

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 189 820**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86100723.5

(51)

Int. Cl.⁴: **G 03 G 5/14****G 03 G 5/06, C 07 D 471/14**

(22) Anmeldetag: 21.01.86

(30) Priorität: 26.01.85 DE 3502689

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.08.86 Patentblatt 86/32(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

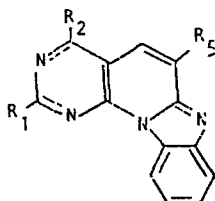
(71)

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

(72)

Erfinder: **Wiedemann, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.**
Pulignystrasse 14
D-6225 Geisenheim-Johannisberg(DE)**(84) Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.**

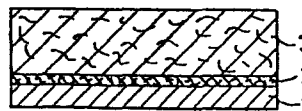
(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Doppelschicht aus einer Ladungen erzeugenden und einer Ladungen transportierenden Schicht mit einem Pyrimido-[5',4':5,6]-pyrido-[1,2-a]benzimidazol-Derivat als Transportverbindung, Bindemittel und Farbstoffen oder Pigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Transportverbindung eine Struktur nach der allgemeinen Formel I besitzt,



worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine R₃,R₄-Gruppe, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sind und (C₁ bis C₄)-Alkyl, Hydroxy-(C₁ bis C₄)-alkyl, gegebenenfalls (C₁ bis C₄)-alkylsubstituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen mit den N-Atomen, an das sie gebunden sind, eine Imidazolyl- oder Triazolyl-Gruppe und R₅ eine Benzthiazol-, Benzoxazol-, Benzimidazol- oder eine

Cyano-Gruppe bedeuten. Mit der Transportverbindung ist es möglich, das Aufzeichnungsmaterial bei elektrostatischer Aufladung unterschiedlicher Polarität in verschiedenen Wellenlängenbereichen photoempfindlich einzustellen.

FIG. 1



85/K 007

20. Jan. 1986
WLK-Dr.S.-gv

ELEKTROPHOTOGRAPHISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Auf-
5 zeichnungsmaterial, bestehend aus einem elektrisch lei-
tenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden
Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Doppel-
schicht aus einer Ladungen erzeugenden und einer La-
dungen transportierenden Schicht mit einem Pyrimido-
10 [5',4':5,6]-pyrido[1,2-a]-benzimidazol-Derivat als
Transportverbindung, Bindemittel und Farbstoffen oder
Pigmenten.

Die bisher bekannten, sehr empfindlichen Photoleiter-
15 systeme auf der Grundlage organischer Substanzen liegen
vorwiegend in Doppel- oder Mehrfachschichtanordnung
vor, die größtenteils aus einer im sichtbaren Wellen-
längenbereich absorbierenden und zur Ladungserzeugung
befähigten, relativ dünnen Schicht und einer dazu an-
20 geordneten, für sichtbares Licht transparenten, dicke-
ren, Ladungen transportierenden Schicht bestehen.

Aufgrund ihres schichtweisen Aufbaus und der chemischen
Natur der Ladungstransportverbindungen besitzen diese
25 Photoleiter-Doppelschichten meistens bei negativer oder
gegebenenfalls auch bei positiver elektrostatischer
Aufladung eine hohe Photoempfindlichkeit. Durch Auswahl
geeigneter Farbstoffe oder Pigmente als Sensibilisato-
ren läßt sich die spektrale Photoempfindlichkeit dieser
30 Doppelschichten beeinflussen.

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 -

- Bekannt sind auch Photoleiterdoppelschichten, in denen durch schichtweisen Aufbau anorganische und organische Substanzen kombiniert sind (DE-AS 23 64 967, entsprechend US-PS 3,915,076), wobei auf leitenden Schichtträgern Schichten aus Selen, Poly-N-vinyl-carbazol und Selen aufgetragen sind. Mit einer solchen Schicht kann eine genügende Photoempfindlichkeit für beide Polaritäten erreicht werden.
- 10 Weiter sind Photoleiter-Doppelschichten für die Schwarz/Rot-Wiedergabe bekannt (DE-OS 29 38 129), die durch Kombination mehrerer photoleitfähiger Schichten und Materialien mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen, zum Beispiel einer rotempfindlichen photoleitfähigen
- 15 Schicht mit λ größer als 600 nm, einer nichtrotempfindlichen photoleitfähigen Schicht mit λ kleiner als 600 nm sowie einer rot- und nichtrotempfindlichen photoleitfähigen Schicht, zu positiv und negativ aufladbaren, in unterschiedlichen Spektralbereichen empfindlichen
- 20 Systemen führen.

Nachteilig hieran ist ihr mehrschichtiger Aufbau mit teilweise anorganischen Komponenten, die zu Haftungsproblemen untereinander führen und in unterschiedlichen

25 Verfahren aufgebracht werden müssen.

In der am gleichen Tag eingereichten deutschen Patentanmeldung, Aktenzeichen P (unser Zeichen 85/K 006), wird auf die gute Photoempfindlichkeit der

30 beschriebenen Transportverbindung bei positiver elek-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

trostatischer Aufladung hingewiesen, die sich wegen ihrer Eigenabsorption bis zu einer Wellenlänge von etwa 500 nm erstreckt und die sich durch Zusatz geeigneter Farbstoffe spektral erweitern läßt.

5

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus organischen Materialien in Doppelschichtanordnung zu schaffen, das hochlichtempfindlich ist, und zwar so, daß es bei
10 elektrostatischer Aufladung unterschiedlicher Polarität in verschiedenen Wellenlängenbereichen empfindlich ist.

15

Die Lösung dieser Aufgabe geht von einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art aus und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Transportverbindung eine Struktur nach der allgemeinen Formel I (Formelanhang) besitzt,

20

worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine R_3, R_4N -Gruppe,
 R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und (C_1 bis C_4)-Alkyl, Hydroxy- (C_1 bis C_4)-alkyl, gegebenenfalls (C_1 bis C_4)alkyl-substituiertes Phenyl und Benzyl, oder
zusammen mit dem N-Atom, an das sie
25 gebunden sind, eine Imidazolyl- oder Triazolyl-Gruppe, und

25

R_5 eine Benzthiazol-, Benzoxazol-, Benzimidazol- oder eine Cyano-Gruppe

30

bedeuten. Besonders bewährt haben sich Verbindungen nach der allgemeinen Formel II (Formelanhang).

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 -

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist sowohl bei positiver elektrostatischer Aufladung als auch besonders bei negativer elektrostatischer Aufladung photoempfindlich. Es kann auch entweder bei positiver oder
5 negativer Polarität in bestimmten Spektralbereichen photoempfindlich eingestellt werden. Hierbei wird der spektrale Empfindlichkeitsbereich je nach Anwendung besonders durch photoaktive Pigmente sehr gut beeinflusst.

10 Besonders bevorzugt ist ein Aufzeichnungsmaterial, das bei positiver elektrostatischer Aufladung bei einer Wellenlänge von 400 bis 500 nm und bei negativer elektrostatischer Aufladung bei einer Wellenlänge von 500
15 bis 800 nm photoempfindlich ist.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist aufgrund der aufgeführten Eigenschaften vielseitig anwendbar. So eignet es sich für Kopierzwecke, für Mikrofilmbeschich-
20 tungen, für die holographische Aufzeichnung, für die optische Steuerung, für Schaltelemente, für Druckplatten und gedruckte Schaltungen, für Umkehrabbildungen sowie für Ladungsbildübertragungsverfahren. Vor allem bei Einsatz spektral unterschiedlicher Lichtquellen,
25 wie zum Beispiel He/Cd-sowie Ar-Laser mit einem Wellenlängenbereich zwischen etwa 450 und 490 nm oder He/Ne-Laser mit einem Wellenlängenbereich von 630 nm oder LED- sowie Laserdioden-Lichtquellen mit Wellenlängenbereichen von 660 bzw. 790 nm, kann die von der Polarität
30 der Aufladung abhängige Photoempfindlichkeit des erfin-

- 5 -

dungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials sehr gut nutzbar gemacht werden.

Der Aufbau der Doppelschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird anhand der Figuren 1 bis 5
5 schematisch näher erläutert.

Mit Position 1 ist jeweils der elektrisch leitende Schichtträger angezeigt, Position 2 weist auf die Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht hin und mit
10 Position 3 wird die Ladungen transportierende Schicht angegeben. Position 4 zeigt die isolierende Zwischenschicht, und mit Position 5 sind Schichten wiedergegeben, die eine Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht in Dispersion darstellen. Unter Position 6 ist eine
15 Schutz- oder Deckschicht angedeutet, die der photoleitfähigen Doppelschicht überlagert ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Transportverbindungen sind überraschend deshalb besonders geeignet, weil sie
20 wegen ihrer Eigenabsorption als Film zusammen mit Bindemitteln und wegen ihrer p-Leitfähigkeit im blauen Spektralbereich bei positiver elektrostatischer Aufladung eine besonders große Photoempfindlichkeit aufweisen und gleichzeitig als optische Filter wirken. In
25 Kombination mit einer sensibilisierenden Farbstoffschicht nach Position 2 oder 5 (Figuren 1 bis 3) wird die Photoempfindlichkeit längerwellig erweitert. In diesem Bereich ist dann besonders bei negativer elektrostatischer Aufladung eine gute Photoempfindlichkeit
30 anzutreffen.

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 -

In einer Ausgestaltung der Anordnung der photoleitfähigen Doppelschicht kann die Farbstoffschicht nach Figuren 4 oder 5 auch auf der Ladungen transportierenden Schicht 3 aufgebracht werden, wodurch die Photoempfindlichkeit bei positiver Aufladung über den gesamten Spektralbereich erweitert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Transportverbindungen sind generell der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 29 29 414 zu entnehmen, wo auch ihre Synthese und Charakterisierung aufgeführt sind. Weiterhin kann die Verbindung nach der allgemeinen Formel I (Formelanhang) auch durch Kondensation mit Formaldehyd zu einem Polykondensat umgesetzt werden, wodurch neben einer hohen Photoempfindlichkeit auch eine gute Filmbildung erzielt wird.

Wie angegeben, liegen die Photoleiterschichten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials in Doppelschichtanordnung vor. Die einfachste Ausführungsform ist das Aufbringen der Ladungen erzeugenden Schicht zum Beispiel durch Sprühen, auch elektrostatisches Sprühen, oder durch Bedampfen im Vakuum. Man kann auch eine homogene Sensibilisatorfarbstoffschicht aus Lösung auf den leitenden Schichtträger 1 aufbringen und trocknen. Darauf wird die Ladungen transportierende Schicht 3 geschichtet, die auch Ladungserzeugungsfunktion im Wellenlängenbereich unter 500 nm besitzt (Figur 1).

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

- 7 -

Eine weitere Anordnung besteht in der Einführung einer isolierenden Zwischenschicht 4 zwecks Verbesserung der Haftung oder bestimmter elektrophotographischer Eigenschaften (Figur 2).

5

Die Ladungen erzeugende Schicht aus Pigmenten kann auch als Dispersionsschicht 5 angetragen werden. Vorteilhaft liegt der Pigmentanteil im Bindemittel dabei über 50 Gewichtsprozent (Figur 3).

10

Die inverse Anordnung nach Figur 1 liegt in Figur 4 vor: Nach Auftragen einer Ladungen transportierenden Schicht 3 mit der erfindungsgemäßen Transportverbindung und Bindemittel wird darauf eine Farbstoffschicht 2 oder 5 durch unterschiedliche Auftragstechniken, aufgebracht (Figur 4). Zum Schutz dieser Farbstoffschicht kann eine Schutzschicht 6 aus organischen oder anorganischen Materialien, zum Beispiel SiO₂, aufgetragen werden (Figur 5).

15

20

Mit einer Reihe von Bindemitteln lassen sich die Ladungstransportverbindungen zusammen lösen und zu homogenen Filmen vergießen. Das Mischungsverhältnis Transportverbindung/Bindemittel beträgt vorzugsweise 1:1, es wird durch Auskristallisation bei einem zu hohen (mehr als 50 %) oder bei einem zu niedrigen (weniger als 20 %) Anteil Photoleiter durch die geringere Photoempfindlichkeit im jeweiligen Bindemittel begrenzt.

25

30

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

- 8 -

Die Schichtdicke der Ladungen transportierenden Schicht ist nicht kritisch. Sie liegt im allgemeinen bei einer Stärke im Bereich von 4 bis 20 μm . Sie kann aber je nach Anwendung diese Grenzen über- oder gegebenenfalls
5 auch unterschreiten.

Das hohe Absorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Transportverbindung im visuellen Bereich bis ca. 500 nm geht aus Figur 6 hervor. Die maximale Absorption, zum
10 Beispiel der Verbindung nach Formel IIa, liegt bei $\lambda \sim 431 \text{ nm}$, mit einem Nebenmaximum bei $\lambda = 455 \text{ nm}$.

Die Schichtdicke der Ladungen erzeugenden Schichten liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 3 μm . Sie
15 kann aber, je nach Erfordernis in bestimmten Anwendungsbereichen, auch über- oder unterschritten werden.

Bevorzugt werden Farbstoffe eingesetzt, die im Bereich von 500 bis ca. 800 nm absorbieren, aber auch Farbstoffe mit einem Absorptionsbereich von 400 bis 500 nm können empfindlichkeitssteigernd wirken.
20

Die Photoempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Transportverbindung bei positiver elektrostatischer Aufladung kann durch Absorption, Anregung sowie Ladungserzeugung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in
25 den Molekülen der Transportverbindung an der oberen Schichtzone erklärt werden, wobei die Anregungszone von der Eindringtiefe des Lichtes abhängt (Figur 11).

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

- 9 -

Die dabei erzeugten Defektelektronen werden aufgrund des p-leitenden Charakters (Ausbildung und Transport von Radikalkationen) dieser Verbindungen über den größeren Dickenbereich besser transportiert.

5

Die Photoempfindlichkeit bei negativer elektrostatischer Aufladung kann durch Absorption und Anregung des Farbstoffmoleküls erfolgen, an dem sich unter Einfluß des elektrischen Feldes die Ladungen trennen und das Defektelektron in die benachbart liegende, Ladungen transportierende Schicht injiziert wird (Figur 12), wobei die Ladungen transportierende Schicht für λ kleiner als 500 nm als Filter wirkt.

10

- 15 Als elektrisch leitender Schichtträger, insbesondere für die Herstellung von Druckformen auf elektrophotographischem Wege, können sämtliche für diesen Zweck bekannten Materialien eingesetzt werden, wie zum Beispiel Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupferfolien oder -platten oder Mehrmetallplatten. Es kommen auch Kunststoffe, wie zum Beispiel Polyamide in Folienform oder metallbedampfte Folien als Schichtträger in Frage. Besonders bewährt haben sich oberflächenveredelte Aluminiumfolien. Die Oberflächenveredelung besteht in einer mechanischen oder elektrochemischen Aufrauung und gegebenenfalls in einer anschließenden Anodisierung und Behandlung mit Silikat oder mit Polyvinylphosphonsäure gemäß DE-OS 16 21 478 (entsprechend GB-PS 1,230,447). Außerdem kommen aluminiumkaschierte Metall- oder aluminiumbedampfte Polyesterfolien für Kopiermaterialien, mit
- 20
- 25
- 30

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

- 10 -

zum Beispiel Palladium oder Indium-Zinn-Oxid leitfähig gemachte transparente Folien oder Spezialpapiere für elektrophotographische Mikrofilmaufzeichnungsmaterialien in Frage.

- 5 Die gegebenenfalls vorhandene isolierende Zwischenschicht kann aus organischen Kunstharzen, wie Polyurethanen etc., in dünner Schichtdicke gebildet werden.
- 10 Als Bindemittel sind hinsichtlich der Filmeigenschaften und der Haftfestigkeit Natur- bzw. Kunstharze, insbesondere Polyesterharze, Polycarbonate, Polyurethane, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylacetale, Celluloseacetobutyrate, Polystyrole, Copolymerisate aus Styrol mit zum Beispiel Butadien oder
- 15 Acryl-säureestern, Silikonharze, Poly(meth)acrylate, Cellulosenitrate, Kautschuk und Kautschukderivate, wie Chlorkautschuk, cyclisierter Kautschuk etc. geeignet.
- 20 Bei ihrer Auswahl spielen außer den filmbildenden und elektrischen Eigenschaften sowie denen der Haftfestigkeit auf der Schichtträgerunterlage bei Einsatz für Druckformen oder gedruckte Schaltungen vor allem Löslichkeitseigenschaften eine besondere Rolle. Für praktische Zwecke sind solche Bindemittel besonders geeignet,
- 25 die in wäßrigen oder alkoholischen Lösungsmittelsystemen, gegebenenfalls unter Säure- oder Alkalizusatz, löslich sind. Geeignete Bindemittel sind hiernach hochmolekulare Substanzen, die alkalilöslich machende
- 30 Gruppen tragen. Solche Gruppen sind beispielsweise

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 -

Säureanhydrid-, Carboxy-, Phenol-, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfonimidgruppen.

5 Dementsprechend enthalten die Ladungen transportierende und gegebenenfalls die Ladungen erzeugende Schicht vorzugsweise in Alkalien lösliche Bindemittel.

10 Mischpolymerisate mit Anhydridgruppen können mit besonders gutem Erfolg verwendet werden, wie Copolymerisate aus Ethylen- oder Styrol und Maleinsäureanhydrid. Auch Phenolharze haben sich gut bewährt.

15 Als alkalilösliche Bindemittel können auch Copolymerisate aus Styrol, Methacrylsäure und Methacrylsäureester eingesetzt werden, wie ein Copolymerisat aus 1 bis 35 % Styrol, 10 bis 40 % Methacrylsäure und 35 bis 83 % Methacrylsäure-n-hexylester. Gut geeignet ist auch ein Terpolymerisat aus 10 % Styrol, 30 % Methacrylsäure und 60 % Methacrylsäure-n-hexylester. Weiter sind Polyvinylacetate, insbesondere Copolymerisate aus Vinylacetat
20 und Crotonsäure einsetzsfähig.

Die Bindemittel können allein oder in Kombination zum Einsatz gelangen.

25 Zur schichtweisen Sensibilisierung können eine Reihe von Pigmenten eingesetzt werden, u.a. Phthalocyaninpigmente, zum Beispiel Kupferphthalocyanin, Thioindigo-, höher annellierte Chinon-, Chinacridon-, Perylen-, Anthrachinon-, Perinon-, Azo-, Bisazo-, Trisazo-,
30 azo-, Cyaninpigmente oder Benzo-(thio)-xanthen-Derivate

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 -

sowie deren Mischungen. Für die Ladungen erzeugende Schicht sind besonders blaue und/oder violette Farbstoffe bevorzugt. Hierzu gehören metallhaltiges oder metallfreies Phthalocyanin, besonders Cu-Phthalocyanine
5 in ihren verschiedensten Modifikationen, Bis- und Tris-azopigmente, Perylimidpigmente. Bevorzugt eingesetzt werden auch Kondensationsprodukte aus Perylen-3,4-9-10-tetracarbonsäuredianhydrid und aromatischem Diamin, wie o-Phenylendiamin, z.B. Perylen-3,4,9,10-tetracarbon-
10 säurediimidbisbenzimidazole. Auch (Iso)-Violanthrone sowie Dioxazinpigmente sind einsetzbar.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann die Ladungen erzeugende Schicht aus einer Farbstoffschicht
15 bestehen, die aus homogener Lösung einer oder mehrerer Farbstoffe aufgebracht wird. Hierzu kommen beispielsweise als Sensibilisatoren in Frage:

Triarylmethanfarbstoffe, wie Brillantgrün, Malachitgrün, Victoriareinblau B, Chromoxanreinblau B, Methylviolet, Wollechtsblau FGL, Kristallviolett, Säureviolett 6BN, Fanalblau RM; Xanthenfarbstoffe, und zwar Rhodamine sowie Phthaleine; Thiazinfarbstoffe, wie Methylenblau; Acridinfarbstoffe; Chinolinfarbstoffe,
20 wie Pinacyanol und Kryptocyanin; Chinonfarbstoffe und Ketonfarbstoffe; Cyaninfarbstoffe (Polymethinfarbstoffe), wie Astrazonorange G und R (C.I. 48 035 bzw. 48 040). Pyryliumsalze, Thiapyryliumsalze, Benzo-
25 pyryliumsalze können auch verwendet werden. Sensibilisierungsfarbstoffmischungen können ebenfalls vorliegen.
30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

Die Ladungen transportierende Schicht enthält im wesentlichen die organische Transportverbindung und Bindemittel, fallweise weitere übliche Zusätze, wie Aktivatoren, Weichmacher, Verlaufmittel und dergleichen.

5

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

10

Auf eine Aluminiumfolie von 100 μm Stärke wird das Pigment N,N'-Dimethylperylimid (C.I. Pigment Red 179) im Vakuum bei $1,33 \times 10^{-7}$ bis 10^{-8} bar und einer Temperatur von ca. 290 °C schonend zu einer homogenen, abdeckenden Pigmentschicht mit einem Schichtgewicht von 150 bis 200 mg/m^2 aufgedampft.

15

Auf diese Ladungen erzeugende Schicht wird als Ladungen transportierende Schicht je eine Lösung aus 50 Teilen Verbindung nach Formel IIa (Formelanhang) und 50 Teilen Bindemittel: 1. Copolymerisat aus Vinyltoluol/Acrylat (Pliolite VTAC), 2. Copolymerisat aus Styrol/Butadien (Pliolite S5B), 3. Polyvinylbutyralharz (Mowital B60H), 4. Polycarbonatharz (Makrolon 2405) sowie 5. Cellulosenitrate (CN HP 25000) in Tetrahydrofuran (THF) geschichtet. Nach Trocknen über etwa 5 Minuten bei 95 °C im Umlufttrockenschrank beträgt die Schichtdicke etwa 8 μm .

20

25

Die Messung der Photoempfindlichkeit wird wie folgt durchgeführt: Zur Ermittlung der Hellentladungskurven

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

bewegt sich die Meßprobe auf einem sich drehenden Teller durch eine Aufladevorrichtung hindurch zur Belichtungsstation, wo sie mit einer Xenonlampe XBO 150 oder Halogen-W-Lampe (150 W) kontinuierlich belichtet wird.

- 5 Ein Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter sind der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebene liegt im Bereich von ca. $25 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Die Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve werden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde
10 oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleiterdoppelschicht wird durch die Aufladungshöhe (U_0) und diejenige Zeit ($T_{1/2}$) charakterisiert, nach der die Hälfte der Aufladung ($U_0/2$) erreicht ist. Das Produkt aus $T_{1/2}$ und der gemessenen Lichtintensität $I [\mu\text{W}/\text{cm}^2]$ ist
15 die Halbwertsenergie $E_{1/2} [\mu\text{J}/\text{cm}^2]$.

	Transportschicht nach	(-) U_0 (V)	$E_{1/2}$
20	(1)	590	2,5
	(2)	790	2,7
	(3)	700	3,8
	(4)	830	2,2
	(5)	650	4,7

25 Beispiel 2

Zur Messung der Transmissionskurve der Ladungen transportierenden Schicht wird eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen Transportverbindung (Formel IIa) und Poly-
30 vinylbutyral (Mowital B30H) in Tetrahydrofuran auf eine

optisch transparente Polyesterfolie geschleudert und getrocknet. Die Durchlässigkeit (%) dieser etwa 10 g/m^2 dicken Schicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge geht aus Figur 6 hervor.

5

Beispiel 3

Eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie wird mit metallfreiem Phthalocyanin (C.I. 74 100, Monolite Fast Blue GS) im Vakuum bei $1,33 \times 10^{-7}$ bis 10^{-8} bar und bei einer Temperatur von ca. 260°C schonend bedampft. Man erhält dadurch eine homogene, abdeckende Pigmentaufdampfschicht mit einem Schichtgewicht von 170 mg/m^2 .

Anschließend wird die blaue Aufdampfschicht mit einer Tetrahydrofuranlösung aus gleichen Gewichtsteilen Transportverbindung (Formel IIa) und Polyvinylbutyralharz (Mowital B30H) in 2 bis 3 sowie 8 bis 9 μm Dicke beschichtet.

20

Die Messung der Photoempfindlichkeit erfolgt analog Beispiel 1:

25	Dicke (μm)	(-) $U_0(\text{V})$	$E_{1/2}$	(+) $U_0(\text{V})$	$E_{1/2}$
	2 bis 3	300	2,9	470	9,6
	8 bis 9	810	5,8	830	13,8

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Die spektrale Photoempfindlichkeit der dickeren Photo-
leiterschicht wird unter Vorschaltung von Interferenz-
filtern nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode be-
stimmt:

5

Bei negativer oder positiver Aufladung (800 bis 850 V)
wird durch Belichten die Halbwertszeit ($T_{1/2}$ in msec)
für den jeweiligen Wellenlängenbereich bestimmt. Durch
Auftragen der reziproken Halbwertsenergie [$1/E_{1/2}$ ($\text{cm}^2/\mu\text{J}$)]
10 gegen die Wellenlänge λ in nm erhält man die spek-
trale Photoempfindlichkeitskurve. Dabei bedeutet die
Halbwertsenergie $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) diejenige Lichtenergie,
die eingestrahlt werden muß, um die Schicht auf die
Hälfte der Anfangsspannung U_0 zu entladen.

15

In Figur 7 sind die spektralen Photoempfindlichkeiten
der Photoleiterdoppelschicht bei positiver sowie nega-
tiver Aufladung (ca. (+) 780 sowie (-) 700 V) aufge-
zeichnet.

20

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wird eine Ladungen erzeugende Schicht
eingesetzt, auf die je eine Lösung aus gleichen Ge-
25 wichtsteilen der Transportverbindung nach Formel IIb
und Bindemittel

- a) Polyesterharz (Dynapol L 206) sowie
- b) Cellulosenitrat (CN HP 25000) in Tetrahydrofuran
geschichtet wird.

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

- 17 -

Nach Trocknen beträgt ihre Schichtdicke jeweils 5 bis 6 μm .

Die Messung der Photoempfindlichkeit gemäß Beispiel 1
5 ergibt

	(-) $U_0(\text{V})$	$E_{1/2}$
10 a	825	7,05
b	500	7,35

Beispiel 5

Auf eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie wird eine
15 homogene Pigmentaufdampfschicht aus Perylen-3,4,9,10-
tetracarbonsäurediimidbisbenzimidazol (Formel III) mit
etwa 150 mg/m^2 Schichtdicke aufgebracht und mit einer
Lösung aus gleichen Gewichtsteilen einer Verbindung
nach Formel IIa und einem Copolymerisat aus Styrol/
20 Acrylsäureester (Polystyrol B) in Tetrahydrofuran be-
schichtet und getrocknet. Ebenso wird eine Aufdampf-
schicht aus einem Benzothioxanthen-Derivat (Formel IV)
mit etwa 200 mg/m^2 Schichtdicke und der gleichen Lö-
25 sung homogen beschichtet.

Nach Trocknung betragen die Schichtdicken jeweils ca.
8 μm .

Photoempfindlichkeitsmessung nach Beispiel 1:

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 -

Pigment	(-) U_0 (V)	$E_{1/2}$
III	610	2,7
	400	2,7 (~ 5 μ m)
5 IV	700	5,4
	640	4,7 (~ 5 μ m)

Von der Photoleiterdoppelschicht mit Pigment nach Formel III (8 μ m, Aufl. (-) 590 V) wurde die spektrale Photoempfindlichkeit, wie in Beispiel 3 (Halogen-W-Lampe) angegeben, vermessen (Figur 8).

Beispiel 6

15 Auf einem Aluminiumschichtträger wird eine Pigmentaufdampfschicht, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und mit einer Lösung aus gleichen Gewichtsteilen der Transportverbindung nach Formel IIa und Polyvinylbutyralharz (Mowital B30H) in Tetrahydrofuran beschichtet. Die Schichtdicke ist nach Trocknung ca. 10 g/m².
20 Die Vermessung der spektralen Photoempfindlichkeit bei positiver sowie negativer Aufladung im Bereich von 780 bis 830 V geht aus Figur 9 hervor; Messung gemäß Beispiel 3.

25

Photoempfindlichkeit, gemessen nach Beispiel 1:

(+) 830 V $E_{1/2} \sim 12,3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$
(-) 835 V $E_{1/2} \sim 5,3$ "

30

Beispiel 7

Eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen Transportverbindung nach Formel IIa und Polyvinylbutyralharz

- 5 (Mowital B30H) in Tetrahydrofuran wird homogen auf eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie mit einem Trockenschichtgewicht von ca. $8,0 \text{ g/m}^2$ aufgetragen. Darauf wird eine Pigmentschicht gemäß Beispiel 1 in ca. 180 mg/m^2 Dicke aufgedampft (siehe Figur 4).

10

Die Messung der Photoempfindlichkeit dieser inversen Anordnung ergibt folgende Werte bei positiver Aufladung:

- 15 (+) 680 V und $E_{1/2} \sim 10,6 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$.

Ohne Pigmentaufdampfschicht:

- (+) 640 V und $E_{1/2} \sim 12,0 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$.

20

Die spektrale Photoempfindlichkeit der inversen Anordnung bei positiver Aufl. (ca. 800 V) geht aus Figur 10 hervor. Zusätzlich wurde diese Anordnung mit Siliziummonoxid im Vakuum in ca. 5 g/m^2 Dicke bedampft (Figur

- 25 5). Die elektrophotographischen Eigenschaften wurden dabei nicht verändert.

0189820

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

85/K 007

20

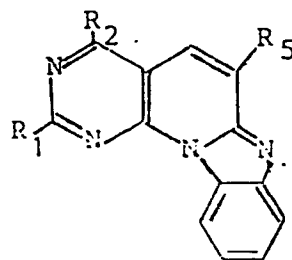
20. Januar 1986
WLK-Dr.S.-gv

FORMELANHANG

5

10

15



I

20

25

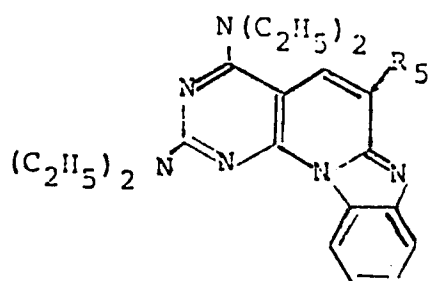
30

0189820

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

2/

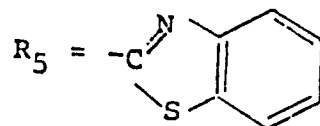
5



II

10

15



IIa



IIb

20

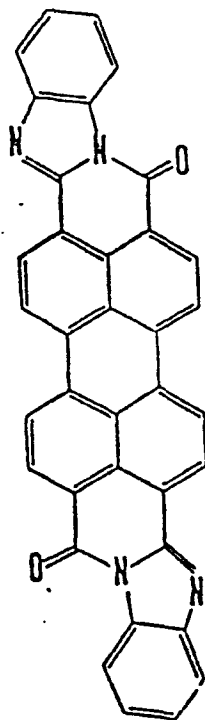
25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

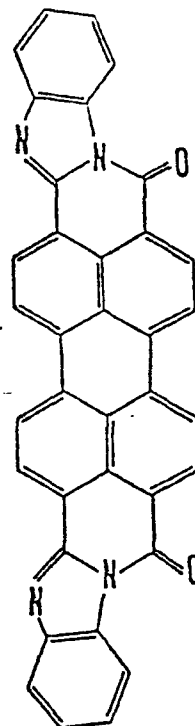
22

5



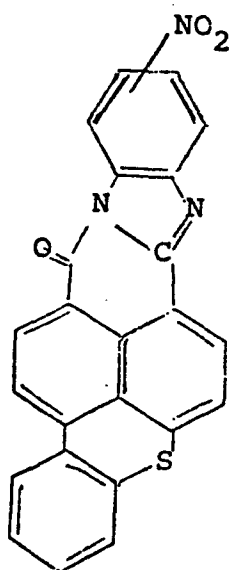
10

15



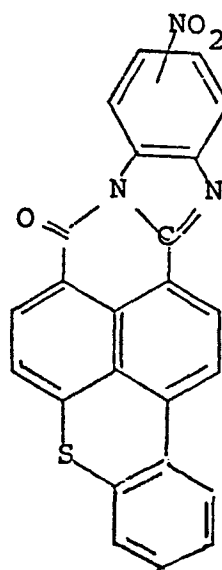
III

20



25

30



IV

85/K 007

23

20. Januar 1986
WLK-Dr.S.-gvPATENTANSPRÜCHE

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial,
5 bestehend aus einem elektrisch leitenden Schichtträger,
gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und
einer photoleitfähigen Doppelschicht aus einer Ladungen
erzeugenden und einer Ladungen transportierenden
10 Schicht mit einem Pyrimido-[5',4':5,6]-pyrido-[1,2-a]-
benzimidazol-Derivat als Transportverbindung, Binde-
mittel und Farbstoffen oder Pigmenten, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Transportverbindung eine Struktur
nach der allgemeinen Formel I (Formelanhang) besitzt,
worin R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Was-
15 serstoff oder eine R₃,R₄N-Gruppe,
R₃ und R₄ gleich oder verschieden sind und (C₁
bis C₄)-Alkyl, Hydroxy-(C₁ bis C₄)-
alkyl, gegebenenfalls (C₁ bis 4)-
alkylsubstituiertes Phenyl oder Benzyl
20 oder zusammen mit den N-Atomen, an das
sie gebunden sind, eine Imidazolyl-
oder Triazolyl-Gruppe
und
R₅ eine Benzthiazol-, Benzoxazol-, Benz-
25 imidazol- oder eine Cyano-Gruppe
bedeuten.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß eine Verbindung nach der allgemei-
30 nen Formel II (Formelanhang) vorhanden ist, worin

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

24

R_1 und R_2 mit R_3 und R_4 je einen Diethylaminorest und R_5 eine Benzthiazol- oder Cyanogruppe bedeuten.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2,
5 dadurch gekennzeichnet, daß es bei positiver elektrostatischer Aufladung bei einer Wellenlänge von 400 bis 500 nm und bei negativer elektrostatischer Aufladung bei einer Wellenlänge von 500 bis 800 nm photoempfindlich ist.

10

4. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen erzeugende Schicht blauen und/oder violetten Farbstoff enthält oder daraus besteht.

15

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment metallhaltiges oder metallfreies Phthalocyanin vorhanden ist.

20

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment ein Kondensationsprodukt aus Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und aromatischem Diamin vorhanden ist.

25

7. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen erzeugende Schicht aus einer Farbstoffschicht besteht, die aus homogener Lösung einer oder mehrerer Farbstoffe aufgebracht wurde.

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

25

8. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen transportie-
rende und gegebenenfalls die Ladungen erzeugende
Schicht in Alkalien lösliches Bindemittel enthalten.

5

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch
gekennzeichnet, daß als Bindemittel Copolymerisate des
Styrols mit Maleinsäureanhydrid, des Vinylacetats mit
Crotonsäure oder Phenolharze vorhanden sind.

10

10. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen erzeugende
Schicht eine Stärke von 0,05 bis 3 μm und die Ladungen
transportierende Schicht eine Stärke von 4 bis 20 μm
besitzen.

15

20

25

30

FIG. 1

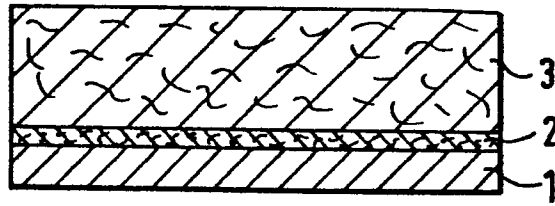


FIG. 2

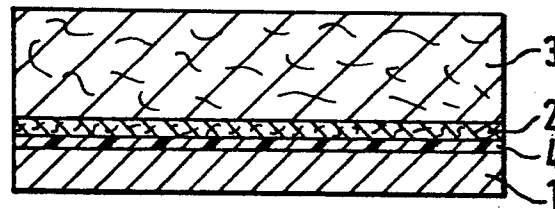


FIG. 3

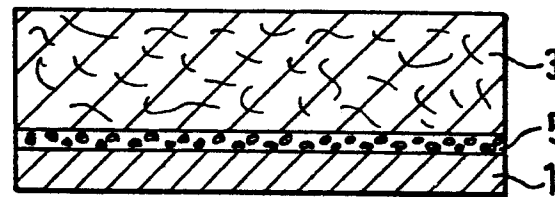


FIG. 4

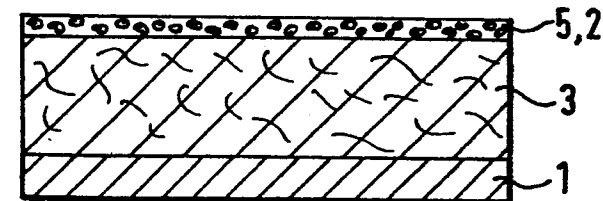


FIG. 5

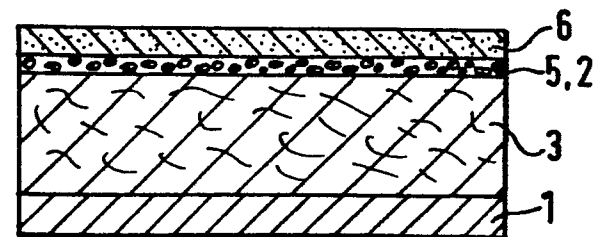


FIG. 6

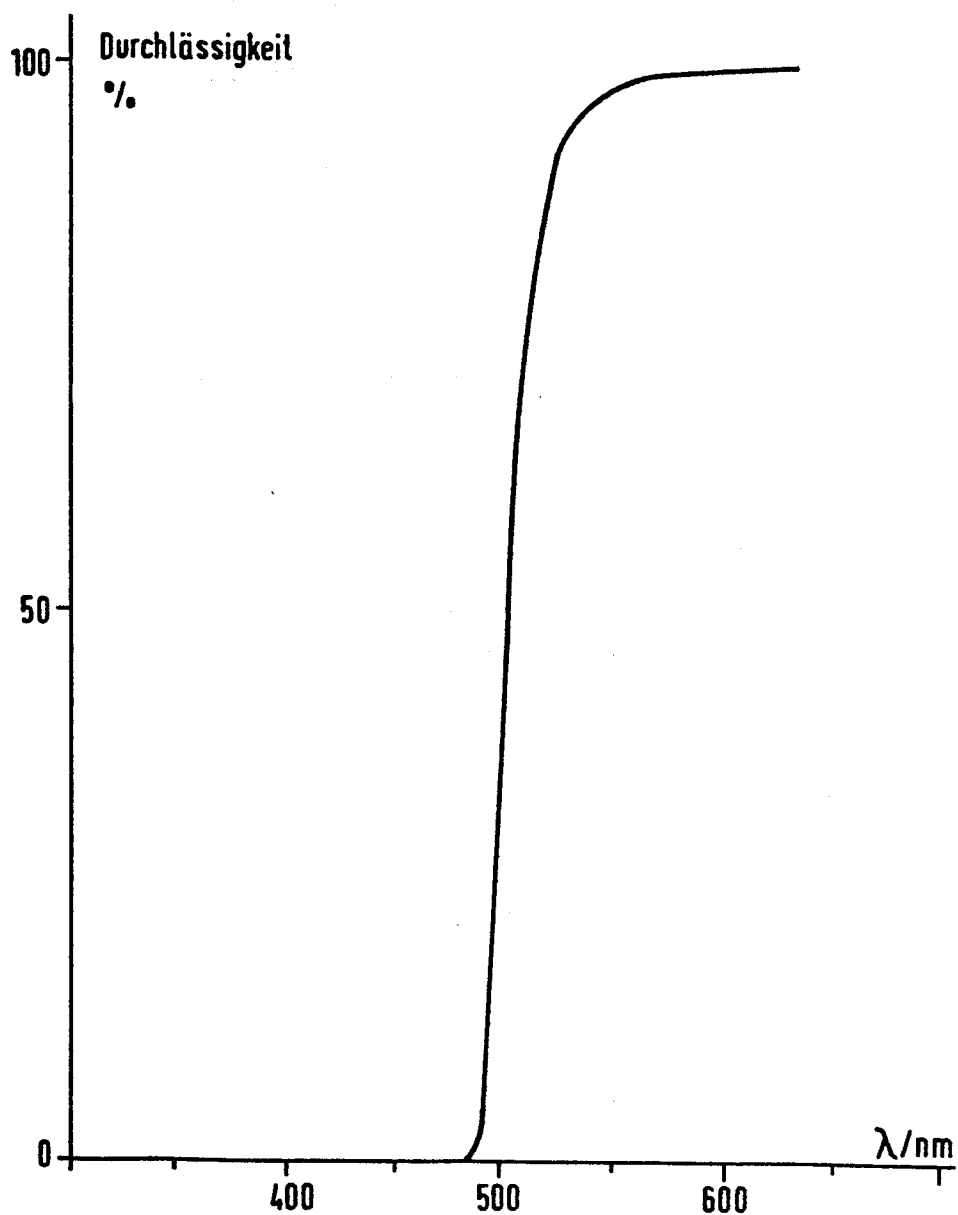


FIG. 7

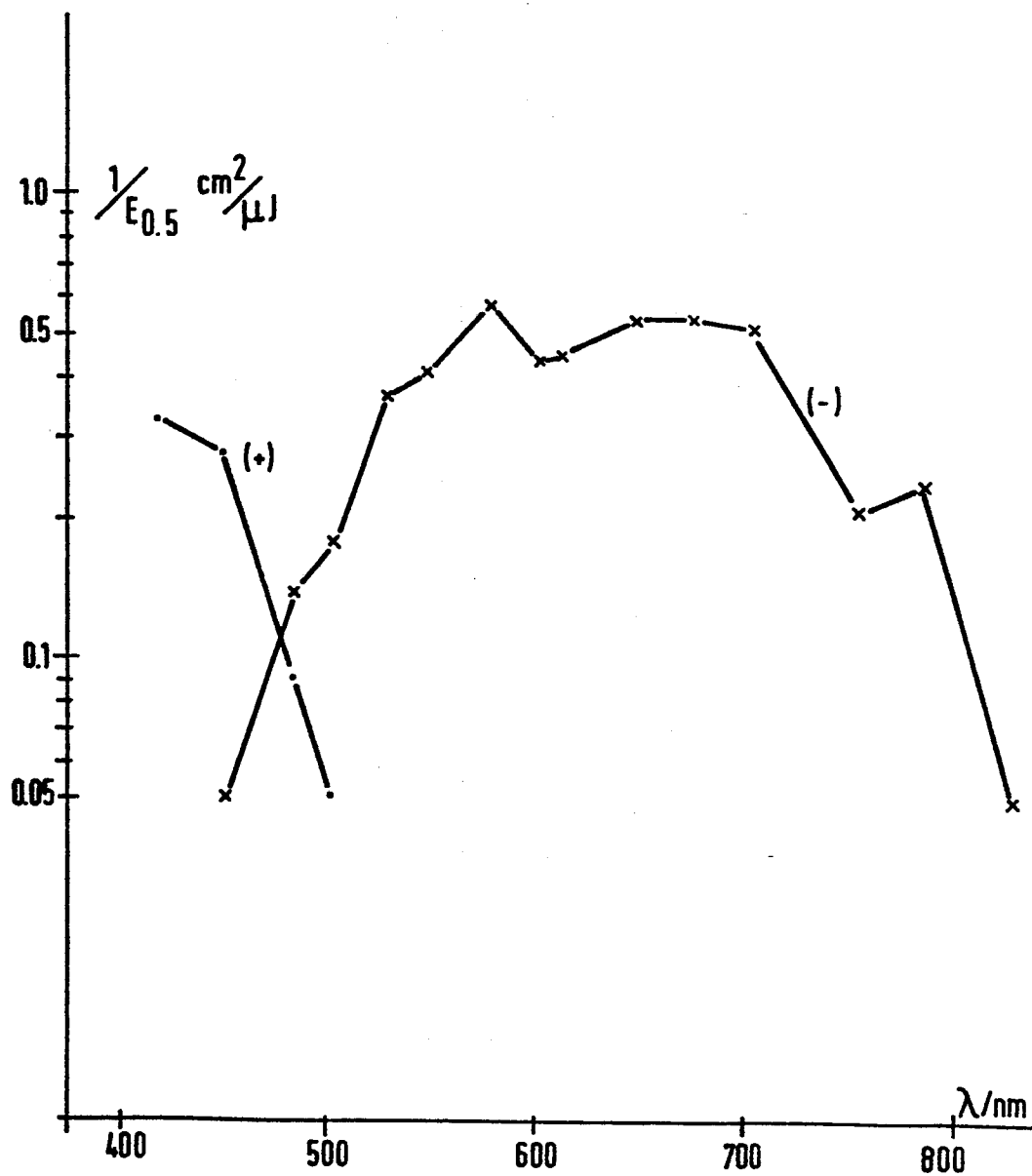


FIG. 8

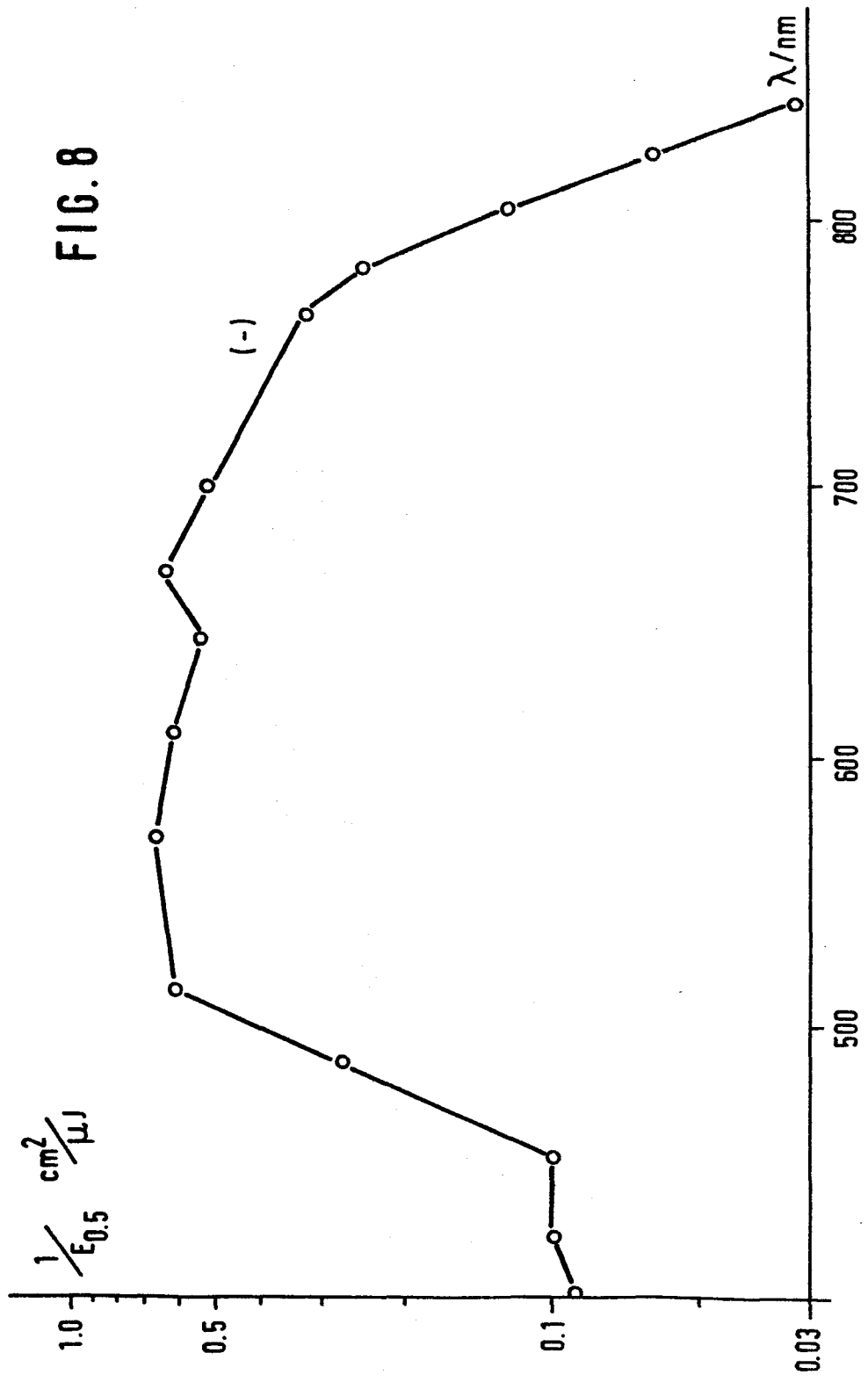


FIG. 9

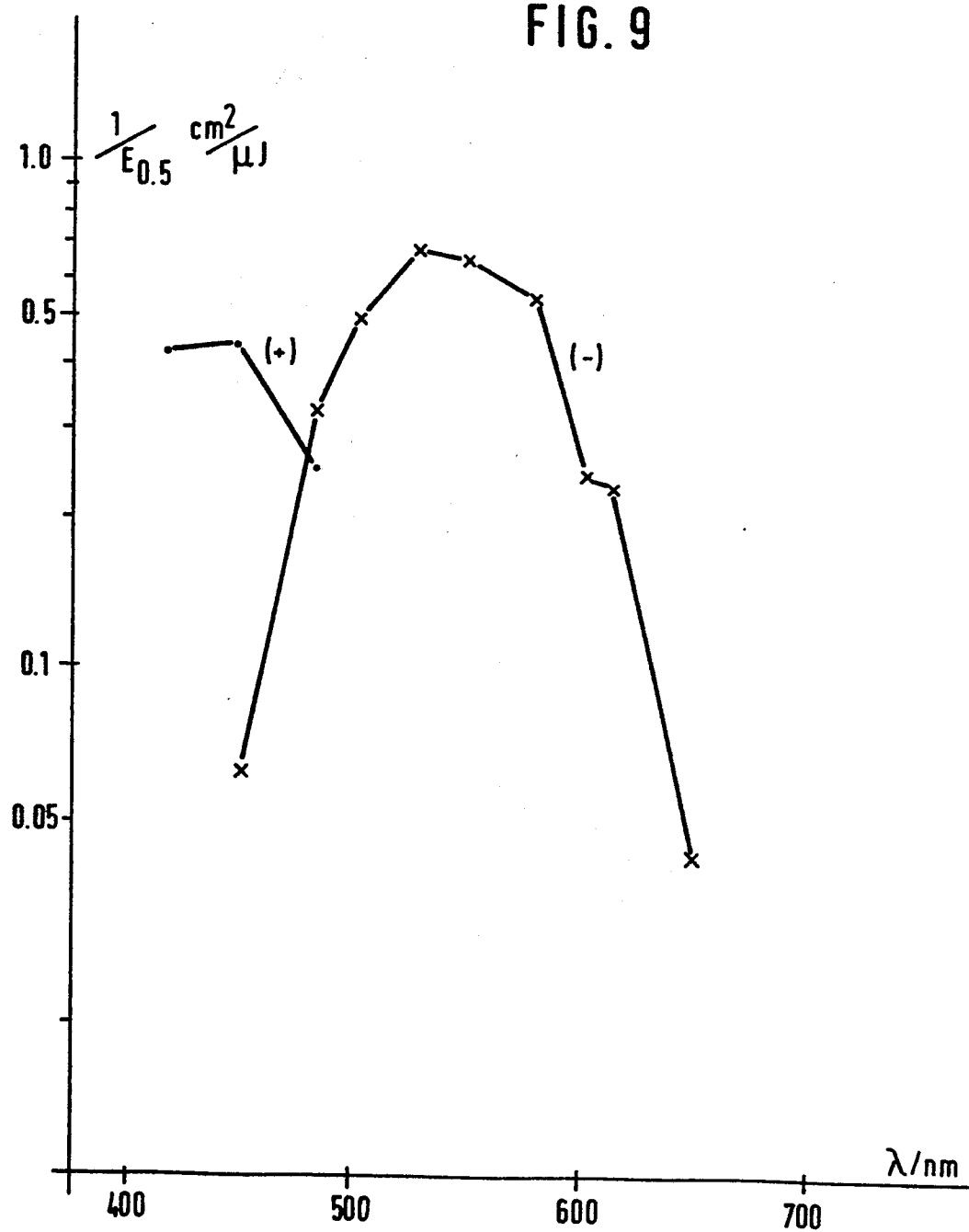


FIG. 10

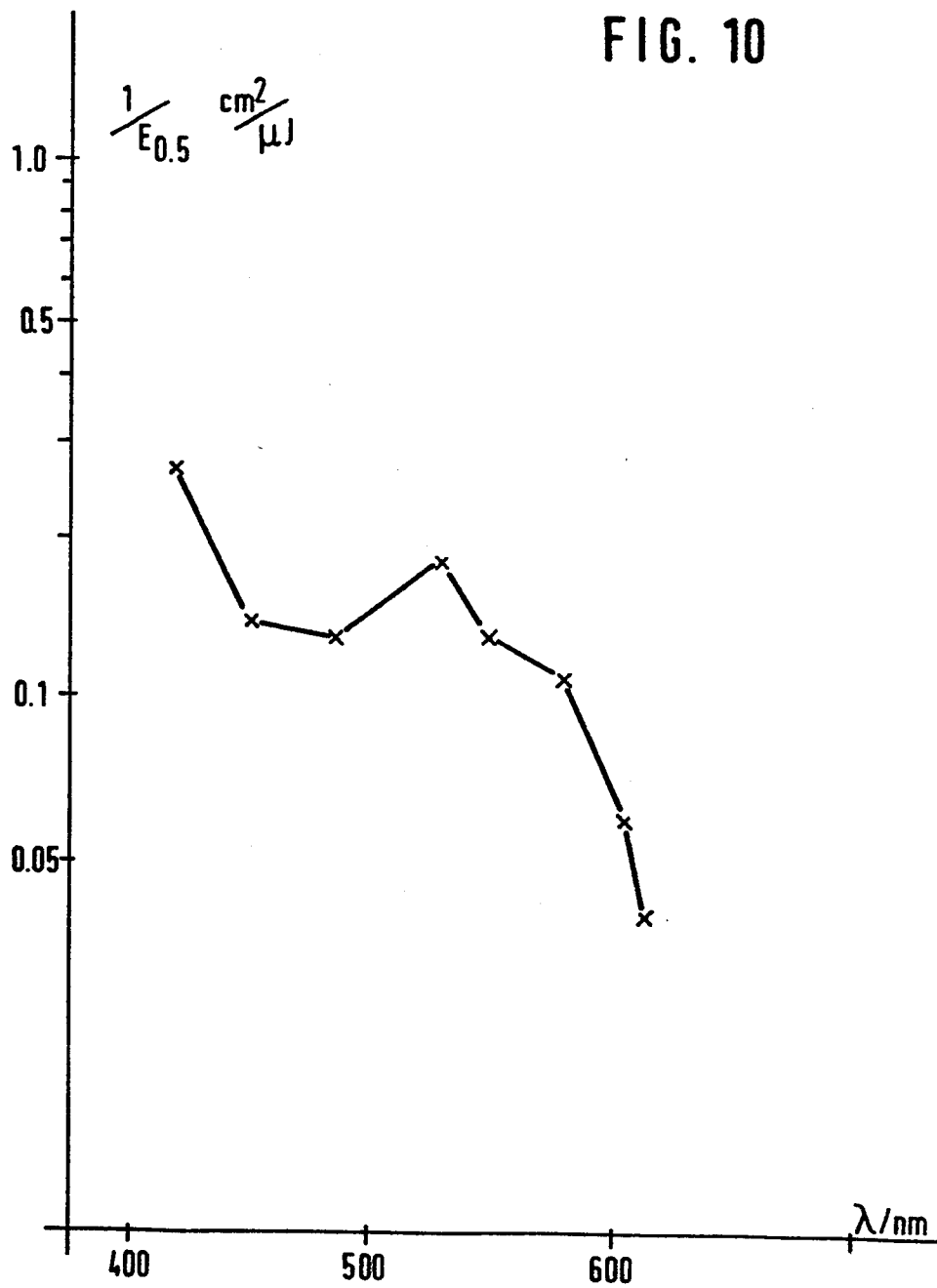


FIG. 11

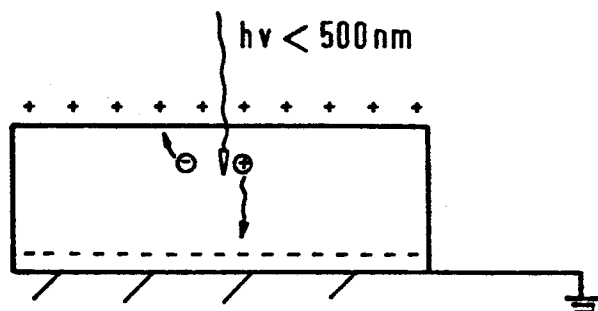
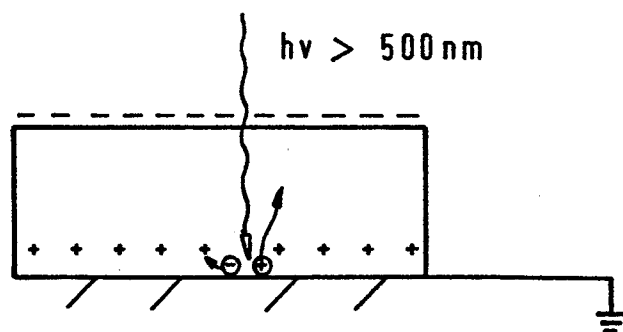
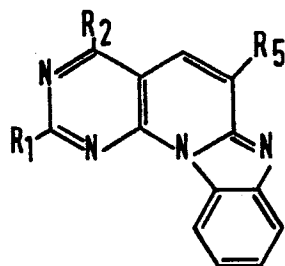
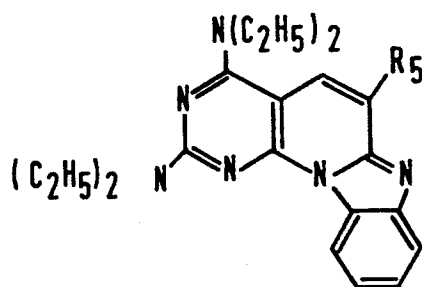


FIG. 12

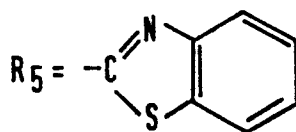




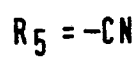
I



II



IIa



IIb

