

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 231 835
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87100968.4

(51) Int. Cl.4: G03G 5/06

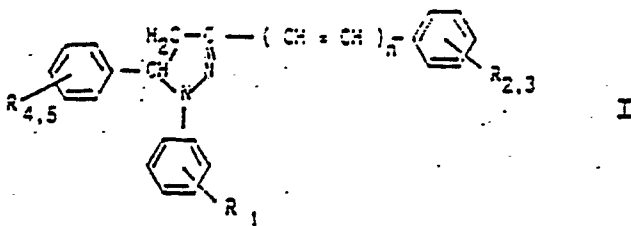
(22) Anmeldetag: 23.01.87

(30) Priorität: 01.02.86 DE 3603139

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.87 Patentblatt 87/33(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.
Pulignystrasse 14
D-6222 Geisenheim-Johannisberg(DE)
Erfinder: Drexler, Michael
Rheingauweg 16
D-6094 Bischofsheim(DE)
Erfinder: Förderer, Hans-Jürgen
Nieder-Olmer-Strasse 15
D-6500 Mainz 41(DE)

(54) Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer haftvermittelnden isolierenden Zwischenschicht und mindestens einer bindemittelhaltigen photoleitfähigen Schicht, die eine Ladungsträger erzeugende Verbindung und ein Pyrazolin-Derivat als Ladungen transportierende Verbindung enthält, wobei die Ladungen transportierende Verbindung der allgemeinen Formel I



EP 0 231 835 A2

entspricht, in der

n Null oder 1 und

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ -Wasserstoff oder Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom bedeuten.

Ein solches Aufzeichnungsmaterial weist bei sehr guter Photoempfindlichkeit eine geringe Vorbelichtungs-empfindlichkeit und eine geringe Restladungshöhe im zyklischen Verhalten auf. Die Ladungen transportierende Verbindung besitzt eine geringe Neigung zur Auskristallisation in der Schicht.

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer haftvermittelnden isolierenden Zwischenschicht und mindestens einer bindemittelhaltigen photoleitfähigen Schicht, die eine Ladungsträger erzeugende Verbindung und ein Pyrazolin-Derivat als Ladungen transportierende Verbindung enthält.

Die Erfindung bezieht sich besonders auf ein Aufzeichnungsmaterial, bei dem die photoleitfähige Schicht aus einer Ladungserzeugungs- und Ladungstransportschicht besteht.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist außerdem für eine auf elektrophotographischem Wege herstellbare lithographische Druckform oder gedruckte Schaltung geeignet, wenn es aus einem entsprechend geeigneten elektrisch leitenden Schichtträger und einer photoleitfähigen Schicht mit alkalisch entschlackbaren Bindemitteln besteht.

Die Verwendung von 1.3.5-Triphenyl-pyrazolin-sowie 1.5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin-Derivaten als Photoleiter ist bekannt. So werden im DE-PS 1 060 714 entsprechend US-PS 3,180,729 diese Verbindungen in Monoschichtanordnung mit homogener Farbstoffsensibilisierung, zum Beispiel durch Zusatz von Rhodaminen, besonders mit alkalisch entschlackbaren Bindemitteln beschrieben.

Dies führt zu wenig photoempfindlichen und für Kopierzwecke ungeeigneten Photoleiterschichten.

In DE-PS 22 20 408 entsprechend US-PS 3,973,959 wird die Verwendung von Pyrazolin-Derivaten als dem Ladungstransport dienende Verbindungen in Photoleiterschichten angegeben.

Bekannt ist weiter aus den US-Patenten Nos. 3,837,851, 4,030,923, 4,307,167 sowie 4,490,452 die Anwendung von vorzugsweise 1.5-Diphenyl-3-styrylpyrazolin-Derivaten, die in p-Stellung der 3-Styryl-sowie 5-Phenylgruppe Elektronen spendende Substituenten wie Methoxy-, Ethoxy-, Dimethylamino-sowie Diethylaminogruppen besitzen. In den Transportschichten wird bevorzugt das 1-Phenyl-3 [(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminophenyl)] -pyrazolin eingesetzt.

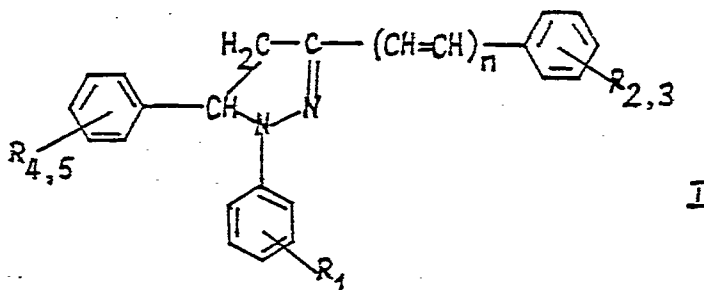
Außerdem sind ähnliche Pyrazolin-Derivate in Photoleiterschichten aus US-PS 4,278,746 bekannt. Ferner werden analoge Verbindungen in US-PS 4,315,982 beschrieben.

Nachteilig an den bekannten Pyrazolin-Derivaten ist ihre zum Teil schlechte Ausbeute bei ihrer Herstellung sowie ihre schwierige präparative Zugänglichkeit über mehrere Reaktionsstufen.

In DE-PS 32 46 036 entsprechend US-PS 4,567,125 werden 1.5-Diphenyl-3 p-methoxyphenyl pyrazolin sowie 1-Phenyl-3 p-methylstyryl-5-p-tolylpyrazolin in Ladungstransportschichten ebenfalls beschrieben; letztere Verbindung neigt bereits zur Auskristallisation nach der Filmbildung, außerdem sind ihre Haftung sowie ihre Photoempfindlichkeit noch wenig befriedigend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, aus präparativ sehr leicht zugänglichen Photoleiter-Verbindungen der Pyrazoline ein hoch lichtempfindliches, elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das bei hoher Flexibilität sehr gut haftet und eine sehr geringe Vorbelichtungsempfindlichkeit aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe geht von einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art aus und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen transportierende Verbindung der allgemeinen Formel I entspricht:



in der $n = \text{Null oder } 1$ und $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = \text{Wasserstoff oder Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom}$ bedeuten.

Besonders bewährt haben sich bei $n = \text{Null}$ die Verbindungen, in denen R_1 und $R_{2,3}$ Wasserstoff und R_4 , resp. R_5 Halogen bedeuten, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind, wie 1.3-Diphenyl-5-(2-chlorphenyl)-pyrazolin oder 1.3-Diphenyl-5-(2.4-dichlorphenyl)-pyrazolin.

Es können auch R_1 = Wasserstoff und $R_{2,3}$ und $R_{4,5}$ = Halogen sein, wie in der beigefügten Formeltabelle I angegeben.

Von den Styrylpyrazolin-Derivaten mit n gleich 1 werden Verbindungen bevorzugt eingesetzt, bei denen R_1 = Wasserstoff und $R_{2,3}$ und $R_{4,5}$ = Halogen bedeuten. Besonders günstig ist die Ortho-Stellung der Halogen-, insbesondere Chlor-Substituenten, wie 1-Phenyl-3-(2-chlorstyryl)-5-(2-chlorphenyl)-pyrazolin oder 1-Phenyl-3-(2,4-dichlorstyryl)-5-(2,4-dichlorphenyl)-pyrazolin.

Die Ladungen transportierenden Verbindungen der allgemeinen Formel I können weiterhin im Phenyl-substituenten in 1-Stellung halogensubstituiert sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen ist im allgemeinen bekannt und erfolgt analog den Angaben in DE-PS 10 60 714 entsprechend US-PS 3,180,729.

Sie sind präparativ sehr leicht zugänglich durch Kondensation von bevorzugt Cl-und/oder Br-substituierten Benzalacetophenon-oder Dibenzolaceton-Derivaten mit Phenylhydrazinen in Essigsäure (99 -100 %). Weiterhin sind die Ausgangsmaterialien billig und die Verbindungen in hoher Ausbeute herstellbar.

Neben ihren Photoleitereigenschaften sind die erfindungsgemäßen Pyrazolin-Derivate außergewöhnlich stark fluoreszierend (λ_{FL} ~500 nm), sie können daher auch als Fluoreszenzfarbstoffe, "Laser Dyes" sowie als optische Aufheller, z.B. von PVC-Kunststoffen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Ladungstransportverbindungen weisen eine sehr gute Filmbildung mit verschiedenen Bindemitteln und eine außergewöhnlich geringe Auskristallisationsneigung auch bei relativ hoher Konzentration auf. Die Filme bleiben dabei flexibel und sehr gut haftend, auch in Doppelschichtanordnung.

Überraschend war die sehr geringe Vorbelichtungsempfindlichkeit und sehr hohe Photoempfindlichkeit von Doppelschichten mit diesen Ladungen transportierenden Verbindungen. Als Ladungserzeugungsschichten können dabei eine Reihe von Pigmenten eingesetzt werden, vorteilhaft hierfür sind besonders Kondensationsprodukte des Perylen-3.4.9.10.-tetracarbonsäuredianhydrids mit Alkylaminen, Arylaminen, Aralkylaminen sowie o-Aryldiaminen, wie in der beigefügten Formeltabelle II angegeben.

Weiterhin erweist sich ein deutlich verbessertes Restentladungsverhalten der Schichten, insbesondere bei Styrylpyrazolin-Derivaten (z.B. Formeln 5 + 6) als vorteilhaft.

Durch Zugabe bestimmter Elektronen Akzeptor-Verbindungen wie 9-Bromanthracen läßt sich die Restentladungshöhe und Konstanz besonders im zyklischen Verhalten noch weiter verbessern. Dabei ist die Aktivierbarkeit der Ladungen transportierenden Verbindungen mit halogenierten Anthracen-oder Acridin-Derivaten in 9 oder 10-Stellung besonders vorteilhaft.

Der Aufbau des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials wird anhand der beigefügten Figuren 1 bis 4 schematisch erläutert. Mit Position 1 ist jeweils der elektrisch leitende Schichtträger angedeutet, Position 2 weist auf die Ladungsträger erzeugende Schicht hin, und mit Position 3 wird die Ladungen transportierende Schicht angegeben. Position 4 gibt eine haftvermittelnde isolierende Zwischenschicht wieder, und mit Position 5 sind Schichten wiedergegeben, die eine Ladungsträger erzeugende Schicht als Pigmentschicht in Dispersion zum Beispiel mit einem Bindemittel andeutet. Unter Position 6 ist eine photoleitfähige Monoschicht aus dispers verteiltem Pigment, Photoleiter und Bindemittel aufgezeichnet. Diese Anordnung nach Figur 1 ist vorteilhaft für die Herstellung von Druckformen auf elektrophotographischem Wege.

Als elektrisch leitender Schichtträger kommt bevorzugt Aluminiumfolie, gegebenenfalls transparente, mit Aluminium bedampfte, gesputterte oder aluminiumkaschierte Polyesterfolie zum Einsatz, jedoch kann jedes andere, genügend leitfähige Trägermaterial auch verwendet werden. Die Anordnung des photoleitfähigen Systems kann auch auf einer Trommel, auf flexiblen Endlosbändern, zum Beispiel aus Nickel oder Stahl etc., oder auf Platten (zum Beispiel aus Aluminium) erfolgen.

Als Schichtträger für die elektrophotographische Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen können sämtliche für diesen Zweck bekannten Materialien eingesetzt werden, wie zum Beispiel Aluminium-, Zink-, Magnesium-, Kupferplatten oder Mehrmetallplatten. Besonders bewährt haben sich oberflächenveredelte Aluminiumfolien. Die Oberflächenveredelung besteht in einer mechanischen oder elektrochemischen Aufräuhung und gegebenenfalls in einer anschließenden Anodisierung und Behandlung mit Polyvinylphosphonsäure.

Die Einführung einer haftvermittelnden isolierenden Zwischenschicht, gegebenenfalls auch einer thermisch, anodisch oder chemisch erzeugten Aluminiumoxid-Zwischenschicht (Figur 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 auch dazu, die Haftung zwischen der Schichtträgeroberfläche und der Pigmentschicht sowie 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, ferner Polycarbonate, Phenoxiharze, Cellulosenitrate, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, außerdem Copolymerisate aus Styrol und Butadien, (Meth-)Acrylsäureester sowie Maleinsäureanhydrid.

Besonders bewährt haben sich solche Bindemittel wie Polycarbonate, Polyesterharze sowie besonders Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, die auch in der Ladungstransportschicht vorhanden sind.

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 . Bevorzugt werden auch organische Zwischenschichten in diesem Dickenbereich aufgebracht.

Die Schicht 2 oder 5 (Figuren 2 bis 4) besitzt die Funktion einer Ladungsträger erzeugenden Schicht; das dabei eingesetzte Pigment bestimmt die spektrale Photoempfindlichkeit des photoleitfähigen Systems durch sein Absorptionsverhalten.

Vorteilhaft können folgende Pigmente verwendet werden:

Perylen-3.4.9.10.-tetracarbonsäuredianhydrid sowie \sim diimid-Derivate (zum Beispiel Formeltabelle II, A-C), Bis-benzimidazol-Pigmente wie cis- und trans-Perinone (zum Beispiel Formeln E, F), ferner Perylen-3.4.9.10.-tetracarbonsäurebenzimidazol-Derivate (zum Beispiel Formel D), Chinacridon- und Dioxazin-Derivate, polynukleare Chinone, zum Beispiel 4.10-Dibromanthron (Formel G, C.I. 59.300), Flavanthron etc., Indigo sowie Thioindigo-Pigmente, Benzo-thioxanthen-Derivate nach DE-OS 23 28 727 (zum Beispiel Formel H), Phthalocyanine (metallhaltige C.I. 74.160 und metallfreie C.I. 74.250), zum Beispiel ϵ -CuPhthalocyanin etc., Mono-, Bis- und Trisazopigmente, Squarilium-Farbstoffe.

Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Pigmentschicht wird bevorzugt durch Aufdampfen des Pigments auf den Schichtträger im Vakuum erhalten. Je nach Vakuumeinstellung läßt sich unter Bedingungen von $1,33 \times 10^{-5}$ bis 10^{-8} bar und 240 bis 290 °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 ist vorteilhaft gegenüber allen anderen Möglichkeiten, sehr dünne homogene Schichten zu erzeugen, indem dadurch eine optimale Ladungserzeugungsrate in der Pigmentschicht erhalten werden kann.

Die äußerst fein disperse Verteilung des Pigments ermöglicht eine große Konzentration an angeregten Farbstoffmolekülen, die Ladungen in die Transportschicht injizieren. Außerdem wird der Ladungstransport durch die Pigmentschicht nicht oder nur wenig durch Bindemittel behindert. Ein vorteilhafter Schichtdickenbereich des aufgedampften Pigments 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 Pigments besonders günstig sind.

Außer dem Aufdampfen kann eine gleichmäßige Pigmentschichtdicke 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.

Gut abdeckende Pigmentschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig 0,05 bis 3 μm können auch durch Vermahlen des Pigments mit Bindemitteln, insbesondere mit Cellulosenitrat, Epoxidharzen, PVC/PVAC-Copolymerisaten, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten, Polymethacrylaten, Polyvinylacetaten, Polyurethanen, Polyvinylbutyralen, Polycarbonaten, Polyestern etc. sowie deren Mischungen und anschließendem Beschichten dieser Dispersionen nach Position 5 in Figur 4 hergestellt werden. Außerdem können thermisch nachvernetzende Bindemittelsysteme wie Reaktivharze (DD-Lacke) eingesetzt werden.

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

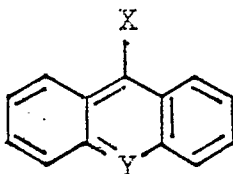
Die Ladungen transportierende Schicht 3 mit den erfindungsgemäßen Ladungstransportverbindungen ist vorzugsweise transparent und weist ohne die Pigmentschicht im sichtbaren Bereich (450 bis 750 nm) praktisch keine Photoempfindlichkeit auf. Sie besteht aus einem Gemisch einer Elektronendonatorverbindung - (organischer Photoleiter) mit einem Bindemittel. Die Schicht 3 besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von größer als $10^{12} \Omega$. Sie verhindert im Dunkeln das Abfließen der vorzugsweise negativen elektrostatischen Ladung; bei Belichtung transportiert sie die in der Pigmentschicht erzeugten Ladungen.

Das Mischungsverhältnis der Ladungen transportierenden Verbindung zu dem Bindemittel kann variieren. Jedoch sind durch die Forderung nach maximaler Photoempfindlichkeit, das heißt möglichst großem Anteil an Ladungen transportierender Verbindung, und nach zu vermeidender Auskristallisation sowie Erhöhung der Flexibilität, das heißt möglichst großem Anteil an Bindemitteln, relativ bestimmte Grenzen

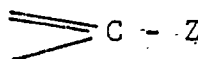
gesetzt. Es hat sich allgemein ein Mischungsverhältnis von etwa 1 : 1 Gewichtsteilen als bevorzugt erwiesen, jedoch sind auch Verhältnisse zwischen 4 : 1 bis 1 : 4 geeignet. Die überraschend geringe Auskristallisationsneigung einer Reihe der erfindungsgemäßen Ladungstransportverbindungen lassen auch organische Photoleiter/Bindemittel-Verhältnisse von 4 : 1 insbesondere mit Polycarbonat zu, ohne daß Auskristallisation erfolgt und sich die Filmbildungseigenschaften verschlechtern.

Weiter hat sich gezeigt, daß diese hochempfindlichen photoleitfähigen Systeme durch Zusatz von Elektronenakzeptor-Verbindungen in ihren Restentladungseigenschaften noch verbessert werden können. Die Akzeptoren bewirken in dem photoleitfähigen System eine Reduzierung der Restentladung und auch eine verbesserte Konstanz der zyklischen Parameter, ohne daß die übrigen guten elektrophotographischen Eigenschaften, wie Photoempfindlichkeit, Ladungsannahme, Dunkelabfall, Vorbelichtungsempfindlichkeit etc. beeinträchtigt werden. Sie sind vorzugsweise in der Ladungstransportschicht in einer Menge bis zu 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtbeschichtung, enthalten.

Das photoleitfähige System besitzt vorzugsweise als Elektronenakzeptor-Verbindung ein in 9-und/oder 10-Stellung substituiertes Anthracen oder Acridin folgender Struktur:



in der X -Wasserstoff, Halogen, wie Chlor, Brom, Jod, die Cyanogruppe und Y -Stickstoff oder die Gruppierung



mit
Z -Halogen, wie Chlor oder Brom, oder die Cyanogruppe

bedeuten. Bevorzugt einsetzbare Verbindungen sind 9,10-Dibromanthracen, 9,10-Dichloranthracen, 9-Chloranthracen, 9-Bromanthracen oder 9-Chloracridin.

Vorteilhafte Ladungstransportschichten sind aus etwa 50-70 Gewichtsprozent Ladungstransportverbindung, 20 -40 Gewichtsprozent Polycarbonat, ca. 10 Gewichtsprozent Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisat und bis zu 6 Gewichtsprozent Elektronenakzeptor-Verbindung zusammengesetzt. Mit diesen Einstellungen wird auch bei höheren Temperaturen und Feuchten eine optimale Kopienqualität erreicht. Außerdem ist die Vorbelichtungsempfindlichkeit überraschend niedrig.

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 unter Normalbedingungen, wie auch bei höherer Temperatur (20 bis 50 °C) und Feuchtigkeit (größer als 80 % relativer Feuchte).

Als Bindemittel werden Polyesterharze, Polyvinylacetate, Polycarbonate, Silikonharze, Polyurethane, Epoxidharze, Phenoxiharze, Poly(meth)acrylate und Copolymerisate (zum Beispiel mit Styrol), Polystyrole und Styrol-Copolymerisate (zum Beispiel mit Butadien), Cellulose-Derivate, wie Celluloseacetobutyrate etc., eingesetzt. Vorzugsweise enthält die photoleitfähige Schicht als Bindemittel Polyesterharze, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, Polycarbonate oder deren Mischungen. Zur Herstellung von Druckformen oder gedruckten Schaltungen enthält die photoleitfähige Schicht alkalisch entschichtbares Bindemittel.

Als alkalisch entschichtbare Harze werden vorzugsweise Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Sulfonylurethane, Phenolharze oder Copolymerisate des Vinylacetats mit einer ungesättigten Carbonsäure eingesetzt.

Außerdem werden thermisch nachvernetzende Bindemittelsysteme wie Reaktivharze, die sich aus einem äquivalenten Gemisch von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern bzw. Polyethern und polyfunktionellen Isocyanaten zusammensetzen, polyisocyanatvernetzbare Acrylatharze, Melaminharze, ungesättigte Polyesterharze etc. erfolgreich angewandt.

5 Ferner können Polyvinylchlorid, Copolymerisate aus Vinylchlorid und Vinylacetat, Polyvinylidenchloride, Polyacrylnitrile sowie Cellulosenitrate eingesetzt, insbesondere auch mit obigen Bindemitteln verschnitten werden; ein Anteil bis zu etwa 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffanteil der Ladungstransportschicht, hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen.

Für die optimale Photoempfindlichkeit der Ladungstransportschicht ist auch ihre Schichtdicke wichtig: 10 Schichtdicken zwischen etwa 2 und 25 μm werden im allgemeinen eingesetzt. Als vorteilhaft hat sich ein Dickenbereich von 5 bis 18 μm erwiesen. Doch können, wenn es die mechanischen Erfordernisse sowie die elektrophotographischen Parameter bei Aufladungs-, Belichtungs- und Entwicklungsvorgängen zulassen, die angegebenen Grenzen nach oben oder unten fallweise erweitert werden.

Als übliche Zusätze gelten Verlauffmittel, wie Silikonöle, Netzmittel, insbesondere nichtionogene Substanzen, Weichmacher unterschiedlicher Zusammensetzung, wie zum Beispiel solche auf Basis chlorierter Kohlenwasserstoffe, oder solche auf Basis von Phthalsäureestern.

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

20 Beispiele:

1. Eine Aluminium-bedampfte Polyesterfolie (Al/PET-Folie) als elektrisch leitender Schichtträger wird mit einer Lösung aus Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisat (Hostaflex M 131 der Hoechst AG) sehr dünn vorbeschichtet (Schichtgewicht unter 100 mg/m^2) und darauf im Vakuum ($1,33 \times 10^{-7}$ - 10^{-8} bar) N.N'-Dimethylperylimid (Formeltabelle II, A) im Temperaturbereich von ca. 290 °C schonend bedampft; die 25 Pigmentschichtdicke beträgt etwa 140 mg/m^2 . Auf diese Ladungserzeugungsschicht wird eine Tetrahydrofuran-Lösung (THF-Lösung) aus gleichen Anteilen Polycarbonat (Makrolon 3200 der Hoechst AG) und den folgenden Pyrazolin-Derivaten:

1. 1,3-Diphenyl-5(2-chlorphenyl)pyrazolin (Formel 1 der Formeltabelle I)
- 30 2. 1,3-Diphenyl-5(4-chlorphenyl)pyrazolin (Formel 3), sowie
3. 1,3-Diphenyl-5(2,4-dichlorphenyl)pyrazolin (Formel 4) in 9 -10 μ Trockenschichtdicke aufgetragen.

Zum Vergleich wird in gleicher Weise eine Schicht mit der Ladungstransportverbindung 2,5-Bis(4-diethylaminophenyl)oxdiazol-1.3.4 (TO)

35 hergestellt.

Die Photoempfindlichkeit dieser Photoleiter-Doppelschichten wird wie folgt vermessen (Halogen-W-Lampe, Belichtungsintensität ca. 3,5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$):

Zur Ermittlung der Hellentladungskurven wird die Meßprobe durch eine Aufladevorrichtung zur Belichtungsstation bewegt, wo sie mit einer Halogen-W-Lampe (150 W) kontinuierlich belichtet wird. Ein 40 Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter sind der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebeine liegt vorwiegend im Bereich von 3 -10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; sie wird parallel zum Meßvorgang mit einem Optometer gemessen. Die Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve werden über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillografisch aufgezeichnet. Die Photoleiterschicht wird durch die Aufladungshöhe (U_0) und diejenige Zeit (t) charakterisiert, die zum Erreichen der Hälfte, eines Viertels und eines Achtels der ursprünglichen Aufladung (U_0) erforderlich ist. Das Produkt aus dem jeweiligen t [s] und der parallel gemessenen Lichtintensität [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$] führt zu den charakteristischen Energiemengen [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$] wie zum Beispiel der Halbwertsenergie $E_{1/2}$. Die Energiemengen, bei denen 1/8 der Anfangsaufladung (U_0) erreicht wird, dienen zur Charakterisierung des Restentladungsverhaltens einer Photoleiterschicht. Die 45 Restladung U_E , vorwiegend nach 1 oder 3 s gemessen, ist ebenfalls ein Maß für das Restentladungsverhalten.

PhI-Schicht	$(-)U_o/v$	$E_{1/2}$	$E_{1/8}$	$(-)U_E/v$ (nach 3 s)
1	480	0,99	2,8	27
2	500	1,04	3,9	39
3	520	0,96	2,9	31
4	490	1,36	8,93	51

2. Auf eine mit Polycarbonat vorbeschichtete Al/PET-Folie wird wie in Beispiel 1 N,N'-Dimethylperylid (Formel A) bedampft.

Darauf werden THF-Lösungen aus gleichen Gewichtsteilen Polyesterharz (Dynapol L 206 der Hoechst AG) und

1. 1,3-Diphenyl-5(2-bromphenyl)-pyrazolin (Formel 1)
 2. 1,3-Diphenyl-5(2-fluorphenyl)-pyrazolin (Formel 1)
 3. 1,3-Diphenyl-5(2-chlorphenyl)-pyrazolin (Formel 1)
 4. 1,3-Diphenyl-5(3-chlorphenyl)-pyrazolin (Formel 2)
 5. 1,3-Diphenyl-5(4-chlorphenyl)pyrazolin (Formel 3)
- in etwa 10 μm Dicke nach Trocknung aufgetragen.

Die Messung der Photoempfindlichkeit erfolgt gemäß Beispiel 1 (Hal/W. Lampe, Belichtungsintensität 3,5 - 3,8 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$):

PhI-Schicht	$(-)U_o/v$	$E_{1/2}$	$E_{1/8}$	$(-)U_E/v$ (nach 3 s)
1	560	1.11	3.31	23
2	500	1.13	3.27	23
3	500	1.06	3.14	15
4	470	1.11	3.65	23
5	510	1.08	3.18	15

3. Auf eine Ladungserzeugungsschicht wie in Beispiel 2 beschrieben, werden THF-Lösungen aus gleichen Teilen Polycarbonat und

1. 1-Phenyl-3(2-chlorstyryl)-5(2-chlorphenyl)pyrazolin (Formel 5),
2. 1-Phenyl-(2,4-dichlorstyryl)-5(2,4-dichlorphenyl)-pyrazolin (Formel 6),
3. 1,5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin,

4. 1-Phenyl-3(4-methylstyryl)-5(4-tolyl)-pyrazolin sowie
 5. 1,5-Diphenyl-3(4-methoxyphenyl)pyrazolin
 geschichtet und anschließend bei 90 -100 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet.

- 5 Desgleichen werden weitere Transportschichten aus 50 Gewichtsteilen Ladungstransportverbindung Formeln 1 -5, 47 Gewichtsteilen Polycarbonat und 3 Gewichtsteilen 9-Bromanthracen (MBA) jeweils auf die Pigmentschicht gebracht.

Die ca. 10 µm dicken Photoleiter-Doppelschichten werden wie in Beispiel 1 vermessen -
 10 (Belichtungsintensität 4,3 -5,0 µW/cm²):

Phl-Schicht	Akzeptor- zusatz	(-)U _O /V	E _{1/2}	E _{1/8}	(-)U _E /V (nach 3 s)
1	-	500	1.02	2.85	19
2	-	520	1.07	2.93	15
3	-	490	1.19	3.6	27
4	-	500	1.44	4.22	19
5	-	485	1.65	6.15	35
1'	MBA	530	0.82	2.15	11
2'	MBA	505	0.85	2.23	15
3'	MBA	480	1.08	2.91	23
4'	MBA	485	1.3	3.83	23
5'	MBA	480	1.26	3.54	17

50 Die Photoleiterschichten mit den Ladungstransportverbindungen 4 und 5 dienen zu Vergleichszwecken.

4. Auf einen mit Polycarbonat vorbeschichteten leitfähigen Schichtträger wird kontinuierlich im Vakuum N,N'-Dimethylperylimid (Formel A) bedampft, so daß die Pigmentschichtdicke ca. 130 mg/cm² beträgt. Darauf werden Lösungen folgender Ladungstransportschichten aufgetragen:

a) 50 Gewichtsteile Formel 5, 47 Gewichtsteile Polycarbonat (Makrolon 3200) und 3 Gewichtsteile
 55 MBA sowie

b) 50 Gewichtsteile Formel 5, 47 Gewichtsteile Vinylchlorid-Vinylacetat Copolymerisat (Hostaflex M 131) und 3 Gewichtsteile MBA.

Nach Beispiel 1 wird folgende Photoempfindlichkeit gemessen (Hal. W. Lampe; Belichtungsintensität $\sim 3,5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$):

Phl-Schicht	Schicht-gew. g/m^2	$(-)U_0/\text{V}$	$E_{1/2}$	$E_{1/8}$	$(-)U_E/\text{V}$ (n. 3 s)	Bemerkungen
a	12.0	550	0.85	2.15	11	
a		480 510	0.85 0.87	2.11 2.23	11 19	zyklisches Verh. 1. Messung 5. Messung
a		525 490	0.86 0.84	2.13 2.09	11 11	Vorbel.empf. n. 10^4 lx in 1'
b	12.6	540	1.01	2.53	3	
b		490 480	0.97 1.0	2.47 2.66	3 3	1. Messung 5. Messung
b		500 490	1.04 0.98	2.8 2.41	3 0	Vorbel.empf. n. 10^4 lx in 1'

Außerdem kann in der beschriebenen Meßanordnung das zyklische Verhalten (zyklisches Verh.) durch Messung der 1. sowie 5. gegebenenfalls weiteren Hellentladungen ermittelt werden.

Die Vorbelichtungsempfindlichkeit (Vorbel.empf.) wird durch Messung der Hellentladung am Anfang, Belichtung der Photoleiterschicht unter einer Leuchtstoffröhre mit ca. 10^4 lx während 1 Minute, der sich eine ebenso lange Lagerzeit im Dunkeln anschließt und danach folgender Hellentladungsmessung bestimmt.

Die Änderung der elektrophotographischen Daten dieser Photoleiter-Schichten unter den angegebenen Bedingungen ist nach der Tabelle sehr gering.

Die spektrale Photoempfindlichkeit der hergestellten Doppelschicht wird unter Vorschaltung von Filtern nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode bestimmt: Bei negativer Aufladung (500 -550 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 $\lambda(\text{nm})$ erhält man die spektrale 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.

Die spektrale Photoempfindlichkeit der Doppelschicht a) geht aus Figur 5 hervor, Aufladung (-) 490 -520 V.

5. Eine Ladungen erzeugende Schicht nach Beispiel 1 wird mit einer THF-Lösung aus 40 Gewichtsteilen Polycarbonat und 60 Gewichtsteilen Photoleiterverbindung

A) 1,3-Diphenyl-5(2-chlorphenyl)pyrazolin (Formel 1)
in $10 \mu\text{m}$ Dicke nach Trocknung beschichtet.

Außerdem werden Transportschichten der Zusammensetzung 60 Gewichtsteile Photoleiterverbindung, 37 Gewichtsteile Polycarbonat (Makrolon 3200) und 3 Gewichtsteile Elektronenakzeptor-Verbindung in ca. $10 \mu\text{m}$ Dicke auf die Pigmentschicht gebracht. Als Akzeptoren wurden die halogenierten Anthracen-Derivate

1. 9-Bromanthracen (MBA)
2. 9-10-Dibromanthracen (DBA) sowie
3. 9-10-Dichloranthracen (DCA) eingesetzt.

Die Ergebnisse der Photoempfindlichkeitsvermessung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt (Belichtungsintensität 3,8 -4,7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$):

5	Phl-Schicht	$(-)U_O/\text{V}$	$E_{1/2}$	$E_{1/8}$	$(-)U_E/\text{V}$ (n. 3 s)
10	A	520	1.01	3.33	35
	A1	480	0.88	2.09	7
15	A2	490	0.91	2.17	7
20	A3	560	0.94	2.27	7

Bei der Schicht A (Formel 1) läßt sich durch Akzeptorzusätze besonders das Restentladungsverhalten verbessern.

6. Eine Pigmentpräparation Hacolor # 50915 (Fa. Hagedorn, Osnabrück) bestehend aus 70 Gewichtsteilen ϵ -Cu-Phthalocyanin (CI 74160 : 6) und 30 Gewichtsteilen Cellulosenitrat, wird auf eine Aluminium bedampfte Polyesterfolie (Al/PET-Folie) in 310 mg/m^2 Dicke beschichtet. Darauf wird eine Lösung aus 70 Gewichtsteilen Styrylpyrazolin-Derivat (Formel 5), 37 Gewichtsteilen Polycarbonat und 3 Gewichtsteilen MBA in 11 sowie 14 μm Dicke aufgetragen.

Die Photoempfindlichkeit wird gemäß Beispiel 1 bestimmt und die spektrale Photoempfindlichkeit der dünneren Beschichtung ist bei einer Aufladung von ca. (-) 180 V in Figur 6 aufgezeichnet.

35	Phl-Schicht	$(-)U_O/\text{V}$	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
40	11 μm	180	1.48
	14 μm	280	1.73

7. Zu einer Lösung mit 40 Gewichtsteilen Formel 5, 50 Gewichtsteilen Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (Scripset 550 der Hoechst AG), 5 Gewichtsteilen 9-Bromanthracen in Tetrahydrofuran werden 5 Gewichtsteile N,N'-Dimethylperylimid (Formel A) gegeben und in einer Kugelmühle wähen 2,5 Stunden sehr fein vermahlen. Anschließend wird die Pigmentdispersion auf eine oberflächlich drahtgebürstete Aluminiumfolie in ca. 5 μm Dicke geschichtet.

In gleicher Weise werden monodisperse Schichten aus 45 Gewichtsteilen der Verbindung Formel 5, 50 Gewichtsteilen Scripset 550 sowie 5 Gewichtsteilen Pigment folgender Art

2. Hostapermorange GR (Formel E, trans-Perinon)
3. Hostapermscharlach GO (Formel G, C.I. 59300) sowie
4. Benzothioxanthen-3,4-dicarbonsäureimid-(N,N'-mononitrophenylen-1,2)-imidin-(3) (Formel H, V 525M)

hergestellt.

Die Vermessung der Photoempfindlichkeit nach Beispiel 1 ergibt bei positiver und negativer Aufladung und einer Belichtungsintensität von ca. $3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (folgende Halbwertsenergien:

5

10

15

20

Phl-Schicht (Schicht- dicke)	$(-)U_O/\text{V}$	$E_{1/2}$	$(+)U_O/\text{V}$	$E_{1/2}$
1 (5 μm)	490	8.5	490	10.2
2 (5 μm)	500	15.7	485	9.5
3 (ca. 10 μm)	525	11.5	540	9.4
4 (5 μm)	460	9.8	470	10.2

25

8. Auf eine mit Polycarbonat sehr dünn vorbeschichtete Al/PET-Folie werden die Pigmente

1. Hostapermorange GR (Formel E, trans-Perinon)

2. Hostapermscharlach GO (Formel G, CI 59300),

3. Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisbenzimidazol (Formel D),

4. Novopermrot TG02 (Formel F, cis-Perinon),

30

5. N.N'-Di-n-butylperylimid (Formel B)

6. N.N'-Di-(3-methoxypropylperylimid (Formel C)

im Vakuum bei $1,3 \times 10^{-7}$ - 10^{-8} bar und einer Temperatur von $< 300^\circ\text{C}$ schonend aufgedampft. Die dabei erreichten Pigment-Schichtdicken liegen im Bereich von 100 -160 mg/m^2 .

35

Auf diese Schichten 1 -4 wird eine Lösung aus 70 Gewichtsteilen Formel 5 und 30 Gewichtsteilen Vinylchlorid-Vinyl-Copolymerisat (Hostaflex M 131) geschichtet, auf die Pigmentschichten 4 -6 kommt eine Transportschicht gleicher Zusammensetzung jedoch mit Polycarbonat als Bindemittel; die Dicke dieser Transportschichten liegt nach Trocknung bei ca. 10 μm .

40

Die Messung der Photoempfindlichkeit erfolgt analog Beispiel 1 (Belichtungsintensität $3,8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$):

45

50

55

5	PhL-Schicht	$(-)U_O/V$	$E_{1/2}$	$E_{1/8}$	$(-)U_E/V$ (n. 3 s)
	1	490	1.32	2.8	3
10	2	510	1.66	3.74	3
	3	470	0.73	1.86	0
15	4	485	1.04	2.17	0
	4'	460	1.09	2.69	11
20	5	480	1.14	2.52	11
25	6	490	1.35	3.78	11

Von den PhL-Schichten Nr. 3 (Kurve 1) und Nr. 4 (Kurve 2) wurden außerdem die spektralen Photoempfindlichkeiten bei $(-) 480-510$ V Aufladung gemäß Beispiel 4 vermessen (Figur 7).

30 9. Auf eine Ladungserzeugungsschicht gemäß Beispiel 1 wird die THF-Lösung aus gleichen Gewichtsteilen Polycarbonat und 1-(4-Chlorphenyl)-3(2-chlorstyryl)-5(2-chlorphenyl)-pyrazolin (Formel 7) in ca. 9 μm Dicke geschichtet. Desgleichen wird eine weitere Transportschicht aus 50 Gewichtsteilen Polycarbonat und 3 Gewichtsteilen 9-Bromantracen auf die Pigmentschicht gebracht.

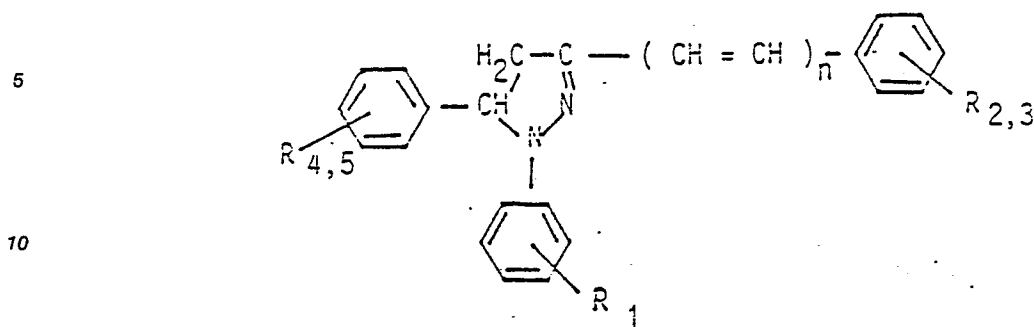
35 Bei einer Belichtungsintensität von ca. 3,7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ wird die Photoempfindlichkeit vermessen:

40	PhL-Schicht	Akzeptor	$(-)U_O/V$	$E_{1/2}$	$E_{1/8}$	$(-)U_E/V$ (n. 3 s)
	1	-	480	1.29	3.61	15
45	2	MBA	490	1.11	2.9	15

50

Ansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer haftvermittelnden isolierenden Zwischenschicht und mindestens einer bindemittelhaltigen photoleitfähigen Schicht, die eine Ladungsträger erzeugende Verbindung und ein Pyrazolin-Derivat als Ladungen transportierende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen transportierende Verbindung der allgemeinen Formel I



entspricht, in der

n Null oder 1 und

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ -Wasserstoff oder Halogen bedeuten.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen transportierende Verbindung der Formel I entspricht und

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ -Wasserstoff, Chlor oder Brom

bedeuten.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen transportierende Verbindung

1-Phenyl-3(2-chlorstyryl)-5(2-chlorphenyl)-pyrazolin oder 1-Phenyl-3(2.4-dichlorstyryl)-5(2.4-dichlorphenyl)-pyrazolin ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungen transportierende Verbindung

1.3-Diphenyl-5-(2-chlorphenyl)pyrazolin oder 1.3-Diphenyl-5-(2.4-dichlorphenyl)pyrazolin ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht aus einer Ladungserzeugungs- und einer Ladungstransportschicht besteht.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht als Bindemittel Polyesterharze, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, Polycarbonate oder deren Mischungen enthält.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht alkalisch entschichtbares Bindemittel enthält.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht als Bindemittel Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate, Sulfonylurethane, Phenolharze oder Copolymerisate des Vinylacetats mit einer ungesättigten Carbonsäure enthält.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht Ladungsträger erzeugendes Pigment enthält.

10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment Kondensationsprodukte des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäuredianhydrids mit Alkylaminen, Arylaminen, Aralkylaminen oder o-Aryldiaminen vorhanden sind.

11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigment metallhaltiges oder metallfreies Phtalocyanin vorhanden ist.

12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht Elektronenakzeptor-Verbindungen enthält.

13. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektronenakzeptor-Verbindung in 9- oder 10 Stellung halogenierte Anthracen- oder Acridin-Derivate vorhanden sind.

FIG.1

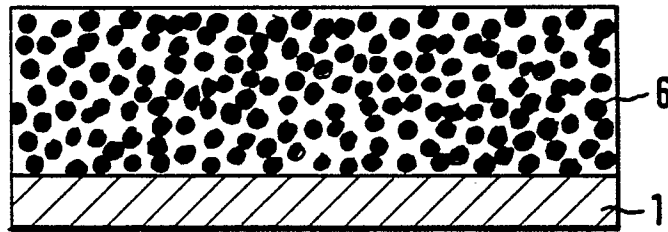


FIG.2

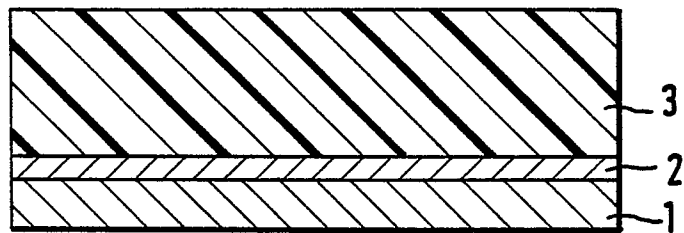


FIG.3

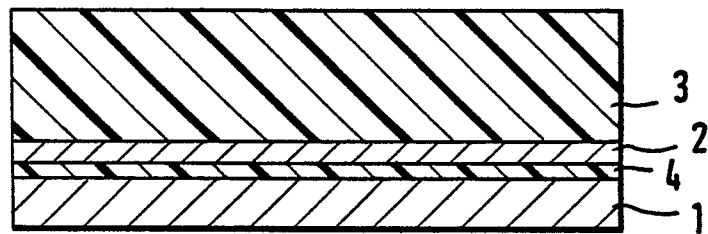


FIG.4

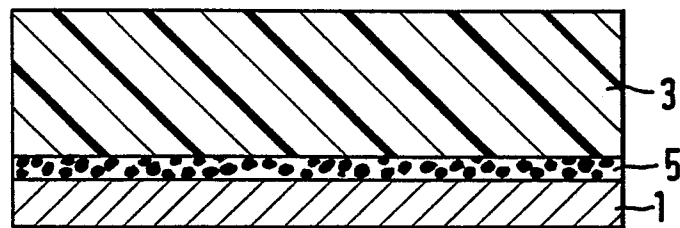
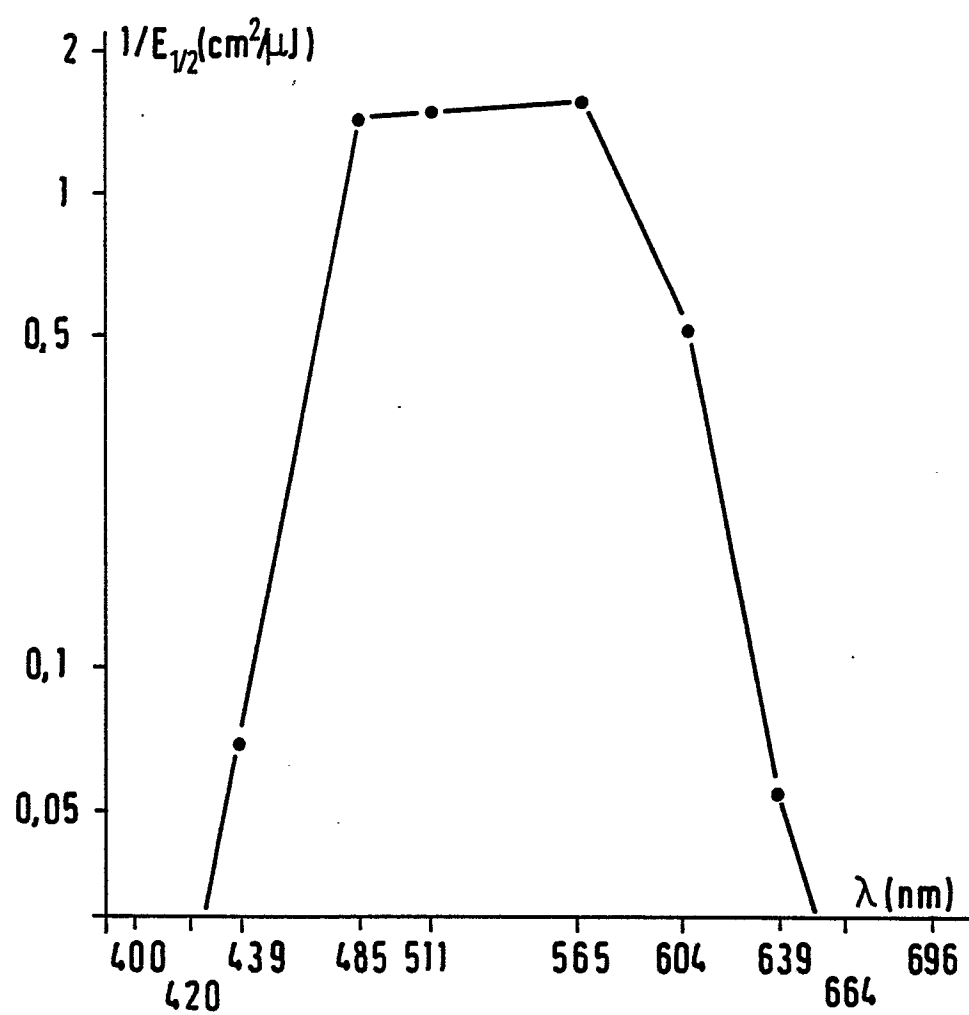
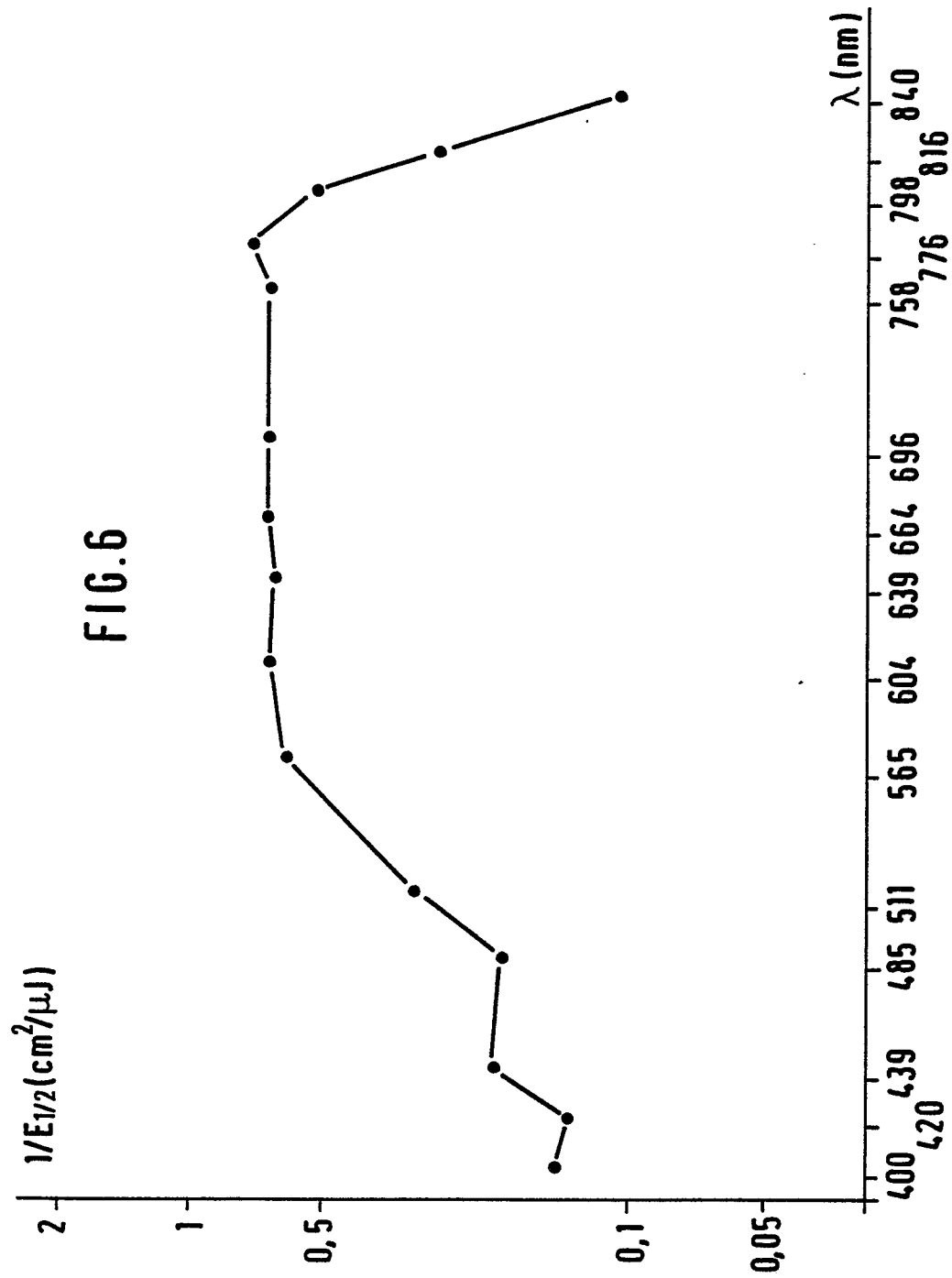
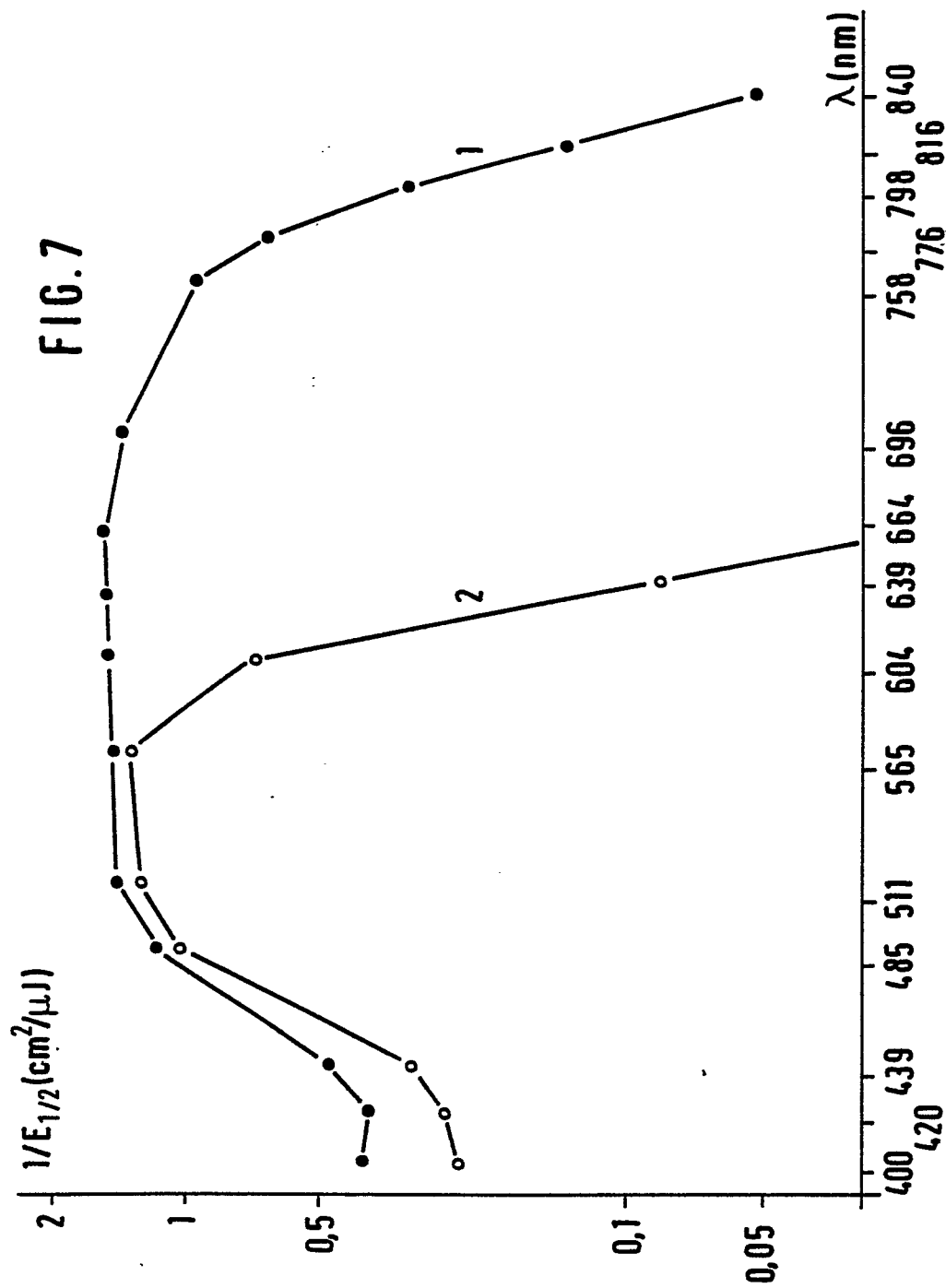
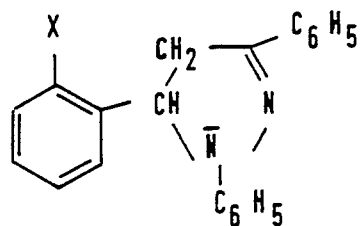


FIG. 5

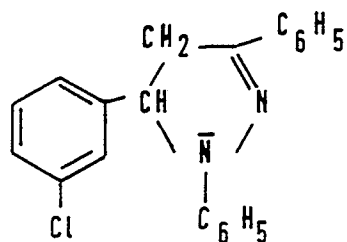




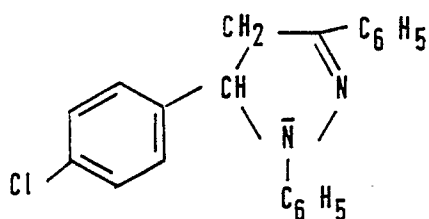


Formeltabelle I

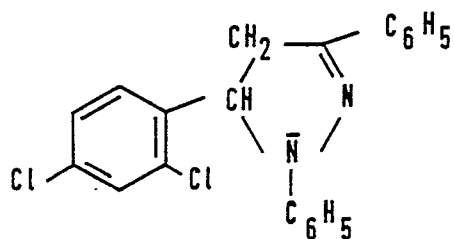
1, x = Cl, Br, F



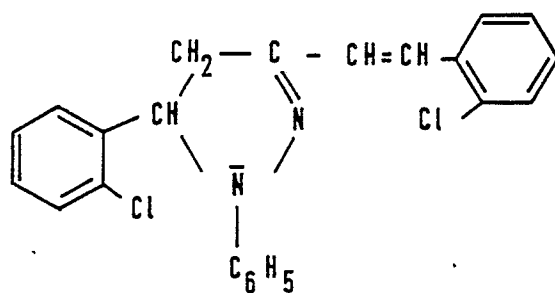
2



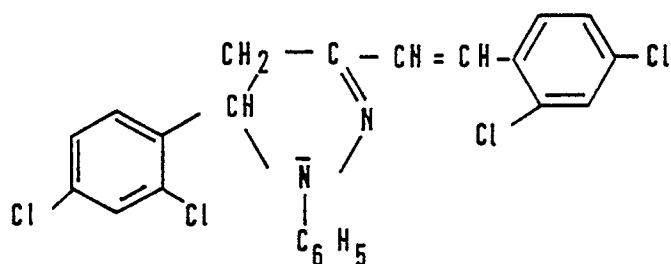
3



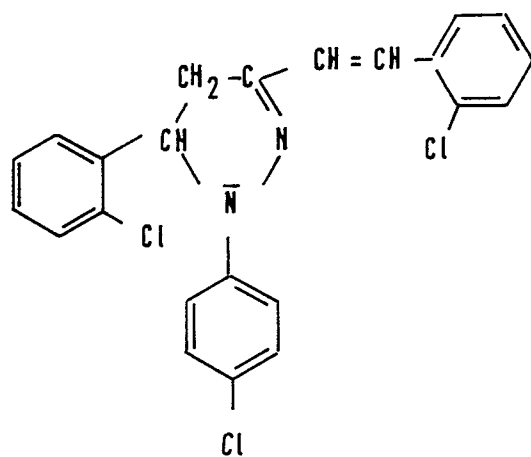
4



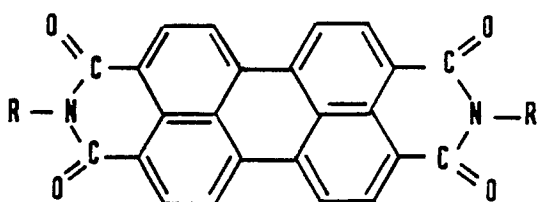
5



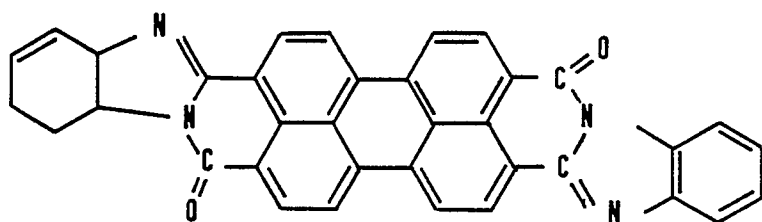
6



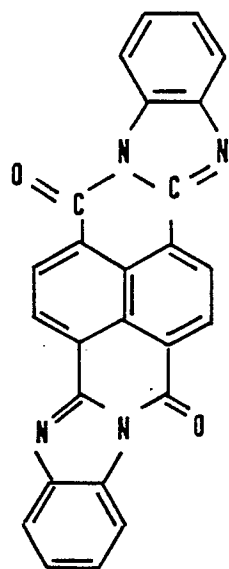
7

Formeltabelle II

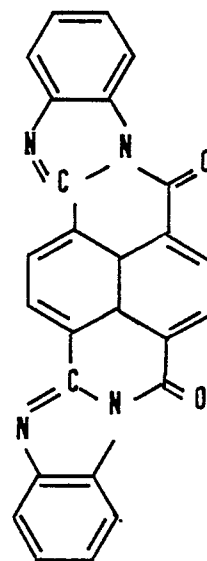
- A $R = -CH_3$
 B $R = -(CH_2)_3-CH_3$
 C $R = -(CH_2)_3-OCH_3$



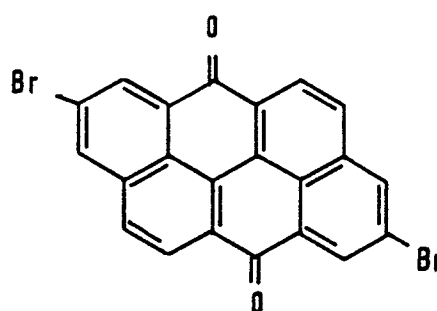
D cis/trans Gemisch



E



F



G

