

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 218 981  
B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**28.03.90**

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **G03G 5/06**

(21)

Anmeldenummer: **86113419.5**

(22)

Anmeldetag: **30.09.86**

(54)

**Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.**

(30)

Priorität: **08.10.85 DE 3535838**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.04.87 Patentblatt 87/17**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.03.90 Patentblatt 90/13**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB NL**

(56)

Entgegenhaltungen:  
**FR-A-2 182 125**

(73)

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

(72)

Erfinder: **Wiedemann, Wolfgang, Dr., Pulignystrasse 14,  
D-6222 Geisenheim-Johannisberg(DE)**  
Erfinder: **Deger, Hans M. Dr., Am Rheingauer Weg 8,  
D-6238 Hofheim 4(DE)**  
Erfinder: **Günther, Dieter, Dr., Nachtigallenweg 1a,  
D-6233 Kelkheim(DE)**

**EP 0 218 981 B1**

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

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer Farbstoff als Ladungsträger erzeugende Verbindung, Photoleiter als Ladungstransportverbindung, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden Schicht. Die Erfindung bezieht sich besonders auf ein Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht, einer Farbstoffschicht mit einem Farbstoff als Ladungsträger erzeugenden Verbindung und einer organischen Photoleiter als Ladungstransportverbindung enthaltenden Schicht.

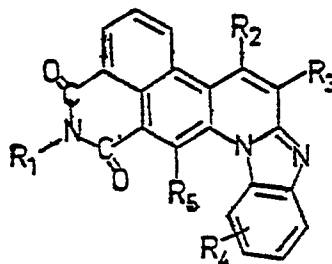
Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist vorteilhaft für ein auf elektrophotographischem Wege herstellbare lithographische Druckform oder gedruckte Schaltung geeignet, bestehend aus einem entsprechend geeigneten elektrisch leitenden Schichträger und einer photoleitfähigen Schicht mit alkalisch entschichtbaren Bindemitteln.

Der Einsatz von Farbstoffen als Ladungsträger erzeugende Verbindungen in organischen Photoleiterschichten ist bekannt (DE-PS 22 39 923 entsprechend GB-PS 1 416 603, DE-PS 22 46 255 entsprechend US-PS 3,989,520, DE-OS 23 14 051 entsprechend US-PS 3,972,717).

Die bekannten Farbstoffe besitzen gute Photoempfindlichkeiten, die etwa im Bereich von 420 bis 650 nm liegen.

Es war Aufgabe der Erfindung, neue Farbstoffe anzugeben, die bei guter Photoempfindlichkeit in photoleitfähigen Systemen von Doppel- oder Monoschichtanordnung sich in Verbindung mit den verschiedensten Ladungstransportverbindungen, Bindemitteln und Zusätzen zu hochlichtempfindlichen Materialien kombinieren lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß es in der photoleitfähigen Schicht als Farbstoff ein Benzobenzimidazo(1,2a)-chinolinderivat enthält. Vorzugsweise stellt der Farbstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel dar



in der  $R_1$  = Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, die durch Halogen, wie Chlor oder Brom, und/oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppen substituiert sein kann, eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl- oder Phenylgruppe, insbesondere Methyl,

$R_2$  = Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe oder -COOR mit  $R$  = H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

$R_3$  = Sulfophenyl, Cyano, Acetyl-, -COOR mit  $R$  in der vorstehend beschriebenen Bedeutung, eine Benzoxazolyl-, Benzimidazolyl-, ggf. N-Methylbenzimidazolylgruppe, insbesondere eine Cyano- oder eine Benzthiazolylgruppe,

$R_4$  = Wasserstoff oder Halogen, wie Chlor oder Brom,

$R_5$  = Wasserstoff, die Cyanogruppe oder -COOR mit  $R$  wie vorstehend beschrieben, bedeuten.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Ladungsträger erzeugende Verbindungen hervorragende elektrophotographische Eigenschaften besitzen und mit vielen organischen Photoleitern, und besonders mit den unterschiedlichsten Bindemitteln gute photoempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sowohl in Doppelschicht- als auch Monoschichtanordnung mit darin dispers verteiltem Farbstoff ergeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe ist bekannt (DE-OS 26 25 518 entsprechend US-PS 4,077,961).

Der Aufbau des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials wird anhand der beigefügten Figuren 1 bis 5 schematisch erläutert. Mit Position 1 ist jeweils der elektrisch leitende Schichträger angezeigt, Position 2 weist auf die Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht hin, und mit Position 3 wird die Ladungstransportschicht angegeben. Position 4 gibt die isolierende Zwischenschicht an, und mit Position 5 sind Schichten wiedergegeben, die eine Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht in Dispersion darstellen. Unter Position 6 ist eine photoleitfähige Monoschicht aus dispers verteiltem Farbstoff, Photoleiter und Bindemittel aufgezeichnet.

Als elektrisch leitender Schichtträger kommt bevorzugt Aluminiumfolie, gegebenenfalls transparente, mit Aluminium bedampfte bzw. aluminiumkaschierte Polyesterfolie zum Einsatz, jedoch kann jedes andere genügend leitfähig gemachte Trägermaterial (z.B. durch Ruß etc.) als Schichtträger auch verwendet werden. Die Anordnung der Photoleiterschicht kann auch auf einer Trommel, auf flexiblen Endlosbändern, z.B. aus Nickel oder Stahl etc. oder auf Platten erfolgen.

Als Trägermaterialien für die elektrophotographische Herstellung von Druckformen können sämtliche für diesen Zweck bekannten Materialien eingesetzt werden, wie z.B. Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupferplatten oder Mehrmetallplatten. Besonders bewährt haben sich oberflächenveredelte Aluminiumfolien. Die Oberflächenveredelung besteht in einer mechanischen oder elektrochemischen Aufrauung und gegebenenfalls in einer anschließenden Anodisierung und Behandlung mit Polyvinylphosphonsäure gemäß DE-OS 16 21 478, entsprechend US-PS 4,153,461.

Die Einführung einer isolierenden Zwischenschicht, gegebenenfalls auch einer thermisch, anodisch oder chemisch erzeugten Aluminiumoxid-Zwischenschicht (Fig. 3, Position 4), hat zum Ziel, die Ladungsträgerinjektion vom Metall in die Photoleiterschicht im Dunkeln herabzusetzen. Andererseits soll sie beim Belichtungsvorgang den Ladungsfluß nicht hindern. Die Zwischenschicht wirkt als Sperrschicht, sie dient gegebenenfalls auch dazu, die Haftung zwischen der Schichtträgeroberfläche und der Farbstoffschicht bzw. Photoleiterschicht zu verbessern und sollte für die Herstellung von Druckformen wäßrig oder alkoholisch-alkalisch entschichtbar sein.

Für die Zwischenschicht können unterschiedliche Natur- bzw. Kunstharzbindemittel verwendet werden, bevorzugt werden jedoch solche Materialien eingesetzt, die gut auf einer Metall-, speziell Aluminiumoberfläche, haften und beim nachfolgenden Anbringen weiterer Schichten wenig angelöst werden. Hierzu gehören Polyamidharze, Polyvinylalkohole, Polyvinylphosphonsäure, Polyurethane, Polyesterharze oder spezifisch alkalilösliche Bindemittel, wie zum Beispiel Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate.

Die Dicke organischer Zwischenschichten kann bis zu 5 µm betragen, die einer Aluminiumoxid-Zwischenschicht liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 1 µm.

Die erfindungsgemäße Farbstoffschicht 2 oder 5 (Fig. 2 bis 5) besitzt die Funktion einer Ladungsträger erzeugenden Schicht; der dabei eingesetzte Farbstoff bestimmt die spektrale Photoempfindlichkeit des photoleitfähigen Systems durch sein Absorptionsverhalten.

Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Farbstoffschicht wird bevorzugt durch Aufdampfen des Farbstoffs auf den Schichtträger im Vakuum erhalten. Je nach Vakuumeinstellung läßt sich unter den Bedingungen von  $1,33 \times 10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  bar und 240 bis 270 °C Heiztemperatur der Farbstoff ohne Zersetzung aufdampfen. Die Temperatur des Schichtträgers liegt dabei unter 50 °C.

Hierdurch erhält man Schichten mit dicht gepackten Farbstoffmolekülen. Dies hat den Vorteil gegenüber allen anderen Möglichkeiten, sehr dünne homogene Farbstoffschichten zu erzeugen, so daß eine optimale Ladungserzeugungsrate erhalten werden kann. Die äußerst fein disperse Verteilung des Farbstoffs ermöglicht eine große Konzentration an angeregten Farbstoffmolekülen, die Ladungen in die Ladungstransportschicht injizieren. Außerdem wird der Ladungstransport durch die Farbstoffschicht nicht oder nur wenig durch Bindemittel behindert.

Ein vorteilhafter Schichtdickenbereich des aufgedampften Farbstoffs liegt zwischen 0,005 und 3 µm. Besonders bevorzugt ist ein Dickenbereich zwischen 0,05 und 1,5 µm, da hier Haftfestigkeit und Homogenität des aufgedampften Farbstoffs besonders günstig sind.

Außer dem Aufdampfen des Farbstoffs kann eine gleichmäßige Farbstoffdicke auch durch andere Beschichtungstechniken erreicht werden. Hierher gehören das Aufbringen durch mechanisches Einreiben des feinst gepulverten Materials in den elektrisch leitenden Schichtträger, durch elektrolytische oder elektrochemische Prozesse oder durch elektrostatische Sprühtechnik.

In Kombination mit einer Zwischenschicht oder als Ersatz einer solchen können homogene, gut abdeckende Farbstoffschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig 0,05 bis 3 µm auch durch Vermahlen des Farbstoffs mit Bindemittel, insbesondere mit Cellulosenitraten und/oder vernetzenden Bindemittelsystemen, zum Beispiel Polyisocyanat-vernetzenden Acrylharzen, Reaktivharzen, wie zum Beispiel Epoxiden, DD-Lacken, und durch anschließendes Beschichten dieser Farbstoffdispersionen nach Position 5 in Figuren 4 und 5 hergestellt werden. Ferner können Bindemittel, wie Polystyrol, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Polymethacrylate, Polyvinylacetate, Polyurethane, Polyvinylbutyrale, Polycarbonate, Polyester etc. sowie deren Mischungen in Frage kommen.

Das Verhältnis Farbstoff/Bindemittel kann dabei in weiten Grenzen variieren, bevorzugt sind allerdings Farbstoffvorstriche mit einem Farbstoffanteil von über 50 % und dementsprechend hoher optischer Dichte.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Herstellung einer Photoleiterschicht gemäß Figur 1, in der die Ladungserzeugungszentren (Farbstoffe) im Ladungstransportschichtmedium fein dispergiert sind. Diese Anordnung hat gegenüber der einer Doppelschicht den Vorteil der einfacheren Herstellungsweise. Sie eignet sich besonders zur Herstellung von lithographischen Druckformen. Dabei ist der Farbstoffanteil in der Photoleiterschicht bevorzugt bis ca. 30 % anzusetzen. Die Schichtdicke solcher Anordnungen liegt bevorzugt bei 2 bis 10 µm.

Die inverse Anordnung der Ladungsträger erzeugenden Schicht 5 in Figur 5 auf der Ladungen transportierenden Schicht 3 liefert bei Einsatz einer p-Transportverbindung Photoleiterdoppelschichten, die

bei positiver Aufladung eine hohe Photoempfindlichkeit besitzen.

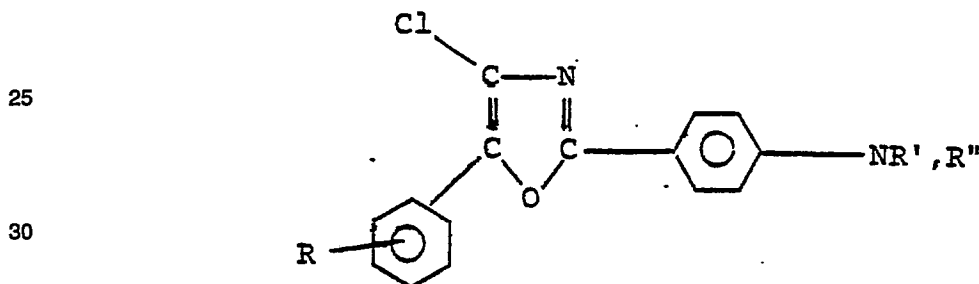
Als dem Ladungstransport dienendes Material sind vor allem organische Verbindungen geeignet, die ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen. Hierzu gehören sowohl monomere wie polymere aromatische bzw. heterocyclische Verbindungen.

5 Als Monomere werden insbesondere solche eingesetzt, die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und/oder eine Dialkylaminogruppe aufweisen.

Bewährt haben sich besonders heterocyclische Verbindungen, wie Oxdiazolderivate, die in der deutschen Patentschrift 10 58 836 (entsprechend US-PS 3,189,447) genannt sind. Hierzu gehören insbesondere das 2,5-Bis-(p-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4; ferner können unsymmetrische Oxdiazole, wie 10 5-[3-(9-Ethyl)-carbazolyl]-1,3,4-oxdiazol-Derivate (US-PS 4,192,677), etwa 2-(4-Dialkylaminophenyl)-5-[3-(9-ethyl)-carbazolyl]-1,3,4-oxdiazol mit Erfolg eingesetzt werden.

Weitere geeignete monomere Verbindungen sind Arylamin-Derivate (Triphenylamin) sowie Triarylmetan-Derivate (DE-PS 12 37 900), z.B. Bis(4-diethylamino-2-methylphenyl)-phenylmethan, höher kondensierte aromatische Verbindungen, wie Pyren, benzokondensierte Heterocyclen (z.B. Benzoxazol-Derivate). Außerdem sind Pyrazoline geeignet, z.B. 1,3,5-Triphenylpyrazoline oder Imidazol-Derivate (DE-PS 10 60 714 oder 11 06 599, entsprechend US-PS 3,180,729, GB-PS 938,434). Hierher gehören auch 15 Triazol-, Thiadiazol- sowie besonders Oxazolderivate, zum Beispiel 2-Phenyl-4-(o-chlorphenyl)-5(p-diethylaminophenyl)-oxazol, wie sie in den deutschen Patentschriften 10 60 260, 12 99 296, 11 20 875 (entsprechend US-PS 3,112,197, GB-PS 1,016,520, US-PS 3,257,203) offenbart sind.

20 Weiter sind 4-Chlor-2(4-dialkylaminophenyl)-5-aryloxazol-Derivate von großem Interesse,



35 worin R = H-, Halogen-, Alkyl-, Alkoxy und R', R'' = Alkyl

sein können. Ihre Herstellung ist aus DE-OS 28 44 394 bekannt.

Als Ladungstransportverbindung haben sich ferner Hydrazonderivate folgender Strukturen



45 mit R = Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy oder einer Dialkylaminogruppe und R<sub>1</sub> = Alkyl, Aryl, wie Benzyl

gemäß US-PS 4,150,987, DE-OS 29 41 509, DE-OS 29 19 791, DE-OS 29 39 483 (entsprechend US-PS 4,338,388, US-PS 4,278,747, GB-PS 2,034,493) bewährt.

50 Als Polymere haben sich Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit verschiedenen Aromaten, wie zum Beispiel Kondensate aus Formaldehyd und 3-Brompyren, als geeignet erwiesen (DE-OS 21 37 288 entsprechend US-PS 3,842,038). Außerdem liefern Polyvinylcarbazol oder Copolymerisate mit mindestens 50% Vinylcarbazol-Anteil als Transportpolymere zum Beispiel in Doppelschichtanordnung eine gute Photoempfindlichkeit (Fig. 2 bis 4).

Die Ladungstransportschicht 3 weist ohne die Farbstoffschicht im sichtbaren Bereich (420 bis 750 nm) praktisch keine Photoempfindlichkeit auf. Sie besteht vorzugsweise aus einem Gemisch einer Elektronendonatorverbindung (organischer Photoleiter) mit einem Bindemittel, wenn negativ aufgeladen werden soll. Sie ist vorzugsweise transparent, was jedoch bei transparentem, leitendem Schichtträger nicht notwendig ist.

60 Die Schicht 3 besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von größer als 10<sup>12</sup> Ω. Sie verhindert im Dunkeln das Abfließen der elektrostatischen Ladung; bei Belichtung transportiert sie die in der Farbstoffschicht erzeugten Ladungen.

65 Neben den beschriebenen Ladungserzeugungs- sowie -transportmaterialien beeinflusst das zugesetzte Bindemittel sowohl das mechanische Verhalten, wie Abrieb, Flexibilität, Filmbildung, Haftung etc. als auch in gewissem Umfang das elektrophotographische Verhalten, wie Photoempfindlichkeit, Restladung sowie zyklisches Verhalten.

Als Bindemittel werden Polyesterharze, Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Mischpolymerisate, Alkydharze, Polyvinylacetate, Polycarbonate, Silikonharze, Polyurethan, Epoxidharze, Poly(meth)acrylate und Copolymerisate, Polyvinylacetale, Polystyrole und Styrol-Copolymerisate, Cellulose-Derivate, wie Celluloseacetobutyrate etc. eingesetzt. Außerdem werden thermisch nachvernetzende Bindemittelsysteme, wie Reaktivharze, die sich aus einem äquivalenten Gemisch von hydroxylgruppenhaltigen Polyester-  
 5 estern bzw. Polyethern und polyfunktionellen Isocyanaten zusammensetzen, polyisocyanatvernetzbare Acrylatharze, Melaminharze, ungesättigte Polyesterharze etc. erfolgreich angewandt.

Wegen der guten Photoempfindlichkeit, Blitzlichtempfindlichkeit und hohen Flexibilität ist der Einsatz von insbesondere hochviskosen Cellulosenitrat-  
 10 en besonders bevorzugt.

Bei der Auswahl von Bindemitteln 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, die in wäßrigen oder alkoholischen Lösungsmittelsystemen, gegebenenfalls unter Säure- oder Alkalizusatz, löslich sind. Geeignete Bindemittel sind hiernach hochmolekulare Substanzen, die alkalilöslich machende Gruppen tragen. Solche Gruppen sind beispielsweise Säureanhydrid-, Carboxyl-, Phenol-, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfonimidgruppen.  
 15

Mischpolymerisate mit Anhydridgruppen können mit besonders gutem Erfolg verwendet werden. Ganz besonders geeignet sind Mischpolymerisate aus Ethylen- oder Styrol und Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäurehalbester. Auch Phenolharze haben sich gut bewährt.

Als alkalilösliche Bindemittel können auch Mischpolymerisate aus Styrol, Methacrylsäure und Methacrylsäureester eingesetzt werden (DE-OS 27 55 851). Insbesondere wird ein Mischpolymerisat aus 1 bis 35 % Styrol, 10 bis 40 % Methacrylsäure und 35 bis 83% Methacrylsäure-n-hexylester verwendet. Hervorragend geeignet ist ein Terpolymerisat aus 10% Styrol, 30 % Methacrylsäure und 60 % Methacrylsäure-n-hexylester. Weiter sind Polyvinylacetate (PVAc), insbesondere Copolymerisate aus  
 20 PVAc und Crotonsäure einsatzfähig.

Die eingesetzten Bindemittel können allein oder in Kombination zum Einsatz gelangen.

Das Mischungsverhältnis der Ladungen transportierenden Verbindung zu dem Bindemittel kann variieren. Jedoch sind durch die Forderung nach maximaler Photoempfindlichkeit, d.h. möglichst großem Anteil an Ladungstransportverbindung, und nach zu vermeidender Auskristallisation sowie Erhöhung der Flexibilität, d.h. möglichst großem Anteil an Bindemitteln, relativ bestimmte Grenzen gesetzt. Es hat sich  
 30 allgemein ein Mischungsverhältnis von etwa 1 : 1 Gewichtsteilen als bevorzugt erwiesen, jedoch sind auch Verhältnisse zwischen 4 : 1 bis 1 : 4 geeignet.

Bei Einsatz von polymeren Ladungstransportverbindungen, wie Brompyrenharz, Polyvinylcarbazol, sind Bindemittel-Anteile um oder unter 30 % geeignet.

Die jeweiligen Erfordernisse eines Kopiergerätes an die elektrophotographischen sowie mechanischen Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials können durch unterschiedliche Einstellung der Schichten, zum Beispiel Viskosität der Bindemittel, Anteil der Ladungen transportierenden Verbindung, in einem weiten Rahmen erfüllt werden.

Neben der Transparenz der Ladungen transportierenden Schicht ist für die optimale Photoempfindlichkeit auch ihre Schichtdicke eine wichtige Größe: Schichtdicken zwischen etwa 2 und 25 µm werden im allgemeinen eingesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Dickenbereich von 3 bis 15 µm erwiesen. Doch können, wenn es die mechanischen Erfordernisse sowie die elektrophotographischen Parameter (Aufladungs- und Entwicklungsstation) eines Kopiergerätes zulassen, die angegebenen Grenzen nach oben oder unten fallweise erweitert werden.

Als übliche Zusätze gelten Verlaufmittel wie Silikonöle, Netzmittel, insbesondere nichtionogene Substanzen, Weichmacher unterschiedlicher Zusammensetzung, wie zum Beispiel solche auf Basis von Phthalsäureestern. Gegebenenfalls können der Ladungen transportierenden Schicht als Zusatz auch herkömmliche Sensibilisatoren und/oder Akzeptoren zugefügt werden, jedoch nur in dem Maße, daß ihre optische Transparenz nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele näher erläutert, ohne sie hierauf zu beschränken.  
 50

#### Beispiel 1

Eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie als Trägermaterial wird bei  $1,33 \times 10^{-7}$  -  $10^{-8}$  bar mit den Farbstoffen (Formeln 1 bis 4 der beigefügten Farbstofftabelle schonend bedampft; die Schichtdicken der homogenen, gelb-orangefarbenen Farbstoffschichten liegen im Bereich von 125 - 150 mg/m<sup>2</sup>.  
 55

Darauf wird eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis(4-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 (To 1920) und einem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat (Hostaflex<sup>®</sup> M131 der Hoechst AG) in Tetrahydrofuran aufgetragen. Nach Trocknung beträgt die Schichtdicke ca. 8 µm.

Die Vermessung der Photoempfindlichkeit geschieht wie folgt:  
 60

Zur Ermittlung der Hellentladungskurven bewegt sich die Meßprobe auf einem sich drehenden Teller durch eine Aufladevorrichtung hindurch zur Belichtungsstation, wo sie mit einer Xenonlampe XBO 150 oder gegebenenfalls einer Halogen-Wolfram-Lampe (150 W) kontinuierlich belichtet wird. Ein Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter sind der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebene liegt im Bereich von 30 bis 50 µW/cm<sup>2</sup> oder von 5 bis 10 µW/cm<sup>2</sup>. Sie wird unmittelbar nach oder parallel  
 65

zur Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer gemessen. Die Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve werden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht 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  $T_{1/2}$  (s) und der gemessenen Lichtintensität  $I$  ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) ist die Halbwertsenergie  $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ).

Farbstoff	(-) $U_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
Nr.		
1	450	2,36
2	390	5,70
3	490	1,56
4	360	2,30

### Beispiel 2

Mit einem Farbstoff nach Formel 3 wurde eine Aufdampfschicht mit einem Schichtgewicht von 125  $\text{mg}/\text{m}^2$ , wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Darauf wurden Transportschichten aus 50 Gewichtsteilen To 1920 und folgenden Bindemitteln geschichtet:

a) Polyurethan (40 Teile Desmolac<sup>R</sup> 2100, Bayer AG)/Cellulosenitrat (10 Teile CN nach Normtyp 4E, DIN 53179,

b) Polycarbonat (50 Teile Makrolon<sup>R</sup> 2405, Bayer AG) sowie

c) Polyvinylbutyral (50 Teile Mowital<sup>R</sup> B30H, Hoechst AG)

in ca. 8  $\mu\text{m}$  Dicke nach Trocknung.

Die Vermessung der Photoempfindlichkeit gemäß Beispiel 1 ergibt folgende Werte:

Schicht	(-) $U_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
a	420	1,02
b	530	3,03
c	580	2,85

Die spektrale Photoempfindlichkeit der hergestellten Doppelschichten wird unter Vorschaltung von Filtern nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode bestimmt: Bei negativer Aufladung (500 - 500 V) wird durch Belichten die Halbwertszeit ( $T_{1/2}$  in msec) für den jeweiligen Wellenlängenbereich ermittelt. Durch Auftragen der reziproken Halbwertsenergie  $1/E_{1/2}(\text{cm}^2/\mu\text{J})$  gegen die Wellenlänge  $\lambda$  (nm) erhält man die spektrale Photoempfindlichkeitskurve. Dabie 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.

In Fig. 6 (Kurve 1) ist die spektrale Photoempfindlichkeit der Doppelschicht a) aufgezeichnet, die bei ca. -570 V Aufladung und unter Xenonbelichtung ermittelt wurde.

### Beispiel 3

Eine Aufdampfschicht aus Farbstoff nach Formel 3 mit einer Schichtdicke von 285  $\text{mg}/\text{m}^2$  wird mit einer Lösung aus 65 Teilen To 1920 und 35 Teilen Cellulosenitrat vom Normtyp E 4 in Tetrahydrofuran in ca. 7  $\mu\text{m}$  Dicke nach Trocknung beschichtet.

Die Photoempfindlichkeit wird wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt:

Farbstoff (-)  $U_0$ (V)  $E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )  $I$ ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )

Nr.				
	Farbstoff	$U_0$	$E_{1/2}$	$I$
5	3	620	0,92	27 Xenon XBO 150
		380	0,65	6,6 Hal.W.Lampe

10 Die spektrale Photoempfindlichkeit wird bei einer negativen Aufladung von ca. 600 V mit einer Xenon XBO-Beleuchtung ermittelt (Fig. 6, Kurve 2).

#### Beispiel 4

15 Ein aluminiumbedampfter Polyesterschichtträger wird mit dem Farbstoff nach Formel Nr. 1 in 265 sowie 210  $\text{mg}/\text{m}^2$  Schichtdicke (a, b, e sowie c, d) homogen bei  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  bar bedampft. Auf diese gut abdeckende, rote Farbstoffaufdampfschicht werden unterschiedliche Ladungstransportschichten in ca. 8  $\mu\text{m}$  Dicke gebracht:

- 20 a) 2(4-Diethylaminophenyl)-4-chlor-5(4-methoxyphenyl)-oxazol und Polycarbonat,  
 b) 2-(Phenyl-4(2-chlorphenyl)-5(4-diethylaminophenyl)-oxazol und Polycarbonat,  
 c) Photoleiter wie b) und Polyesterharz (Dynapol R L 206 der Dynamit Nobel)  
 d) 1,3,5-Triphenylpyrazolin und Polycarbonat sowie  
 e) To 1920 und Polycarbonat.

25 Das Mischungsverhältnis Photoleiterverbindung und Bindemittel ist dabei 1:1.  
 Die Photoempfindlichkeit, wie in Beispiel 1 (Halogen-Wolfram-Lampe,  $I \sim 6,6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) vermessen, ergab folgende Werte:

Schicht		
	$U_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
35 a	545	1,69
b	530	2,09
c	470	2,21
40 d	540	2,46
e	430	1,26

#### Beispiel 5

45 Auf eine Aufdampfschicht aus Farbstoff nach Formel 1 mit 265 sowie 210  $\text{mg}/\text{m}^2$  Schichtdicke (a, b sowie c) werden folgende photoleitfähigen Verbindungen im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Polycarbonat aufgeschleudert:

- 50 a) 9-Ethylcarbazolyl-3-aldehyd-N-methyl-N-phenylhydrazon,  
 b) 9-Ethylcarbazolyl-3-aldehyd-N,N-diphenylhydrazon sowie  
 c) Bis(4-diethylamino-2-methylphenyl)-phenylmethan.

55 Nach Trocknung betrug die Schichtdicke 8 - 9  $\mu\text{m}$ , die Vermessung der Photoempfindlichkeit (Halogen-Wolfram-Lampe  $I \sim 6,6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) ergab folgende Werte:

60

65

	Schicht	(-) $U_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
5	a	460	2,25
	b	375	1,20
10	c	545	1,91

Beispiel 6

15 Eine Farbstoffaufdampfschicht nach Beispiel 4 mit 50 mg/m<sup>2</sup> Schichtdicke wird mit einer Lösung aus 90 Teilen Polyvinylcarbazol (Luvican<sup>®</sup> M170, BASF) und 10 Teilen Polyesterharz (Adhesive 49.000 der du Pont) in Tetrahydrofuran in 4 bis 5  $\mu\text{m}$  Dicke beschichtet. Die Photoempfindlichkeit  $E_{1/2}$  beträgt 3,06  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei (-) 320 V.

Beispiel 7

20 Die Farbstoffdampfschicht nach Beispiel 4 mit 210 mg/m<sup>2</sup> Schichtgewicht wird mit folgenden Ladungstransportschichten im Gewichtsverhältnis 1:2 beschichtet:

- 25 a) To 1920/Polymethacrylat (PM 381),  
 b) To 1920/Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (Scripset<sup>®</sup> 550 der Monsanto),  
 c) To 1920 (65 Teile)/Cellulosenitrat (35 Teile),  
 d) To 1920/Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisat (Hostaflex M131/Polyester-Harz (Dynapol L 206) im Gewichtsverhältnis 50:25:25.

30 Die Photoempfindlichkeit, nach Beispiel 1 vermessen, beträgt:

	Schicht	Dicke $\mu\text{m}$	(-) $U_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
35	a	8	430	1,93
40	b	8	450	1,66
	c	10	480	1,19
45	d	9 - 10	440	1,74

Die spektrale Photoempfindlichkeit von Schicht d) wurde gemäß Beispiel 2 im negativen Aufladungsbereich von 720 bis 760 V vermessen (Fig. 7).

Beispiel 8

50 Zu einer Lösung mit 45 Teilen To 1920, 45 Teilen Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (Scripset 550) sowie 5 Teilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E in Tetrahydrofuran wurden 5 Teile Farbstoff nach Formel 1 gegeben und in einer Kugelmühle während 2 Stunden sehr fein vermahlen. Anschlie-

55 ßend wird diese Farbstoffdispersion auf eine drahtgebürstete Aluminiumfolie (100  $\mu\text{m}$ ) in ca. 8  $\mu\text{m}$  Dicke beschichtet.

Die Vermessung der Photoempfindlichkeit nach Beispiel 1 ergibt bei positiver sowie negativer Aufladung (400 V) Halbwertsenergien von 11,5 sowie 11,9  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (Halogen-Wolfram-Lampe I-6,5  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

Beispiel 9

60 Eine Mischung aus 2 Teilen Farbstoff nach Formel 3 und 1 Teil Cellulosenitrat vom Normtyp 4E (DIN 53 179) werden zusammen in Tetrahydrofuran während ca. 3 Stunden in einer Kugelmühle intensiv vermahlen. Die feindisperse Lösung wird dann auf eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie in einer Dicke

65 von etwa 150 mg/m<sup>2</sup> homogen aufgetragen und getrocknet.

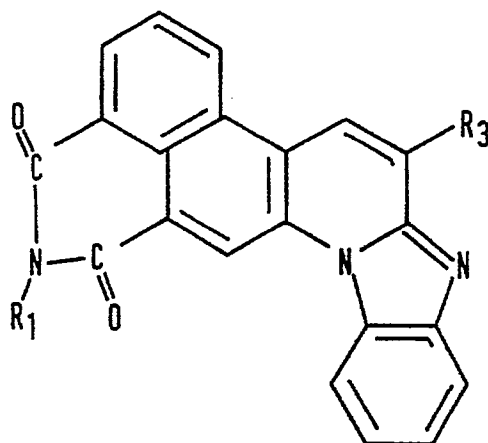


Darauf wird eine Lösung aus 2 Teilen To 1920 und 1 Teil Cellulosenitrat in Tetrahydrofuran geschichtet. Nach Trocknung besitzt die Doppelschichtanordnung eine Schichtgewicht von 12,7 g/m<sup>2</sup>. Die Photoempfindlichkeit bei einer Aufladung von -410 beträgt

$E_{1/2} = 8,9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (Halogen-Wolfram-Lampe,

$I \sim 6,8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

# FORMELTABELLE



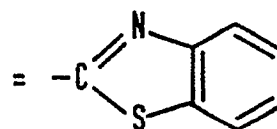
1)  $R_1 = \text{CH}_3$

$R_3 = \text{CN}$

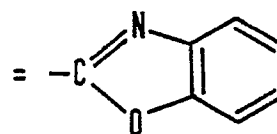
2) "

$= -\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

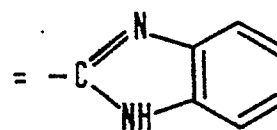
3) "



4) "



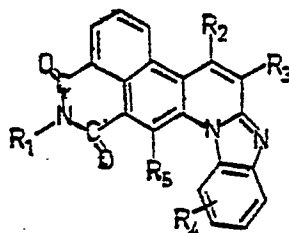
5) "



# Patentansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht, und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer Farbstoff als Ladungsträger erzeugende Verbindung, Photoleiter als Ladungstransportverbindung, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß es in der photoleitfähigen Schicht als Farbstoff ein Benzo-benzimidazo (1,2a)-chinolinderivat enthält.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel darstellt



in der R<sub>1</sub> = Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, die durch Halogen und/oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen substituiert sein kann, eine gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl- oder Phenylgruppe, R<sub>2</sub> = Wasserstoff, eine Hydroxy-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, eine Cyanogruppe oder -COOR mit R- Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

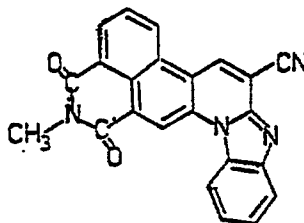
R<sub>3</sub> = Sulfophenyl, Cyano, Acetyl oder -COOR mit R in der vorstehend beschriebenen Bedeutung, eine Benzoaxazolyl-, Benzimidazolyl- oder Benzthiazolylgruppe, R<sub>4</sub> = Wasserstoff oder Halogen

und

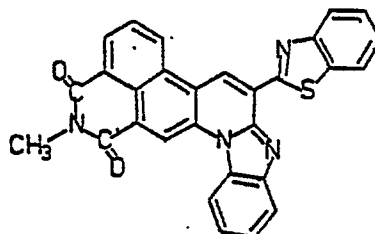
R<sub>5</sub> = Wasserstoff, die Cyanogruppe oder -COOR mit R wie vorstehend beschrieben, bedeuten.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogen Chlor oder Brom vorhanden ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff die Struktur



oder



besitzt.

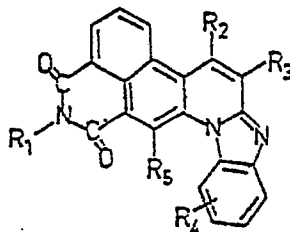
5. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht aus Ladungsträger erzeugender Farbstoffschicht und Ladungstransportschicht besteht.

## Claims

1. An electrophotographic recording material comprising an electrically conducting layer support, optionally an insulating intermediate layer, and a photoconductive layer comprising at least one layer comprising a dyestuff as the charge-carrier-generating compound, a photoconductor as the charge-trans-

port compound, binders and usual additives, characterized in that the material contains a benzo-benzimidazo[1,2-a]quinoline derivative in the photoconductive layer as the dyestuff.

2. The recording material as claimed in claim 1, characterized in that the dyestuff is a compound of the general formula



in which  $R_1$  = hydrogen or a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl group, which may be substituted by halogen and/or by (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy groups, an optionally substituted cycloalkyl or phenyl group,

$R_2$  = hydrogen, a hydroxy group, a (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy group, a cyano group or -COOR with R = hydrogen or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl,

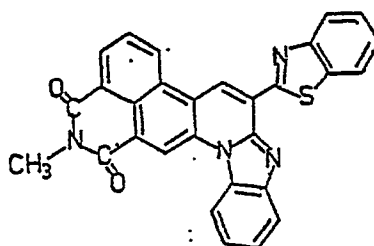
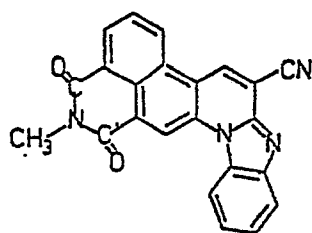
$R_3$  = sulfophenyl, cyano, acetyl or -COOR with R having the meaning described above, a benzoxazolyl, benzimidazolyl or benzthiazolyl group,

$R_4$  = hydrogen or halogen and

$R_5$  = hydrogen, the cyano group or -COOR with R as described above.

3. The recording material as claimed in claim 2, characterized in that the chlorine or bromine is present as halogen.

4. The recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein the dyestuff has the structure

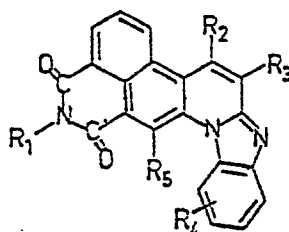


5. The recording material as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the photoconductive layer comprises a charge-carrier generating dyestuff layer and charge-transport layer.

## Revendications

1. Matériau de reproduction électrophotographique composé d'un support de couche conducteur de l'électricité, éventuellement d'une couche intermédiaire isolante, et d'une couche photoconductrice constituée d'au moins une couche contenant un colorant en tant que composé producteur de porteurs de charges, un photoconducteur en tant que composé transporteur de charges, un liant et des additifs usuels, caractérisé en ce que dans la couche photoconductrice il contient en tant que colorant un dérivé benzo-benzimidazo[1,2-a]quinoléine.

2. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que le colorant représente un composé de formule générale



dans laquelle

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> qui peut être substitué par des atomes d'halogène et/ou par des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical cycloalkyle ou phényle éventuellement substitués,

R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, le groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, le groupe cyano ou un groupe -COOR dans lequel R est H ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

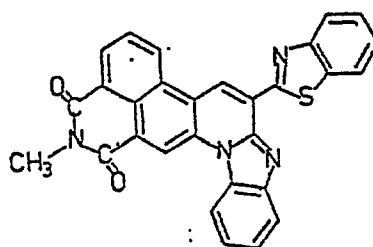
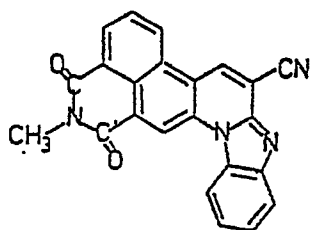
R<sub>3</sub> représente un groupe sulfophényle, cyano, acétyle, -COOR dans lequel R a la signification donnée ci-dessus, un groupe benzoxazolyle, benzimidazolyle ou benzothiazolyle;

R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; et

R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, le groupe cyano ou un groupe -COOR dans lequel R est tel que défini ci-dessus.

3. Matériau de reproduction selon la revendication 2, caractérisé en ce que du chlore ou du brome est présente en tant qu'halogène.

4. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le colorant est de formule



5. Matériau de reproduction selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche photoconductrice est constituée d'une couche de colorant producteur de porteurs de charge et d'une couche de transport de charges.

FIG. 1

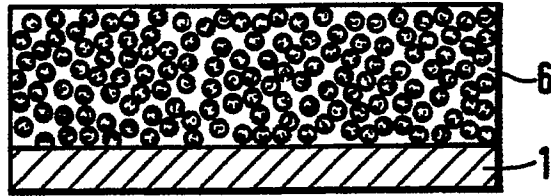


FIG. 2

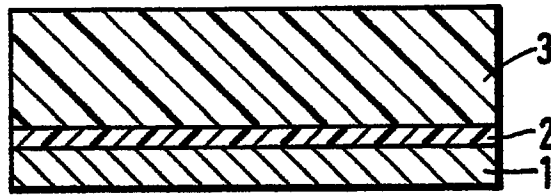


FIG. 3

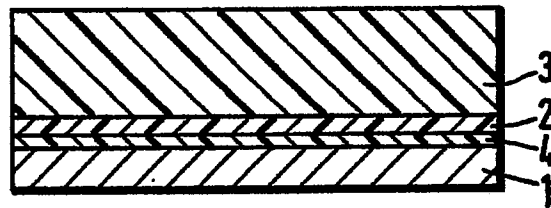


FIG. 4

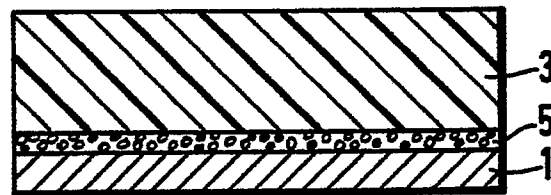


FIG. 5

