

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84107505.4

51 Int. Cl.⁴: **G 03 G 5/09**

22 Anmeldetag: 28.06.84

30 Priorität: 05.07.83 DE 3324090

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.85 Patentblatt 85/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Hoffmann, Gerhard, Dr.**
Pappelstrasse 22
D-6701 Otterstadt(DE)

54 **Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Photoempfindlichkeit.**

57 Die Erfindung betrifft elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Ladungsträger erzeugenden Verbindungen bzw. Sensibilisatoren, Ladungsträger transportierenden Verbindungen und einem Zusatz von Metallacetylacetonaten mit einer hohen Photoleitfähigkeit und einer niedrigen Dunkelleitfähigkeit, sowie ihre Verwendung für reprographische Zwecke und die Herstellung elektrophotographischer Druckformen, insbesondere Offsetdruckformen.

- 1 -

Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Photoempfindlichkeit

Die Erfindung betrifft elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Ladungsträger erzeugenden Verbindungen bzw. Sensibilisatoren, Ladungsträger transportierenden Verbindungen und speziellen Zusätzen.

Elektrophotographische Verfahren, dafür benötigte Materialien und verschiedene Varianten für den Aufbau von Aufzeichnungsmaterialien sind bekannt. Vorteilhaft für den Einsatz im Reproduktionssektor sind Materialien aus polymeren Bindemitteln, die an spezielle Anforderungen des jeweiligen Einsatzgebietes angepaßt werden können, niedermolekularen organischen Verbindungen, die in den Bindemitteln auch in höheren Konzentrationen löslich und zu einem Transport von Ladungsträgern des elektrischen Stromes befähigt sind, sowie Verbindungen, insbesondere Farbstoffe oder Pigmente, die durch Absorption des bildmäßig eingestrahlten, aktinischen Lichts Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugen und diese unter Mithilfe des von außen durch die elektrostatische Oberflächenladung aufgeprägten elektrischen Feldes auf die Ladung transportierenden Verbindungen übertragen können. Diese Ladungsträger erzeugenden Verbindungen können je nach Einsatzgebiet des Aufzeichnungsmaterials als eigene Schicht innerhalb einer Kompositstruktur eingebracht werden (vgl. DE-OS 22 20 408) oder in Form monodispers gelöster Farbstoffmoleküle in der Mischung aus Bindemittel und Ladungsträger transportierende Verbindungen vorhanden sein (vgl. DE-PS 1 058 836). Das in der DE-OS 22 20 408 beschriebene mehrlagige elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial besteht aus einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial, einer ersten, Farbstoff enthaltenden, etwa 0,005 bis 2 µm dicken, durch Belichtung mit aktinischem Licht Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugenden Schicht aus im Dunkeln isolierenden, organischen Materialien mit mindestens einer Ladungen transportierenden Verbindung.

Es ist auch bekannt, photohalbleitende organische Verbindungen zur Herstellung von elektrophotographischen Druckformen und insbesondere elektrophotographischen Offsetdruckformen zu verwenden (vgl. DE-PS 1 117 391 und 1 120 875, DE-AS 15 22 497 und 27 26 116).

Die gestiegenen Anforderungen an Reproduktionssysteme verlangen eine Vielfalt von Aufzeichnungsmaterialien und -systemen, um für spezielle Probleme optimale Lösungen aussuchen zu können. Gewünscht sind eine gute Auflösung und eine gute Betonung. Die oft beanstandete ungenügende Betonung, die auf eine ungünstige Feldstärkedifferenzierung zwischen

Rss/P

belichteten und unbelichteten Flächen hinweist, ist hierbei oft auf eine zu hohe Dunkelleitfähigkeit des Aufzeichnungsmaterials im beladenen Zustand zurückzuführen, so daß eine ungenügende Oberflächenladungsdichte vor der aktinischen bildmäßigen Belichtung vorliegt.

05

Ganz besonders erwünscht ist eine hohe Photoempfindlichkeit, um die erforderlichen Prozeßzeiten zu verringern. Insbesondere bei der Herstellung von elektrophotographischen Offsetdruckplatten spielt die notwendige Belichtungszeit eine wichtige Rolle. Hier werden aber die bestehenden

10 Systeme häufig kritisiert.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien insbesondere für die Herstellung von elektrophotographischen Druckformen, wie Offsetdruckformen, zu entwickeln, die eine verbesserte Photoempfindlichkeit, gleichzeitig ein geringes Dunkelleitvermögen und eine gute Auflösung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß man so verbesserte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Ladungsträger erzeugenden Verbindungen bzw. Sensibilisatoren, Ladungsträger transportierenden Verbindungen, Bindemitteln und speziellen Zusätzen erhält, wenn sie als Zusätze 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise aber 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelanteil in der Ladungsträger transportierende Verbindungen enthaltenden Schicht Metallacetylacetonate [(Pentandionate-25 -(2,4))] enthalten.

Es hat sich gezeigt, daß ganz besonders verbesserte Photoempfindlichkeiten der Aufzeichnungsmaterialien erhalten werden, wenn Metallacetylacetonate als spezielle Zusätze eingesetzt werden, die in Lösung und in der Mischung farblos sind, also nicht im sichtbaren Spektralbereich und im Absorptionsbereich des Sensibilisators absorbieren. Es hat sich nämlich ergeben, daß zwar alle Metallacetylacetonate die Photoempfindlichkeit verbessern, farbige Metallacetylacetonate - wie Kupfer(II)acetylacetonat (blau), Chrom(III)-acetylacetonat (bordorot), Eisen(III)-acetylacetonat (rot), Nickel(II)acetylacetonat (türkisgrün), Palladium(II)acetylacetonat - jedoch die Wirkung des Sensibilisators negativ beeinflussen, so daß insgesamt nur geringfügige Verbesserungen der Photoempfindlichkeit resultieren.

40 Ganz besonders bewährt haben sich die in Lösung und in der Mischung farblosen Metallacetylacetonate wie

- Cadmiumacetylacetonat
(Bis[pentandionato-(2,4)]-cadmium(II))
- Natriumacetylacetonat
5 (Pentandionato-(2,4)-natrium)
- Magnesiumacetylacetonat
(Bis[pentandionato-(2,4)]-magnesium),
- 0 - Zinkacetylacetonat
(Bis[pentandionato-(2,4)]-zink(II))
- Zirkonacetylacetonat
(Tetrakis[pentandionato-(2,4)]-zirkonium(V)) und
5
- Titanylacetylacetonat
(Bis[pentandionato-(2,4)]-titanyl(IV), aber auch Aluminiumacetyl-
acetonat (Tris[pentandionato-(2,4)]-aluminium(III) (rosa) ist sehr
geeignet.

Diese Acetylacetonate sind auch in ausreichender Menge in geeigneten
10 organischen Lösungsmitteln löslich.

Ganz besonders Überraschend ist, daß der Zusatz der erfindungsgemäßen
Metallacetylacetonate die Photoempfindlichkeit stark verbessert und
gleichzeitig auch die maximale Potentialakzeptanz der elektrophotographi-
25 schen Aufzeichnungsmaterialien deutlich erhöht, ohne die Dunkeleigenschaf-
ten zu verändern, so daß auch gleichzeitig zur Photoempfindlichkeit eine
verbesserte Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten
Flächen der beladenen Oberfläche auftritt.

30 Es ist dem Fachmann bekannt, daß Metallhalogenide - wie Zinkchlorid,
Magnesiumbromid, Aluminiumchlorid - und Ketone - wie Acetophenon, Benzo-
phenon, Benzil - auch in geringen Mengen die Photoempfindlichkeit ge-
wisser organischer Photohalbleiterschichten verbessern können (z.B.
US 3 037 861, US 3 553 009, US 3 620 723). Metallacetylacetonate gehören
35 jedoch nicht dazu. Es hat sich auch bestätigt, daß Zusätze von Metallhalo-
geniden und Ketonen nicht die erfindungsgemäßen Wirkungen erbringen. Der
erfindungsgemäß erzielte Effekt der Acetylacetonate ist aus den bekannten
Zusätzen für den Fachmann nicht ableitbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten, die Photoempfindlichkeit verbessernden Metallacetylacetonate können mit Vorteil sowohl in einschichtig als auch in mehrschichtig auf elektroleitfähige Träger aufgetragenen Aufzeichnungssystemen verwendet werden.

05

Geeignete einschichtige Systeme weisen bevorzugt auf einem leitfähigen Trägermaterial eine Schicht aus (a) 45 bis 75 Gewichtsteilen eines Bindemittels, (b) 30 bis 60, insbesondere 35 bis 50 Gewichtsteilen einer Ladungsträger transportierenden Verbindungen, (c) ggf. 5 bis 25 Gewichtsteilen eines weiteren, im wesentlichen inaktiven Bindemittels, (d) 0,05 bis 0,8 Gewichtsteilen einer bei aktinischer Belichtung Ladungsträger erzeugenden Verbindung, insbesondere eines geeigneten Farbstoffs und (e) 0,5 bis 30, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelanteil, eines oder mehrerer der erfindungsgemäßen Metallacetylacetonate auf. Die Schichten werden mit Vorteil aus einer ca. 5 gew.-%igen Lösung in einem geeigneten organischen Lösungsmittel auf das gereinigte leitfähige Trägermaterial so aufgebracht, daß nach dem Ablüften des Lösungsmittels eine Trockenschichtdicke von ca. 0,8 bis 40 µm (je nach Verwendungszweck, bei elektrophotographischen Druckformen insbesondere 0,8 bis 6 µm) resultiert.

Geeignete Mehrschichtsysteme haben mit Vorteil auf einem elektroleitfähigen Trägermaterial (a) eine Schicht mit Ladungsträger erzeugenden Verbindungen und (b) eine weitere Schicht mit (b1) mindestens einer Ladungsträger transportierenden Verbindung, (b2) mindestens einem organischen Bindemittel und (b3) ggf. weiteren, insbesondere die mechanischen Eigenschaften der Schicht verbessernden Zusätzen, wobei die Schicht (b) 0,5 bis 30 und bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelanteil, eines oder mehrere der erfindungsgemäßen Metallacetylacetonate enthält. Mit Vorteil enthält die Schicht (b) 30 bis 60 Gewichtsteile von (b1), 45 bis 75 Gewichtsteile von (b2) und ggf. 5 bis 25 Gewichtsteile der Zusätze (b3).

Die erste Schicht wird vorteilhaft in einer Dicke von 0,005 bis 5, insbesondere 0,1 bis 0,9 µm aus Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel auf das Trägermaterial aufgetragen. Nach dem Auftrag erfolgt mit Vorteil der Auftrag der zweiten Schicht in einer Dicke, daß nach dem Trocknen der Kompositstruktur eine Schichtdicke von 5 bis 25, insbesondere 7 bis 15 µm resultiert.

40

Als elektrisch leitende Träger sind prinzipiell alle leitfähigen Trägermaterialien verwendbar, soweit sie für das Einsatzgebiet geeignet sind. Bevorzugt sind je nach Einsatzgebiet der Aufzeichnungsmaterialien Alu-

minium-, Zink-, Magnesium-, Kupfer- oder Mehrmetallplatten, z.B. rohe oder vorbehandelte, z.B. aufgerauhte und/oder anodisierte Aluminiumbleche, Aluminiumfolien, Polymerfilme mit metallisierter Oberfläche wie aluminiumbedampfte Polyethylenterephthalatfilme oder auch elektrisch leitende Spezialpapiere. Träger für Druckformen haben vorteilhaft eine Dicke von 0,08 bis ca. 0,3 mm.

Die Art der geeigneten organischen Bindemittel für die Schichten richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck der Aufzeichnungsmaterialien. Für den Kopiersektor eignen sich z.B. Celluloseether, Polyesterharze, Polyvinylchloride, Polycarbonate, Copolymere, wie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Vinylchlorid-Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Mischungen solcher Bindemittel. Bei ihrer Auswahl spielen ihre filmbildenden und elektrischen Eigenschaften, ihre Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial und ihre Löslichkeitseigenschaften eine besondere Rolle. Insbesondere bei Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung elektrophotographischer Druckplatten, und besonders bei denen für den Offsetdruck, sind solche besonders geeignet, die in basischen, wäßrigen oder alkoholischen Lösungsmitteln löslich sind. Dies sind vor allem Substanzen mit alkalilöslich machenden Gruppen wie Anhydrid-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phenol- oder Sulfonimid-Gruppierungen. Bevorzugt sind Bindemittel, insbesondere solche mit hohen Säurezahlen, die in basischen wäßrig-alkoholischen Lösungsmittelsystemen leicht löslich sind und ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel), von 800 bis 150 000 und insbesondere 1 200 und 80 000 aufweisen. Geeignet sind z.B. Copolymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureestern, besonders Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid und aus Styrol, Methacrylsäure und Methacrylsäureester, soweit sie die vorstehende Löslichkeitsbedingung aufweisen. Obwohl bekanntermaßen Bindemittel mit freien Carboxylgruppen die Dunkelleitfähigkeit der elektrophotographischen Schichten in unerwünschter Weise erhöhen und dadurch zu schlechten Betonerungsergebnissen führen, lassen sich solche Bindemittel leicht an die verwendeten Ladungstransportverbindungen anpassen. So hat sich gezeigt, daß Copolymerisate aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Acryl- oder Methacrylsäure, die einen Anteil von einpolymerisiertem Maleinsäureanhydrid von 5 bis 50 Gew.-% und einen Anteil von einpolymerisierter Acryl- oder Methacrylsäure von 5 bis 35 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% aufweisen, befriedigende elektrophotographische Schichten mit hinreichender Dunkelleitfähigkeit ergeben. Sie weisen eine hervorragende Löslichkeit in Auswaschmitteln aus 75 Gew.-% Wasser, 25 Gew.-% Isobutanol und 2 Gew.-% Soda auf, sind aber in offsettypischem Wischwasser unlöslich.

Geeignete Ladungsträger erzeugende Verbindungen bzw. Sensibilisatoren sind z.B. für einschichtig aufgetragene Systeme, wie sie auch zur Herstellung elektrophotographischer Druckformen dienen, Farbstoffe aus der Triarylmethanreihe, Xanthenfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Sehr gute
05 Ergebnisse wurden mit Rhodamin B (C.I. 45170), Rhodamin 6 G (C.I. 45160), Malachitgrün (C.I. 42000), Methylviolett (C.I. 42535) und Kristallviolett (C.I. 42555) erhalten. Bei mehrschichtig aufgetragenen Systemen liegt der Farbstoff oder das Pigment in einer separaten Ladungsträger erzeugenden Schicht vor. Hier sind Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Isoindolinfarbstoffe
10 fe und Perylentetracarbonsäurederivate besonders wirksam. Gute Ergebnisse werden mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimidderivaten erzielt, wie sie in den DE-OS 31 10 954 und 31 10 960 beschrieben sind.

Geeignete Ladungsträger des elektrischen Stromes transportierende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt. Erwähnt seien Oxazolderivate
15 (DBP 11 20 875), Oxdiazolderivate (DBP 10 58 836), Triazolderivate (DBP 10 60 260), Azomethine (US 3 041 165), Pyrazolinderivate (DBP 10 60 714) und Imidazolderivate (DBP 11 06 599). Bevorzugt sind Benzotriazolderivate (deutsche Patentanmeldung P 32 15 968.4) und Hydrazonderivate
20 vate (deutsche Patentanmeldung P 32 01 202.0). Es handelt sich meist um niedermolekulare, mit den organischen Bindemitteln in der erforderlichen Menge gut verträgliche Verbindungen. Es sind aber auch polymere Ladungstransportverbindungen einsetzbar, z.B. Poly(N-vinylcarbazol).

25 Für die jeweilige Verwendung kann das erfindungsgemäße elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial übliche Zusätze enthalten, z.B. Verlaufsmittel und Weichmacher in der photoleitfähigen Schicht oder Haftvermittler zwischen Träger und Schicht.

30 Die erfindungsgemäßen elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich durch eine Kombination sehr guter Eigenschaften, insbesondere einer hohen Photoleitfähigkeit bei gleichzeitig sehr niedriger Dunkelleitfähigkeit aus, so daß die Schichten für die Kopiertechnik sehr geeignet sind.

35

Deutliche Vorteile weisen sie bei der Verwendung für die Herstellung von elektrophotographischen Druckformen auf und genügen hierbei hohen Ansprüchen im Hinblick auf das Auflösungsvermögen und die Druckauflage. Die hohe Lichtempfindlichkeit erlaubt eine Senkung der Belichtungszeit bei
40 der Verarbeitung in der Reprokamera gegenüber handelsüblichen Materialien bis etwa um die Hälfte. Aus einer sehr randscharfen Bildwiedergabe resultiert eine gute Auflösung. Durch einen hohen Ladungskontrast können auch feine Rasterpunkte in den lichten Tonwertbereichen gut wiedergegeben

werden. Ferner führt die Belichtung der Schichten zu sehr geringen Restspannungen und die bei der Betonierung erhaltenen Bilder zeichnen sich durch gute Grundfreiheit in den Nichtbildbereichen aus. Die spektrale Empfindlichkeit sinkt bei 600 nm stark ab, so daß die Schichten bei
05 Rotlicht gehandhabt werden können, ohne daß Bildverluste auftreten.

Die Herstellung elektrophotographischer Offsetdruckformen erfolgt wie üblich durch eine elektrostatische Aufladung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials mittels einer Hochspannungscorona, eine direkt
10 nachfolgende bildmäßige Belichtung, die Entwicklung des vorliegenden elektrostatischen, latenten Ladungsbildes mittels eines Trocken- oder Flüssigtoners, die Fixierung des Toners durch einen nachgeschalteten Schmelzvorgang und die Entfernung der unbetonerten, photohalbleitenden Schicht mittels eines geeigneten Auswaschlösemittels. Die so erhaltene
15 Druckform kann in bekannter Weise für den Offsetdruck noch vorbereitet werden, z.B. durch eine Hydrophilierung und Gummierung der wasserführenden Oberfläche.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern. Die
20 genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Die Schichten werden mit einer Gleichspannungscorona von - 8,5 kV in 1 cm Abstand gleichmäßig auf ein Oberflächenpotential von - 600 Volt aufgeladen und dann mit dem weißen Licht einer Xenonhochdrucklampe mit einer
25 Beleuchtungsstärke von $10 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ in der Schichtebene belichtet. Der photoinduzierte Potentialabfall während der Belichtung wird zeitlich solange verfolgt, bis das Oberflächenpotential auf unter 5 % des ursprünglich vorhandenen Wertes gefallen ist. Dann wird die Zeit ermittelt, die bis zum Abfall des Oberflächenpotentials um die Hälfte, berichtigt um den
30 Betrag des Dunkelabfalls, verstreicht. Die Halbwertsphotoempfindlichkeit als Produkt aus Halbwertszeit und Beleuchtungsstärke in Plattenebene wird in $\mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ angegeben. Weiterhin werden gegebenenfalls nach der xerographischen Methode die maximale Potentialakzeptanz in Volt, die Zeit bis zur Aufladung der Aufzeichnungsmaterialien auf -500 Volt bei einer Corona-
35 spannung von -8,5 kV in 10 mm Abstand, der Potentialabfall im Dunkeln in 20 Sekunden und der gesamte photoinduzierte Potentialabfall in % bei einer eingestrahnten Energie von $1 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt.

Beispiel 1

55 Teile eines Copolymerisats aus 70 % Styrol, 6 % Maleinsäureanhydrid
und 24 % Acrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ von etwa
05 2000, 45 Teile 2-(N,N-Diethylphenyl)-6-methoxybenzotriazol-1,2,3, 0,6 Teil-
le Methylviolett (C.I. 42535) und 5 Teile Bis[pentandionato-(2,4)]-
-zink (II) (Zinkacetylacetonat) werden in einem Gemisch aus Tetrahydro-
furan und Essigsäureethylester gelöst, die Lösung wird auf einen elek-
trisch leitfähigen Träger aus einem elektolytisch aufgerauten und danach
10 anodisch oxidierten Aluminiumblech von 0,15 mm Dicke so aufgetragen, daß
nach dem Abflüßten des Lösungsmittels und 30minütigem Trocknen bei 85°C
eine Trockenschichtdicke von 4µm resultiert. Die xerographische Prüfung
ergibt eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von 19,6 µJ.cm⁻².

15 Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird der Zusatz des Zink-
acetylacetonats unterlassen. Es wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit
von 35,4 µJ.cm⁻² gemessen.

20

Vergleichsbeispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird anstelle des Zinkacetyl-
acetonats die gleiche Menge an reinem Acetylaceton (1,3-Diketon) einge-
25 setzt. Die Halbwertsphotoempfindlichkeit beträgt 33,6 µJ.cm⁻².

Vergleichsbeispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Zinkacetylacetonat
30 durch die gleiche Menge an Zinkchlorid (vorgelöst in wenig Wasser) er-
setzt. Es wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von 31,4 µJ.cm⁻² er-
mittelt.

Beispiele 2 und 3

35

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Zinkacetylacetonat
durch Bis[pentandionato-(2,4)]-magnesium (Magnesiumacetylacetonat, Bei-
spiel 2), bzw. Tetrakis[pentandionato-(2,4)]-zirkonium-(IV) (Zirkon-
acetylacetonat, Beispiel 3) ersetzt. Die Halbwertsphotoempfindlichkeiten
40 betragen 22,4 µJ.cm⁻² und 23,5 µJ.cm⁻².

Beispiel 4

60 Teile eines Copolymerisats aus 80 % Styrol und 20 % Acrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 1600, 36 Teile p-Diethylaminobenz-
05 aldehyddiphenylhydrazon, 1 Teil Rhodamin 6 G (C.I. 45160) und 8 Teile Bis[pentandionato-(2,4)]-zink werden in Tetrahydrofuran/Methylglykol 1:1 gelöst und in einer Trockenschichtdicke von 5,5 µm auf ein feinge-
bürstetes Aluminiumblech aufgetragen. An diesem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von
10 9,6 µJ.cm⁻² ermittelt.

Vergleichsbeispiel 4

Es wird wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wird das Zinkacetylacetonat
15 weggelassen. Die Halbwertsphotoempfindlichkeit beträgt nun 16,2 µJ.cm⁻².

Beispiel 5

50 Teile eines Copolymerisats aus 60 % Styrol und 40 % einer mit Methanol
20 halbveresterten Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ von 10 000, 50 Teile 2-(4'-Diethylaminophenyl)-benztriazol-1,2,3, 0,2 Teile Kristallviolett (C.I. 42555) und 4 Teile Bis[pentandionato-(2,4)]-zir-
konium-(IV) werden aus einer 5%igen Lösung in Tetrahydrofuran auf eine elektrolytisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumfolie von 0,15 mm
25 Dicke in einer Trockenschichtdicke von etwa 4 µm aufgebracht.

Diese Druckplatte wird nach einer Aufladung mittels einer Hochspannungs-
corona in einer Kamera bildmäßig 12 Sekunden belichtet. Danach wird mit einem Pulvertoner entwickelt, der bei 160°C abriebfest eingebrannt wird.
30 Die unbetonerte Schicht wird mit einem Gemisch aus 0,5 % Soda, 25 % Isopropanol und 74,5 % Wasser abgewaschen, wodurch die Aluminiumober-
fläche freigelegt wird. Die Lösungen werden mit einem Wattebausch über die Schicht gestrichen. Man erhält die im Offsetdruck erwünschte Diffe-
renzierung in hydrophile und oleophile Bereiche, wobei die Trägerober-
35 fläche die hydrophilen Bereiche liefert.

Anschließend an die Behandlung mit der alkalischen Flüssigkeit wird die Druckplatte mit Wasser nachgespült und durch Überwischen mit verdünnter Phosphorsäurelösung die Hydrophilie der Trägeroberfläche weiter erhöht.
40 Nach Einfärben mit fetter Farbe wird auf bekannte Weise in Offsetdruck-
maschinen damit gedruckt.

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 5

55 Teile eines Copolymerisats aus 55 % Styrol, 30 % Acrylsäure und 15 % Maleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ von 35 000,
05 45 Teile 2-(N,N-Diethylaminophenyl)-benzotriazol-1,2,3, 0,6 Teile Methyl-
violett (C.I. 42535) und 6 Teile Bis[pentandionato-(2,4)]-zink werden in
einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methylglykolacetat gelöst und als
Schicht mit einer Trockenschichtdicke von 3,5 μm auf ein feingebürstetes
Aluminiumblech aufgebracht. Die Vergleichsschicht 5 ist wie Beispiel 6
10 aber ohne das Zinkacetylacetonat hergestellt.

Nach der xerographischen Methode werden an den beiden Schichten (Vergleichsbeispiel in Klammern) folgende Kenndaten gemessen:

- 15 a) Zeit bis zur Aufladung auf -500 V (-8,5 kV, 10 mm): 1,8 s (2,2 s);
- b) maximale Potentialakzeptanz: 1700 V (1380 V);
- c) Dunkelabfall (20 s, -600 V): 17 % (16 %);
- d) photoinduzierter Potentialabfall ($1 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$): 96,5 % (87,0 %).

20 Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel 6

Auf einer Polyethylenterephthalatfolie mit einer aufgedampften, leitfähigen Aluminiumschicht in einer Dicke von etwa 300 Å wird eine Schicht aus
60 Teilen eines chlorierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimidbis-
25 benzimidazols mit einem Chlorgehalt von etwa 38 % und 50 Teilen eines handelsüblichen Copolymerisats aus Vinylchlorid, Acrylsäure und einem Maleinsäurediester in einer Dicke von etwa 0,55 μm als Ladungsträger erzeugende Schicht aufgebracht.

30 Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wird aus einer Lösung in Essigsäureethylester eine Ladungstransportschicht aus 45 Teilen eines handelsüblichen Polycarbonat-Bindemittels mit einem Schmelzbereich von 220 bis 230°C, 10 Teile eines Polyesters mit einer Säurezahl von etwa 40 und einem Molekulargewicht von ca. 4.500, 40 Teilen p-Diethylaminobenzal-
35 dehyddiphenylhydrazon und 4 Teilen Bis[pentandionato-(2,4)]-zink so aufgebracht, daß nach dem Ablüften des Lösungsmittels und 30minütigem Trocknen bei 80°C eine Trockenschichtdicke von 12 μm resultiert.

An dieser Schicht wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von $2,8 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
40 ermittelt. Die gleiche Schicht ohne Zinkacetylacetonat hat eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von etwa $4,8 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Wird die Schicht des Beispiels 7 als Kopierfolie in einem handelsüblichen Kopiergerät mit Trockentoner verwendet, so können damit Kopien von guter Qualität und in hoher Anzahl hergestellt werden.

05



Patentansprüche

- 05 1. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Bindemitteln, Ladungsträger erzeugenden Verbindungen bzw. Sensibilisatoren, Ladungsträger transportierenden Verbindungen und Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatz 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelanteil in der Ladungsträger transportierenden Verbindungen enthaltenden Schicht eines Metallacetylacetonats enthalten.
- 10 2. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Metallacetylacetonat in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% enthalten.
- 15 3. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein in Lösung und in der Mischung farbloses Metallacetylacetonat enthalten.
- 20 4. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Metallacetylacetonat Zinkacetylacetonat (Bis[pentandionato-(2,4)]-zink) enthalten.
- 25 5. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Metallacetylacetonat Magnesiumacetylacetonat (Bis[pentandionato-(2,4)]-magnesium) enthalten.
- 30 6. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Metallacetylacetonat Zirkoniumacetylacetonat (Tetrakis[pentandionato-(2,4)]-zirkonium (IV)) enthalten.
- 35 7. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen elektrisch leitenden Träger, eine Schicht mit Ladungsträger erzeugenden Verbindungen und eine weitere Schicht mit Ladungsträger transportierenden Verbindungen, die 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel dieser Schicht, Metallacetylacetonate enthalten.
- 40 8. Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung elektrophotographischer Druckformen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einem für Druckformen geeigneten Trägermaterial einer Dicke von 0,08 bis 0,6 mm eine photohalbleitende Schicht aufweisen, die

- a) mindestens ein Bindemittel,
b) mindestens eine Ladungsträger transportierende Verbindung,
c) mindestens einen Farbstoff als Sensibilisator,
d) mindestens ein Metallacetylacetonat und
05 e) ggf. weitere Zusätze
enthält.
9. Aufzeichnungsmaterialien gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß das Bindemittel in basischen wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen
10 Lösungsmitteln löslich ist.
10. Aufzeichnungsmaterialien gemäß Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet,
daß das Bindemittel ein Copolymerisat aus Styrol, Malein-
säureanhydrid und Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einem Anteil an
15 einpolymerisierten Maleinsäureanhydrid-Gruppen von 5 bis 50 Gew.-%
und einem Anteil an einpolymerisierten Acryl- und/oder Methacryl-
säure-Gruppen von 5 bis 35 Gew.-% ist.
11. Verwendung der elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien gemäß
20 Ansprüchen 1 bis 7 für reprographische Zwecke.
12. Verwendung der elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 8 bis 10 zur Herstellung elektro-
photographischer Druckformen, insbesondere Offsetdruckformen.

