

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 210 521**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
23.05.90

(51)

Int. Cl.⁵: **G03G 5/09, G03G 5/06,**
G03G 5/05

(21)

Anmeldenummer: **86109609.7**

(22)

Anmeldetag: **14.07.86**

(54)

Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.

(30)

Priorität: **23.07.85 DE 3526249**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/6

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.05.90 Patentblatt 90/21

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(56)

Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 237 539
DE-A- 2 755 851
US-A- 3 904 407
US-A- 4 438 187
US-A- 4 447 514
US-A- 4 514 482

CHEMISTRY LETTERS, no. 2, Febr. 1979, published by
the Chemical Society of Japan, Tokyo, Japan. **Y. NAGAO**
et al. "Synthesis of Unsymmetrical Perylenebis
(dicarboximide) Derivatives" Seiten 151-154

(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: **Spietschka, Ernst, Dr., Kirchweg 3,**
D-6270 Idstein(DE)
Erfinder: **Tröster, Helmut, Dr., Am Erdbeerstein 44,**
D-6240 Königstein(DE)

EP 0 210 521 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 Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer ein Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidderivat 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 Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht, einer Farbstoffschicht mit einem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidderivat als Ladungsträger erzeugende Verbindung und einer organischen Photoleiter als Ladungstransportverbindung enthaltenden Schicht.

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

Der Einsatz von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurederivaten als Ladungsträger erzeugende Pigmentverbindungen in organischen Photoleiterschichten ist bekannt (US-PS 3, 904, 407, DE-OS 22 37 539 entsprechend US-PS 3, 871, 882, DE-OS 23 14 051 entsprechend US-PS 3, 972, 717 und EP-B 0 061 089).

Aus US-A-4, 514, 482 ist ein elektrophotographisches Material bekannt mit einer photoleitfähigen Schicht, die Perylenpigment enthält, deren Substituenten Alkyl- oder Arylgruppen sein können. Obwohl angegeben ist, daß die Substituenten unterschiedlich sein können, sind alle dort erwähnten besonders geeigneten Verbindungen symmetrischer Struktur. Dort, wo eine unsymmetrisch substituierte Verbindung aufgezeigt ist, wie in Beispiel II formelmäßig skizziert, kann aus der Beschreibung entnommen werden, daß die Verbindung vielmehr symmetrischer Natur ist. Es ist an keiner Stelle angegeben, wie man zu Verbindungen gelangen soll, die unsymmetrisch substituiert sind. Mit den üblichen Herstellungsverfahren gelangt man nur zu Mischungen von verschiedenen substituierten Verbindungen.

Die US-A 4, 447, 514 offenbart ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Poly-N-vinylcarbazol/Perylenpigment System als photoleitfähiger Schicht, das dann eine bessere Lichtempfindlichkeit besitzt, wenn man es in bestimmten Mengen mit einem halogenierten Naphthochinon und Phenanthren oder Pyren versetzt. Der angeführten Formel kann man für die Substituenten R₁ und R₂ mit Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl, die substituiert oder unsubstituiert sein können, formal auch entnehmen, daß in einer Verbindung unterschiedliche Substituenten vorliegen könnten. Hierzu gibt es jedoch in Beschreibung und Beispielen keinen Hinweis. Als geeignete Pigmente werden nur symmetrisch substituierte genannt und eingesetzt. Es ist auch erwähnt, wie man vorgehen muß, um die spektrale Empfindlichkeit zu erweitern, nämlich dadurch, daß man, wie üblich, andere Pigmente zusetzt.

In Abänderung der US-A-4, 447, 514 offenbart die US-A-4, 438, 187 die Kombination von Poly-N-vinylcarbazol, Perylenpigment und halogeniertem Naphthochinon als lichtempfindliche Beschichtung für elektrophotographisches Material.

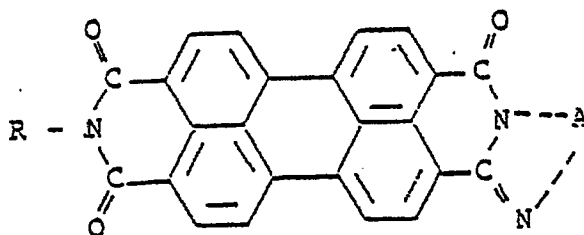
Aus der angegebenen Formel für das Perylenpigment kann man formal herauslesen, daß die Substituenten R₁ und R₂ unterschiedlich sein könnten, und Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl, substituiert oder unsubstituiert, bedeuten sollen. Durch Beschreibung und Beispiele ist eine solche Deutung jedoch keineswegs gestützt. Die verwendeten Pigmente sind sämtlich symmetrisch substituiert. Der Entgegenhaltung kann man entnehmen, daß solche Pigmente verwendet werden, die sich im Handel befinden. Hierzu gehören ausschließlich Pigmente, die symmetrisch substituiert sind.

Als Vorteil verweist diese Schrift darauf, daß das Poly-N-vinylcarbazol/Pigmentsystem durch Zusätze lichtempfindlicher eingestellt werden kann. Für eine breitere spektrale Empfindlichkeit benötigt man weitere Pigmente.

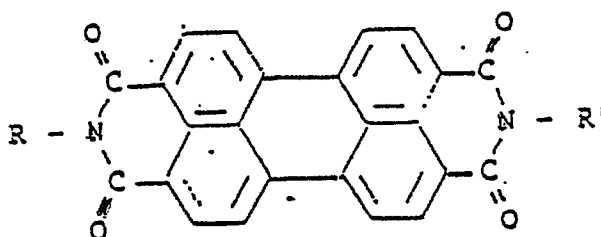
Die bekannten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurederivate besitzen als rot gefärbte Farbstoffe Photoempfindlichkeiten, die etwa in den Bereich von 620 bis 650 nm reichen. Es war Aufgabe der Erfindung, neue Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurederivate zu finden, die möglichst auch eine gute Photoempfindlichkeit bis 700 nm aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß es in der photoleitfähigen Schicht ein Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimid folgender Strukturen:

I

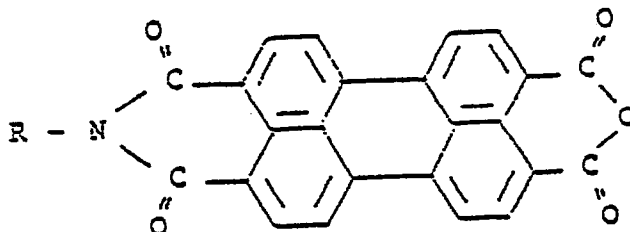


in der R - Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy-alkyl, Aryl oder Aralkyl und
A - Phenylen, Naphthylen oder einen höher kondensierten aromatischen carbocyclischen oder
heterocyclischen Rest, die jeweils durch Halogen, Alkyl, die Cyano- oder Nitro-Gruppe substituiert sein
können,
bedeuten,



II

in der R und R' - ungleich voneinander sind und
R Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und
R' Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl, die jeweils durch Halogen, Alkyl, die Cyano-
oder Nitrogruppe substituiert sein können,
bedeuten, oder



III

in der R - Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Aryl oder Aralkyl, die jeweils durch Halogen,
Alkyl, die Cyano- oder Nitrogruppe substituiert sein können,
bedeutet, enthält.

Vorzugsweise bedeuten in Struktur I

R - Niederalkyl oder Benzyl und

A - Phenylen,

in Struktur II

R - Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl und

R' - Niederalkoxyalkyl, durch Niederalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl oder Pyrenyl,
und in Struktur III

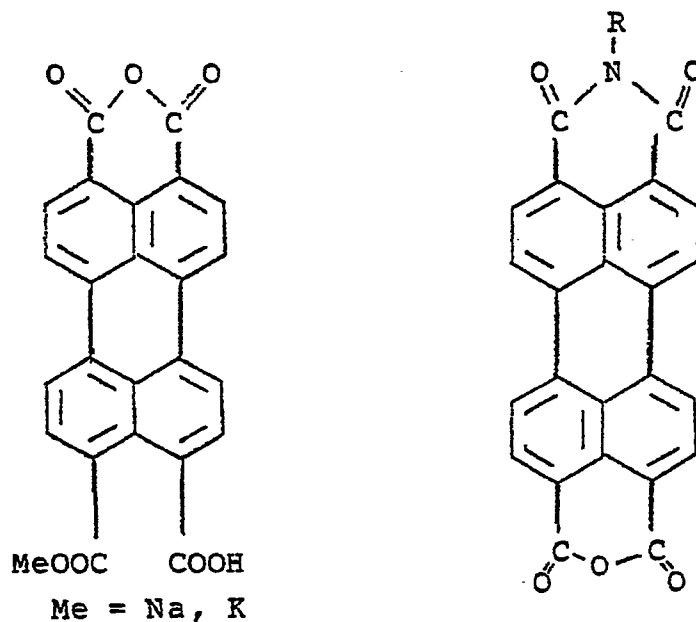
R - Niederalkyl, Hydroxyniederalkyl, Niederalkoxyalkyl, Benzyl oder Phenylethyl.

Als carbocyclischer oder heterocyclischer Rest kommen zum Beispiel Naphthylen-1,8- oder Pyridyl-
Reste in Frage. Als Cycloalkyl kommt zum Beispiel Cyclohexyl in Betracht.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß die erfindungsgemäßen unsymmetrischen Perylen-3,4,9,10-te-
tracarbonylsäureimide als Ladungsträger erzeugende Pigmente mit vielen organischen Photoleitern, die
Ladungstransportverbindungen darstellen, und besonders mit Bindemitteln gute photoempfindliche Auf-
zeichnungsmaterialien, sowohl in Doppel- als auch in Monoschichtanordnung mit darin dispers verteil-
tem Pigment ergeben. Gegenüber den bekannten Perylimidfarbstoffen weisen die erfindungsgemäßen,
unsymmetrischen Pigmente hohe Photoempfindlichkeiten bis in einen Bereich von nahezu 700 nm auf.
Dies erlaubt auch ihren Einsatz in elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien für He/Ne- sowie
LED-Laserlichtquellen.

Besonders vorteilhaft zur Entwicklung von technisch einsatzfähigen organischen Photoleiterschichten ist aber die Vielfalt an Ladungstransportverbindungen und Bindemitteln, mit denen sich die erfindungsgemäßen unsymmetrischen Pigmente zu hochempfindlichen Photoleiterschichten kombinieren lassen.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimide ist bekannt: Die Vorschriften für die als Ausgangsprodukte benötigten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoanhydridmonoimide sind in DE-OS 30 08 420 entsprechend US-PS 4,501,906 und DE-OS 30 17 185 beschrieben. Darin werden die Herstellungsverfahren der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-monoanhydridmonoalkalisalze (a) sowie die der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-monoanhydridmonoimide (b) angegeben,

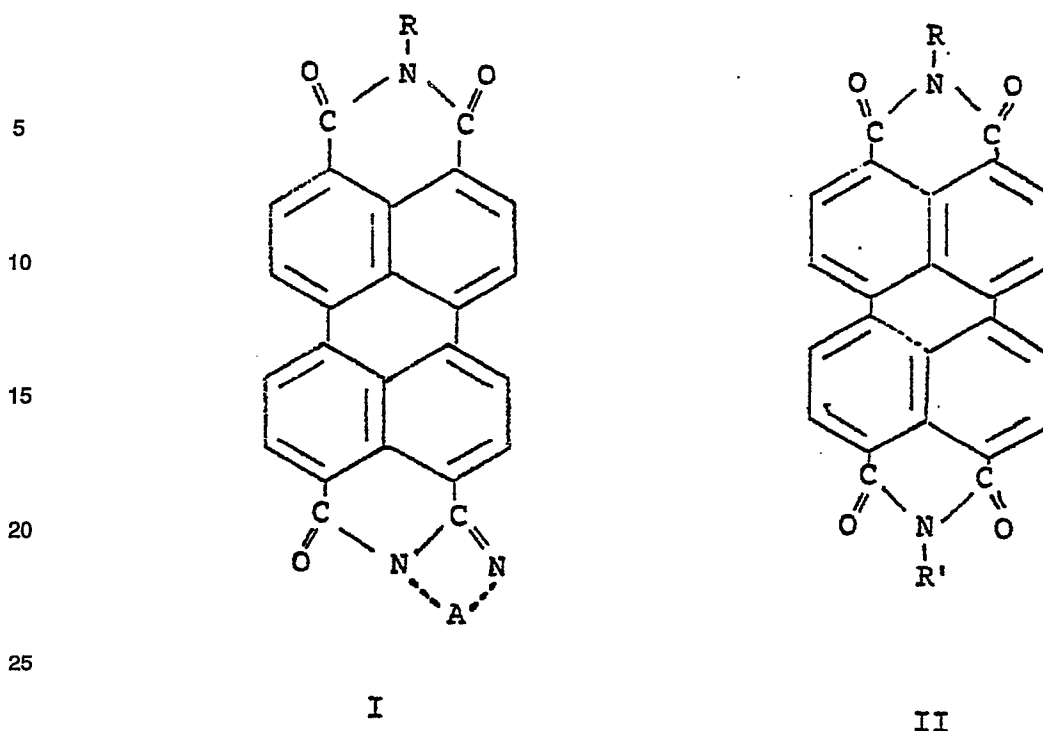


(a)

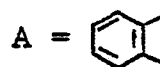
(b)

- 40 worin in der Verbindungskategorie b der Substituent R bevorzugt Wasserstoff, Alkyl, wie Methyl bis Butyl, Hydroxyalkyl, wie 2-Hydroxyethyl, Alkoxyalkyl, wie 3-Methoxypropyl sowie Aryl, wie Benzyl sein kann. Die Derivate der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoanhydridmonoimide (b) können auch mit Erfolg als Ladungsträger erzeugende Verbindungen eingesetzt werden. Wegen ihrer guten Alkalilöslichkeit sind sie bevorzugt in alkalisch entschichtbaren lithographischen Druckformen einsatzfähig.

- 45 Ausgehend von einer Verbindung der Formel b) kommt man durch Kondensation mit Diaminen $[R-(NH_2)_2]$ oder primären Aminen $(R-NH_2)$ zu den erfindungsgemäßen Perylimidbenzimidazol-(I)- oder Peryldiimid-(II)-Pigmenten.



30 So ist z.B. eine Verbindung vom Typ (I) mit $R = CH_3$ und



35 beschrieben. In derselben Veröffentlichung ist auch ein Pigment vom Typ (II) mit $R = H$ und $R' = 3,5$ -Xyldin dargestellt. Diese Verbindungen sind je nach Substitution rot - dunkelrot - dunkelviolet gefärbte Pigmente.

Der Aufbau des elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterials wird anhand der beigefügten Figuren 1 bis 5 schematisch erläutert. Mit Position 1 ist jeweils der elektrisch leitende Schichtträger angezeigt, Position 2 weist auf die Ladungsträger erzeugende Farbstoffschicht hin, und mit Position 3 wird die Ladungen transportierende Schicht 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 Photoleiter, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimid 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 Alumi-

niumoberfläche, 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.

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

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.

10 Das Aufbringen einer homogenen, dicht gepackten Farbstoffschicht wird bevorzugt durch Aufdampfen des Pigments 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 290 °C Heiztemperatur der Farbstoff ohne Zersetzung aufdampfen. Die Temperatur des Schichtträgers liegt dabei unter 50 °C.

15 Hierdurch erhält man Schichten mit dicht gepackten Farbstoffmolekülen. Dies hat den Vorteil gegenüber allen anderen Möglichkeiten, sehr dünne homogene Farbstoffschichten zu erzeugen, daß eine optimale Ladungserzeugungsrate in der Farbstoffschicht 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 Farbstoffschicht nicht oder nur wenig durch Bindemittel behindert.

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

25 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 Farbstoffmaterials in den elektrisch leitenden Schichtträger, durch elektrolitische oder elektrochemische Prozesse oder durch elektrostatische Sprühtechnik.

30 In Kombination mit einer Zwischenschicht oder als Ersatz einer solchen können homogene, gut abdeckende Farbstoffschichten mit Dicken von größenordnungsmäßig 0,05 bis 3 μ m auch durch Vermahlen des Farbstoffs mit Bindemittel, insbesondere mit Cellulosenitrat und/oder vernetzenden Bindemittelsystemen, zum Beispiel Polyisocyanat-vernetzbaaren 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, Polyvinylbutyrate, Polycarbonate, Polyester etc. sowie deren Mischungen in Frage kommen.

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

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

45 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 π -Elektronensystem besitzen. Hierzu gehören sowohl monomere wie polymere aromatische bzw. heterocyclische Verbindungen.

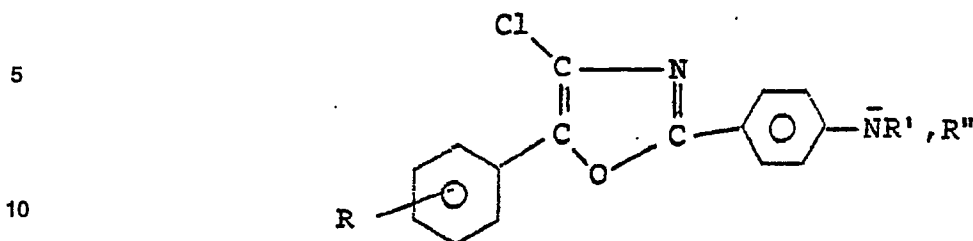
50 Als Monomere werden insbesondere solche eingesetzt, die mindestens eine tertiäre Aminogruppe und/oder eine Dialkylaminogruppe aufweisen.

Bewährt haben sich besonders heterocyclische Verbindungen, wie Oxidiazolderivate, 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)-oxidiazol-1,3,4; ferner können unsymmetrische Oxidiazole, wie 55 5-[3-(9-Ethyl)-carbazolyl]-1,3,4-oxidiazol-Derivate (US-PS 4,192,677), etwa 2-(4-Dialkylaminophenyl)-5-[3-(9-ethyl)-carbazolyl]-1,3,4-oxidiazol 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 Triazol-, Thiadiazol- sowie besonders Oxazolderivate, zum Beispiel 2-Phenyl-4-(2'-chlorphenyl)-5(4'-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.

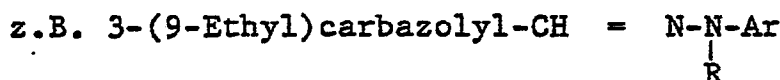
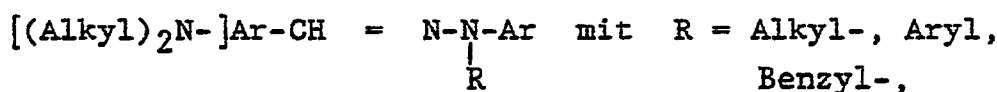
65

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



worin R = H-, Halogen-, Alkyl-, Alkoxy-Gruppen und R', R'' = Alkyl-Gruppen sein können. Ihre Herstellung ist aus DE-OS 28 44 394 bekannt.

Als Ladungstransportverbindung haben sich ferner Hydrazonderivate folgender Strukturen



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.

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 Ladungen transportierende Schicht 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. Die Schicht 3 besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von größer als $10^{12} \Omega$. Sie verhindert im Dunkeln das Abfließen der elektrostatischen Ladung; bei Belichtung transportiert sie die in der Farbstoffschicht erzeugten Ladungen.

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, Polyurethane, 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 Polyestern 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 Cellulosenitraten 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 hernach hochmolekulare Substanzen, die alkalilöslich machende Gruppen tragen. Solche Gruppen sind beispielsweise Säureanhydrid-, Carboxyl-, Phenol-, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfonimidgruppen.

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 PVAc und Crotonsäure einsatzfähig.

5 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
10 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.

15 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 Ladungstransportverbindung, 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
20 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.

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

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

Beispiel 1

Auf eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie werden die Pigmente gemäß Formel I, 1 und 2 (Anhang) in
35 einer Vakuum-Bedampfungsanlage bei $1,33 \times 10^{-7}$ bis 10^{-8} bar innerhalb von 2 bis 3 Minuten bei 250 bis 260 °C aufgedampft. Man erhält homogene Pigmentschichten mit Schichtgewichten im Bereich von 100 bis 300 mg/m². Der Schichtträger wird dabei vollständig abgedeckt.

Auf diese Aufdampfschichten wird eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2,5-Bis(4-diethylamino-phenyl)-oxdiazol-1,3,4 (To 1920, Fp 149 bis 150 °C) und eines Polyurethanharzes (Desmolac^R 2100, Bayer AG) in Tetrahydrofuran (THF) geschleudert.
40

Anschließend wird die Schicht innerhalb 5 Minuten bei ca. 100 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Schichtdicke beträgt danach 7 bis 8 μm , die Schicht ist gut haftend. Die Messung der Photoempfindlichkeit wird folgendermaßen durchgeführt:

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 Halogen-W-Lampe (150 W) kontinuierlich belichtet wird. Ein Wärmeabsorptionsglas und ein Neutralfilter sind der Lampe vorgeschaltet. Die Lichtintensität in der Meßebeine liegt im Bereich von 30 bis 50 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ oder 5 bis 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; sie wird unmittelbar nach oder parallel zur Ermittlung der Hellabfallkurve mit einem Optometer gemessen. Die Aufladungshöhe und die photoinduzierte Hellabfallkurve werden
50 über ein Elektrometer durch eine transparente Sonde oszillographisch aufgezeichnet. Die Photoleitschicht 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 $E_{1/2}$ [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$].

55 Gemäß dieser Charakterisierungsmethode wird die Photoempfindlichkeit der Doppelschicht bestimmt:

Photoleiterschicht (-) U_O/V mit Pigment Nr.	U_R/V (0,1 s)	$E_{1/2} [\mu J/cm^2]$
---	--------------------	------------------------

5

I, 1	500	230	1,8
I, 2	410	160	1,4

10

Die Restladung (U_R) nach 0,1 sec., ermittelt aus obigen Hellentladekurven, ist ein weiteres Maß für die Entladung einer Photoleiterschicht.

15

Beispiel 2

20

Die Herstellung der Pigmentschichten mit den unsymmetrischen Perylimidfarbstoffen gemäß Formel I, 1 sowie 2, erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Anschließend werden diese Aufdampfschichten mit einer Lösung aus 65 Gewichtsteilen To 1920 und 35 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E (DIN 53179) in THF beschichtet. Nach dem Trocknen lagen die Schichtdicken im Bereich von 7 bis 8 und 12 bis 13 μm .

Die Photoempfindlichkeit dieser Photoleiterdoppelschichten wird nach Beispiel 1 ermittelt:

25

Photoleiter- schicht mit Pigment Nr.	Schichtdicke (μm)	(-) U_O/V	U_R/V (0,1 s)	$E_{1/2} [\mu J/cm^2]$
--	--------------------------	-------------	--------------------	------------------------

30

35

I, 1	$\frac{7}{12} - \frac{8}{13}$	$\frac{450}{470}$	$\frac{130}{130}$	$\frac{1,0}{1,7}$
------	-------------------------------	-------------------	-------------------	-------------------

40

I, 2	$\frac{7}{12} - \frac{8}{13}$	$\frac{370}{460}$	$\frac{80}{80}$	$\frac{0,8}{1,3}$
------	-------------------------------	-------------------	-----------------	-------------------

45

Die spektrale Photoempfindlichkeit dieser Photoleiterdoppelschichten wird unter Vorschaltung von Filtern nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode bestimmt: Bei negativer Aufladung (500 bis 550 V) wird durch Belichten die Halbwertszeit ($T_{1/2}$ in msec) für den jeweiligen Wellenlängenbereich ermittelt. Durch Auftragen der reziproken Halbwertsenergie ($1/E_{1/2} cm^2/\mu J$) gegen die Wellenlänge λ (nm) erhält man die spektrale Photoempfindlichkeitskurve einer Photoleiterschicht. Dabei bedeutet die Halbwertsenergie $E_{1/2}/\mu J/cm^2$ diejenige Lichtenergie, die eingestrahlt werden muß, um die Photoleiterschicht auf die Hälfte der Anfangsspannung U_O zu entladen.

50

In Figur 6 sind die spektralen Photoempfindlichkeiten von Photoleiterdoppelschichten mit den Pigmenten I, 1 und I, 2 (entsprechend Kurven 1 und 2) und einer Schichtdicke von 12 bis 13 μm aufgezeichnet.

55

Beispiel 3

60

Eine Pigmentaupdampfschicht mit Pigment gemäß Formel I, 1 wird mit einer Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2-Phenyl-4-(2'-chlorphenyl)-5(4'-diethylaminophenyl)-oxazol (Tabelle: Schicht 3 - 1) und einem Polyesterharz (DynapoiR L206) in THF beschichtet. In einer weiteren Beschichtungslösung wurde anstatt dieses Oxazol-Derivates 2-(4'-Diethylaminophenyl)-4-chlor-5(4'-methoxyphenyl)oxazol (Tabelle: Schicht 3 - 2) eingesetzt. Die beiden Doppelschichten mit einer Schichtdicke von 7 bis 8 μm ergaben folgende Photoempfindlichkeit:

65

Photoleiter- doppelschicht	(-) U_O/V	U_R/V (0,1 s)	$E_{1/2} [\mu J/cm^2]$
3 - 1	450	270	3,3
3 - 2	630	300	1,9

Beispiel 4

Die sehr gute Photoempfindlichkeit, die durch Beschichten von 50 Gewichtsteilen To 1920 mit 50 Gewichtsteilen verschiedener Bindemittel in 7 bis 8 μm Dicke (Lösungsmittel THF) auf einer Pigmentaufdampfschicht mit einem unsymmetrischen Perylimid-Derivat (Formel 1, 2) erreicht wird, wird durch die folgende Tabelle angezeigt:

Bindemittel	(-) U_O/V	U_R/V nach 0,1 s	$E_{1/2} [\mu J/cm^2]$
Polycarbonat (Makrolon ^R 2405)	470	220	1,8
Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat (Lytron ^R 820)	430	190	1,5
Polyesterharz (Dynapol ^R L206)	420	170	1,6
Polyvinylchlorid-Polyvinylacetat-Copolymerisat (Hostaflex ^R M131)	500	180	1,2
Celluloseacetobutyrat (EAB 381-20)	500	250	1,95

Beispiel 5

Eine Mischung aus 65 Gewichtsteilen Pigment (Formel 1, 2), 25 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E (DIN 53179) sowie 10 Gewichtsteilen Epoxidharz (Epikote^R 1001) werden zusammen in THF während 2 bis 3 Stunden in einer Kugelmühle intensiv vermahlen. Danach wird die feindisperse Lösung auf einen leitfähigen Schichtträger in Dicken von ca. 210 mg/m² und ca. 490 mg/m² homogen aufgetragen und getrocknet.

Zur Erhöhung der Photoempfindlichkeit wurde ein Teil des Pigment-Vorstriches mit Watte poliert.

Der für die nachfolgende Beschichtung der Ladungstransportschicht unlösliche Pigment-Vorstrich (ca. 490 mg/m²) wird mit einer Lösung aus gleichen Gewichtsteilen To 1920 und einem Copolymerisat aus

Styrol/Butadien (Pliolite^R S5B) sowie mit einer Lösung aus 98 Gewichtsteilen Polyvinylcarbazol (Luvican^R M170, BASF) und 2 Gewichtsteilen Polyesterharz (Adhesive^R 49000) in THF beschichtet. Nach Trocknung ist die Doppelschicht 4 bis 5 µm dick; ihre Photoempfindlichkeit wird gemäß Beispiel 1 bestimmt:

Ladungs-transport-schicht mit	(-) U_0/V	U_R/V (0,1s)	$E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$]	Bemerkungen
To 1920	<u>520</u> 350	<u>370</u> 190	<u>4,0</u> 2,3	nach Polierung des Pigment- vorstriches
Luvican ^R M170	<u>630</u> 600	<u>570</u> 510	<u>8,8</u> 5,7	"

Beispiel 6

Eine aluminiumbedampfte Polyesterfolie wird mit den Pigmenten gemäß Formelbild II, 1 und 2 im Vakuum in ca. 200 mg/m² Dicke bedampft. Die homogenen Pigmentschichten werden anschließend mit einer Lösung aus gleichen Gewichtsteilen 2-(4-Diethylaminophenyl)-4-chlor-5-(4-methoxyphenyl)oxazol und Polycarbonat (Makrolon^R 2405) in etwa 8 µm Dicke nach Trocknung beschichtet. Die Vermessung der Photoempfindlichkeit erfolgt analog Beispiel 1:

Schicht mit Pigment	(-) U_0/V	$E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$]
II, 1	500	2,63
II, 2	470	2,73

Beispiel 7

Eine Pigmentaupdampfschicht von ca. 135 mg/m² Dicke, bestehend aus einem Pigment nach Formelbild II, 3, wird gemäß Beispiel 1 hergestellt und mit einer Lösung aus 98 Teilen Polyvinylcarbazol (Luvican^R M170) und 2 Teilen Polyesterharz (Adhesive^R 49000) in THF beschichtet. Nach Trocknung ist die Doppelschichtdicke 7 µm. Nach Vermessung gemäß Beispiel 1 liegt bei einer negativen Aufladung von 510 V eine Halbwertsenergie $E_{1/2}$ von 2,1 µJ/cm² vor.

Beispiel 8

Weitere Aufdampfschichten werden mit den unsymmetrischen Perylimid-Pigmenten II, 4 und 5 hergestellt. Die Dicke dieser homogenen Farbstoffschichten beträgt dabei 185 und 150 mg/m². Eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen To 1920 und einem Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (Scripset^R 540) wird in ca. 8 µm Dicke aufgetragen. Die Vermessung der Photoempfindlichkeit ergibt folgende Werte:

Doppelschicht mit Pigment	(-) U_0/V	$E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$]
II, 4	590	3,2
II, 5	630	3,2

10 Beispiel 9

15 Zu einer Lösung aus 45 Teilen To 1920 und 50 Teilen Copolymerisat aus Syrol und Maleinsäureanhydrid (Scipset^R 550) werden 5 Teile Pigment nach Formelbild I, 2 gegeben. Diese Dispersion wird in einer Kugelmühle während ca. 2 Stunden sehr fein vermahlen und anschließend auf drahtgebürstete Aluminiumfolie (a) sowie anodisierte Aluminiumfolie (b) in 7 bis 8 μm Dicke geschichtet. Die Photoempfindlichkeit, analog Beispiel 1 mit einer Halogen-Wolfram-Lampe bei positiver und negativer Aufladung vermessen, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Schichten nach	(-) U_0/V	$E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$]	(+) U_0/V	$E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$]
(a)	390	5,0	320	6,0
(b)	430	5,0	395	8,2

30 Beispiel 10

Auf eine Aufdampfschicht (Pigment I, 1) nach Beispiel 1 wird je eine Lösung aus gleichen Gewichtsteilen Polycarbonat (Makrolon^R 3200) und aus den organischen Photoleiterverbindungen

- 35 a) 1,3,5-Triphenylpyrazolin,
b) Bis(4-diethylamino-2-methylphenyl)-phenylmethan sowie
c) 9-Ethylcarbazol-3-aldehyd-1,1-diphenylhydrazon

40 in 7 bis 8 μm für a) und b) sowie 9 bis 10 μm für c) Dicke (trocken) beschichtet. Die Vermessung der Photoempfindlichkeit mit einer Halogen-Wolfram-Lampe erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben:

	(-) U_0/V	$E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$]
a	470	1,96
b	340	3,01
c	400	0,93

Beispiel 11

55 Nach Herstellung des Farbstoffes gemäß Formel III, 1 (DE-OS 30 17 185) wird er in einer Vakuum-Be-dampfungsanlage bei $1,3 \times 10^{-7}$ bis 10^{-8} bar innerhalb von 7 Minuten bei ca. 250 °C auf eine aluminiumbe-dampfte Polyesterfolie aufgedampft. Man erhält eine homogene, rote Farbstoffaufdampfschicht mit einem Schichtgewicht von 135 mg/m².

60 Darauf wird eine Lösung aus 65 Gewichtsteilen To 1920 und 35 Gewichtsteilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E in THF geschleudert. Nach dem Trocknen liegt die Dicke der Ladungstransportschicht bei ca. 10 μm .

Die Photoempfindlichkeit wird nach Beispiel 1 mit einer Halogen-Wolfram-Lampe (Belichtungsintensität ca. 4,5 $\mu W/cm^2$) vermessen:

65 Aufladung (-) 320 V und $E_{1/2} = 0,92 \mu J/cm^2$. Die spektrale Photoempfindlichkeit dieser Schicht geht aus Fig. 7 hervor, sie wurde nach Beispiel 2 bei einer negativen Aufladung von 300 bis 350 V ermittelt.

Beispiel 12

Farbstoffaufdampfschichten in einem Dickenbereich von 135 bis 140 mg/m² werden mit den Verbindungen III, 1 sowie II, 6 hergestellt, wie in Beispiel 11 beschrieben. Darauf kommt eine Ladungstransportschicht aus gleichen Gewichtsteilen To 1920 und einem Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (Scipset[®] 550). Die Gesamtschichtdicken betragen ca. 10 µm. Die Vermessung der Photoempfindlichkeit erfolgt analog Beispiel 1:

	Schichten mit Pigment	(-) U ₀ /V	E _{1/2} [µJ/cm ²]
	III, 1	320	2,04
	II, 6	410	2,75

Beispiel 13

Eine Lösung aus 45 Teilen To 1920 und 50 Teilen Copolymerisat aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (Scipset[®] 550) wird mit 5 Teilen Farbstoff nach Formelbild III, 6 versetzt und während ca. 2 Stunden in einer Kugelmühle sehr fein dispergiert. Anschließend wird diese Dispersion auf drahtgebürstete Aluminiumfolie in ca. 10 µm Dicke geschichtet. Die Photoempfindlichkeit bei positiver (+) sowie negativer (-) Aufladung ergibt folgende Werte (Halogen-Wolfram-Lampe).

(+) Aufladung: 260 V E_{1/2} = 5,9 µJ/cm²

(-) Aufladung: 510 V E_{1/2} = 7,9 µJ/cm²

Beispiel 14

Aufdampfschichten mit den Perylentetracarbonsäuremonoimiden III, 2 und 3 werden in 115 und 110 mg/m² Dicke, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Darauf wird eine Lösung aus 66,7 Teilen To 1920 und 33,3 Teilen Cellulosenitrat vom Normtyp 4E (DIN 53179) in THF geschichtet. Nach dem Trocknen lag die Schichtdicke bei 10 bis 11 µm.

Die Photoempfindlichkeit der beiden Doppelschichten wird nach Beispiel 1 ermittelt (Halogen-Wolfram-Lampe):

	Schichten mit Farbstoff	(-) U ₀ /V	E _{1/2} [µJ/cm ²]
	III, 2	320	0,9
	III, 3	290	2,1

Beispiel 15

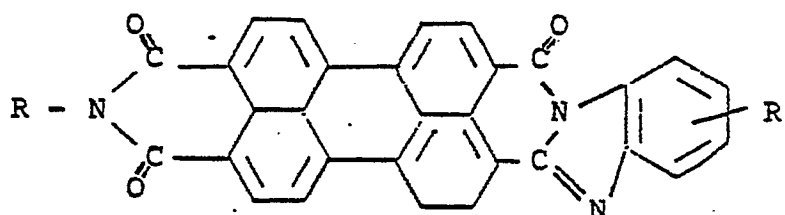
Weitere Aufdampfschichten wurden mit den Perylentetracarbonsäuremonoimiden III, 4 sowie 5 auf aluminiumbedampfter Polyesterfolie in 120 sowie 105 mg/m² Dicke hergestellt. Die Aufdampfbedingungen waren dabei ca. 270 °C und 10 Minuten bei 1,33 × 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ bar.

Die homogenen, kräftig rot gefärbten Farbstoffschichten werden mit einer Lösung aus 50 Teilen To 1920, 25 Teilen Polyesterharz (Dynapol[®] L206) und 25 Teilen Polyvinylchlorid-Polyvinylacetat-Copolymerisat (Hostaflex[®] M131) in 8 bis 9 µm Dicke beschichtet. Die Photoempfindlichkeit nach Beispiel 1, gemessen unter Halogen-Wolfram-Licht, beträgt:

	Schichten mit Farbstoff	(-) U ₀ /V	E _{1/2} [µJ/cm ²]
	III, 4	390	3,7
	III, 5	440	3,2

FORMELTABELLE

I



1

R = -CH₃

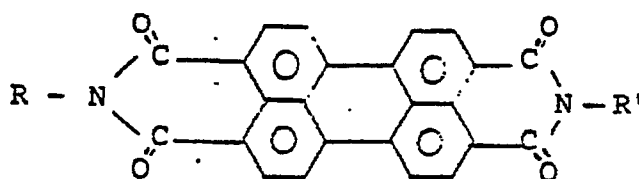
R' = H

2

R = -CH₂-

R' = H

II

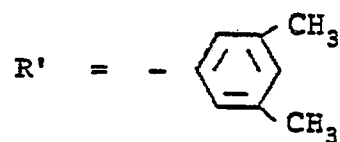


5

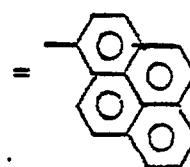
10

15

1 R = -H

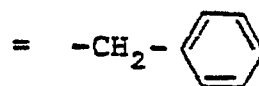


20

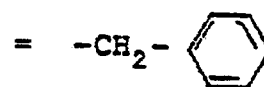
2 = -CH₃

25

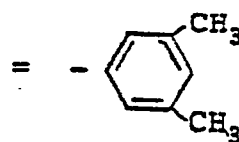
3 = -H



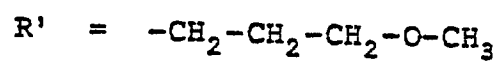
30

4 = -CH₃

35



45

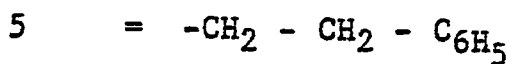
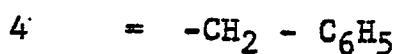
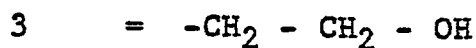
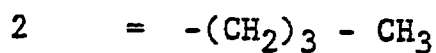
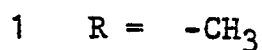
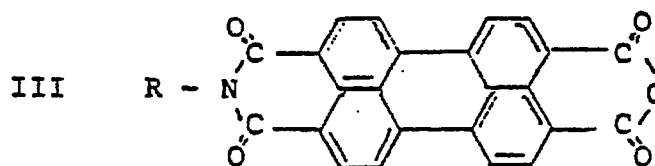
6 R = -CH₃

50

55

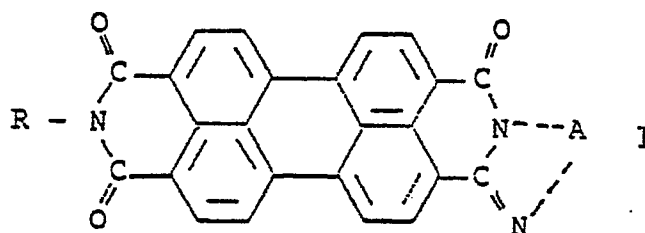
60

65



Patentansprüche

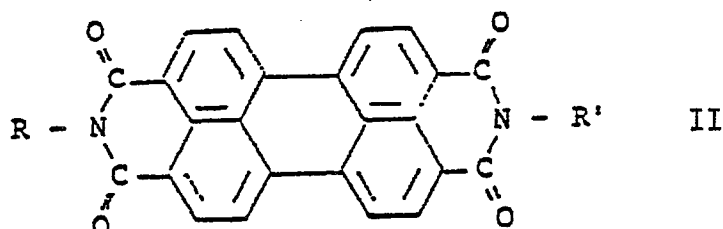
1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht und einer photoleitfähigen Schicht aus mindestens einer ein Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidderivat als Ladungsträger erzeugende Verbindung, Photoleiter als Ladungstransportverbindung, Bindemittel und übliche Zusätze enthaltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß es in der photoleitfähigen Schicht ein Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimid folgender Strukturen:



in welcher

R – Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Aryl oder Aralkyl und

A – Phenylen, Naphthylen oder einen höher kondensierten aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest, die jeweils durch Halogen, Alkyl, die Cyano- oder Nitro-Gruppe substituiert sein können, bedeuten,

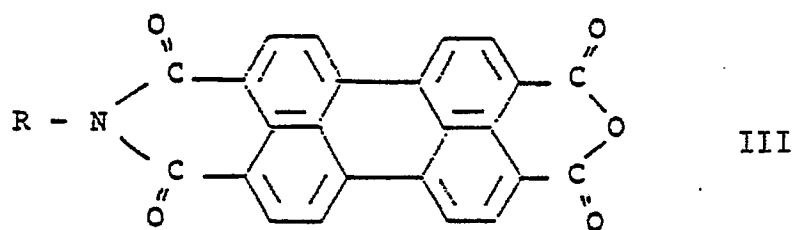


in welcher

R und R' – ungleich voneinander sind und

R Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und

R' Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl, die jeweils durch Halogen, Alkyl, die Cyano- oder Nitro-Gruppe substituiert sein können, bedeuten, oder



in der

R – Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Aryl oder Aralkyl, die jeweils durch Halogen, Alkyl, die Cyano- oder Nitro-Gruppe substituiert sein können, bedeutet, enthält.

2. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Zwischenschicht, einer Farbstoffschicht mit einem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidderivat nach Anspruch 1 als Ladungsträger erzeugende Verbindung und einer organischen Photoleiter als Ladungstransportverbindung enthaltenden Schicht.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel I Niederalkyl oder Benzyl und A Phenylen bedeuten.

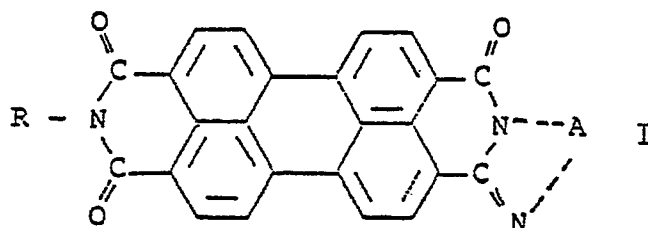
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel II Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl und R' Niederalkoxyalkyl, durch Niederalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl oder Pyrenyl bedeuten.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel III Niederalkyl, Hydroxyniederalkyl, Niederalkoxyalkyl, Benzyl oder Phenylethyl bedeutet.

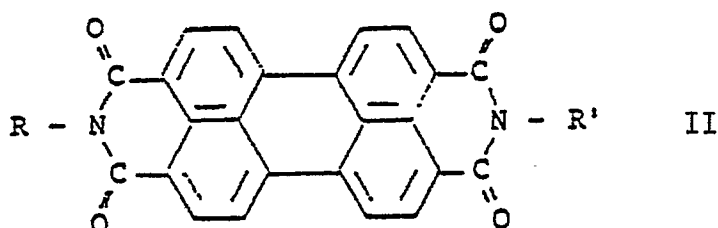
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht in wäßrigen Alkalien lösliches Bindemittel enthält.

Claims

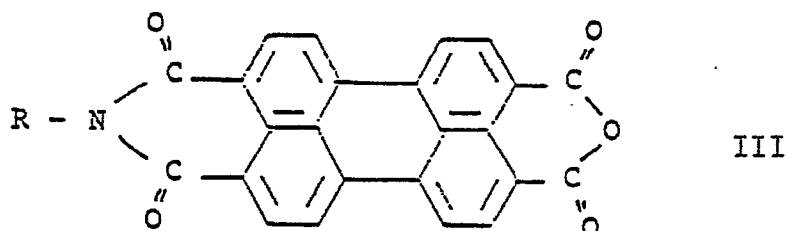
1. An electrophotographic recording material comprising an electrically conductive support material, where appropriate an insulating intermediate layer, and a photoconductive layer comprising at least one layer containing a perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide derivative as the charge carrier-generating compound, photoconductor as the charge transport compound, binder and customary additives, characterized in that a perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide responding to one of the following structural formulae is contained in the photoconductive layer of said material:



in which R denotes hydrogen, alkyl, hydroxyalkyl, alkoxyalkyl, aryl or aralkyl and A denotes phenylene, naphthylene or a more highly fused aromatic carbocyclic or heterocyclic radical which can each be substituted by halogen, alkyl, the cyano group or the nitro group;



in which R and R' are different from each other and R denotes hydrogen, alkyl or aralkyl and R' denotes alkoxyalkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or heteroaryl which can each be substituted by halogen, alkyl, the cyano group or the nitro group; or



in which R denotes hydrogen, alkyl, hydroxyalkyl, alkoxyalkyl, aryl or aralkyl which can each be substituted by halogen, alkyl, the cyano group or the nitro group.

2. An electrophotographic recording material comprising an electrically conductive support material, where appropriate an insulating intermediate layer, a dye layer with a perylene-3,4,9,10-tetracarboximide derivative as claimed in claim 1 as the charge carrier-generating compound, and a layer containing an organic photoconductor as the charge transport compound.

3. The recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein, in formula I, R denotes lower alkyl or benzyl and A denotes phenylene.

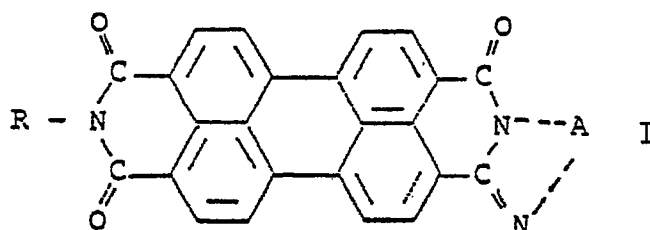
4. The recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein, in formula II, R denotes hydrogen, lower alkyl or benzyl and R' denotes lower alkoxyalkyl, lower-alkyl-substituted phenyl, benzyl or pyrenyl.

5. The recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein, in formula III, R denotes lower alkyl, hydroxy lower alkyl, lower alkoxyalkyl, benzyl or phenylethyl.

6. The recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein the photoconductive layer contains a binder soluble in aqueous alkalis.

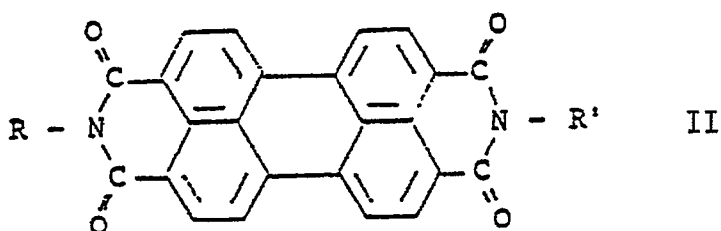
Revendications

1. Matériau de reproduction électrophotographique composé d'un support de couches conducteur de l'électricité, éventuellement d'une couche intermédiaire isolante, et d'une couche photoconductrice constituée d'au moins une couche contenant un dérivé de pérylène-3,4,9,10-tétracarboximide 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 qu'il contient dans la couche photoconductrice un pérylène-3,4,9,10-tétracarboximide de formules suivantes:



dans laquelle

R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aryle ou aralkyle et A représente un radical phénylène, naphtylène ou un radical aromatique carbocyclique ou hétérocyclique hautement condensé, qui peuvent être substitués chacun par un halogène ou par un groupe alkyle, cyano ou nitro,

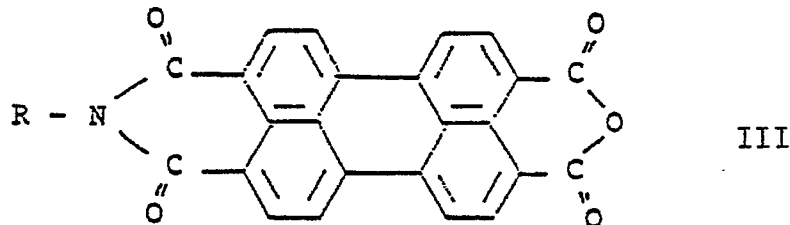


dans laquelle

R et R' sont différents l'un de l'autre et

R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aralkyle, et R' représente un radical alcoxyalkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle ou hétéroaryle, qui peuvent être substitués chacun par un halogène ou par un groupe alkyle, cyano ou nitro,

ou



dans laquelle

R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aryle ou aralkyle, qui peuvent être substitués chacun par un halogène ou par un groupe alkyle, cyano ou nitro.

2. Matériau de reproduction électrophotographique composé d'un support de couches conducteur de l'électricité, éventuellement d'une couche intermédiaire isolante, d'une couche de colorant comportant un dérivé de pérylène-3,4,9,10-tétracarboximide selon la revendication 1 en tant que composé producteur de porteurs de charges, et d'une couche comportant un photoconducteur organique en tant que composé transporteur de charge.

3. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans la formule I, R représente un groupe alkyle inférieur ou benzyle, et A représente le groupe phénylène.

4. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans la formule II, R représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur ou benzyle, et R' représente un radical alcoxyalkyle inférieur ou un radical phényle, benzyle ou pyrényle substitué par un groupe alkyle inférieur.

5. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, dans la formule III, R représente un groupe alkyle inférieur, hydroxyalkyle inférieur, alcoxyalkyle inférieur, benzyle ou phényle.

6. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient un liant soluble dans les alcalis en solution aqueuse.

FIG. 1

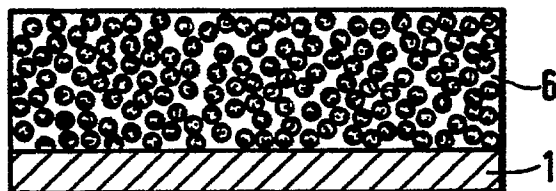


FIG. 2

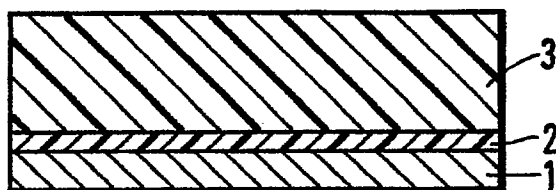


FIG. 3

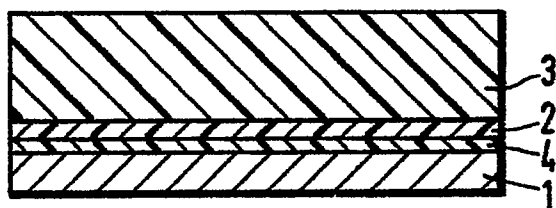


FIG. 4

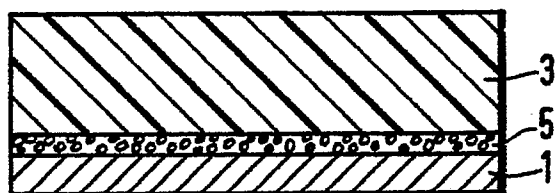
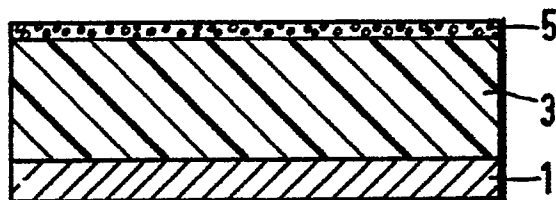


FIG. 5



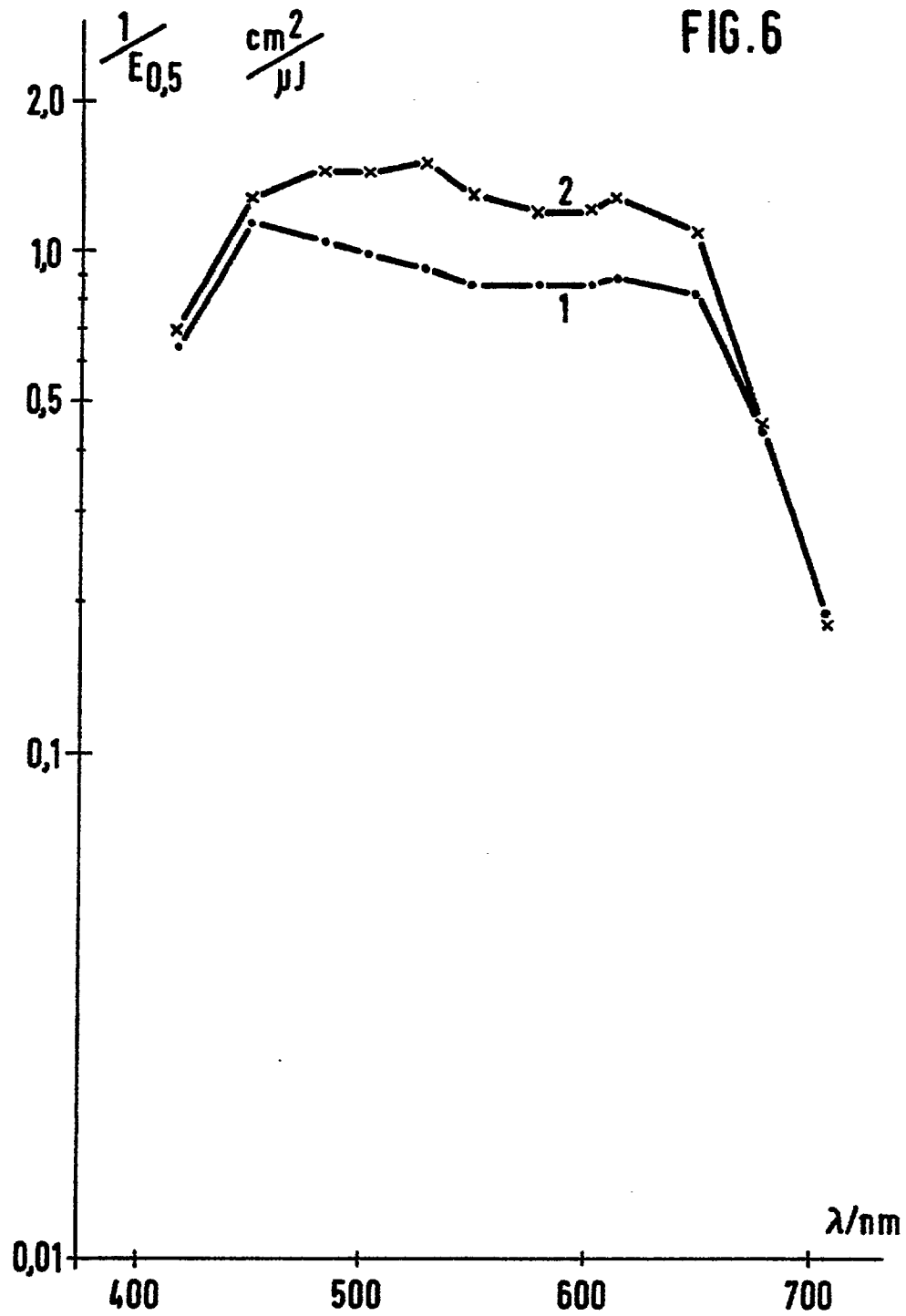


FIG. 7

