

51

Int. Cl. 2:

C 09 D 5/24

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 D 3/81

G 03 G 5/10



DE 25 19 401 B 2

11

Auslegeschrift **25 19 401**

21

Aktenzeichen: P 25 19 401.8-43

22

Anmeldetag: 30. 4. 75

43

Offenlegungstag: 20. 11. 75

44

Bekanntmachungstag: 1. 2. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

2. 5. 74 V.St.v.Amerika 466264

54

Bezeichnung: Durch aktinische Strahlung polymerisierbare Überzugsmasse

71

Anmelder: National Starch and Chemical Corp., Bridgewater, N.J. (V.St.A.)

74

Vertreter: Endlich, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8034 Germering

72

Erfinder: Pastor, Stephen D., Edison; Hernandez, Henry R., Somerville; Skoultchi, Martin M., Somerset; N.J. (V.St.A.)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 11 98 259

Chemical Abstracts, Bd. 73, S. 370, 371

DE 25 19 401 B 2

Patentansprüche:

1. Durch aktinische Strahlung polymerisierbare, vernetzbare Überzugsmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen

- a) 50 bis 80 Gew.-% eines Acrylmonomeren enthält, welches keine Gruppen hat, die die freie radikale Polymerisation inhibieren, und das mindestens eine endständige Acrylat- oder substituierte Acrylatgruppe aufweist,
- b) 1 bis 10 Gew.-% eines photoaktivierbaren freie-Radikale-Polymerisationsinitiators enthält, wobei der Initiator als gesonderte Art oder in chemischer Kombination mit dem Monomeren vorliegt, und
- c) 20 bis 50 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes der Acrylsäure, Methacrylsäure oder der und/oder eine allylsubstituierte quaternäre Ammoniumverbindung

enthält, wobei mindestens eines der Monomeren in a) oder in c) mehr als eine endständige äthylenisch ungesättigte Gruppe aufweist.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil a) ein Präpolymeres ist, welches 1,0 bis 80,0 Gew.-% einer durch freie Radikale polymerisierbaren halogenierten aromatischen Verbindung enthält, die durch aktinische Strahlung aktivierbar ist.

3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil a) 50 Teile eines Polyesters mit niedrigem Molekulargewicht aus etwa 11% 2-Hydroxyäthylacrylat, etwa 19% Maleinsäureanhydrid, etwa 42% Glycidylmethacrylat und etwa 28% Tetrachlorphthalsäureanhydrid enthält und chemisch in dem Polyester des Teils a) kombiniert ist und daß der Teil c) 30 Teile N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid darstellt, wobei alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen sind.

Die Erfindung betrifft eine durch aktinische Strahlung polymerisierbare, vernetzbare Überzugsmasse.

Bei der Herstellung von Elementen, die für das elektrostatische Abbilden geeignet sind, wird ein Träger, z. B. Papier oder ein Kunststoffilm, nacheinander mit einer elektroleitenden Schicht und einer photoleitenden Schicht überzogen, welche üblicherweise ein photoleitendes Pigment, z. B. Zinkoxid, in einem geeigneten elektrisch isolierenden Bindemittel enthält. Da es wichtig ist, daß die photoleitende Schicht in Abwesenheit von Licht elektrisch isolierend ist, darf kein elektrisch leitendes Material aus der elektroleitenden Schicht in die photoleitende Schicht gelangen. Wenn sowohl die elektrisch leitende Schicht als auch die photoleitende Schicht aus der gleichen Lösungsmittelart aufgeschichtet werden, dann ist es schwierig zu verhindern, daß das Lösungsmittel für die photoleitende Schicht eine geringe Menge der zuvor abgeschiedenen elektroleitenden Schicht auflöst und in die photoleitende Schicht mit den damit verbundenen nachteiligen Effekten einbringt. Weiterhin erfordern Lösungsmittelbeschichtungsmaßnahmen die Anwendung von Wärme, um das Lösungsmittel zu verdampfen, und im Falle von organischen Lösungsmitteln ist eine spezielle Handhabung bei entflammbaren und/oder toxischen Lösungsmitteln erforderlich.

Es sind ferner bereits strahlungspolymerisierbare Überzugsmassen bekannt, mit denen z. B. Elemente aus Metall, Kunststoff oder Glas überzogen werden können, um ein Bedrucken der Elemente zu ermöglichen (GB-PS 11 98 259). Diese Überzugsmassen sind jedoch nicht zur Ausbildung einer elektrisch leitenden Schicht bei der Herstellung von Kopiermaterial der genannten Art geeignet.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, eine zur Herstellung der elektrisch leitenden Schicht von Kopiermaterial für elektrostatische Kopierverfahren geeignete Überzugsmasse zur Verfügung zu stellen, die nicht die Verwendung von Lösungsmitteln für das Beschichten erfordert, sondern durch aktinische Strahlung gehärtet werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Überzugsmasse gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im wesentlichen

- a) 50 bis 80 Gew.-% eines Acrylmonomeren enthält, welches keine Gruppen hat, die die freie radikale Polymerisation inhibieren, und das mindestens eine endständige Acrylat- oder substituierte Acrylatgruppe aufweist,
- b) 1 bis 10 Gew.-% eines photoaktivierbaren freie-Radikale-Polymerisationsinitiators enthält, wobei der Initiator als gesonderte Art oder in chemischer Kombination mit dem Monomeren vorliegt, und
- c) 20 bis 50 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes der Acrylsäure, Methacrylsäure oder der Vinylbenzolsulfonsäure und/oder eine allylsubstituierte quaternäre Ammoniumverbindung

enthält, wobei mindestens eines der Monomeren in a) oder in c) mehr als eine endständige äthylenisch ungesättigte Gruppe aufweist.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Massen können auf alle geeigneten Substrate, z. B. Papier oder Kunststoffilme, durch alle herkömmlichen Beschichtungstechniken aufgebracht werden. Die aufgeschichtete Masse wird sodann durch Aussetzen an aktinische Strahlung gehärtet. Der gehärtete Überzug ist ein relativ guter Leiter für die Elektrizität und er ist als Unterschicht für elektrostatische Abbildungselemente geeignet und in wäßrigen und organischen Lösungsmitteln unlöslich.

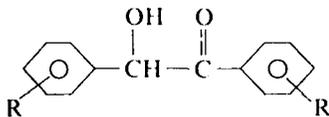
Das Acrylmonomere, das als Komponente a) in der erfindungsgemäßen Masse verwendet wird, kann aus jeder beliebigen chemischen Art bestehen, welche eine endständige Acrylatgruppe besitzt. Unter »endständige Acrylatgruppe« soll eine solche Gruppe verstanden werden, die nicht in der Mitte einer Kette von Monomeren gebunden ist, sondern die vielmehr ihre äthylenisch ungesättigte Gruppe entweder isoliert an einem Ende des Moleküls oder mindestens am Ende einer Verzweigung aufweist, wenn sie in ein großes Polymermolekül eingearbeitet ist. Bevorzugte Acrylmonomere sind Acrylsäure und substituierte Acrylsäuren, wie Methacrylsäure und Crotonsäure, Acrylester, wie Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Hydroxyalkylacrylat- und -methacrylatester mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, z. B. Hydroxypropylacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Ester von Acrylsäure oder substituierten Acrylsäuren mit Polyhydroxyverbindungen, z. B. die Diester von Acrylsäure mit Alkylenglykolen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylenteil des Moleküls, die Diester der Acrylsäure mit Polymethylenglykolen und

Polyoxyalkylenglykolen, und die Tri- und Tetraester von Acrylsäure mit Pentaerythrit.

In den bevorzugten Acrylmonomeren sind auch Polyester mit relativ niedrigem Molekulargewicht eingeschlossen, welche endständige Acrylat- oder substituierte Acrylatgruppen enthalten. Solche Präpolymeren werden in der Weise gebildet, daß man ein Hydroxyalkylester von Acrylsäure mit einem cyclischen Anhydrid einer Dicarbonsäure, wie Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und dergleichen, unter Bedingungen umsetzt, die zur Bildung von Polyestern mit relativ niedrigem Molekulargewicht führen. In dem Polyester können Verbindungen mit einer Epoxygruppe, z. B. Epichlorhydrin, 1,2-Epoxybutan, Propylenoxid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und dergleichen, eingeschlossen sein.

Die Polyester mit niedrigem Molekulargewicht, die als Acrylmonomerkomponente verwendet werden können, können eine einzige endständige Acrylestergruppe oder mehr als eine solche Gruppe besitzen. Wenn der Polyester Glycidylacrylsäureestermonomere sowie Hydroxyalkylacrylate enthält, dann hat der Polyester mehr als eine endständige Acrylgruppe.

Bevorzugte photoaktivierbare freie Radikale-Polymerisationsinitiatoren sind C₁ - C₄-Alkylbenzoinäther, z. B. Methylbenzoinäther, Butylbenzoinäther, Isobutylbenzoinäther etc., Benzophenon, 3-Hydroxy-2-butanon, Phenanthrenchinon, die substituierten Benzophenone, die keine Gruppen haben, welche die freie Radikal-Polymerisation inhibieren, z. B. 4-Chlorbenzophenon, die polyhalogenierten aromatischen Verbindungen, z. B. Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid und 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, und diejenigen symmetrisch substituierten Benzoinen, welche Strukturen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Halogen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, aufweisen.

Wenn es gewünscht wird, daß der photoaktivierbare freie Radikale-Polymerisationsinitiator chemisch mit dem Acrylmonomeren kombiniert wird, dann wird ein Initiator verwendet, der eine Gruppe aufweist, welche dazu imstande ist, in die Veresterungsreaktion einzutreten. Der Initiator wird in den Polyester mit niedrigem Molekulargewicht, der als Acrylmonomerteil der Masse verwendet werden soll, eingearbeitet, indem er unter die Verbindungen eingeschlossen wird, die zur Bildung des Polyesters umgesetzt werden. Da es sich um eine veresterbare Verbindung handelt, kombiniert sich sie mit den anderen Bestandteilen des Polyesters und wird auf diese Weise in das Polyesteremolekül eingearbeitet. Bevorzugte Initiatoren dieses Typs sind die Polyhalogenierten Anhydride von Dicarbonsäuren, wie z. B.

Tetrachlorphthalsäureanhydrid,

Tetrabromphthalsäureanhydrid und

1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid,

sowie die Halbesten von Dicarbonsäuren mit den obengenannten symmetrisch substituierten Benzoinen, z. B. der Halbesten der Maleinsäure mit Benzoin.

Das copolymerisierbare Monomere, das ein Salz einer ionogenen organischen Verbindung ist, kann ein Salz einer ungesättigten Säure, z. B. der Acrylsäure oder einer substituierten Acrylsäure, oder ein Salz einer ungesättigten organischen Base sein, z. B. eine allylsubstituierte quaternäre Ammoniumverbindung. Bevorzugte ungesättigte Säuresalze sind die Alkalimetallsalze von Acrylsäure und Methacrylsäure und der Vinylbenzolsulfonsäure. Bevorzugte Salze einer ungesättigten organischen Base sind

N,N,N-Trimethyl-N-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)ammoniumchlorid,

N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid,

N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid,

N,N-Dimethyl-N-allyl-N-(2-methacryloxyäthyl)ammoniumchlorid,

1,4-Bis(N,N-dimethyl-N-methacryloxyäthylammoniumchlorid)buten-2, und

Tetraallylammoniumchlorid.

Die Verhältnismengen der Bestandteile der erfindungsgemäßen photohärtbaren Masse sind wie folgt: Das Acrylmonomere macht etwa 50 bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Masse, aus, der photoaktivierbare Initiator macht 1,0 bis 10 Gew.-% und das copolymerisierbare Monomersalz macht 20 bis 50% der Masse aus.

Gewünschtenfalls können herkömmliche nichtchemische funktionelle Additive in die neuen erfindungsgemäßen photohärtbaren Beschichtungsmassen eingearbeitet werden, um ihre Eigenschaften zu modifizieren. Beispiele für solche Additive sind: Organische Lösungsmittel, wie Aceton oder Methyläthylketon, Füllstoffe, wie feingemahlene Polymerharze, freie Radikale-Polymerisationsinitiatoren, wie p-Methoxyphenol und dergleichen, Pigmente, wie Titandioxid, Bariumsulfat, Ton etc., und für ultraviolettes Licht durchlässige Farbstoffe, wie Brilliant Violett B, Echtrot BLX 8 etc.

Die photohärtbaren Beschichtungsmassen können auf das Substrat mittels aller beliebigen herkömmlichen Beschichtungstechniken aufgebracht werden. Alle beliebigen mechanischen Beschichtungsverfahren, z. B. unter Verwendung einer Schlitzdüsenauftragmaschine, Spurlinge, Messerbeschichtungseinrichtung, Umkehrwalze oder Tiefdruckwalze, sind geeignet. Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Massen können gewöhnlich bei den Temperaturen aufgeschichtet werden, bei denen sie hergestellt worden sind, oder bei Raumtemperatur. Die Beschichtungsgewichte, mit denen sie aufgebracht werden, variieren entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung, dem ausgewählten Substrat und dem spezifischen Endprodukt, das in Betracht gezogen wird.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Massen können auf eine praktisch unbegrenzte Vielzahl von Substraten aufgebracht werden, z. B. auf Platten und Folien von Papier, Tuch, Pappe und Metall, auf Filme und Platten von Glas, Faserglas, Schaumstoffen, Kautschuk, Cellophan, Holz und Kunststoffen, z. B. abgeleitet von Polyäthylenterephthalat, Polystyrol, Kautschukhydrochlorid, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, sowie auf alle beliebigen Substrate, die an dem beschichteten Film haften können.

Um die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Beschichtungsmassen zu härten, ist es lediglich erforderlich, den beschichteten Film einer Quelle für aktinische Strahlung, d. h. einer Strahlung mit einer Wellenlänge von höchstens 4000 Å, über einen Zeitraum auszusetzen, der ausreichend ist, um das gewünschte Ausmaß der freien Radikale-Polymerisation und, wenn ein polyäthyle-

nisch ungesättigtes Comonomeres vorhanden ist, der Vernetzung zu bewirken. Zusätzlich zu Ultraviolettlicht sind weitere geeignete Quellen für aktinische Strahlung z. B. solche der Hochenergie-Bombardierungsklassen, z. B. Nuklearteilchen, energetische Elektronen, z. B. solche, die von Isotopen oder von intensiven Elektronenbündeln herrühren, Röntgenstrahlen und ionisierende Strahlungspartikel, wie Protonen, Neutronen, Alpha- und Gammastrahlen und dergleichen. Da die Quelle der Strahlung und die Länge des Aussetzens sowie der Abstand zwischen der Quelle und dem beschichteten Film von der jeweiligen Zusammensetzung und der Filmdicke abhängen, wird im Einzelfall die Auswahl der besten Aussetzungsbedingungen dem Praktiker überlassen.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert. Darin sind alle Konzentrationen in g ausgedrückt, wenn nichts anderes angegeben wird.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines elektroleitenden Überzugs gemäß der Erfindung, wobei ein monofunktionelles Monomeres und ein Alkylbenzoinäther-Photoinitiator in Kombination mit einem polyfunktionellen elektroleitenden quaternären Salz verwendet werden. Dieses Beispiel beschreibt auch die Eignung des elektroleitenden Überzugs bei einem elektroleitenden System.

Die durch Strahlung härtbare Masse wurde in der Weise hergestellt, daß 0,2 Teile Benzoinmethyläther mit 1,3 Teilen Acrylsäure und 2,5 Teilen 1,4-Bis(N,N-dimethyl-N-methacryloxyäthylammoniumchlorid)buten-2 in einem geeigneten Kolben miteinander vermischt wurden. Die ersten zwei Verbindungen waren handelsübliche Typen. Die letztere Verbindung wurde auf folgende Weise synthetisiert.

In einen vor Licht geschützten 1-l-Kolben, der mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet war und der 15 g (0,0955 Mol) N,N-Dimethylaminoäthylmethacrylat, 25 ml Isopropylalkohol und 0,5 g Hydrochinon enthielt, wurden 6 g (0,048 Mol) 1,4-Dichlorbuten-2 im Verlauf von 90 min gegeben. Das Gemisch wurde 48 h bei etwa 23°C gerührt und das resultierende Gemisch wurde in einen Kolben gegossen, der 1000 ml eines 1 : 1-Gemisches von Aceton und Hexan enthielt. Die gebildeten Kristalle von 1,4-Bis(N,N-dimethyl-N-methacryloxyäthylammoniumchlorid)buten-2 wurden abfiltriert und getrocknet. Die Struktur des getrockneten Produkts wurde spektroskopisch, durch Kernresonanzmessung (NMR) und durch Infrarotabsorption (IR) bestätigt. Die Ausbeute des Produkts, bezogen auf die errechnete theoretische Menge, betrug 91 bis 99%.

Diese Masse wurde auf Papier unter Verwendung eines drahtgewundenen Stabes Nr. 3 aufgeschichtet und sodann gehärtet, indem sie kontinuierlich über einen Zeitraum von 90 s dem Licht einer handelsüblichen Ultraviolettlampe ausgesetzt wurde. Sodann wurde dieser gehärtete Überzug mit einer wäßrigen Zinkoxidsuspension überzogen, die wie folgt hergestellt wurde:

5 g Vinylacetat- und Crotonsäure-Copolymeres (90/10) wurden langsam mit 0,4 g Ammoniumhydroxid und 194,6 g destilliertem Wasser vermischt und gerührt, bis eine Lösung erhalten wurde. Hierauf wurden 128,0 g dieser Lösung mit 80,0 g Zinkoxid vermengt. Sodann wurden 180,0 g der letzteren Dispersion mit 11,0 g eines Teilweise neutralisierten sauren Vinylacetat- und Acryl-Copolymerbindemittel und einer geringen Menge eines handelsüblichen Farbsensibilisators versetzt.

Bei der Verwendung zusammen mit einer geeigneten ursprünglichen Kopie in einer handelsüblichen elektrostatischen Druckmaschine ergab das oben beschriebene elektroleitende Papier eine Kopie des Originals. Es zeigte die Eigenschaften, die normalerweise bei solchen Produkten erwartet werden.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt weiterhin die Herstellung eines elektroleitenden Druckblattes unter Verwendung eines elektroleitenden Überzugs, der ein monofunktionelles Monomeres und einen Alkylbenzoinäther-Photoinitiator in einer Kombination mit einem polyfunktionellen elektroleitenden quaternären Salz gemäß der Erfindung enthielt.

In diesem Fall wurde die durch aktinische Strahlung härtbare Masse in der Weise hergestellt, daß man 0,2 Teile Methylbenzoinäther mit 1,3 Teilen Acrylsäure und 2,5 Teilen N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid gründlich vermischte.

Die obige Masse wurde auf ein Papiersubstrat aufgeschichtet, gehärtet und mit einer wäßrigen Zinkoxiddispersion gemäß Beispiel 1 überzogen. Bei Verwendung des resultierenden elektrostatischen Kopierpapiers bei der elektrostatischen Kopierung gemäß Beispiel 1 wurde eine lesbare Kopie des gleichen Originals, die derjenigen des Beispiels 1 vergleichbar war, erhalten.

Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt weiterhin die Eignung einer elektroleitenden Beschichtungsmasse, die ein monofunktionelles Monomeres und einen Alkylbenzoinäther-Photoinitiator in Kombination mit einem polyfunktionellen elektroleitenden Salz gemäß der Erfindung enthält, zur Herstellung eines elektrostatischen Druckblattes.

Die Verfahrensstufen gemäß Beispiel 1 wurden wiederholt, mit der Ausnahme, daß der Überzug 2,3 Teile 2-Hydroxyäthylacrylat und 0,5 Teile Isobutylbenzoinäther in Kombination mit 2,3 Teilen N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid enthielt.

Bei der Verwendung des elektroleitenden Papiers, das den gehärteten Überzug enthielt, der mit der wäßrigen Zinkoxiddispersion überzogen war, in einer herkömmlichen elektrostatischen Druckmaschine waren die Ergebnisse vergleichbar wie in den vorstehenden Beispielen.

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die Fähigkeit der erfindungsgemäßen, durch aktinische Strahlung härtbaren elektroleitenden Beschichtungsmasse, den Oberflächenwiderstand des Substrats herabzusetzen, d. h. die Oberflächenleitfähigkeit des Substrats zu erhöhen.

Mittels eines handelsüblichen Widerstandskastens wurden reziproke Leitfähigkeitsmessungen des elektrischen Oberflächenwiderstands (EOW) von vier Proben auf Papierbasis und eines nichtbeschichteten Kontrollmusters durchgeführt. Jede Probe wurde mit einem variierten Beschichtungsgewicht mit einer Masse mit der gleichen Formulierung wie diejenige des Testüberzugs des Beispiels 2 beschichtet, wozu ein drahtumwickelter Stab verwendet wurde. Alle Aussetzungen erfolgten unter Verwendung von Ultraviolettlicht. Alle Messungen wurden bei einer relativen Feuchtigkeit von 11% und einer Temperatur von 23°C durchgeführt. Untenstehend sind die jeweiligen Beschichtungsgewichte

te und die entsprechenden EOW-Werte zusammengestellt.

Probe	Beschichtungsgewicht (g/m ²)	EOW (Ohm)
A	3,42	$8,8 \times 10^{12}$
B	3,91	$3,3 \times 10^{12}$
C	5,54	$8,4 \times 10^{11}$
D	7,82	$2,2 \times 10^{11}$
Kontrolle	—	$2,4 \times 10^{16}$

Wie sich aus den oben angegebenen Werten ergibt, wurde in jedem Fall eine Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit, ausgedrückt als Abnahme des Oberflächenwiderstands, erzielt, wenn der elektroleitende Überzug aufgebracht worden war.

Beispiel 5

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung eines polyfunktionellen Monomeren und eines Alkylbenzoinäthers in Kombination mit einer polyfunktionellen elektroleitenden Masse gemäß der Erfindung. Das polyfunktionelle Monomere wurde wie folgt hergestellt.

In einen geeigneten Kolben, der auf ein Wasserbad angebracht worden war und der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet und vor Licht geschützt war, wurden 1 Mol 2,3-Dibrompropanol, 2 Mol Maleinsäureanhydrid, 1 Mol Glycidylmethacrylat, 0,5% Benzyltrimethylammoniumchlorid und 0,1% p-Methoxyphenol, bezogen auf das Gewicht der Komponenten, eingebracht. Diese Bestandteile wurden kontinuierlich bei 70°C gerührt, bis die Reaktion vollständig war, was sich durch eine Säurezahl von 0,7 anzeigte. Sodann wurden 17 Teile des Reaktionsprodukts gründlich mit 15 Teilen N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid und 1,7 Teilen Isobutylbenzoinäther vermischt, wodurch eine Masse gebildet wurde, die nach dem Aufschichten auf ein Papiersubstrat und nach der Härtung durch Ultraviolettlicht alle erwünschten Eigenschaften zeigte, die normalerweise für elektrostatische Kopierpapiere erwartet werden.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt zusätzlich zur Veranschaulichung der Eignung eines polyfunktionellen Monomeren und eines polyfunktionellen elektroleitenden Salzes in Kombination mit einem Alkylbenzoinäther-Photoinitiator die Wirksamkeit eines Präpolymeren und eines nichtchemisch gebundenen Photoinitiators bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen photohärtbaren elektroleitenden Überzugsmasse.

In diesem Falle wurde das polyfunktionelle Präpolymer in der Weise hergestellt, daß 1 Mol handelsübliches Poly(propylenäther)glykol mit einer Hydroxylzahl von 26,07 mit 0,01% Wasser mit 2 Mol Toluoldiisocyanat bei 70°C umgesetzt wurde, bis der theoretisch erwartete Wert, bestimmt durch eine Standardisocyanatanalyse, erhalten wurde, und indem das erhaltene Produkt sodann mit 2 Mol Hydroxyäthylacrylat in Gegenwart einer geringen Menge eines Zinnoctokatalysators umgesetzt wurde, bis der NCO-Wert als null bestimmt wurde.

Sodann wurden 11,0 Teile des auf diese Weise hergestellten Poly(propylenäther)diacrylats und 1,1 Teile Isobutylbenzoinäther gründlich mit 10 Teilen

N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid vermischt, wodurch eine Masse gebildet wurde, die beim Aufschichten auf ein Papiersubstrat und beim Aussetzen an das Ultraviolettlicht die gewünschten elektroleitenden Eigenschaften zeigte.

Beispiel 7

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung einer polymerisierbaren monofunktionellen Masse mit einem chemisch gebundenen Photoinitiator, der durch aktinische Strahlung aktivierbar war, und eines copolymerisierbaren polyfunktionellen elektroleitenden Salzes zur Herstellung der erfindungsgemäßen elektroleitenden Beschichtungsmasse. Die obengenannte polymerisierbare Masse wurde wie folgt hergestellt.

In einen geeigneten Kolben, der auf einem Wasserbad angebracht war, mit einem mechanischen Rührer versehen und vor Licht geschützt war, wurden jeweils 1 Mol Maleinsäureanhydrid und Benzoin eingebracht. Die Bestandteile wurden bei 130°C kontinuierlich gerührt, bis die Reaktion vollständig war, was sich durch eine Säurezahl von 181 anzeigte. Sodann wurde 1 Mol Glycidylmethacrylat zugesetzt und es wurde bei 70°C bis zu einer Säurezahl von 0,9 umgesetzt. Hierauf wurden 10 Teile des Produkts des umgesetzten Gemisches gründlich mit 10 Teilen N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid vermischt, wodurch am Schluß die gewünschte elektroleitende Masse erhalten wurde. Diese Masse ergab nach dem Aufschichten auf ein Papiersubstrat, dem Härten durch Ultraviolettlicht und der nachfolgenden Verwendung in einer handelsüblichen elektrostatischen Kopiermaschine gemäß Beispiel 1 eine Eignung für das elektrostatische Drucken.

Beispiel 8

Dieses Beispiel beschreibt weiterhin die Eignung einer polymerisierbaren Masse mit einem chemisch gebundenen Photoinitiator, der durch aktinische Strahlung aktivierbar ist, und einem copolymerisierbaren elektroleitenden Salz für die Herstellung einer erfindungsgemäßen elektroleitenden Beschichtungsmasse. Die polymerisierbare Masse wurde wie folgt hergestellt:

Ein geeigneter Kolben wurde vor Licht geschützt, in einem Wasserbad angebracht und mit einem Kühler und einem mechanischen Rührer versehen. In den Kolben wurden die folgenden Substanzen eingebracht:

Bestandteil	Menge (g)
2-Hydroxyäthylacrylat	34,8
Maleinsäureanhydrid	58,8
Glycidylmethacrylat	128,0
Tetrachlorphthalsäureanhydrid	85,7
Benzyltrimethylammoniumchlorid (Katalysator)	1,6
p-Methoxyphenol (freie Radikaleinitiator)	0,31

Die obengenannten Bestandteile wurden gründlich gemischt und die Temperatur des resultierenden Gemisches wurde auf 70°C erhöht und dort gehalten, bis eine Säurezahl von 0,9 erhalten wurde. Die auf diese Weise hergestellte Masse wurde auf etwa 23°C abgekühlt und 11,3 g, die davon entnommen wurden, wurden gründlich mit 12,0 g N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-

ammoniumchlorid und 10,0 g Methyl-(2-hydroxy-3-methacryloxypropyl)maleat vermischt, wodurch die gewünschte elektroleitende Überzugsmasse erhalten wurde. Diese Masse war nach dem Aufschichten auf Papier und Belichtung über einen Zeitraum von etwa $1/80$ s mittels einer handelsüblichen bewegbaren Ultraviolettampe im Abstand von etwa 7,62 bis 12,70 cm gehärtet worden. Die Masse zeigte die gewünschten elektroleitenden Eigenschaften, wenn sie hierauf in einer handelsüblichen elektrostatischen Kopiermaschine gemäß Beispiel 1 verwendet wurde.

Beispiel 9

Dieses Beispiel zeigt weiterhin die Eignung einer polyfunktionellen polymerisierbaren Masse, welche einen polyhalogenierten aromatischen Photoinitiator, der daran chemisch gebunden ist, und ein copolymerisierbares elektroleitendes Salz aufweist, zur Herstellung einer elektroleitenden Beschichtungsmasse gemäß der Erfindung.

Teil I: Zur Herstellung der oben beschriebenen polymerisierbaren Masse wurden die im Beispiel 8 angegebenen Verfahrensstufen wiederholt, wobei die folgenden Bestandteile in den unten angegebenen Mengen verwendet wurden:

Bestandteile	Menge (g)
2-Hydroxyäthylacrylat	34,8
Bernsteinsäureanhydrid	60,1
Glycidylacrylat	128,0
Tetrachlorphthalsäureanhydrid	85,8
Benzyltrimethylammoniumchlorid	1,5
p-Methoxyphenol	0,3

Teil II: Hierauf wurden 20,0 g des Reaktionsprodukts, erhalten durch Umsetzung der obigen Bestandteile, in der beschriebenen Weise gründlich mit 10,0 g N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid gemischt, wodurch am Schluß die gewünschte elektroleitende Beschichtungsmasse erhalten wurde, die mit derjenigen des Beispiels 8 vergleichbar war.

Beispiel 10

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung von zwei getrennt hergestellten polyfunktionellen polymerisierbaren Massen, wobei jede einen chemisch daran gebundenen polyhalogenierten aromatischen Photoinitiator aufweist, in Kombination mit einem copolymerisierbaren elektroleitenden Salz zur Herstellung einer elektroleitenden Beschichtungsmasse.

Zur Herstellung der oben beschriebenen, durch aktinische Strahlung härtbare elektroleitenden Beschichtungsmasse wurden 16,5 g einer polymerisierbaren Masse mit der gleichen Formulierung und Herstellungsweise wie im Beispiel 9 und 11,0 g N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid gründlich mit 10,0 g einer polymerisierbaren Masse vermischt, die unter Verwendung der folgenden Bestandteile gemäß Beispiel 8 hergestellt worden war:

Bestandteile	Menge (g)
2-Hydroxyäthylacrylat	34,8
Maleinsäureanhydrid	29,4
Tetrachlorphthalsäureanhydrid	171,5
Glycidylmethacrylat	128,0
Benzyltrimethylammoniumchlorid	1,8
p-Methoxyphenol	0,36

Ein Teil der resultierenden Masse, die auf die obige Weise hergestellt worden war, wurde sodann auf Papier aufgeschichtet und durch Ultraviolettlicht gemäß Beispiel 8 gehärtet. Das auf diese Weise hergestellte elektroleitende Element war mit denjenigen der vorstehenden Beispiele vergleichbar.

Beispiel 11

Dieses Beispiel beschreibt die Beziehung zwischen einer Zunahme des Beschichtungsgewichts einer elektroleitenden Beschichtungsmasse, hergestellt gemäß der Erfindung, und der gesteigerten Leitfähigkeit, ausgedrückt als reziproker elektrischer Oberflächenwiderstand (EOW).

In diesem Falle enthielt die elektroleitende Beschichtungsmasse 15,0 g N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid, 25 g einer polymerisierbaren Masse mit der gleichen Formulierung und Herstellungsweise wie im Beispiel 8 und 10,0 g 2-Hydroxyäthylacrylat.

Es wurde eine Reihe von fünf Proben hergestellt, indem fünf Papierblätter (10,16 cm \times 10,16 cm) mit der oben beschriebenen elektroleitenden Beschichtungsmasse unter Verwendung eines drahtgewundenen Stabes mit verschiedenem Beschichtungsgewicht beschichtet wurden (Proben A bis E). Sodann wurden die einzelnen beschichteten Oberflächen der einzelnen Proben mit Ultraviolettlicht gemäß Beispiel 8 gehärtet. Sodann wurden die fünf gehärteten Proben konditioniert, indem sie 5 Tage bei einer relativen Feuchtigkeit von 11% gelagert wurden. Schließlich wurden sie durch Widerstandsmessungen auf die Leitfähigkeit untersucht.

Alle Messungen wurden mittels eines herkömmlichen Widerstandskastens bei einer Standardspannung von 500 für EOW durchgeführt. In der nachstehenden Tabelle sind die jeweiligen Beschichtungsgewichte und die entsprechenden Testergebnisse der fünf Proben zusammengestellt.

Probe	Beschichtungsgewicht (g/m ²)	EOW (Ohm)
A	4,37	$2,05 \times 10^{13}$
B	8,02	$1,15 \times 10^{13}$
C	9,37	$6,6 \times 10^{12}$
D	11,00	$6,0 \times 10^{12}$
E	15,57	$4,3 \times 10^{12}$

Wie sich aus den obigen Werten ergibt, zeigt sich die Zunahme der Leitfähigkeit bei gesteigertem Beschichtungsgewicht durch eine fortschreitende Abnahme des Widerstands in der Reihe.

Beispiel 12

Dieses Beispiel beschreibt die Wasserunlöslichkeit der erfindungsgemäßen, durch aktinische Strahlung härtbaren elektroleitenden Beschichtungsmassen.

Es wurden zwei Testmassen F und G hergestellt. Jede der Proben enthielt eine polyfunktionelle polymerisierbare Masse mit einem daran chemisch gebundenen polyhalogenierten aromatischen Photoinitiator und einem Hydroxyalkylester einer äthylenisch ungesättigten Carbonsäure in Kombination mit einem Mono- oder difunktionellen elektroleitenden Salz. Die exakten Formulierungen der Proben waren wie folgt:

Die Probe F bestand aus 25,0 g der polymerisierbaren Masse, beschrieben in Teil I des Beispiels 8, 10,0 g 2-Hydroxyäthylacrylat und 15,0 g N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid.

Die Probe G bestand aus 25,0 g der polymerisierbaren Masse, beschrieben in Teil I des Beispiels 8, 10,0 g 2-Hydroxyäthylacrylat und 15,0 g N,N,N-Trimethyl-N-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)ammoniumchlorid, 10 g Methanol und 1,0 g Formamid.

Teile der zwei oben beschriebenen elektroleitenden Beschichtungsmassen wurden sodann auf getrennte Glasplättchen mittels eines drahtumwickelten Stabes aufgebracht. Die beschichteten Filme mit einer Dicke von etwa 762 μ wurden gehärtet, indem sie 30 min dem Ultraviolettlicht einer herkömmlichen Labor-UV-Lampe ausgesetzt wurden. Sodann wurden die gehärteten Filme von den zu untersuchenden Glasplättchen zusammen mit einem elektroleitenden Kontrollfilm abgezogen und, wie unten beschrieben, auf ihre Wasserunlöslichkeitseigenschaften untersucht. Der Kontrollfilm bestand aus einem handelsüblichen elektroleitenden Polymeren, das auf die obige Weise auf ein Glasplättchen aufgeschichtet worden war, 3 h lang in einem Ofen von 127°C getrocknet und sodann von dem Glasplättchen abgeschält worden war.

Die Untersuchung auf die Wasserunlöslichkeit der oben beschriebenen zwei Filmproben F und G und des Kontrollfilms erfolgte mittels eines Soxhlet-Extraktors mit destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 3 h. Es wurden folgende Testergebnisse erhalten, die sich auf die bestimmte Menge der Filmzusammensetzung bezogen, welche aufgelöst, d. h. extrahiert worden war.

Probe	Extrahierte Menge %
F	16,6
G	1,7
Kontrolle	98,7

Die obigen Werte zeigen eindeutig, daß die erfindungsgemäßen neuen elektroleitenden Überzugsmassen weitaus stärker wasserunlöslich sind als das technisch weit verwendete elektroleitende Kontrollpolymere. Es kann tatsächlich die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die gehärteten Testprobenzusammensetzungen zum größten Teil wasserunlöslich sind, was insbesondere im Falle der Probe G zutrifft, und daß die Kontrollzusammensetzung praktisch vollständig wasserlöslich ist.

Der extreme Kontrast zwischen der praktisch wasserunlöslichen Probenzusammensetzung G und der fast vollständig wasserlöslichen Kontrollzusammensetzung ergibt sich weiterhin anhand des Vergleichs der Leitfähigkeiten des Wassers, das bei den jeweiligen Extraktionen verwendet worden war, mit einer Leitfähigkeitsmessung von destilliertem Wasser. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer herkömmlichen Leitfähigkeitsbrücke durchgeführt und es wurden folgende Ergebnisse erhalten.

Probe	Widerstand (Ohm)
Destilliertes Wasser	142 000
Von der Probe G	3 000
Von der Kontrollprobe	412

Beispiel 13

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung einer durch aktinische Strahlung härtbaren elektroleitenden Überzugsmasse als waschbeständiger antistatischer Überzug für faserartige Materialien. Dieses Beispiel beschreibt auch das Verhalten der gehärteten Masse, wenn sie auf diese Weise verwendet wird. Die Beschichtungsmasse enthielt eine monofunktionelle polymerisierbare Verbindung und einen Alkylbenzoinäther-Photoinitiator in Kombination mit einem polyfunktionellen quaternären elektroleitenden Salz.

In diesem Fall wurde die Testprobe in der Weise hergestellt, daß 5 Teile Acrylsäure und 1 Teil Butylbenzoinäther mit 5 Teilen N,N,N-Triallyl-N-methylammoniumchlorid gründlich vermischt wurden.

Teile der obigen Zusammensetzung wurden auf vier Stücke eines Nylontuches (15,24 cm \times 15,24 cm) aufgesprüht. Die getrockneten Überzüge wurden sodann gehärtet, indem sie 200 s dem Ultraviolettlicht einer herkömmlichen Labor-UV-Lampe im Abstand von 30,48 cm und unter einer Stickstoffdecke ausgesetzt wurden. Danach wurden die einzelnen Stücke des Nylontuches, das die gehärteten elektroleitenden Überzüge trug, zusammen mit entsprechenden nichtbeschichteten Kontrollstücken von Nylontuch auf die untenstehend beschriebene Weise untersucht.

Um die antistatischen Anfangseigenschaften, die auf die Beschichtungsmasse zurückzuführen sind, zu bestimmen, wurde ein handelsübliches statisches Voltmeter verwendet, um den Zeitraum zu messen, der erforderlich war, um $1/2$ einer 100-Volt-Ladung zu zerstreuen, die 60 s lang auf die Oberfläche eines nichtbeschichteten Kontrollstückes von Nylon und auf eines der beschichteten Nylonstücke aufgebracht worden war. Die Ergebnisse, ausgedrückt als eine halbe Lebensdauer, waren bei der Kontrollprobe größer als 500 s und bei der Testprobe weniger als 1 s.

Um die Waschbeständigkeitseigenschaften zu bestimmen, d. h. um das permanente Verhalten des antistatischen Überzugs zu ermitteln, wurden Ladungserstreuungszeitmessungen auf den einzelnen zurückgebliebenen drei beschichteten Stücken von Nylontuch durchge-

führt, nachdem sie verschiedene Male gewaschen worden waren. Eines der beschichteten Stücke von Nylontuch wurde zusammen mit einer nichtbeschichteten Kontrollprobe wiederholt fünfmal in einer Lösung gewaschen, die aus 1,5 g eines handelsüblichen Waschdetergens in 1 l Leitungswasser bestand. Ein weiteres beschichtetes Stück Nylontuch wurde zusammen mit einer nichtbeschichteten Kontrollprobe zehnmal in einer ähnlichen Detergenslösung gewaschen und das letztgenannte beschichtete Stück Nylontuch und die entsprechende Kontrollprobe wurden 15mal in einer ähnlichen Detergenslösung gewaschen. Alle Waschungen waren von einem gründlichen Spülen mit Leitungswasser gefolgt. Nach der Untersuchung der getrockneten gewaschenen Materialien auf ihre antistatischen Eigenschaften auf die oben beschriebene Weise wurde festgestellt, daß bei allen drei Sätzen in keinem Fall eine Veränderung auftrat. Die 1/2-Lebensdauermessungen der auf die Oberflächen der gewaschenen Kontrollproben aufgetragenen Ladungen waren größer als 500 s, während bei den Oberflächen der gewaschenen beschichteten Stücke von Nylon Werte von weniger als 1 s erhalten wurden.

Beispiel 14

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung eines Präpolymeren mit einem chemisch gebundenen Halbester eines symmetrisch substituierten Benzoin bei der Herstellung einer elektroleitenden Beschichtungsmasse. Das Präpolymere enthielt ein äthylenisch ungesättigtes Epoxid, ein cyclisches Anhydrid und ein gesättigtes Epoxid, wie es unten beschrieben wird. Der Halbester eines symmetrisch substituierten Benzoin, das als Photoinitiator diente, war der Halbester von Benzoin-succinat und er war auf die folgende Weise hergestellt worden:

In einen geeigneten Kolben, der in einem Ölbad angebracht worden war, der vor Licht abgeschirmt worden war und der mit einem Gaseinlaß, einem mechanischen Rührer und einem Thermometer versehen war, wurden 63,7 g (0,3 Mol) Benzoin und 30,0 g (0,3 Mol) Bernsteinsäureanhydrid eingegeben. Diese beiden Bestandteile wurden sodann unter einer Stickstoffdecke bei 130°C umgesetzt, bis die Umsetzung vollständig war, was durch Infrarotanalyse angezeigt wurde. Eine Menge des Benzoin-succinathalbesters wurde sodann mit den anderen Bestandteilen dazu verwendet, um ein Präpolymere, wie unten angegeben, herzustellen, an das der Photoinitiator chemisch gebunden war.

Ein geeigneter Kolben wurde vom Licht abgeschirmt, in einem Wasserbad angebracht und mit einem Kühler, einem mechanischen Rührer und einem Thermometer ausgerüstet. In den Kolben wurden die folgenden Bestandteile eingegeben:

Bestandteile	Menge (g)
5 Benzoin-succinathalbeste	93,7 (0,3 Mol)
Glycidylmethacrylat	170,4 (1,2 Mol)
Bernsteinsäureanhydrid	90,1 (0,9 Mol)
p-Methoxyphenol	0,36
10 Benzyltrimethylammoniumchlorid	1,8

Diese Substanzen wurden kontinuierlich gerührt und die Temperatur des resultierenden Gemisches wurde auf etwa 70°C erhöht und dort gehalten, bis die Umsetzung vollständig war, was sich durch eine Säurezahl von 0,9 anzeigte. Die auf diese Weise hergestellte Masse wurde auf etwa 23°C abgekühlt und ein Teil davon wurde mit einem äthylenisch ungesättigten elektroleitenden Salz und einem äthylenisch ungesättigten Verdünnungsmittel vermischt, um eine photohärtbare elektroleitende Beschichtungsmasse gemäß der Erfindung wie folgt herzustellen.

Zu 20 Teilen des oben beschriebenen Benzoin-succinathalbesters wurden 60 Teile 2-Hydroxyäthylacrylat und 20 Teile N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid zugesetzt. Das resultierende Gemisch wurde in eine homogene Zusammensetzung gerührt.

Wenn ein Teil der oben beschriebenen Zusammensetzung auf ein Papiersubstrat aufgeschichtet wurde, mit Ultraviolettlicht gehärtet und unter Anwendung der Methoden der Beispiele 1 und 4 untersucht wurde, wurde festgestellt, daß die Beschichtungs- und Leitfähigkeitseigenschaften dieser Masse vergleichbar mit denjenigen der vorstehenden Beispiele waren.

Durch die Erfindung werden somit neue photohärtende elektroleitende Überzugsmassen zur Verfügung gestellt, die durch ihre Fähigkeit gekennzeichnet sind, durch Aussetzen an aktinische Strahlung rasch gehärtet zu werden, und die leicht mit einer wäßrigen Dispersion eines photoleitenden Materials überzogen werden können. Es wird auch ersichtlich, daß durch die Erfindung photohärtende elektroleitende Überzugsmassen zur Verfügung gestellt werden, die wasserunlöslich sind und die dazu imstande sind, leicht auf eine Vielzahl von Substraten aufgebracht zu werden. Wenn die neuen elektroleitenden Beschichtungsmassen der Erfindung in der zuvor beschriebenen Weise zur Herstellung von elektrostatischen Kopierelementen verwendet werden, dann bringen sie die weiteren Vorteile der Eliminierung von entflammaren Lösungsmitteln bei elektroleitenden Überzügen und des Wegfalls der damit gewöhnlich verwendeten Wiederverwendungseinrichtungen mit sich. Schließlich werden durch die Erfindung neue, durch aktinische Strahlung härtbare elektroleitende Massen zur Verfügung gestellt, die als wasserunlösliche antistatisch wirkende Überzugsmassen geeignet sind.