

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **84109608.4**

22 Anmeldetag: **13.08.84**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **G 03 G 5/14**  
**G 03 G 5/04, G 03 G 5/05**  
**G 03 G 5/06, G 03 G 5/09**  
**G 03 G 5/10**

30 Priorität: **16.08.83 DE 3329442**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.04.85 Patentblatt 85/16**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB NL**

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

72 Erfinder: **Dössel, Karl-Friedrich, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Schenkendorfstrasse 2**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**

72 Erfinder: **Lingnau, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Karolingerstrasse 10**  
**D-6500 Mainz 43(DE)**

54 **Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger (1), gegebenenfalls einer isolierenden Sperrschicht und einer photoleitfähigen, aus Ladungsträger erzeugender (2) und Ladungstransportschicht (3) bestehender Doppelschicht aus organischem Photoleiter, Bindemittel, Farbstoff und üblichen Zusätzen, wobei die Ladungsträger erzeugende Schicht (2) aus einem hochisolierenden Bindemittel besteht, in dem 0,5 bis 20 Gewichtsprozent Farbstoff, bezogen auf die Schicht, gelöst oder dispergiert enthalten sind, daß die Ladungstransportschicht (3) aus einem hochisolierenden Bindemittel besteht, in dem mindestens ein Photoleiter in Mengen von 25 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schicht, und der Farbstoff gelöst oder dispergiert in einer Konzentration von höchstens 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schicht, enthalten sind, wobei im Grenzbereich beider Schichten eine Vermischungszone der Substanzen, erhalten durch Anlöseprozesse bei der Herstellung, vorhanden ist, und die Schichtdicken von Ladungsträger erzeugender Schicht (2) und Ladungstransportschicht (3) im Verhältnis von 3:1 bis 1:10, vorzugsweise 2:1 bis 1:3 vorliegen. Das Aufzeichnungsmaterial kann insbesondere zur Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen eingesetzt werden.

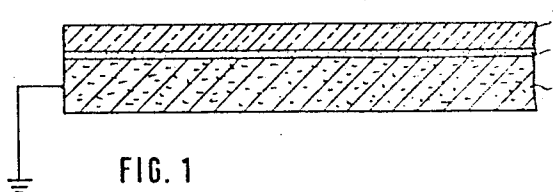


FIG. 1

EP 0 137 217 A1

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

83/K 055

- 1 -

10. Aug. 1984  
WLK-Dr.S.-gv

ELEKTROPHOTOGRAPHISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL UND  
VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrophoto-  
5 graphisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch  
leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolie-  
renden Sperrschicht und einer photoleitfähigen, aus  
einer Ladungsträger erzeugenden und einer Ladungstrans-  
portschicht bestehenden Doppelschicht aus organischem  
10 Photoleiter, Bindemittel, Farbstoff und üblichen Zu-  
sätzen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Es ist bekannt (US-PS 3,121,006), in elektrophotogra-  
phischen Aufzeichnungsmaterialien photoleitfähige  
15 Schichten einzusetzen, die aus einem Photoleiter und  
einem als Bindemittel wirkenden Material bestehen. Es  
werden Bindemittelschichten beschrieben, die feinver-  
teilte, in einem elektrisch isolierenden organischen  
Bindemittel dispergierte Partikeln einer photoleitfähigen  
20 anorganischen Verbindung enthalten. Das Bindemittel  
ist dabei ein Material, das nicht in der Lage ist,  
durch die Photoleiterpartikeln erzeugte Ladungsträger  
über eine wesentliche Strecke hinweg zu transportieren.  
Infolgedessen müssen sich die photoleitfähigen Pigment-  
25 partikeln innerhalb der Schicht praktisch in einem kon-  
tinuierlichen Kontakt befinden, um die Abführung der  
Ladungen zu ermöglichen. Die Leitfähigkeit oder der La-  
dungstransport werden hier durch eine hohe Konzentra-  
tion des photoleitfähigen Pigments erzielt. Bei einem  
30 solchen Schichtaufbau wird eine Pigmentkonzentration  
von über 50 Gewichtsprozent gefordert.

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

- 2 -

Es ist auch bekannt (DE-OS 21 08 992, entsprechend US-PS 3,904,407), photoleitfähige Schichten für elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien in Doppelschichtanordnung anzufertigen. Das Material besteht  
5 dann aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, einer Ladungsträger erzeugenden Schicht und einer Ladungstransportschicht. Dabei kann die Ladungsträger erzeugende Schicht aus einem dispergierten Pigment bestehen. Wird ein isolierendes Bindemittel mit dem dispergierten Pigment verwendet, so ist eine Volumenkon-  
10 zentration von mindestens 25 % Pigment erforderlich. Das Verhältnis der Schichtdicken von Ladungstransportschicht zu Ladungsträger erzeugender Schicht beträgt 2:1 bis 200:1.

15 .

Es ist ferner bekannt (DE-OS 21 60 812, entsprechend US-PS 4,026,704), photoleitfähige Schichten vorzusehen, die aus Deck- und Unterschicht bestehen, beide mit Bindemittel und mit dem gleichen organischen Photoleiter,  
20 wobei in der Unterschicht zusätzlich mindestens ein aktivierender Sensibilisator in einer Menge von 1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Gesamtgehalt an Photoleiter, vorhanden ist. Die Deckschicht besteht dabei aus einem Bindemittel und aus bis zu 50 Gewichts-  
25 prozent Photoleiter. Die Schichtdicken werden mit 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  für die Unterschicht und 5 bis 20  $\mu\text{m}$  für die Deckschicht angegeben.

Es ist auch bekannt (US-PS 3,533,783), zur Verbesserung  
30 der Auflösung auf elektrophotographischem Wege aufge-

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

- 3 -

brachter Bilder photoleitfähige Schichten zu verwenden,  
die in einer Unterschicht einen anorganischen oder or-  
ganischen Photoleiter zusammen mit einem Aktivator, wie  
Pyryliumsalze, und in der Oberschicht Photoleiter und  
5 Bindemittel enthalten. Die Dicken der Schichten sind  
allgemein mit 2,5 bis 25  $\mu\text{m}$  angegeben.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 31 08 618  
(entsprechend US-PS 4,340,658) wird ein dreischichtiger  
10 Photorezeptor beschrieben, bei dem eine Pigmentkonzentration von 50 bis 95 Gewichtsprozent im eingesetzten Bindemittel notwendig ist.

Es ist auch bekannt (DE-PS 11 17 391, entsprechend GB-  
15 PS 944,126), zur Herstellung von Druckplatten auf elektrophotographischem Wege photoleitfähige niedermolekulare, organische Verbindungen zu verwenden und diese durch geeignete, gelöste Farbstoffe (entsprechend DE-OS 25 26 720, gleich US-PS 4,063,948) im sichtbaren  
20 Bereich des Spektrums zu sensibilisieren. Man kann anstelle der niedermolekularen Substanzen auch polymere Photoleiter zusammen mit einem Aktivator einsetzen (DE-OS 27 26 116).

25 Nachteilig an den bekannten elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien mit Bindemittel, organischem Photoleiter, Farbstoff bzw. Pigment ist ihre relativ unbefriedigende Auflösung, die besonders bei der Entwicklung mit einem Flüssigentwickler eines mit negativer Polarität aufgeladenen latenten Bildes deutlich  
30

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

- 4 -

wird. Es werden einzelne Linien mit einer Strichbreite von unter 60  $\mu\text{m}$  nur noch mit vermindertem Kontrast und Linien unter 40  $\mu\text{m}$  Strichbreite überhaupt nicht mehr abgebildet. Diese Auflösungsverluste treten auch bei  
5 entsprechend feinen Rasterpunkten auf. Ein weiterer Nachteil ist der relativ hohe Gehalt an Photoleiter. So müssen die photoleitfähigen Schichten neben dem isolierenden Bindemittel zur Erzielung einer ausreichenden Lichtempfindlichkeit den organischen Photoleiter in  
10 einer Gesamtkonzentration von 40 bis 50 Gewichtsprozent enthalten, was sich in einer erheblichen Verteuerung der Materialien bemerkbar macht. Bei der Herstellung von Druckformen auf elektrophotographischem Wege ist es weiterhin von Bedeutung, daß die organischen Photolei-  
15 ter in wäßrig-alkalischen Entschichterlösungen unlöslich sind. Daher wird auch die Entschichtung, wie sie bei der Anwendung für Druckplatten und gedruckten Schaltungen erforderlich ist, durch diese Komponenten behindert. Außerdem lagern sich die unlöslichen Anteile  
20 in der Entschichtungsapparatur an Walzen, Pumpen und sonstigen Teilen ab und führen zu einem erhöhten Wartungsaufwand. Da auch bei den bekannten Doppelschichtanordnungen die Transportschicht mit ihrem großen Anteil an Photoleiter dicker ist als die Ladungsträger erzeugende Schicht, treten die beschriebenen Nachteile  
25 auch hier auf. Photoleiterdoppelschichten, zum Beispiel gemäß DE-OS 21 08 992, in 4  $\mu\text{m}$  Dicke auf Aluminium als Schichtträger aufgebracht, ergeben Aufladbarkeiten, die für eine praktische Anwendung unzureichend sind. Erst  
30 mit Schichtgewichten über 10  $\text{g/m}^2$  werden unter erhebli-

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

- 5 -

- chem Materialaufwand ausreichende Ergebnisse erzielt. Schließlich ist von Nachteil, daß sich Farbstoffpigmentpartikeln aus dem hohen Anteil in der Ladungsträger erzeugenden Schicht in Kontakt mit der metallischen
- 5   Unterlage als Schichtträger in die Poren der Oberfläche einlagern, aus denen sie späterhin nicht mehr entfernt werden können. Damit hergestellte Druckplatten tonen beim Drucken und sind praktisch unbrauchbar.
- 10   Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das eine hohe Auflösung ermöglicht, gut lichtempfindlich bei einem möglichst geringen Anteil an organischem Photoleiter ist und das sich insbesondere
- 15   für den Einsatz zur Herstellung von Druckplatten oder gedruckten Schaltungen eignet, bei niederen Schichtdicken gut aufladbar ist und ein kontrastreiches Tonerbild gewährleistet. Außerdem war es Aufgabe, eine gut entsichtbare Photoleiterschicht zu schaffen, die die
- 20   Herstellung von Druckplatten oder gedruckten Schaltungen auch auf metallischen Unterlagen, wie Kupferoberflächen, ermöglicht, die bisher nur unter technischen Schwierigkeiten herangezogen werden konnten.
- 25   Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsträger erzeugende Schicht aus einem hochisolierenden Bindemittel besteht, in dem 0,5 bis 20 Gewichts-

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

- 6 -

prozent Farbstoff, bezogen auf die Schicht, gelöst oder dispergiert enthalten sind, daß die Ladungstransportschicht aus einem hochisolierenden Bindemittel besteht, in dem mindestens ein Photoleiter in Mengen von 25 bis  
5 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schicht, und der Farbstoff gelöst oder dispergiert in einer Konzentration von höchstens 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schicht, enthalten sind, daß im Grenzbereich beider Schichten eine Vermischungszone von Substanzen, erhalten  
10 ten durch Anlöseprozesse bei Herstellung, vorhanden ist, und daß die Schichtdicken von Ladungsträger erzeugender Schicht und Ladungstransportschicht im Verhältnis von 3:1 bis 1:10, vorzugsweise im Verhältnis von 2:1 bis 1:3, vorliegen.

15 .  
Hierdurch wird erreicht, daß man Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung stellen kann, die hohen Ansprüchen gewachsen sind und eine hohe Auflösung bei relativ niedrig gehaltener Photoleiterkonzentration, bezogen  
20 auf die Gesamtschicht, ermöglichen. Im Falle der Verwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials für Druckzwecke wird durch den hohen Anteil an Bindemittel in der Ladungsträger erzeugenden Schicht eine schnelle Entschichtung gewährleistet. Gleichzeitig  
25 führt der geringe Photoleiteranteil zu einer besseren technischen Durchführbarkeit des Verfahrens. Durch Verwendung relativ niedriger Farbstoffkonzentrationen in der Ladungsträger erzeugenden Schicht wird zudem die Einlagerung der Partikeln in die Poren der Schichtträgeroberfläche vermieden. Bereits bei niedrigen Schicht-  
30

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

- 7 -

gewichten für die photoleitfähige Doppelschicht kann  
man mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial die  
technisch geforderten Aufladungen erreichen. Dies gilt  
besonders dann, wenn als Schichtträger Materialien ver-  
5 wendet werden, bei denen bisher bei der Aufladung er-  
hebliche Schwierigkeiten auftraten, wie zum Beispiel  
bei Kupferoberflächen.

Der schematische Aufbau des erfindungsgemäßen elektro-  
10 photographischen Aufzeichnungsmaterials geht aus Figu-  
ren 1 und 2 hervor. In Figur 1 ist ein Material darge-  
stellt, welches aus einem elektrisch leitenden Schicht-  
träger 1, der Ladungsträger erzeugenden Schicht 2 und  
der Ladungstransportschicht 3 besteht. In Figur 2 ist  
15 eine metallisierte Kunststoffolie 1, 4 als Schichtträ-  
ger vorgesehen, auf der eine isolierende Sperrschicht 5  
aufgebracht ist. Hierauf befindet sich die photoleit-  
fähige Doppelschicht.

20 Als elektrisch leitender Schichtträger 1 sind Materi-  
alien mit genügend elektrisch leitenden Eigenschaften  
geeignet, wie sie auch bisher bereits zu diesem Zweck  
verwendet wurden. Der Schichtträger kann in Form einer  
Trommel, eines flexiblen Bandes oder einer Platte vor-  
25 liegen. In bevorzugter Ausführungsform ist der Schicht-  
träger für die Herstellung von Druckformen und gedruck-  
ten Schaltungen geeignet und besteht zum Beispiel aus  
einer Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupfer-, Eisen-,  
Nickel- oder einer Mehrmetallplatte. Es kommen auch  
30 metallisierte, zum Beispiel metallbedampfte Kunststoff-



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

- 8 -

folien, wie aluminiumbedampfte Polyesterfolien, oder auch kupferkaschierte Polyimidfolien und -platten in Frage.

- 5    Besonders bewährt haben sich oberflächenveredelte Schichtträger aus Aluminium. Die Oberflächenveredlung besteht in einer mechanischen oder elektrochemischen Aufrauhung und gegebenenfalls in einer anschließenden Anodisierung und Behandlung mit Polyvinylphosphonsäure
- 10   gemäß DE-OS 16 21 478, entsprechend US-PS 4,153,461. Die so gewonnene Sperrschicht ist in Figur 2 mit Position 5 bezeichnet. Ganz allgemein kann als Sperrschicht eine thermisch, anodisch bzw. chemisch erzeugte Metalloxidschicht, zum Beispiel aus Aluminiumoxid, dienen.
- 15   Die Sperrschicht hat die Aufgabe, die Ladungsträgerinjektion vom elektrisch leitenden Schichtträger im Dunkeln in die Ladungsträger erzeugende Schicht herabzusetzen bzw. zu verhindern. Sie darf andererseits jedoch beim Belichtungsvorgang den Ladungsfluß nicht
- 20   hindern. Weiterhin wird durch die Sperrschicht die Haftung der folgenden Schichten auf den Schichtträger günstig beeinflusst. Für organische Sperrschichten können verschiedene Natur- oder Kunstharzbindemittel verwendet werden, die gut auf einer Metall- bzw. Aluminium-
- 25   umoberfläche haften und beim nachfolgenden Anbringen der weiteren Schichten keine An- oder Ablösung erfahren. Die Dicke der organischen Sperrschicht liegt im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ , die einer Metalloxidschicht in der Größenordnung von 10 bis  $10^3$  Nanometern.

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

- 9 -

Zur Herstellung von beispielsweise gedruckten Schaltungen, wie sie in der Elektronik üblich sind, kann die photoleitfähige Doppelschicht 2, 3 auch zunächst auf einen Zwischenträger (nicht gezeigt) aufgebracht werden, von dem aus sie als sogenannter Trockenresist auf den Schichtträger 1 bzw. 1, 4 anschließend oder später übertragen wird. Dies kann zum Beispiel durch Laminieren erfolgen. Als Zwischenträger haben sich Kunststofffolien, wie solche aus Polyester, insbesondere aus Polyethylenterephthalat, besonders bewährt.

Die Schicht 2 enthält als Ladungsträger erzeugende Schicht mindestens einen Farbstoff. Der Farbstoff kann in der Schicht sowohl in dem Bindemittel gelöst als auch dispergiert vorliegen. Die Verbindungen sind bekannt. Hierher gehören insbesondere Farbstoffe aus der Klasse der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurederivate gemäß DE-PS 22 37 539, entsprechend US-PS 3,871,882, der metallhaltigen Phthalocyanine gemäß zum Beispiel DE-OS 32 45 637, der Perinone gemäß DE-AS 22 39 923, entsprechend GB-PS 1,416,603, und/oder der anellierten Chinone gemäß DE-AS 22 37 678, entsprechend US-PS 4,315,981. Als lösliche Farbstoffe kommen in Frage: Rhodaminfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und/oder Triarylmethanfarbstoffe.

Vorzugsweise werden als Farbstoff N,N'-Dimethylperylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (C.I. 71 130), kupferhaltiges Phthalocyanin (C.I. 74 160), Hostapermorange GR (C.I. 71 105) und/oder Hostapermscharlach GO (C.I.

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

- 10 -

59 300) verwendet. Als lösliche Farbstoffe kommen vorzugsweise Farbstoffe wie Rhodamin B (C.I. 45 170), Astrazonorange R (C.I. 48 040) und/oder Brillantgrün (C.I. 42 040) zum Einsatz.

5

Als dem Ladungstransport dienende Verbindungen in der Ladungstransportschicht 3 sind vor allem solche geeignet, die ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen. Hierzu gehören monomere heterocyclische Verbindungen, die durch dialkylsubstituierte Aminogruppen oder Alkoxygruppen substituiert sind. Bewährt haben sich besonders heterocyclische Verbindungen, wie Oxdiazol-Derivate, die in der deutschen Patentschrift 10 58 836, entsprechend US-PS 3,189,447, genannt sind. Hierher gehören auch Triphenylamin-Derivate, Oxazol-, Pyrazolin-, Triazol- und Imidazol-Derivate, wie sie zum Beispiel aus DE-PS 11 20 875, 10 60 260, 10 60 714 (entsprechend US-PS 3,257,203, 3,112,197 und 3,180,729) hervorgehen. Auch Hydrazonverbindungen, wie sie zum Beispiel in DE-OS 29 19 791, entsprechend US-PS 4,278,747, genannt sind, können eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol, p-Methoxybenzaldehyd-diphenylhydrazon und/oder 1,5-Diphenyl-3-p-methoxyphenylpyrazolin verwendet.

25

Das hochisolierende Bindemittel für die Ladungsträger erzeugende Schicht und für die Ladungstransportschicht kann gleich oder unterschiedlich sein. Als solche sind hinsichtlich der Flexibilität, der Filmeigenschaften und der Haftfestigkeit Natur- und Kunstharze geeignet,

30

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

- 11 -

die sich durch gebräuchliche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische bei der Herstellung der Schichten auflösen bzw. auflösen lassen. Hierzu gehören Polyesterharze, die Mischpolyester aus Iso- und Terephthalsäure mit Glykolen darstellen. Auch Silikonharze haben sich als geeignet erwiesen. Polycarbonatharze sind gut einsetzbar. Besonders bevorzugt für die Herstellung von Druckformen und gedruckten Schaltungen sind Bindemittel, 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 sind beispielsweise Säureanhydrid-, Carboxyl-, Carbonsäureamid-, Phenol-, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfonimid-Gruppen. Bevorzugt werden Harzbindemittel mit hohen Säurezahlen eingesetzt. Mischpolymerisate mit Anhydridgruppen können mit gutem Erfolg verwendet werden, da durch das Fehlen freier Säuregruppen die Dunkelheitfähigkeit gering ist, trotz guter Alkalilöslichkeit. Besonders bewährt haben sich Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, Sulfonylurethane gemäß deutscher Patentanmeldung, Aktenzeichen P 32 10 577.0, und Copolymerisate der Acryl- bzw. Methacrylsäure.

Als übliche Zusätze enthalten die Schichten Substanzen, die der Beschichtungslösung zugesetzt werden und dadurch die Oberflächenstruktur und die Flexibilität ver-

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

- 12 -

bessern. Dies können zum Beispiel Weichmacher, wie Triphenylphosphat, oder Verlaufsmittel, wie Silikonöle, sein.

- 5   Im Grenzbereich der Ladungsträger erzeugenden Schicht und der Ladungstransportschicht befindet sich eine Vermischungszone von Substanzen beider Schichten. Sie wird im wesentlichen dadurch erhalten, daß beim Antrag der zweiten Schicht Schichtbestandteile, insbesondere Photo-
- 10   toleiter, durch Diffusion in die zuerst aufgebrachte Schicht gelangen. Die Vermischungszone beträgt etwa 1,5 bis 2  $\mu\text{m}$ , was zum Beispiel dadurch festgestellt werden kann, daß Photoleiterbestandteile nicht so tief eindiffundieren, daß sogenannte Vergiftungserscheinungen
- 15   durch den Schichtträger erkennbar werden, so lange man die Schichtdicke der zuerst angetragenen Schicht über 2  $\mu\text{m}$  wählt.

- Die Gesamtschichtdicken der photoleitfähigen Doppelschicht liegen im Bereich zwischen etwa 5 bis 25  $\mu\text{m}$ . Im
- 20   Falle der Verwendung für Druckplatten liegt die Gesamtschichtdicke bevorzugt im Bereich von 4 bis 10  $\mu\text{m}$ . Bei der Verwendung für gedruckte Schaltungen liegen die Gesamtschichtdicken im Bereich von 6 bis 50  $\mu\text{m}$ .

25

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials, bei dem man auf den elektrisch leitenden Schichtträger die photoleitfähige

30

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

- 13 -

Doppelschicht aufbringt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Beschichtungslösung oder -dispersion aufbringt und trocknet bzw. antrocknet und dann die zweite Beschichtungslösung oder -dispersion überschichtet und unter Anlösen der ersten Schicht trocknet. Vorteilhaft bringt man die Beschichtungslösung oder -dispersion der Ladungsträger erzeugenden Schicht auf und trocknet bzw. trocknet an und überschichtet dann die Beschichtungslösung oder -dispersion der Ladungstransportschicht und trocknet unter Anlösen der vorhergehenden Schicht. Vorzugsweise wird das Trocknen der Doppelschicht in bezug auf Dauer und Temperatur stufenweise durchgeführt. Die Dauer der einzelnen Schritte liegt im Bereich von etwa 10 Sekunden bis zu wenigen Minuten. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich von Zimmertemperatur bis 130 °C. Es hat sich ein Verfahren ganz besonders bewährt, bei dem man das Trocknen der aufgetragenen Lösungen oder Dispersionen im Bereich von Zimmertemperatur bis 130 °C in Zeitintervallen von 5 bis 30 Sekunden stufenweise vornimmt.

Hierdurch wird erreicht, daß innerhalb des Grenzbereiches der Oberflächen von Ladungsträger erzeugender Schicht und Ladungstransportschicht eine Vermischungszone der Substanzen in einer Dicke von etwa 1,5 bis 2 µm resultiert, die insbesondere die Ladungsträgererzeugung begünstigt.

Für die Beschichtungslösung verwendet man Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit Siedetemperaturen, die

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

- 14 -

eine Trocknung im technisch üblichen Bereich ermöglichen und solche, die gute Lösungseigenschaften für Photoleiter und Bindemittel aufweisen und die in gewisser Weise umweltfreundlich sind. Hierzu gehören  
5    niedere Alkohole, niedere Ketone und Ether oder auch Ester. Als Beispiele seien genannt: Tetrahydrofuran, Aceton, Methylglykol und Butylacetat. Es hat sich erwiesen, daß schnell trocknende Beschichtungslösungen oder -dispersionen als Lösungsmittel vorteilhaft Tetra-  
10    hydrofuran enthalten.

Beim Trocknungsvorgang erfolgt erfindungsgemäß zunächst der Vorgang des Anlösen der zuerst aufgetragenen Schicht bei relativ niedriger Temperatur. Anschließend  
15    erfolgt die Trocknung, vorzugsweise stufenweise im Temperaturbereich von 80 bis 120 °C.

Die Beschichtungen bringt man in üblicher Weise auf, zum Beispiel durch Rakel- oder Sprühantrag. Vorzugs-  
20    weise wird der Antrag mit einem Fließband vorgenommen. Die Trocknung der Schichten erfolgt beispielsweise in Trockenkanälen, wobei die verschiedenen Trocknungsstufen durch die Temperatur der einzelnen Bereiche, durch die Laufgeschwindigkeit des Materials und durch den  
25    herrschenden Luftdurchsatz festgelegt werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert.

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

- 15 -

Beispiel 1

Auf einen Schichtträger mit einer Sperrschicht, wie ein  
elektrochemisch vorbehandeltes und anodisiertes Alumi-  
5 niumband, das man als Träger für eine Offset-Druckplat-  
te verwendet, wurde die folgende Dispersion so aufge-  
tragen, daß sich ein Trockenschichtgewicht von  $3 \text{ g/m}^2$   
ergab.

10        50 g    eines Copolymerisates von Styrol und Malein-  
             säureanhydrid, Zersetzungspunkt 200 bis  
             240 °C, wurden in  
             950 g    Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
             0,1 g Silikonöl, Viskosität 5 bis 20 mPa.s, gelöst.  
15    In der Lösung wurden  
             2 g    N,N'-Dimethylperylen-3,4,9,10-tetracarbon-  
             säurediimid (C.I. 71 130) durch Mahlen in  
             einer Kugelmühle innerhalb von 2 Stunden  
             dispergiert.

20        Die Beschichtung wurde getrocknet.

Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wurde an-  
schließend eine Ladungstransportschicht aus folgender  
25    Lösung aufgebracht.

             50 g    eines Copolymerisates aus Styrol und  
             Maleinsäureanhydrid und  
             50 g    2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-  
30        oxdiazol wurden in



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

- 16 -

700 g   Tetrahydrofuran und  
250 g   Butylacetat unter Zusatz von  
0,1 g   Silikonöl gelöst.

- 5   Die flüssige Deckschicht wurde ca. 10 Sekunden bei Raumtemperatur, dann 30 Sekunden bei 60 °C und anschließend ca. 120 Sekunden bei 110 °C getrocknet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Anlösen der Ladungsträger erzeugenden Schicht und eine gezielte
- 10 Vermischungszone erreicht. Der Antrag der Ladungstransportschicht wurde so eingestellt, daß das Gesamtschichtgewicht  $6 \text{ g/m}^2$  betrug, was etwa einer Dicke von  $6 \text{ }\mu\text{m}$  entspricht.
- 15 Die Beschichtung wurde wiederholt, wobei das Gesamtschichtgewicht von  $6 \text{ g/m}^2$  beibehalten wurde, die Schichtdicke der Ladungsträger erzeugenden Schicht jedoch bei konstantem Pigmentgehalt zwischen 0,5 und  $5,5 \text{ g/m}^2$  variiert wurde. Dies entspricht einem Ver-
- 20 hältnis der Schichtdicken von Ladungsträger erzeugender Schicht zu Ladungstransportschicht von 10:1 bis 1:10. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Dicke der Ladungsträger erzeugenden Schicht zeigt die beigefügte Figur 3, aus der die Energie, die zur Entladung auf
- 25 150 V ( $E_{150}$ ) erforderlich ist, gegen das Schichtgewicht der Ladungsträger erzeugenden Schicht bei einem Gesamtschichtgewicht von  $6 \text{ g/m}^2$  aufgetragen ist. Gute Ergebnisse wurden im Bereich von 3:1 bis 1:10 erreicht.
- 30 Die so hergestellten Schichten zeichnen sich trotz ihres geringen Gehaltes an organischem Photoleiter

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

- 17 -

(Transportverbindung) durch eine hohe Empfindlichkeit bei negativer Aufladung der Schicht und durch eine sehr gute Auflösung aus. Angaben hierüber sind in beigefügter Tabelle enthalten.

5

Die  $E_{1/2}$ -Werte beziehen sich auf eine Belichtung mit Halogenlampen bei Verwendung von Wärmeschutzfiltern.

Die nach Bebilderung, Entwicklung mit einem handels-  
10 üblichen Flüssigentwickler, Fixierung und Entschich-  
tung gemäß den Angaben in DE-AS 11 17 391 erhaltene  
Druckplatte lieferte im Druckversuch eine Auflage von  
weit über 100.000 bei guter Tonwertwiedergabe; im K-  
Feld des PMS-Keils wurden die 20  $\mu$ m Linien wiedergege-  
15 ben.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

20 In einer Lösung von  
75 g des Copolymerisats von Styrol und Malein-  
säureanhydrid von Beispiel 1 und  
25 g 2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-ox-  
diazol in  
25 900 g Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
0,1 g Silikonöl wurden  
2 g N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbon-  
säurediimid durch Mahlen in einer Kugelmühle  
2 Stunden lang dispergiert.

30

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

- 18 -

Die Dispersion wurde auf einen Druckplattenträger nach Beispiel 1 so aufgebracht, daß nach dem Trocknen ein Schichtgewicht von  $6 \text{ g/m}^2$  erreicht wurde. Die Zusammensetzung der Schicht entsprach der Kombination von  $3 \text{ g/m}^2$  der Ladungsträger erzeugenden Schicht und  $3 \text{ g/m}^2$  der Ladungstransportschicht aus Beispiel 1. Die Empfindlichkeit  $(E_{1/2})^{-1}$  ist gegenüber der Schicht aus Beispiel 1 deutlich vermindert, und die Auflösung der auf diesem Material erzeugten Bilder ist deutlich schlechter als auf dem Material nach Beispiel 1. Im K-Feld des PMS-Keils erreichte man keine Wiedergabe der  $40 \mu\text{m}$  Linien.

Tabelle 1

15

	Beispiel (Nr.)	bei Aufladung auf (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J/cm}^2$ )
	1	-400	5,5
20	2 (Vergleich)	-400	7,9
	5	-400	5,4
	6	+650	5,0
	7 (Vergleich)	+500	10,3
	8	-450	5,4
25	9 (Vergleich)	-450	6,7
	10	-400	6,1
	11	-600	5,0
	12	-600	5,6
	13	-550	9,6
30	14 (Vergleich)	-550	9,3

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

- 19 -

Beispiel 3

Es wurden die Beschichtungen von Beispiel 1 wiederholt,  
nur daß statt des dort genannten Druckplattenträgers  
5 eine kupferkaschierte Polyimidfolie, wie sie zur Her-  
stellung von flexiblen Leiterplatten in der Elektronik  
verwendet wird, eingesetzt wurde.

Dabei waren die Doppelschichten mit 0,5, 1,0 und 1,5  
g/m<sup>2</sup> Ladungsträger erzeugender Schicht noch nicht auf  
10 über -500 V aufladbar. Diese Schichten waren daher für  
den praktischen Einsatz nicht geeignet. Die Beschich-  
tungen mit Schichten im Bereich 2 g/m<sup>2</sup> bis 4,5 g/m<sup>2</sup>  
führten dagegen zu Aufladungen von über -500 V. Dabei  
konnten nach Aufladen, Belichten und Entwickeln mit  
15 einem Flüssigentwickler Tonerbilder mit hoher Auflö-  
sung erhalten werden. Diese Folien ließen sich an-  
schließend durch Entschichten und Wegätzen der Nicht-  
bildstellen zu hochwertigen flexiblen Leiterplatten  
verarbeiten.

20 Das Verhältnis der Schichtdicken von Ladungsträger er-  
zeugender Schicht zu Ladungstransportschicht zwischen  
2:1 und 1:3 ist technisch besonders günstig.

25 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde die Beschichtung von Beispiel 2 wiederholt, nur  
daß statt des Aluminiumdruckplattenträgers eine kupfer-  
kaschierte Polyimidfolie von Beispiel 3 eingesetzt  
30 wurde.

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

- 20 -

Das so hergestellte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial war nur auf weniger als -100 V aufladbar und daher für den praktischen Gebrauch ungeeignet. Es wird vermutet, daß bei dem Kontakt der Lösung des Photoleiters mit einer Kupferoberfläche eine Vergiftung auftritt. Das Problem der mangelnden Aufladbarkeit dünner Schichten ( $6 \text{ g/m}^2$ ) trat auch bei der Beschichtung von Lösungen mit anderen Photoleitern, wie Oxazol-, Pyrazolin- und Hydrazon-Verbindungen auf kupferhaltige Materialien auf. Auch bei der Beschichtung auf eisen- oder nickelhaltige Materialien ergab sich ein ähnlicher, wenn auch nicht so ausgeprägter Verlust an Aufladbarkeit. Es wurde erkannt, daß durch Einführen einer photoleiterfreien, Ladungsträger erzeugenden Schicht in Kontakt mit entsprechenden Metalloberflächen dieser Aufladungsverlust vermieden werden kann.

Gleichzeitig zeigen die Resultate von Beispiel 3, daß bei der hier beschriebenen Beschichtungstechnik mit Anlösen der Ladungsträger erzeugenden Schicht eine Vermischungszone zwischen den beiden Schichten von etwa 1,5 bis 2  $\mu\text{m}$  Dicke entsteht.

#### 25   Beispiel 5

In einer Lösung von  
50 g   eines Sulfonylurethans (hergestellt durch Umsetzung eines Polyvinylbutyrals mit - bezogen auf freie OH-Gruppen, äquimolarer Menge -

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

- 21 -

Propenylsulfonylisocyanat, beschrieben in  
der deutschen Patentanmeldung, Aktenzeichen  
P 32 10 577.0, Beispiel 1) und

- 5        950 g    Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
         0,1 g   Silikonöl wurden  
         2 g    N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-  
                 diimid durch Mahlen in einer Kugelmühle  
                 innerhalb von 2 Stunden dispergiert.
- 10    Die Lösung wurde auf einen Aluminiumdruckplattenträger  
         aufgebracht. Der Antrag der Lösung wurde so reguliert,  
         daß ein Trockenschichtgewicht von  $3 \text{ g/m}^2$  resultierte.  
         Auf diese noch feuchte Ladungsträger erzeugende Schicht  
         wurde die folgende Lösung einer Ladungstransportschicht  
15    angetragen (Naß-in-Naß-Beschichtung):

- 50 g    des beschriebenen Sulfonylurethans und  
         50 g    2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-ox-  
                 diazol wurden in
- 20    900 g    Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
         0,1 g   Silikonöl gelöst.

- Die Trocknung dieser Schicht erfolgte ca 30 Sekunden  
         bei  $60^\circ \text{C}$  und anschließend ca. 120 Sekunden bei  $100^\circ \text{C}$ .
- 25    Unter diesen Bedingungen wurde eine gezielte Vermis-  
         schungszone zwischen beiden Schichten erreicht.  
         Das Trockenschichtgewicht dieses Doppelschichtaufzeich-  
         nungsmaterials betrug  $6 \text{ g/m}^2$ .

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

- 22 -

Beispiel 6

In einer Lösung von

- 100 g   eines Sulfonylurethans in  
5   900 g   Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
0,1 g Silikonöl wurden  
3 g   N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid sowie  
1 g   ε-Kupferphthalocyanin (Lionol Blue ERPC der  
10   Toyo Ink Manufacturing Co., Japan, dessen Röntgenbeugungsspektrum in Figur 4 wiedergegeben ist) durch Mahlen in einer Kugelmühle innerhalb von 2 Stunden dispergiert.
- 15 Die Dispersion wurde auf eine Polyesterfolie als Zwischenträger geschichtet. Die Beschichtung wurde getrocknet. Es resultierte ein Trockenschichtgewicht von  $3 \text{ g/m}^2$ . Auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht wurde die folgende Lösung einer Ladungstransportschicht  
20 aufgebracht:
- 50 g   eines Sulfonylurethans und  
50 g   2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol wurden in  
25   700 g   Tetrahydrofuran und  
200 g   Butylacetat unter Zusatz von  
0,1 g Silikonöl gelöst.

Die Trocknung dieser Schicht erfolgte ca. 30 Sekunden  
30 bei 60 °C und anschließend ca. 120 Sekunden bei 100 °C.

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

- 23 -

Unter diesen Bedingungen wurde eine gezielte Vermischungszone zwischen beiden Schichten erreicht.  
Das Trockenschichtgewicht dieses Doppelschichtmaterials auf dem Zwischenträger betrug  $6 \text{ g/m}^2$ .

- 5    Anschließend wurde die Doppelschicht in einem Laminator bei  $120^\circ \text{C}$  auf eine blanke Aluminiumfolie übertragen. Das so hergestellte elektrophotographische Aufzeichnungsmaterial besaß eine hohe Ladungsannahme (Tabelle) und eine ausgezeichnete spektrale Empfindlichkeit im  
10   Bereich von 400 bis 800 nm bei positiver Aufladung.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

- 15   Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren, nur daß die Reihenfolge der Beschichtungen umgekehrt und ohne Anlösen durchgeführt wurde und daß die Beschichtung direkt auf eine Aluminiumfolie erfolgte. Das so erhaltene Material entsprach daher im Schichtaufbau - Aluminiumträger,  
20   Ladungstransportschicht mit Bindemittel/Photoleiter und Ladungsträger erzeugender Schicht aus Bindemittel/Pigment - dem Material aus Beispiel 6.

- Dieses Material hatte nicht einmal die Hälfte der Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Materials nach Beispiel 6. Es wird vermutet, daß dies auf die zu geringe  
25   Ausbildung einer Vermischungszone zwischen den Schichten zurückzuführen ist. Während im Beispiel 6 der leicht diffusionsfähige Photoleiter schon in Lösung vorliegt und daher leicht in die angequollene bzw.  
30   angelöste Vorschicht eindringen kann, muß in diesem



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

- 24 -

Beispiel neben dem Anquellen der Vorschicht auch ein Herauslösen des Photoleiters mit anschließender Diffusion in die Ladungsträger erzeugende Schicht erfolgen. Dies ist in vertretbarem Zeitraum nicht möglich.

5

#### Beispiel 8

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß anstelle von 4 % N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid 5 % Hostapermorange GR (C.I. 71.105) verwendet wurde und daß das Schichtgewicht der Ladungsträger erzeugenden Schicht  $1,5 \text{ g/m}^2$  und das der Ladungstransportschicht  $4,5 \text{ g/m}^2$  betrug.

15

#### Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 8, mit dem Unterschied, daß in der Ladungsträger erzeugenden Schicht anstelle des Bindemittels ein Gemisch aus 80 % Bindemittel und 20 % 2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol verwendet wurde. Diese Schichtanordnung entspricht dem in DE-OS 21 60 812 beschriebenen Aufzeichnungsmaterial. Die Tabelle zeigt, daß der Zusatz des Photoleiters zu einer leichten Minderung der Empfindlichkeit bei gleichzeitig deutlicher Herabsetzung der Entschichtungsgeschwindigkeit führt.

30

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

- 25 -

Beispiel 10

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß anstelle von N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-  
5 tetracarbonsäurediimid Hostapermscharlach GO (C.I. 59.300) verwendet wurde. Als Bindemittel wurde ein Copolymerisat aus Styrol, Methacrylsäure und Hexylmethacrylat, Monomerverhältnis 10:30:60, eingesetzt.

10

Beispiel 11

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß anstelle von 2,5-Bis-(4'-dimethylamino-  
15 phenyl)-1,3,4-oxdiazol 1,5-Diphenyl-3-p-methoxy-phenylpyrazolin analog DE-AS 10 60 714 verwendet wurde.

Beispiel 12

20

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß anstelle von 2,5-Bis-(4'-dimethylamino-phenyl)-1,3,4-oxdiazol p-Methoxy-benzaldehyd-diphenylhydrazon gemäß DE-OS 29 19 791 verwendet wurde.

25 Aufladung und Empfindlichkeit der in Beispielen 8, 9, 10, 11 und 12 beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien sind in die Tabelle aufgenommen.

30

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

- 26 -

Beispiel 13

Es wurde ein elektrochemisch aufgerauhtes und anodisiertes Aluminiumband, wie es als Schichtträger mit  
5   Sperrschicht für Offset-Druckplatten verwendet wird, mit folgender Lösung beschichtet:

50 g   eines Sulfonylurethans wurden gelöst in  
950 g   Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
10   0,1 g Silikonöl sowie  
1 g   Rhodamin B (C.I. 45170) gelöst in  
10 g   Methanol.

Die Beschichtung wurde getrocknet und hatte ein Trockenschichtgewicht von 3 g/m<sup>2</sup>.  
15

Auf diese Schicht wurde die folgende Lösung einer Ladungstransportschicht aufgebracht.

20   50 g   eines Sulfonylurethans und  
50 g   2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol gelöst in  
900 g   Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
0,1 g Silikonöl sowie  
25   0,1 g Rhodamin B (C.I. 45170) gelöst in  
1 g   Methanol.

Die Trocknung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Trockenschichtgewicht dieser Doppelschicht betrug  
30   ca. 6 g/m<sup>2</sup>. Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial

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

- 27 -

ließ sich auf -800 V. aufladen, zeigte eine gute Empfindlichkeit und führte nach Aufladen, bildmäßiger Belichtung, Entwicklung mit einem Flüssigentwickler und Entschichten zu Druckplatten hoher Auflösung.

5

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde ein Druckplattenträger wie in Beispiel 13 mit  
10 einer Lösung von

50 g   eines Sulfonylurethans und  
50 g   2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-ox-  
         diazol gelöst in  
15 900 g   Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
     0,1 g Silikonöl sowie  
     0,5 g Rhodamin B (C.I. 45170), gelöst in  
     5 g   Methanol,  
beschichtet und getrocknet.

20

Das Trockenschichtgewicht betrug ca. 6 g/m<sup>2</sup>.

Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial zeigte trotz  
eines gegenüber Beispiel 13 doppelt so hohen Photo-  
leiteranteils an der Gesamtschicht nur eine vergleich-  
25 bare Empfindlichkeit.

Wird die hier beschriebene Platte mit einem wäßrig-  
alkalischen Entschichter gemäß den Angaben in DE-AS  
11 17 391 in einem kommerziellen Entschichtungsgerät  
behandelt, so läßt sich die Schicht aufgrund ihres  
30 hohen Anteils an unlöslichem Photoleiter nur langsam

entfernen. Der Plattendurchsatz ist gering. Das erfindungsgemäße Material von Beispiel 13 läßt sich aufgrund seines geringeren Anteils an Photoleiter dreimal so schnell entschichten.

5

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

10 Analog Beispiel 13 wurde ein Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einer Ladungsträger erzeugenden Schicht (1,5 g/m<sup>2</sup>) aus 38 % 2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol, 57 % eines Copolymerisates aus Styrol und Maleinsäureanhydrid und 5 % Rhodamin B und einer  
15 Ladungstransportschicht (10 g/m<sup>2</sup>) aus 50 % 2,5-Bis(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol und 50 % eines Copolymerisates aus Styrol und Maleinsäureanhydrid hergestellt. Dieses Material entspricht weitgehend dem in DE-OS 21 60 812, Beispiel 3, beschriebenen. Unter den  
20 bei allen Beispielen angewandten Meßbedingungen (Halogenlampe mit Wärmeschutzfiltern) ergab sich für diese Doppelschicht eine Empfindlichkeit  $(E_{1/2})^{-1}$  von  $(79 \mu\text{J}/\text{cm}^2)^{-1}$ .

25

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

83/K 055

- 29 -

10. Aug. 1984  
WLK-Dr.S.-gv

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus  
5 einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Sperrschicht und einer photo-leitfähigen, aus Ladungsträger erzeugender und Ladungs-transport-schicht bestehender Doppelschicht aus organi-schem Photoleiter, Bindemittel, Farbstoff und üblichen  
10 Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsträger erzeugende Schicht aus einem hochisolierenden Bindemittel besteht, in dem 0,5 bis 20 Gewichtsprozent Farb-stoff, bezogen auf die Schicht, gelöst oder dispergiert enthalten sind, daß die Ladungstransportschicht aus  
15 einem hochisolierenden Bindemittel besteht, in dem mindestens ein Photoleiter in Mengen von 25 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schicht, und der Farb-stoff gelöst oder dispergiert in einer Konzentration von höchstens 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die  
20 Schicht, enthalten sind, daß im Grenzbereich beider Schichten eine Vermischungszone der Substanzen, erhalten durch Anlöseprozesse bei der Herstellung, vorhanden ist, und daß die Schichtdicken von Ladungsträger erzeugender Schicht und Ladungstransportschicht im Verhält-  
25 nis von 3:1 bis 1:10 vorliegen.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hochisolierende Bindemittel eine hochmolekulare, alkalilöslich machende Gruppen  
30 enthaltende Substanz ist.

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

- 30 -

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Übertragen der photoleitfähigen Doppelschicht von einem Zwischenträger auf den, gegebenenfalls mit einer Sperrschicht versehenen, elektrisch leitenden Schichtträger erhalten wurde.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischungszone 1,5 bis 2  $\mu\text{m}$  beträgt.

10

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff aus der Klasse der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurederivate, der metallhaltigen Phthalocyanine, der Perinone, der anellierten Chinone, der Rhodaminfarbstoffe, der Cyaninfarbstoffe und/oder der Triarylmethanfarbstoffe ausgewählt ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff N,N'-Dimethyl-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredimid (C.I. 71 130), metallhaltiges Phthalocyanin (C.I. 74 160), Hostapermorange GR (C.I. 71 105) und/oder Hostapermscharlach GO (C.I. 59 300) vorhanden sind.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff Rhodamin B (C.I. 45 170), Astrazonorange R (C.I. 48 040) und/oder Brillantgrün (C.I. 42 040) vorhanden sind.

30

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

- 31 -

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger metallisch ist oder eine metallisierte Kunststoffolie darstellt.

5        9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger elektrochemisch aufgerauhtes und anodisiertes Aluminium ist.

10       10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine kupferkaschierte Polyimidfolie ist.

15       11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoleiter aus der Gruppe der Oxdiazole, Oxazole, Pyrazoline, Triazole, Imidazole, Hydrazone ausgewählt ist.

20       12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoleiter 2,5-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol ist.

25       13. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoleiter p-Methoxybenzaldehyd-diphenylhydrazon ist.

30       14. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoleiter 1,5-Diphenyl-3-p-methoxyphenyl-pyrazolin ist.



H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E   N i e d e r l a s s u n g   d e r   H o e c h s t   A G

- 32 -

15. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken von Ladungsträger erzeugender Schicht und Ladungstransportschicht im Verhältnis von 2:1 bis 1:3 vorliegen.

5

16. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hochisolierende Bindemittel ein Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, ein Sulfonylurethan und/oder ein Copolymerisat der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure ist.

10

17. Verfahren zur Herstellung des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 1, bei dem man auf den elektrisch leitenden Schichtträger die photoleitfähige Doppelschicht aufbringt, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Beschichtungslösung oder -dispersion aufbringt und trocknet bzw. antrocknet und dann die zweite Beschichtungslösung oder -dispersion überschichtet und unter Anlösen der ersten Schicht trocknet.

20

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtungslösung oder -dispersion der Ladungsträger erzeugenden Schicht aufbringt und trocknet bzw. antrocknet und dann die Beschichtungslösung oder -dispersion der Ladungstransportschicht überschichtet und unter Anlösen der vorhergehenden Schicht trocknet.

25

30

0137217

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

- 33 -

19. Verfahren nach Ansprüchen 17 und 18, dadurch  
gekennzeichnet, daß man das Trocknen der aufgetragenen  
Schichten im Bereich von Zimmertemperatur bis 130 °C  
und in Zeitintervallen von 5 bis 30 Sekunden stufen-  
5        weise vornimmt.

---

*A*

10

15

20

25

30

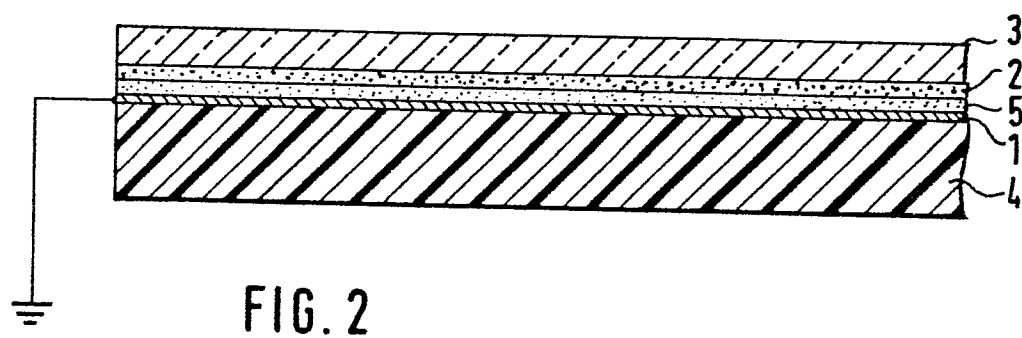
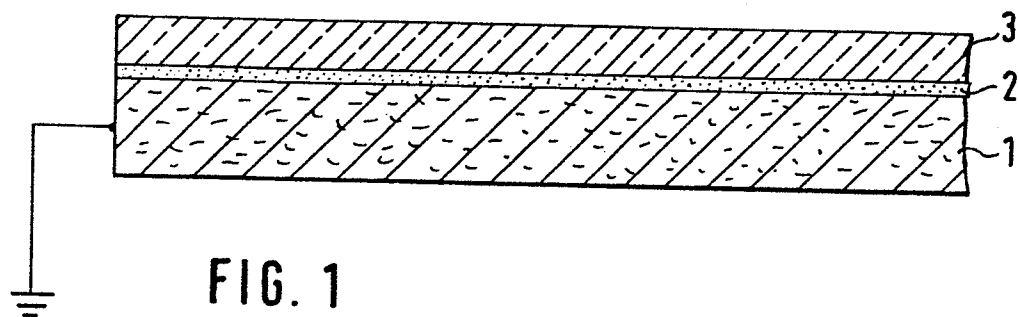


FIG. 3

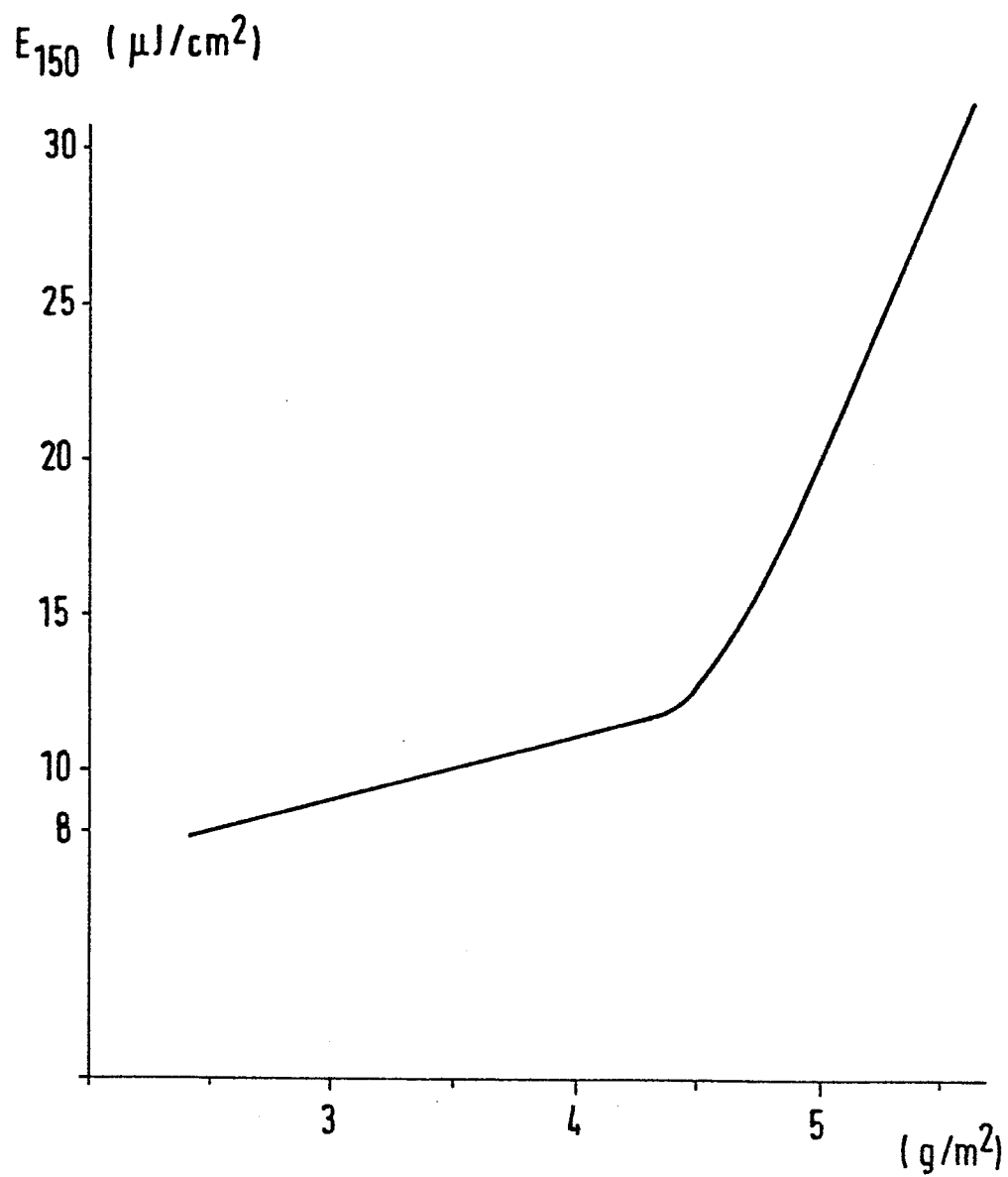
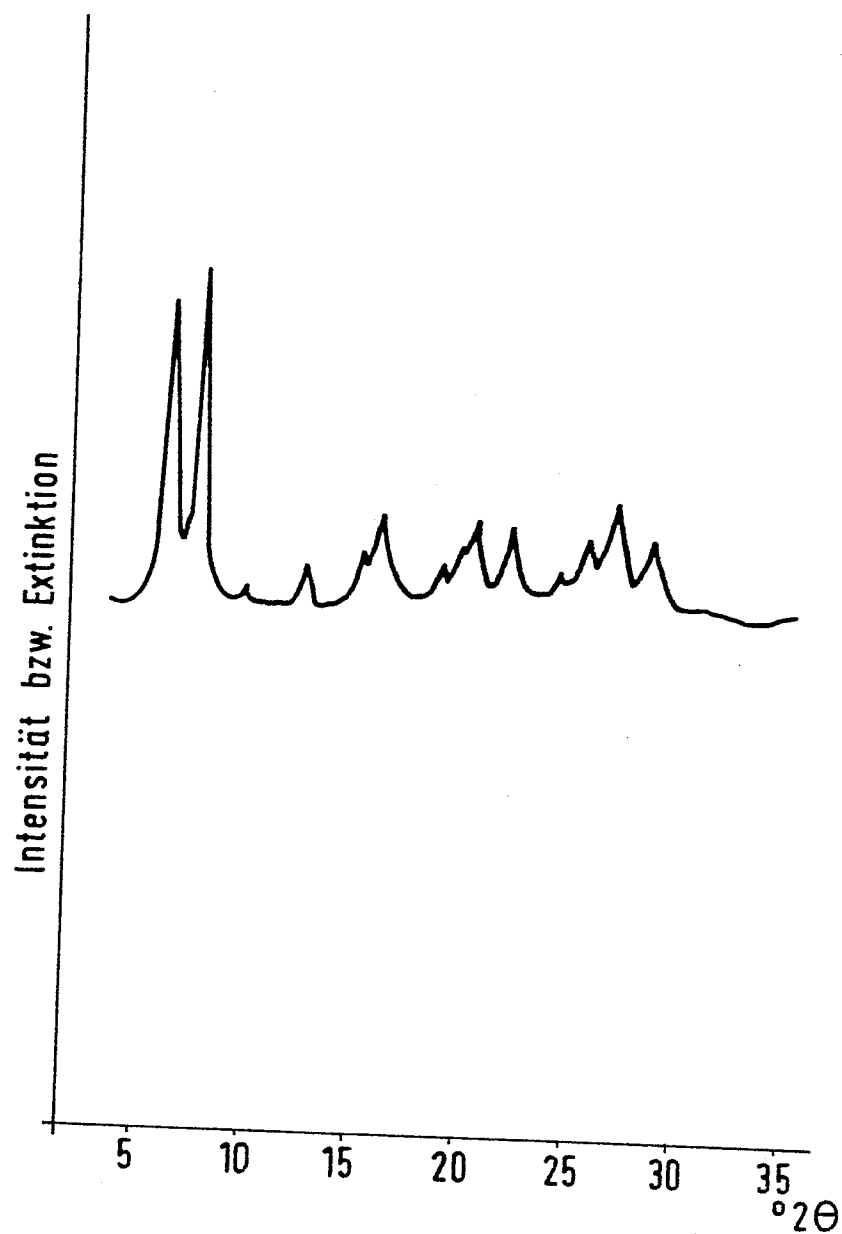


FIG. 4





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0137217

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84109608.4
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	DE - A1 - 3 202 552 (RICOH) * Ansprüche; Seite 10, Zeilen 1-11; Seite 12, Zeilen 7-22; Beispiel 1 * --	1,5-8, 11,16	G 03 G 5/14 G 03 G 5/04 G 03 G 5/05 G 03 G 5/06 G 03 G 5/09
A	DE - A1 - 3 110 960 (BASF) * Ansprüche 1,5,6; Seite 9, Zeile 16 - Seite 12, Zeile 18 * --	1,5,6, 8,9,11, 14,16	G 03 G 5/10
D,A	DE - A1 - 3 108 618 (MITA) * Ansprüche 1,4; Seite 10, Zeile 17 - Seite 11, Zeile 5; Seite 12, Zeilen 10-13 * --	1,4,8, 9,16	
A	DE - A1 - 3 026 653 (RICOH) * Ansprüche 1,5 * --	1,17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
D,A	DE - A - 2 237 539 (KALLE) * Anspruch 1; Seite 4, Zeilen 18-23 * ----	1	G 03 G H 05 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 22-11-1984	Prüfer BECK
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			