

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 133 469

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 84107504.7

(51)

Int. Cl.⁴: **G 03 G 5/04**

G 03 G 5/05, G 03 G 13/26

C 07 C 49/92, C 07 C 49/12

(22)

Anmeldetag: 28.06.84

(30)

Priorität: 05.07.83 DE 3324089

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.85 Patentblatt 85/9

(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)

(72)

Erfinder: Neumann, Peter, Dr.
Franz-Schubert-Strasse 1
D-6908 Wiesloch(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 Metall-1,3-Diketon-Komplexen mit einer hohen Photoleitfähigkeit und einer niedrigen Dunkelleitfähigkeit, sowie ihre Verwendung für reprographische Zwecke und die Herstellung elektrophotographischer Druckformen, insbesondere Offsetdruckformen.

EP 0 133 469 A1

- 1 -

Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter
Photoempfindlichkeit

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

Elektrophotographische Verfahren, dafür benötigte Materialien und ver-
10 schiedene 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
15 organischen Verbindungen, die in den Bindemitteln auch in höheren Konzen-
trationen löslich und zu einem Transport von Ladungsträgern des elek-
trischen Stromes befähigt sind, sowie Verbindungen, insbesondere Farb-
stoffe oder Pigmente, die durch Absorption des bildmäßig eingestrahnten,
aktinischen Lichts Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugen und
diese unter Mithilfe des von außen durch die elektrostatische Oberflächen-
20 ladung aufgeprägten elektrischen Feldes auf die Ladung transportierenden
Verbindungen übertragen können. Diese Ladungsträger erzeugenden Verbin-
dungen 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
25 Mischung aus Bindemittel und Ladungsträger transportierende Verbindungen
vorhanden sein (vgl. DE-PS 1 058 836). Das in der DE-OS 22 20 408 be-
schriebene mehrlagige elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial be-
steht aus einem elektrisch leitfähigen Trägermaterial, einer ersten,
Farbstoff enthaltenden, etwa 0,005 bis 2µm dicken, durch Belichtung mit
30 aktinischem Licht Ladungsträger des elektrischen Stromes erzeugenden
Schicht aus im Dunkeln isolierenden, organischen Materialien mit mindes-
tens einer Ladungen transportierenden Verbindung.

Es ist auch bekannt, photohalbleitende organische Verbindungen zur Her-
35 stellung von elektrophotographischen Druckformen und insbesondere elektro-
photographischen 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
40 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,

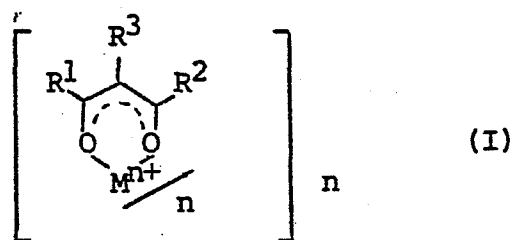
15 die eine verbesserte Photoempfindlichkeit, gleichzeitig ein geringes Dunkelleitvermögen und eine gute Auflösung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß man so verbesserte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien mit elektrisch leitenden Trägern, Ladungsträger erzeugenden Verbindungen bzw. Sensibilisatoren, Ladungsträger transportierenden Verbindungen Bindemitteln und 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, Metall-1,3-Diketon-Komplexe enthalten.

25

Geeignete Metall-1,3-Diketon-Komplexe sind besonders solche der Formel (I)

30



35 worin

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, einen ggf. substituierten Alkylrest, insbesondere einen ggf. durch Fluoratome substituierten Alkylrest, einen ggf. substituierten und insbesondere durch Alkylgruppen substituierten Cycloalkylrest, insbesondere 5- oder 6-gliedrigen Cycloalkylrest, einen ggf. substituierten Phenylrest-, Naphthyl- oder Biphenylrest oder einen insbesondere ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten können,

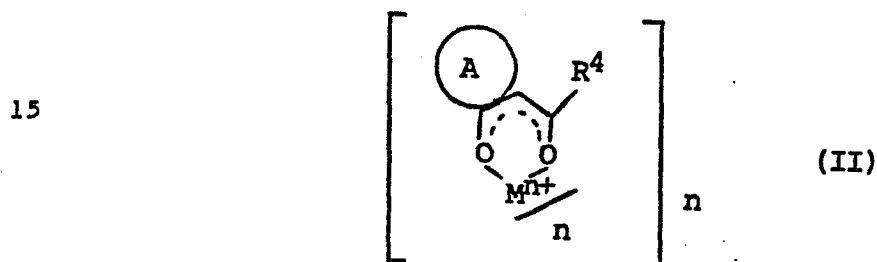
40

R^3 Wasserstoff oder einen ggf. substituierten Alkyl- oder Phenylrest bedeuten können,

M ein Element der Ordnungszahlen 21 (Scandium), 39 (Yttrium) oder 57-71 05 darstellt und

n die Zahl 3 oder, falls M = Cerium (0.2.58) ist, auch die Zahl 4 bedeutet.

10 Weitere recht geeignete Metall-1,3-Diketon-Komplexe sind solche der Formel (II)



20

worin

A einen gesättigten, ggf. substituierten und insbesondere durch Alkylgruppen substituierten oder durch Alkylengruppen überbrückten 5- oder 6-glied- 25 rigen Kohlenstoffring,

R^4 einen ggf. substituierten und insbesondere durch Fluoratome substituierten Alkylrest oder einen substituierten und insbesondere durch Alkylgruppen substituierten Cycloalkylrest, insbesondere 5- oder 6-glied- 30 rigen Cycloalkylrest bedeutet und

M und n die für Formel (I) oben angegebenen Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in der 35

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen linearen Perfluoralkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Campholyl- oder Fencholylrest, einen durch ein oder zwei 40 Halogenatome, ein oder zwei Methyl- oder Methoxygruppen substituierten Phenylrest einen Furyl-, Thienyl- oder Pyridylrest,

R^3 Wasserstoff,

M Scandium, Yttrium, Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Europium, Dysprosium, Holmium oder Ytterbium und

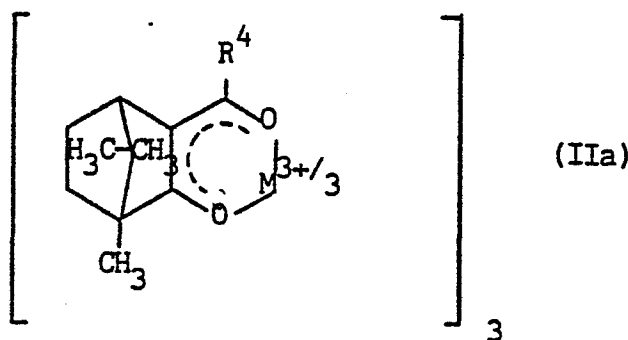
05

n die Zahl 3 oder, falls M gleich Cerium ist, auch die Zahl 4, bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel (II) sind solche der Formel (IIa)

10

15



bevorzugt, in der

20

R^4 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und

M Europium bedeuten.

25

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in der

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl-, Trifluormethyl-, Heptafluorpropyl- oder
30 Phenylrest darstellen,

R^3 Wasserstoff ist,

M die Elemente Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Europium, Dysprosium,
35 Holmium oder Ytterbium, und

n die Zahl 3 bedeuten.

40

Besonders bewährt haben sich solche Verbindungen der Formel (I), in der
 R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, einen Methyl-, Trifluormethyl- oder tert.-Butylrest,

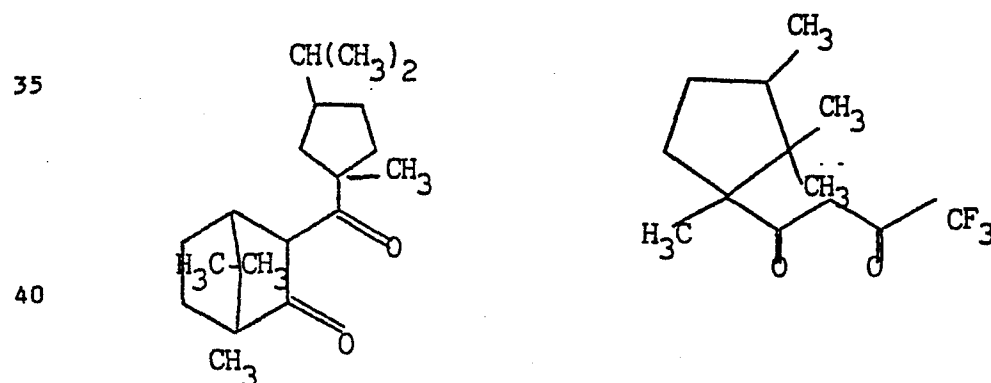
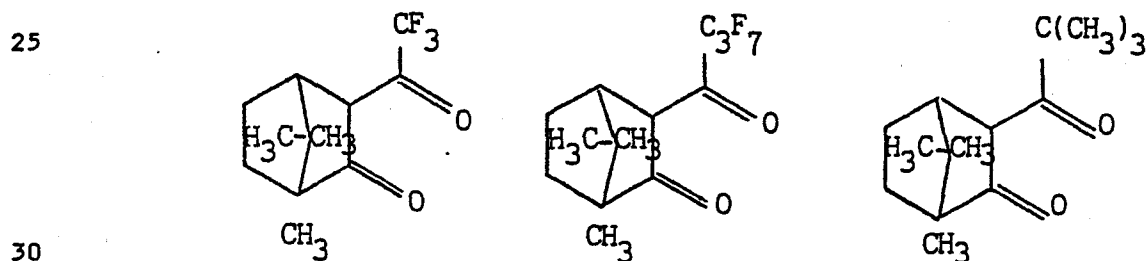
R^3 Wasserstoff,

M die Elemente Praseodyn oder Europium und

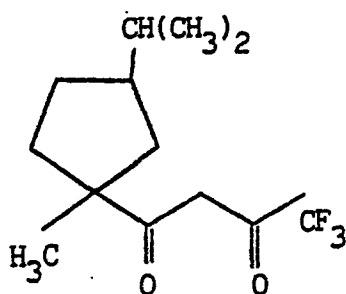
05 n die Zahl 3 bedeuten.

Als 1,3-Diketone, die mit den Metallen Komplexe, insbesondere solche der Formeln (I) und (II) bilden können, seien folgende Verbindungen genannt:

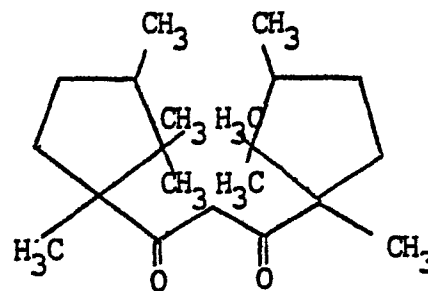
- 10 2,4-Pentandion, 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion, 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion, 2,4-Hexandion, 5-Methyl-2,4-hexandion, 5,5-Dimethyl-2,4-hexandion, 1,1,1-Trifluor-2,4-hexandion, 1,1,1-Trifluor-5-methyl-2,4-hexandion, 1,1,1-Trifluor-5,5-dimethyl-2,4-hexandion, 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-Decafluor-2,4-heptandion, 3,5-Heptandion, 2,2,6-Tri-
 15 methyl-3,5-heptandion, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion, 2,4-Decandion, 2,4-Heneicosandion, 1-Phenyl-1,3-butandion, 4,4,4-Trifluor-1-phenyl-1,3-butandion, 4,4,4-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-1,3-butandion, 4,4,4-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-1,3-butandion, 4,4,4-Trifluor-1-(4-fluor-
 20 phenyl)-1,3-butandion, 1-(2-Naphthyl)-1,3-butandion, 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, 1,3-Bis(4-pyridyl)-1,3-propandion, 4,4,4-Trifluor-1-(2-furyl)-1,3-butandion, 4,4,4-Trifluor-1-(2-thienyl)-1,3-butandion, 1,3-Bis-(2-thienyl)-1,3-propandion,



05



10



15

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen sind bekannt bzw. können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. nach den in Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr. 39 Seltene Erden, Bd. D 3, 8. Auflage 1981, S. 65 ff. angegebenen Methoden.

20 Ganz besonders Überraschend ist, daß der erfindungsgemäße Zusatz der Metall-1,2-Diketon-Komplexe die Photoempfindlichkeit stark verbessert und gleichzeitig auch die maximale Potentialakzeptanz der elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien deutlich erhöht, ohne die Dunkeleigenschaften zu verändern, so daß auch gleichzeitig zur Photoempfindlichkeit eine verbesserte Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Flächen der beladenen Oberfläche auftritt.

Es ist dem Fachmann bekannt, daß Metallhalogenide - wie Zinkchlorid, 25 Magnesiumbromid, Aluminiumchlorid - und Ketone - wie Acetophenon, Benzophenon, Benzil - auch in geringen Mengen die Photoempfindlichkeit gewisser organischer Photohalbleiterschichten verbessern können (z.B. US 3 037 861, US 3 553 009, US 3 620 723). Es hat sich auch bestätigt, daß Zusätze von Metallhalogeniden und Ketonen nicht die erfindungsgemäßen 30 Wirkungen erbringen. Der erfindungsgemäß erzielte Effekt der Metall-1,3-Diketon-Komplexe ist aus den bekannten Zusätzen für den Fachmann nicht ableitbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten, die Photoempfindlichkeit verbessernden 35 Metall-1,3-Diketon-Komplexe können mit Vorteil sowohl in einschichtig als auch in mehrschichtig auf elektroleitfähige Träger aufgetragenen Aufzeichnungssystemen verwendet werden.

Geeignete einschichtige Systeme weisen bevorzugt auf einem leitfähigen 40 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 Metall-1,3-Diketon-Komplexe 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 40µm (je nach Verwendungszweck, bei elektrophotographischen Druckformen insbesondere 10 0,8 bis 6µm) 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 Metall-1,3-Diketon-Komplexe 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 0,9µm 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 15µm resultiert.

30

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

40

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, 23 Gew.-% Isobutanol und 2 Gew.-% Soda auf, sind aber in offsetttypischem Wischwasser unlöslich.

35

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 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 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.

05

Geeignete Ladungsträger des elektrischen Stromes transportierende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt. Erwähnt seien Oxazolderivate (DBP 11 20 875), Oxdiazolderivate (DBP 10 58 836), Triazolderivate (DBP 10 60 260), Azomethine (US 3 041 165), Pyrazolinderivate

10 (DBP 10 60 714) und Imidazolderivate (DBP 11 06 599). Bevorzugt sind Benzotriazolderivate (deutsche Patentanmeldung P 32 15 968.4) und Hydrazonderivate (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 Ladungs-
15 transportverbindungen einsetzbar, z.B. Poly(N-vinylcarbazol).

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

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

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
30 hohe Lichtempfindlichkeit erlaubt eine starke Senkung der Belichtungszeit bei der Verarbeitung in der Reprokamera gegenüber handelsüblichen Materialien. Aus einer sehr randscharfen Bildwiedergabe resultiert eine gute Auflösung. Durch einen hohen Ladungs-
35 Rasterpunkte in den lichten Tonwertbereichen gut wiedergegeben werden. Ferner führt die Belichtung der Schichten zu sehr geringen Restspannungen und die bei der Betonung erhaltenen Bilder zeichnen sich durch gute Grundfreiheit in den Nichtbildbereichen aus.

40 Die Herstellung elektrophotographischer Offsetdruckformen erfolgt wie üblich durch eine elektrostatische Aufladung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials mittels einer Hochspannungscorona, eine direkt 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
05 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
10 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
15 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
20 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-
25 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

30

55 Teile eines Copolymerisats aus 70 % Styrol, 6 % Maleinsäureanhydrid und 24 % Acrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ von etwa 2000, 45 Teile 2-(N,N-Diethylphenyl)-6-methoxybenzotriazol-1,2,3, 0,6 Teile Methylviolett (C.I. 42535) und 5 Teile Tris(dipivalomethanato)-europium $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{EuO}_6$) werden in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Essigsäureethylester gelöst, die Lösung wird auf einen elektrisch leitfähigen Träger aus einem elektolytisch aufgerauten und danach anodisch oxidierten Aluminiumblech von 0,15 mm Dicke so aufgetragen, daß nach dem Abflüßten des Lösungsmittels und 30minütigem Trocknen bei 85°C
40 eine Trockenschichtdicke von $4 \mu\text{m}$ resultiert. Die xerographische Prüfung ergibt eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von $20,7 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird der Zusatz des Tris(dipivalomethanato)-europium unterlassen. Es wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von $35,4 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ gemessen.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird anstelle des Tris(dipivalomethanato)-europium die gleiche Menge an reinem Dipivalomethan ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$) eingesetzt. Die Halbwertsphotoempfindlichkeit beträgt $29,5 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Vergleichsbeispiel 3

15

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Tris(dipivalomethanato)-europium durch die gleiche Menge an Europiumperchlorat ($\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$) (vorgelöst in wenig Wasser) ersetzt. Es wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von $34,7 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt.

20

Beispiele 2 und 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Tris(dipivalomethanato)-europium durch Tris[1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyloctan-25 dionato-(4,6)]-holmium $\text{Ho}(\text{FOD})_3$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{F}_{21}\text{HoO}_6$), Beispiel 2) bzw. Tris(dipivalomethanato)-praseodym $\text{Pr}(\text{DPM})_3$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{PrO}_6$) Beispiel 3) ersetzt. Die Halbwertsphotoempfindlichkeiten betragen $21,6 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $16,5 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

30 Beispiel 4

60 Teile eines Copolymerisats aus 80 % Styrol und 20 % Acrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 1600, 36 Teile p-Diethylaminobenzaldehyddiphenylhydrazon, 1 Teil Rhodamin 6 G (C.I. 45160) und 8 Teile 35 Tris(dipivalomethanato)-praseodym werden in Tetrahydrofuran/Methylglykol 1:1 gelöst und in einer Trockenschichtdicke von $5,5 \mu\text{m}$ auf ein feingebürstetes Aluminiumblech aufgetragen. An diesem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial wird eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von $10,8 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt.

40

Vergleichsbeispiel 4

Es wird wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wird das Tris(dipivalomethanato)-praseodym weggelassen. Die Halbwertsphotoempfindlichkeit beträgt nun $16,2 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Beispiel 5

50 Teile eines Copolymerisats aus 60 % Styrol und 40 % einer mit Methanol
10 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 Tris(dipivalomethanato)-europium
werden aus einer 5%igen Lösung in Tetrahydrofuran auf eine elektrolytisch
aufgerauhte und anodisierte Aluminiumfolie von 0,15 mm Dicke in einer
15 Trockenschichtdicke von etwa $4 \mu\text{m}$ 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.
20 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-
25 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.
30 Nach Einfärben mit fetter Farbe wird auf bekannte Weise in Offsetdruck-
maschinen damit gedruckt.

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 5

35 55 Teile eines Copolymerisats aus 55 % Styrol, 30 % Acrylsäure und 15 %
Maleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ von 35 000,
45 Teile 2-(N,N-Diethylaminophenyl)-benztriazol-1,2,3, 0,6 Teile Methyl-
violett (C.I. 42535) und 6 Teile Tris(dipivalomethanato)-praseodym werden
in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methylglykolacetat gelöst und
40 als Schicht mit einer Trockenschichtdicke von $3,5 \mu\text{m}$ auf ein feinge-
bürstetes Aluminiumblech aufgebracht. Die Vergleichsschicht 5 ist wie
Beispiel 6 aber ohne das Tris(dipivalomethanato)-praseodym hergestellt.

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

- a) Zeit bis zur Aufladung auf -500 V (-8,5 kV, 10 mm): 2,1 s (2,2 s);
- 05 b) maximale Potentialakzeptanz: 1300 V (1100 V);
- c) Dunkelabfall (20 s, -600 V): 11 % (16 %);
- d) photoinduzierter Potentialabfall (1 mJ.cm^{-2}): 88 % (79 %).

Beispiel 7 und Vergleichsbeispiel 6

10

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-tetracarbonsäurediimidbisbenzimidazols 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.

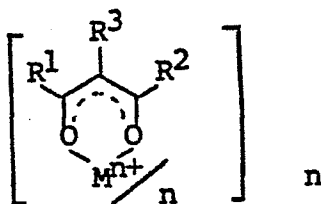
Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wird aus einer Lösung in 20 Essigsäureethylester eine Ladungstransportschicht aus 45 Teilen eines handelsüblichen Polycarbonat-Bindemittels mit einem Schmelzbereich von 220 bis 230°C, 10 Teile eines Polyesters mit einer Säurezahl von etwa 40 und einem Molekulargewicht von ca. 4.500, 40 Teilen p-Diethylaminobenzaldehyddiphenylhydrazon und 4 Teilen Tris(dipivalomethanato)-praseodym so 25 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 2,35 $\mu\text{J.cm}^{-2}$ ermittelt. Die gleiche Schicht ohne Tris(dipivalomethanato)-praseodym hat eine Halbwertsphotoempfindlichkeit von etwa 30 4,8 $\mu\text{J.cm}^{-2}$.

Wird die Schicht des Beispiels 7 als Kopierfolie in einem handelsüblichen Kopiergerät mit Trockentoner verwendet, so können damit Kopien von guter 35 Qualität und in hoher Anzahl hergestellt werden.

Patentansprüche

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 transportierende Verbindungen enthaltenden Schicht eines Metall-1,3-Diketon-Komplexes enthalten.
2. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den 1,3-Diketon-Komplex in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-% enthalten.
3. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall-1,3-Diketon-Komplexe die Formel



25

aufweisen, worin

R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, einen ggf. substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Biphenyl- oder 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest

30

R^3 Wasserstoff oder einen ggf. substituierten Alkyl- oder Phenylrest,

M ein Element der Ordnungszahl 21, 39 oder 57 bis 71 und

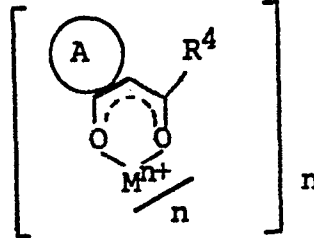
35

n die Zahl 3 oder, falls M = Cerium (O.Z. 58) ist, auch die Zahl 4 bedeuten.

40

4. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall-1,3-Diketon-Komplexe die Formel

05



10

aufweisen, worin

A einen ggf. gesättigten, ggf. substituierten bzw. durch Alkylengruppen überbrückten 5- oder 6-gliedrigen Kohlenstoffring,

15

R⁴ einen ggf. substituierten Alkyl- oder Cycloalkylrest,

M ein Element der Ordnungszahl 21, 39 oder 57 bis 71 und

20

n die Zahl 3 oder, falls M = Cerium (O.Z. 58) ist, auch die Zahl 4 bedeuten.

5. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als 1,3-Diketon-Komplex Tris(dipivalomethanato)-europium enthalten.

25

6. Elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als 1,3-Diketon-Komplex Tris(dipivalomethanato)-praseodym enthalten.

30

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, eines Metall-1,3-Diketon-Komplexes enthalten.

35

8. Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung elektrophotographischer Druckformen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einem für Druckformen geeigneten Trägermaterial einer Dicke von 0,08 bis 0,6 mm eine photohalbleitende Schicht aufweisen, die

40

- 05 a) mindestens ein Bindemittel,
 b) mindestens eine Ladungsträger transportierende Verbindung,
 c) mindestens einen Farbstoff als Sensibilisator,
 d) mindestens einen Metall-1,3-Diketon-Komplex und
 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 Anspruch 8 oder 9, dadurch gekenn-
 zeichnet, 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.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0133469

Nummer der Anmeldung

EP 84107504.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) 4
A, D	DE - B2 - 2 726 116 (HOECHST) * Ansprüche; Spalte 4, Zeilen 27-30, 50-53 * --	1,8-12	G 03 G 5/04 G 03 G 5/05 G 03 G 13/26 C 07 C 49/92 C 07 C 49/12
A, D	US - A - 3 553 009 (HOEGL et al.) * Spalte 4, Zeilen 72-75; Spalte 5, Zeile 39 * --	1	
A	EP - A1 - 0 043 084 (HOECHST) * Ansprüche 1,2; Seite 27, Zeilen 1-3 * --	8-12	
A, D, P	DE - A1 - 3 215 968 (BASF) * Ansprüche 4-10 * ----	8-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) 4
			G 03 G C 07 C 49/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 10-10-1984	Prüfer BECK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			