischen 0,05–0,8 µm 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.

Eine weitere Ausführungsform in der Herstellung der photoleitfähigen Isolierschicht besteht darin, den Farbstoff in einem Bindemittel zu dispergieren, so dass nach Vermahlen, Beschichten und Trocknen photoleitfähige Farbstoffdispersionsschichten vorliegen, wie dies aus Figur 7, Schicht 2, hervorgeht. In dieser Anordnung kann der Farbstoffanteil in der Dispersionsschicht sehr gross sein und bis zu 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Feststoff, betragen. Der grosse Feststoffanteil wird gegebenenfalls nur durch die schlechtere Haftung dieser Isolierschicht auf dem Schichtträger begrenzt.

Als organische Photoleiter für die photoleitfähige Isolierschicht kommen monomere oder auch polymere aromatische carbocyclische oder heterocyclische Verbindungen in Frage. Als monomere Photoleiter werden besonders heterocyclische Verbindungen, wie Oxdiazolderivate (DE-PS 1 058 836 entsprechend US-PS 3 189 447), eingesetzt. Hierzu gehört insbesondere das 2,5-Bis-(4'-

diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4. Weiterhin geeignete monomere photoleitfähige Verbindungen sind zum Beispiel Triphenylaminderivate, höher kondensierte aromatische Verbindungen wie Anthracen, benzokondensierte Heterocyclen, Pyrazolin- oder Imidazolderivate. Hierher gehören auch Triazol- sowie Oxazolderivate wie sie in den deutschen Patentschriften 1 060 260 (entsprechend US-PS 3 112 197) bzw. 1 120 875 (entsprechend US-PS 3 257 203) offenbart sind. Hierzu gehört zum Beispiel 2-Phenyl-4-(2'-chlorphenyl)-5-(4'-diethylaminophenyl)-oxazol.

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 2 137 288 entsprechend US-PS 3 842 038).

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 alkalischwässrig-alkoholischen Lösungsmittelsystemen besonders leicht löslich sind. Mischpolymerisate mit Anhydridgruppen können mit besonders gutem Erfolg verwendet werden, da durch das Fehlen freier Säuregruppen die Dunkelleitfähigkeit 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 Mischpolymerisate 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% Methacrylsäure und 60% Methacrylsäure-n-hexylester.

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

Der Gewichtsanteil von Bindemittel zu Photoleiter in der photoleitfähigen Schicht ist unterschiedlich und wird im 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.

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

Als Schichtträger für die Herstellung von Druckformen auf elektrophotographischen Wege können sämtliche für diesen Zweck bekannten Materialien eingesetzt werden, wie zum Beispiel Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupferfolien oder -platten oder Mehrmetallplatten, aber auch Celluloseprodukte, wie zum Beispiel Spezialpapiere, Cellulosehydrat-, Celluloseacetat- oder Cellulosebutyrat-Folien, letztere besonders in teilweise verseiften Form. Es kommen auch Kunststoffe, wie zum Beispiel Polyamide in 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 und Behandlung mit Silikat oder mit Polyvinylphosphonsäure gemäss DE-OS 1 621 478 (entsprechend GB-PS 1 230 447). Ausserdem kommen Aluminiumkaschierte Metall- oder Aluminium-bedampfte Polyester-Folien für Kopiermaterialien in Frage.

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.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

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 zusammen mit 5 Gewichtsteilen Farbstoff gemäss Formel 4 in ca. 250 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran (THF) in einer Kugelmühle mit ca. 3000 U/min während 2–3 Stunden vermahlen.

Die homogene Farbstoffdispersion wurde anschliessend auf eine 100 µm dicke, oberflächlich drahtgebürstete Aluminiumfolie in etwa 5 µm Dicke (nach Trocknung) geschleudert.

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 Mischpolymerisat, 10 Gewichtsteilen Farbstoff (Formel 4) und 5 Gewichtsteilen Cellulosenitrat hergestellt.

Die Messung der Photoempfindlichkeit wurde wie folgt durchgeführt:

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 Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter mit 15% Transparenz waren der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Messebene lag im Bereich von 30–70 µW/cm²; sie wurde unmittelbar nach Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer gemessen. Die Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve wurden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht wurde durch die Aufladungshöhe (U_0) und diejenige Zeit ($T_{1/2}$) charakterisiert, nach der die Hälfte der Aufladung ($U_0/2$) erreicht ist. Das Produkt aus $T_{1/2}$ und der gemessenen Lichtintensität I (µW/cm²) ist die Halbwertsenergie $E_{1/2}$ (µJ/cm²).

Gemäss dieser Charakterisierungsmethode wurde die Photoempfindlichkeit des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials bestimmt:

Material mit % Anteil Farbstoff	Schichtdicke (µm)	(+) U_0 (V)	$E_{1/2}$	(-) U_0 (V)	$E_{1/2}$
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
Vergleichsmaterial	ca. 3	480	21,3	490	20,4

Ein Vergleich der Photoempfindlichkeit mit der von üblichen elektrophotographischen Druckformen gemäss DE-PS 2 526 720 ergab eine deutliche

Verbesserung des Hellentladungsverhaltens bei den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien.

Die grössere Photoempfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien wurde auch durch folgenden Versuch dokumentiert: Materialien mit der erfindungsgemässen photoleitfähigen Schicht A (mit 5% Farbstoff und in 6–7 μm Dicke) und einer Photoleiterschicht B nach der genannten Druckschrift werden mit Hilfe einer Corona auf etwa 450 V negativ aufgeladen und durch eine Testvorlage im Kopierrahmen 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 Sekunden notwendig, um ein grundfreies, gut ausbelichtetes Bild nach Betonerung mit einem handelsüblichen Trockenentwickler zu erhalten. Das Tonerbild konnte unter Wärmeeinwirkung fixiert und zur Umwandlung in eine Druckform mit einer handelsüblichen, alkalischen Entschichterlösung (Natriummetasilikat) während 30–60 Sekunden behandelt werden.

Beispiel 2

Zu einer Lösung aus 45 Gewichtsteilen OX, 50 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210 °C in ca. 250 Gewichtsteilen THF wurden 5 Gewichtsteile des Farbstoffs gemäss Formel 4 dispergiert und in einer Kugelmühle während 2 Stunden intensiv vermahlen.

Die feindisperse Farbstoffdispersionslösung wurde anschliessend auf unterschiedliche Schichtträger, nämlich auf eine 100 μm dicke drahtgebürstete Aluminiumfolie (Schichtträger 1) sowie auf eine 300 μm starke elektrochemisch aufgerauhte, anodierte und mit Polyvinylphosphonsäure behandelte Aluminiumfolie (Schichtträger 2) in ca. 5 μm Dicke (nach Trocknung) geschichtet.

Die Messung der Photoempfindlichkeit dieser monodispersen Schichten ergab folgende Werte:

Schichtträger	($\pm$) U_0 (V)	$E_{1/2}$
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:

Schicht mit Farbstoff gemäss 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

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

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 Aufzeichnungsmaterial noch auf (–) 400 V aufgeladen werden konnte.

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

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 (λ in nm) erhielt man die spektrale Photoempfindlichkeit: Diese wurde in Figur 8, Kurve 1, aufgezeichnet. 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

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 Farbstoffs gemäss Formel 1, 2 und 3 feindispers während 2 Stunden vermahlen.

Die Farbstoffdispersionslösungen wurden dann auf eine 300 μm dicke, anodierte Aluminiumplatte geschichtet und das Schichtgewicht nach Trocknung auf etwas 5 μm eingestellt.

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

Beispiel 4

Eine Lösung aus 45 Gewichtsteilen 2-Phenyl-4-(2'-chlorphenyl)-5-(4''-diethylamino-phenyl)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 Gewichts-

teilen Farbstoff gemäss Formel 4 in einer Kugelmühle während ca. 3 Stunden fein vermahlen.

Die Farbstoffdispersion wurde anschliessend auf drahtgebürstete und auf anodisierte Aluminiumfolie in etwa 5 µm Dicke nach Trocknung geschichtet.

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

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

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 µm dicke Polyesterfolie in unterschiedlicher Dicke geschleudert und bei 90–105°C während 5–15 Minuten im Umluft-trockenschrank getrocknet.

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

Photoleiter-schichtdicke (µm)	(×)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

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 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.

Schichtdicke (µm)	Aufladung (V)	E _{1/2} (µJ/cm ²)
7	– 550	14,6
	+ 550	13,6
10	– 670	15,5
	+ 790	11,8

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

Beispiel 7

In einer Lösung aus 75 Gewichtsteilen eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid in Tetrahydrofuran wurden 25 Gewichtsteile Farbstoff gemäss Formel 4 in einer Kugelmühle während 3 bis 4 Stunden feindispers vermahlen.

Anschliessend wurde der Dispersionsansatz auf eine 100 µm dicke, drahtgebürstete Aluminiumfolie in 4 bis 5 µm Dicke (getrocknet) geschichtet und die Photoempfindlichkeit dieser Dispersions-schicht bestimmt.

Bei einer Aufladung von – 660 V wurde eine Halbwertsenergie E_{1/2} von ca. 84 µJ/cm² festgestellt; bei einer Aufladung von + 430 V betrug die Halbwertsenergie ca. 101 µJ/cm². Belichtet wurde mit einer Xenonlampe, die Belichtungsintensität betrug 193 µW/cm².

Patentansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem zur Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen geeigneten, elektrisch leitenden Schichtträger und einer photoleitfähigen Isolierschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die photoleitfähige Isolierschicht 10-Methoxy-benzoxanthen-3,4-dicarbon-säureanhydrid,

1,6-Dinitro-benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäure-anhydrid,
Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäure-N-(3'-nitrophenyl)-imid,
Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-mononitrophenylen-1,2)-imidin-(3) oder
Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-naphthylen-1,8)-imidin-(3)
als Farbstoff dispergiert enthält.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff zu 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffanteil der photoleitfähigen Isolierschicht, vorhanden ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff in Korngrößen von 0,01 bis 1 µm in der photoleitfähigen Isolierschicht vorhanden ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die photoleitfähige Isolierschicht eine Dispersionsschicht aus Farbstoff und Bindemittel darstellt.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoffanteil in der Dispersionsschicht bis zu 50 Gewichtsprozent, bezogen auf Feststoff, beträgt.

Claims

1. An electrophotographic recording material composed of an electrically conducting layer support which is suitable for the manufacture of printing forms or printed circuits, and a photoconductive insulating layer, wherein the photoconductive insulating layer contains a dye, in dispersion, which is selected from

10-methoxy-benzoxanthene-3,4-dicarboxylic acid anhydride,

1,6-dinitro-benzothioxanthene-3,4-dicarboxylic acid anhydride,

benzothioxanthene-3,4-dicarboxylic acid-N-(3'-nitrophenyl)-imide,

benzothioxanthene-3,4-dicarboxylic acid imide-(N,N'-mononitrophenylene-1,2)-imidine-(3) or

benzothioxanthene-3,4-dicarboxylic acid imide-(N,N'-naphthylene-1,8)-imidine-(3).

2. A recording material as claimed in claim 1, wherein the dye is present in a concentration of 1 to 10 per cent by weight, based on the solids content of the photoconductive insulating layer.

3. A recording material as claimed in Claim 1 or 2, wherein the dye is present, in the photoconductive insulating layer, in particle-sizes ranging from 0.01 to 1 µm.

4. A recording material as claimed in Claim 1, wherein the photoconductive insulating layer is a dispersion layer which comprises a dye and a binder.

5. A recording material as claimed in claim 4, wherein the proportion of dye, in the dispersion layer does not exceed 50 per cent by weight, based on the solid material.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement électrophotographique constitué d'un support de couche électroconducteur, approprié pour la production de formes d'imprimerie ou de circuits imprimés, et d'une couche isolante photoconductrice, caractérisé en ce que la couche isolante photoconductrice contient comme colorant à l'état dispersé:

l'anhydride de l'acide 10-méthoxy-benzoxanthène-3,4-dicarboxylique,

l'anhydride de l'acide 1,6-dinitro-benzothioxanthène-3,4-dicarboxylique,

le N-(3'-nitrophényl)-imide de l'acide benzoxanthène-3,4-dicarboxylique,

la benzothioxanthène-3,4-dicarboxy-imido-(N,N'-mononitrophényl-1,2-ène)-3-imidine ou

la benzothioxanthène-3,4-dicarboxy-imido-(N,N'-naphthyl-1,8-ène)-3-imidine.

2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le colorant est présent en une quantité de 1 à 10% en poids, par rapport à la partie solide de la couche isolante photoconductrice.

3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le colorant est présent en des grosseurs de grains de 0,01 à 1 µm dans la couche isolante photoconductrice.

4. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche isolante photoconductrice est une couche de dispersion d'un colorant et d'un liant.

5. Matériau d'enregistrement selon la revendication 4, caractérisé en ce que la proportion de colorant dans la couche de dispersion atteint jusqu'à 50% en poids par rapport à la substance solide.

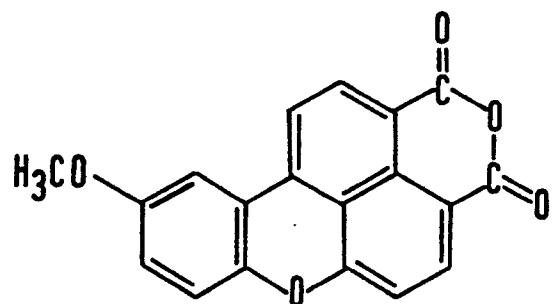


FIG.1

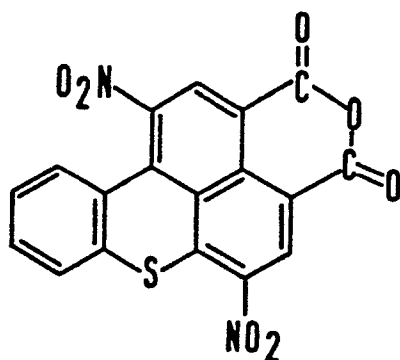


FIG.2

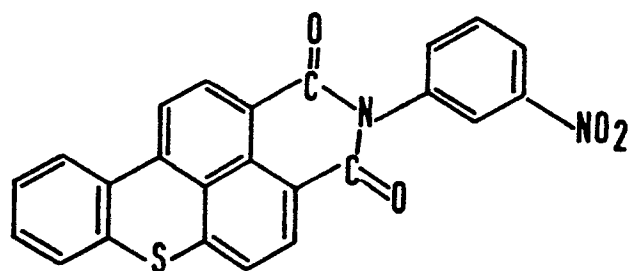


FIG.3

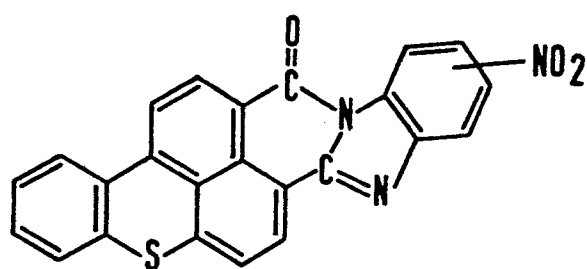


FIG.4

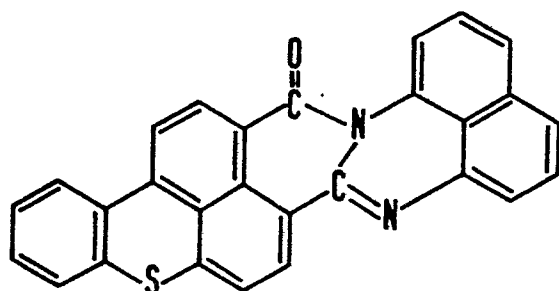


FIG.5

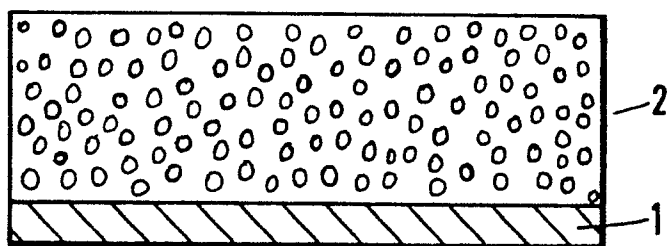


FIG. 6

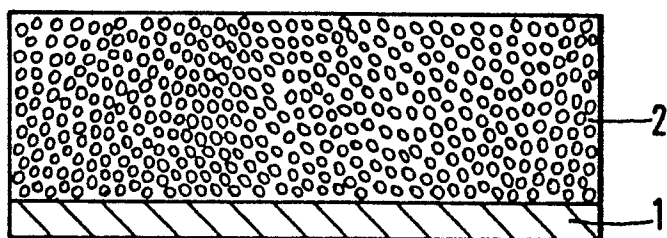


FIG. 7

