

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
09.09.87

②① Anmeldenummer : 85105785.1

②② Anmeldetag : 10.05.85

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup> : **G 03 G 5/04, G 03 G 5/05,**  
**G 03 G 5/06, G 03 G 5/09,**  
**G 03 G 5/10, G 03 G 5/14**

⑤④ **Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial.**

③⑦ Priorität : 15.05.84 DE 3417951

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
21.11.85 Patentblatt 85/47

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-  
teilung : 09.09.87 Patentblatt 87/37

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 3 026 653**  
**DE-A- 3 110 960**  
**DE-A- 3 227 475**  
**DE-B- 1 497 205**  
**DE-B- 2 239 923**

⑦③ Patentinhaber : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

⑦② Erfinder : **Lingnau, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Karolingerstrasse 10**  
**D-6500 Mainz 43 (DE)**

**EP 0 161 648 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, bestehend aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Sperrschicht und einer photoleitfähigen Schicht, wobei die photoleitfähige Schicht mindestens ein organisches, n-leitendes Pigment, mindestens ein elektronisch inertes carbonylgruppenhaltiges Bindemittel und Photoleiter enthält. Das Aufzeichnungsmaterial ist geeignet zum wiederholten oder einmaligen Einsatz in Kopiergeräten, als Druckform oder als gedruckte Schaltung.

Es ist bekannt (DE-AS 1 117 391, entsprechend GB-PS 944 126), zur Herstellung von elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterialien photoleitfähige, vorwiegend niedermolekulare, organische p-leitende Verbindungen zu verwenden und diese durch geeignete, gelöste Farbstoffe (DE-OS 2 526 720, entsprechend US-PS 4 063 948) oder auch dispergierte photoleitfähige Farbpigmente (DE-AS 2 108 939, entsprechend US-PS 3 870 516) im sichtbaren Bereich des Spektrums zu sensibilisieren.

Als Ladungsträger erzeugende Farbpigmente werden unter anderem Perinone (DE-OS 2 239 923, entsprechend GB-PS 1 416 603, DE-OS 2 108 958, entsprechend US-PS 3 879 200), Perylentetracarbonsäurediimide (DE-OS 2 237 539, entsprechend US-PS 3 871 882, DE-OS 2 108 992, entsprechend US-PS 3 904 407) und kondensierte Chinone (DE-OS 2 237 678, entsprechend US-PS 4 315 981, DE-OS 2 108 935, entsprechend US-PS 3 877 935) verwendet. Den beschriebenen Systemen gemeinsam ist ein Doppelschichtaufbau mit einer Ladungsträger erzeugenden unteren Schicht geringer Schichtdicke mit hoher Farbpigmentkonzentration und einer relativ dicken Ladungstransportschicht aus inertem Bindemittel und organischem p-leitendem Photoleiter. Als weitere Ausführungsform werden Schichtanordnungen angegeben, in denen das sensibilisierende Farbpigment und der p-leitende Photoleiter gemeinsam in einer Schicht auf dem elektrisch leitenden Schichtträger aufgetragen sind. Um zu optimalen physikalischen und elektrischen Eigenschaften zu gelangen, beträgt zum Beispiel nach US-PS 3 879 200, die Konzentration des Farbpigments nur 0,1 bis 5 Volumprozent der photoaktiven Schicht. Der organische p-leitende Photoleiter — aromatische oder heterocyclische Verbindungen — muß hingegen in einer Konzentration von zumindest 25 Volumprozent in der Schicht enthalten sein, um praktisch verwendbare Empfindlichkeiten zu erzielen. Als Bindemittel werden elektronisch inerte Polymere beschrieben, wie Polystyrol, Polyacrylat, Cellulosenitrat, Polyvinylacetat, chlorierter Kautschuk u. v. a.

Es sind ferner elektrophotographische Schichten bekannt, die aus einem photoleitfähigen Pigment und einem elektronisch inertem Bindemittel bestehen. Als photoleitfähige Pigmente werden Zinkoxid, zum Beispiel in US-PS 3 121 006, Cadmiumsulfid, zum Beispiel in US-PS 3 238 150, und eine Reihe anderer anorganischer Verbindungen beschrieben. Der Ladungstransport wird in diesen Schichten durch eine hohe Konzentration des photoleitfähigen Pigments erzielt. Bei einem solchen Schichtaufbau wird eine Pigmentkonzentration von über 50 Volumprozent gefordert, um einen Partikel-Kontakt der photoleitfähigen Partikeln zu ermöglichen. Nach DE-OS 3 227 475, entsprechend US-PS 4 418 134, läßt sich ein Teil des anorganischen Pigments auch durch organische, photoleitfähige Pigmente ersetzen, wobei sich die Pigmente wie C. I. Pigment Rot 168 und C. I. Pigment Orange 43 gleichermaßen bewährt haben, die Derivate der Naphthalintetracarbonsäurediimide darstellen. Der für eine praktische Anwendung erforderliche Gesamtphotoleiteranteil an der Schicht liegt dabei zwischen 20 und 80 Gewichtsprozent. Als Bindemittel werden — wegen der Anwendung für elektrophotographische Offset-Druckplatten — alkalisch entschichtbare bzw. dispergierbare Polymerisate beansprucht.

Aufgrund der Tatsache, daß es zur Lichtabsorption und Ladungsträgererzeugung bevorzugt im oberen Bereich der Schicht kommt, und daß die Transporteigenschaften für Elektronen und Elektronenlöcher unterschiedlich sind (« n-Leiter »), wird für Zinkoxid-Schichten eine gute Empfindlichkeit nur bei negativer Aufladung beobachtet.

Gute Empfindlichkeiten bei positiver Aufladung hingegen werden dann mit Monoschichtphotoleitersystemen erzielt, wenn sie neben einem inertem Bindemittel metallfreies Phthalocyanin in X-Form enthalten (DE-OS 1 497 205, entsprechend US-PS 3 816 118). Die dabei erforderliche Pigmentkonzentration zwischen 5 und 25 Gewichtsprozent liegt deutlich unter dem Wert, den man für einen Kontakt zwischen den Pigmentpartikeln annimmt.

In analoger Weise lassen sich auch Monoschichten für positive Aufladung aus Cu-Phthalocyanin in  $\epsilon$ -Form (JP-AS 0/38543) herstellen.

Es ist auch bekannt, daß sich das Pigment C. I. Pigment Orange 43 (= C. I. Vat Orange 7) gemäß JP-AS 49/76933 durch Umsetzung mit 2,4,7,8-Tetra-nitrocarbazol in eine photoleitfähige Form bringen läßt. Der entstehende  $\pi$ -Komplex zeigt mit Poly-N-vinylcarbazol als Bindemittel/p-leitender Photoleiter (50 : 50) gute Empfindlichkeiten.

Um bei negativer Aufladung große Lichtempfindlichkeiten zu erzielen, werden Photoleiter mit Doppelschichtanordnung eingesetzt. Diese Anordnung hat jedoch den Nachteil, daß ihre Herstellung in zwei Beschichtungsantragsschritten erfolgt, was aufwendiger als die Herstellung eines Monoschichtmaterials ist. Bei Doppelschichtanordnungen ist auch nachteilig, daß sie ein ungünstiges Restladungsverhalten aufweisen. Demgegenüber lassen sich Monoschichten auf Zinkoxid-Basis für die cyclische Bildwiedergabe einsetzen, die niedrige Restladungspotentiale besitzen. Aufgrund des großen Zinkoxid-Anteils

zeigen Schichten dieser Art jedoch eine relativ geringe mechanische Stabilität und eine relativ schlechte Ladungsannahme.

Für die Anwendung zur Herstellung von elektrophotographischen Druckformen oder gedruckten Schaltungen ist die Entschichtbarkeit der Photoleiterschicht an den Nichtbildstellen nach Bebilderung und Fixierung des Tonerbildes ein entscheidendes Kriterium. Daher sind Photoleiterschichten in Doppelschichtanordnung mit extrem hohen Pigmentanteilen nicht gut einsetzbar. Doppelschichtphotoleiter mit etwa gleich starkem Vorstrich aus Pigment und Bindemittel und Deckstrich aus p-leitendem Photoleiter und Bindemittel gemäß deutscher Patentanmeldung, Aktenzeichen P 33 29 442.9, lassen sich für die elektrophotographische Herstellung von Offset-Druckplatten verwenden, sind aber deutlich unempfindlicher als die erstgenannten und vom Herstellungsaufwand ebenfalls ungünstig. Monoschichtphotoleiter mit gelösten Sensibilisierungsfarbstoffen (DE-OS 2 526 720, entsprechend US-PS 4 063 948) zeigen ähnliche Empfindlichkeiten, sind aber im Gegensatz zu den Pigmentschichten vorbelichtungsempfindlich, d. h. ihre Ladungsannahme wird durch vorherige Belichtung deutlich verschlechtert. Monoschichten mit niedrigen Konzentrationen an sensibilisierendem Pigment zeigen neben einer, verglichen mit den Doppelschichten, deutlich niedrigeren Lichtempfindlichkeit, schlechtere Bildwiedergaben. Allen beschriebenen Schichtanordnungen gemeinsam sind jedoch unerwünschte, relativ große Restpotentiale nach dem Ende der Belichtung, die mit zunehmender Schichtdicke drastisch ansteigen und zu Schwierigkeiten beim Sichtbarmachen des latenten Ladungsbildes führen.

Für die Anwendung als elektrophotographischer Resist lassen sich Monoschichten aus Bindemittel, gelöstem Farbstoff oder Pigment und p-leitendem Photoleiter nur über Laminierungsverfahren einsetzen. Ein direktes Auftragen auf Metalle, wie Kupfer oder Eisen, führt oft wegen des hohen Photoleiteranteils zu einer Vergiftung der Schicht oder Oberfläche und dadurch zu einer stark verminderten Ladungsannahme, die eine praktische Anwendung stark behindert. Mit Doppelschichten, die p-leitenden-Photoleiter im Vorstrich nicht enthalten, lassen sich diese Effekte zwar umgehen, wobei jedoch wiederum die oben genannten Nachteile auftreten.

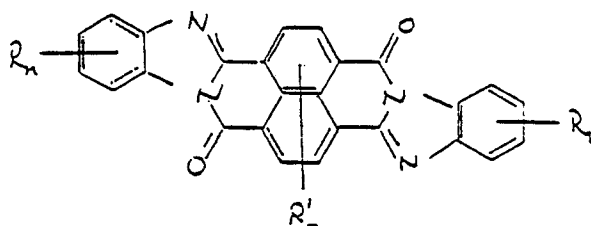
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das einfach und billig herstellbar ist, eine große Lichtempfindlichkeit und große Spannungskontraste bei guter negativer Ladungsannahme aufweist und nach der Belichtung zu niedrigen Restpotentialen führt. Gleichzeitig sollen die mechanischen Eigenschaften eine Verwendung auf flexiblem Schichtträger bzw. einen Laminierungsschritt ermöglichen. Weiteres Ziel der Erfindung war es, durch Verwendung geeigneter Bindemittel und geringer Konzentration des p-leitenden Photoleiters das Aufzeichnungsmaterial auch für die Herstellung von Druckformen und gedruckten Schaltungen (Leiterplatten) anwendbar zu machen.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial der eingangs genannten Art, und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht das organische n-leitende Pigment, ausgewählt aus einer Verbindung der Klasse der trans-Perinone, der Perylen-tetracarbonsäurediimide oder der kondensierten Chinone, in einer Konzentration zwischen 10 und 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht, und als Photoleiter organischen p-leitenden Photoleiter in einer Konzentration von null bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht, enthält. In bevorzugter Ausführungsform enthält das Aufzeichnungsmaterial in der photoleitfähigen Schicht das organische n-leitende Pigment in einer Konzentration zwischen 15 und 30 Gewichtsprozent und den organischen p-leitenden Photoleiter in einer Konzentration von 2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht. Insbesondere haben sich Konzentrationen von 20-30 Gewichtsprozent für das organische, n-leitende Pigment und von 2-5 Gewichtsprozent für den organischen, p-leitenden Photoleiter bewährt.

Dabei kann der organische p-leitende Photoleiter in homogen verteilter Form in der Schicht vorhanden sein, er kann aber auch durch Eindiffusion in die Schicht in gradientenförmiger Verteilung oder auch durch Doppelschichtanordnung in stufenförmiger Verteilung vorliegen.

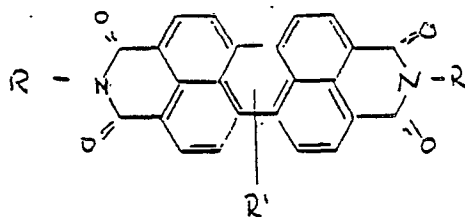
Als n-leitendes Pigment können Pigmente der folgenden allgemeinen Formeln I bis IV eingesetzt werden.

Trans-Perinone :

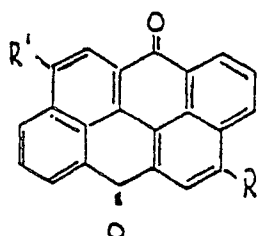
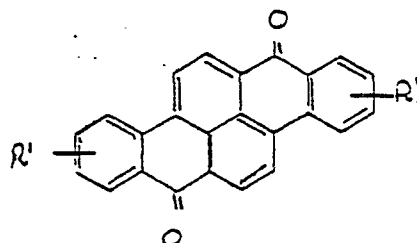


(I)

Perylentetracarbonsäurediimide :



Kondensierte Chinone :



in denen

R für Wasserstoff, einen Phenylrest oder einen Alkylrest aus ein bis vier Kohlenstoffatomen steht, die durch Halogen, Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein können,

R' für Halogen, wie Chlor oder Brom, für die Nitro-, die Cyano- oder eine Alkoxygruppe steht, n eine Zahl zwischen eins und vier ist.

Diese Pigmente werden in einer Reihe von Publikationen als photoleitfähig bezeichnet, womit jedoch regelmäßig Photoleitfähigkeit im Zusammenwirken mit anderen Photoleitern verstanden wird. Den Farbpigmenten kommt dabei die Rolle des Sensibilisators zu, der im Zusammenwirken mit dem p-leitenden Photoleiter Ladungsträger bildet. Dieser Rolle entsprechend werden Pigmente entweder in sehr dünnen Ladungsträger erzeugenden Schichten oder aber bei homogener Verteilung in relativ niedriger Konzentration eingesetzt. Wie oben beschrieben, lassen sich nach US-PS 3 879 200 und US-PS 3 904 407 nur in diesen Fällen gute elektrophotographische Eigenschaften erzielen.

Im Gegensatz hierzu wurde nun gefunden, daß Aufzeichnungsmaterialien, die Pigmente der allgemeinen Formeln I bis IV in hinreichend hohen Konzentrationen enthalten, die etwa den bei den Phthalocyaninen beschriebenen entsprechen, Photoleitfähigkeit auch dann zeigen, wenn kein p-leitender Photoleiter der Schicht zugesetzt wurde. Das stark unterschiedliche Verhalten bei positiver und negativer Aufladung weist auf eine ausgeprägte n-Leitfähigkeit dieser Pigmente hin. Gute Empfindlichkeiten lassen sich wie bei ZnO nur bei negativer Aufladung erzielen.

Überraschend und aufgrund des bislang Bekannten bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Pigmenten nicht zu erwarten, war eine ausgeprägte Abhängigkeit der elektrophotographischen Eigenschaften der Schicht vom verwendeten Bindemittel. So konnten gute Empfindlichkeiten nur in Verbindung mit Bindemitteln erzielt werden, deren gemeinsames Merkmal eine Carbonylgruppe, z. B. in Form der Carboxygruppe, ist. Nitrocellulose dagegen, sonst ein Bindemittel mit besonders günstigen elektrophotographischen Eigenschaften, erwies sich in der erfindungsgemäßen photoleitfähigen Schicht als sehr ungünstig, ebenso zum Beispiel Polystyrol. Der Bindemittel-Einfluß bleibt auch dann unvermindert bestehen, wenn p-leitende Photoleiter der Schicht erfindungsgemäß in den aufgezeigten Mengen zugesetzt werden.

Wie bei Zinkoxid-Schichten wird bei einem Teil der photoleitfähigen Schichten nach der Erfindung ein starker Trap-Effekt in der Anfangsphase der Entladung beobachtet, der zu einem S-förmigen Entladungsverlauf anstelle der sonst bei organischen Photoleitersystemen (z. B. DE-PS 2 237 539) näherungsweise exponentiellen Entladungsscharakteristik führt. Diese S-förmige Entladungsscharakteristik liefert besonders hohe Spannungscontraste im Bereich mittlerer Belichtungsenergien und läßt sich daher zur Herstellung von Ladungs- und Tonerbildern besonders harter Gradation und besonders hoher Auflösung verwenden.

Die Ausnutzung der n-Leitfähigkeit von erfindungsgemäß verwendeten Pigmenten setzt eine Mindestpigmentkonzentration voraus, die, bei ca. 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht,

anzusetzen ist. Zu hohe Pigmentkonzentrationen führen zu einer Verschlechterung der Ladungsannahme, so daß etwa 50 Gewichtsprozent Pigment als Obergrenze anzusehen ist. Besonders bewährt haben sich Pigmentkonzentrationen zwischen 15 und 30 Gewichtsprozent. Bei diesen Pigmentkonzentrationen, besonders im höheren Bereich, bleibt bei Verwendung der erfindungsgemäßen, alkalilöslichen Bindemittel auch die Entschichtbarkeit der photoleitfähigen Schicht für die Anwendung in elektrophotographischen bebilderbaren Druckformen u. dgl. gewährleistet.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von n-leitenden Pigmenten wurde eine Erhöhung der Empfindlichkeiten gefunden, wenn man in geringem Umfang p-leitende Photoleiter der Schicht zusetzt. Als solche kommen dabei Verbindungen in Frage, die üblicherweise in elektrophotographischen Schichten Verwendung finden. Beispiele sind Oxdiazole, Oxazole, aromatische Amine, Triphenylmethane, Hydrazone, aber auch polymere Verbindungen, wie Polyvinylcarbazol, wie sie zum Beispiel aus den deutschen Patentschriften 10 58 836, 10 60 260, 11 20 875, 11 97 325 sowie 10 68 115 und 11 11 935 hervorgehen.

Um eine gute Ladungsannahme der photoleitfähigen Schicht zu gewährleisten, sollte die Konzentration des p-leitenden Photoleiters 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht, nicht überschreiten. Bewährt haben sich insbesondere Konzentrationen zwischen 2 und 8 Gewichtsprozent.

Die p-Leitfähigkeit des Photoleiters trägt nur in dem oberen Bereich der photoleitfähigen Schicht zur Ladungsträgererzeugung und zum Abtransport der positiven Ladungsträger bei. Der Zusatz von p-leitendem Photoleiter kann sich daher erfindungsgemäß auch auf diese oberen Zonen beschränken, was sich insbesondere bei dickeren Schichten in einer Anordnung im oberen Bereich als vorteilhaft erweist. Eine gezielte Zugabe des p-leitenden Photoleiters in die oberen Zonen läßt sich entweder durch einen Doppelschichtaufbau erreichen oder durch eine Nachbehandlung der fertigen, den p-leitenden Photoleiter nicht enthaltenden Schicht mit entsprechenden Lösungen des Photoleiters, die ohne Bindemittel aufgetragen werden. Durch ein Anlösen des Bindemittels und anschließendes Eindiffundieren des p-leitenden Photoleiters werden so Lichtempfindlichkeiten erhalten, die denen homogen-dotierter Schichten entsprechen. Als Antragslösungen haben sich 5 %ige Lösungen in zum Beispiel Tetrahydrofuran bewährt.

Als elektronisch inerte carbonylgruppenhaltige Bindemittel haben sich sowohl Polymere mit C=O-haltigen Seitengruppen bewährt, als auch Polykondensate und Polyadditionsverbindungen mit C=O-Gruppen in der Hauptkette. Gute Lichtempfindlichkeiten wurden erreicht mit Homo- und Copolymerisaten der Vinylester, der Acryl- und Methacrylsäureester, der Acryl- und Methacrylsäure, der Vinylketone, der Acryl- und Methacrylsäureamide, sowie mit Polyestern, Polycarbonaten, Polyurethanen, Polyamiden und Polyharnstoffen. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaft für flexible Photoleiter besonders geeignet sind Polyester und Polycarbonate.

Zur Herstellung von Druckformen werden solche elektronisch inerte, carbonylgruppenhaltige Bindemittel eingesetzt, die in wäßrigalkalischer Lösung löslich oder dispergierbar sind. Hierfür sind Copolymerisate aus Methacrylsäureestern und Methacrylsäure, gegebenenfalls mit weiteren Monomeren, wie Acrylsäure, Styrol, bevorzugt einzusetzen.

Diese erweisen sich gegenüber den alkalilöslichen Bindemitteln auf Basis von Acrylsäure und Acrylsäureestern bzw. Vinylacetat und Crotonsäure überlegen. Dies gilt insbesondere für die Ladungsannahme, die bei den bevorzugt genannten Copolymerisaten höher ist bei unveränderter Lichtempfindlichkeit. Dies gilt aber auch für die Kriterien der Fixierbarkeit des auf der photoleitfähigen Schicht erhaltenen Tonerbildes, für die Entschichtbarkeit und für die spätere Druckauflage. Als günstig erweist sich hierfür eine Glasübergangstemperatur von  $> 40^{\circ}\text{C}$ .

Für die Anwendung als elektrophotographischer Trockenresist erweisen sich nur solche Bindemittel als geeignet, deren Glasübergangstemperatur wesentlich niedriger liegt. Nur in einem solchen Fall läßt sich bei einer Laminierschicht ein vollständiges Übertragen der photoleitfähigen Schicht erzielen. Als Bindemittel haben sich Mischpolymerisate aus den Monomeren Acrylsäure, längerkettigen Acryl- oder Methacrylsäureestern, gegebenenfalls in Verbindung mit weiteren Monomeren, wie Methacrylsäure, Styrol besonders bewährt. Für die Anwendung als Flüssigresist bestehen die Einschränkungen bezüglich der Glasübergangstemperatur des Bindemittels nicht.

Die Dicke der photoleitfähigen Schicht richtet sich in erster Linie nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Um eine ausreichende Ladungsannahme zu gewährleisten, soll sie etwa  $3 \text{ g/m}^2$  nicht unterschreiten. Bei Verwendung als Flüssigresist oder zur Herstellung von elektrophotographischen Druckplatten liegt sie zweckmäßig zwischen etwa 5 und  $30 \text{ g/m}^2$ , für Photoleiterbänder oder -trommeln in Kopiergeräten zwischen etwa 10 und  $20 \text{ g/m}^2$  und für kaschierfähiges Material zwischen etwa 20 und  $50 \text{ g/m}^2$ . Ein starker Anstieg des Restpotentials mit dem Schichtgewicht ist nicht zu beobachten.

Die Beschichtung mit der photoleitenden Schicht erfolgt in üblicher Weise aus der Lösung, zum Beispiel durch Rakel- oder Sprühantrag. Vorzugsweise wird der Antrag mit einem Fließervorgang vorgenommen. Die Trocknung der Schicht erfolgt beispielsweise in Trockenkanälen.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann für die Anwendung der Trockenresists auch dadurch hergestellt werden, daß man die photoleitfähige Schicht durch Laminieren unter Wärme und Druck von einem Zwischenträger, zum Beispiel einer Polyäthylenterephthalatfolie, auf den elektrisch leitenden Schichtträger aufbringt. Aufgrund des relativ niedrigen Anteils an p-leitendem Photoleiter läßt sich das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial in Form von Schichtträger und einer Beschichtungs-

lösung als Flüssigresist einsetzen. In diesem Fall bleibt es dem Anwender überlassen, die Beschichtung im Sinne eines wipe-on-Verfahrens vorzunehmen.

Als isolierende Sperrschicht dienen solche geringer Schichtdicke. Als solche können Polymere eingesetzt werden, die eine bessere Haftung der photoleitfähigen Schicht auf dem Trägermaterial bewirken, zum Beispiel UV- oder thermisch härtbare Systeme. Es kann sich dabei aber auch um isolierende Metalloxidschichten, zum Beispiel Aluminiumoxid, handeln, die eine Hydrophilierung der Trägeroberfläche bewirken. Um gute elektrophotographische Eigenschaften zu gewährleisten, sollte die Schichtdicke der isolierenden Sperrschicht 4 g/m<sup>2</sup> nicht überschreiten.

Als elektrisch leitende Schichtträger lassen sich Metalle, aber auch durch Bedampfung oder Kaschierung metallisierte Kunststoffträger anwenden. Darüberhinaus können Kunststoffe mit einer leitfähigen Beschichtung aus polymeren Bindemitteln und leitfähigen Materialien, wie Metallpulvern oder Graphitstaub, eingesetzt werden. Zur Herstellung von elektrophotographischen Druckformen werden als Schichtträger Platten aus aufgerauhtem und anodisiertem Aluminium bevorzugt verwendet. Für die Verwendung als elektrophotographischer Resist ist der bevorzugte Schichtträger aus Kupfer oder besitzt eine Kupferoberfläche, wie kupferkaschierte Polyamidfolie.

Als übliche Zusätze, die in der photoleitfähigen Schicht bis zu 5 Gewichtsprozent enthalten sein können, enthält die Schicht Substanzen, die man der Beschichtungslösung zusetzt. Sie verbessern die Oberflächenstruktur und die Flexibilität der Schicht. Diese können zum Beispiel Weichmacher, wie Triphenylphosphat, oder Verlaufmittel, wie Siliconöle, sein.

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

#### Beispiel 1

Auf ein elektrochemisch vorbehandeltes und anodisiertes Aluminiumband, wie es als Träger für eine Offset-Druckplatte verwendet wird, wurde die folgende Dispersion so aufgetragen, daß sich ein Trockenschichtgewicht von 6 g/m<sup>2</sup> ergab: 15,0 g N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (C. I. 71 130, Formel II) wurden in eine Lösung von 10,0 g eines Copolymerisates aus Vinylacetat und Crotonsäure (<sup>R</sup>Mowilith Ct 5, Hoechst AG) in 200 g Tetrahydrofuran eingetragen und durch Mahlen in einer Kugelmühle während 2 Stunden dispergiert und anschließend 10 g 2,5-Bis-(4-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4, 0,1 g eines Silikonöls der Viskosität 5 bis 20 mPa · s, sowie 65,0 g des obengenannten Copolymerisates in 700 g Tetrahydrofuran zugesetzt.

Die nach dem Trocknen erhaltene Schicht ist dunkelrot und matt.

Die erhaltenen Daten sind in der angefügten Tabelle aufgeführt.

#### Beispiel 2

15,0 g Hostapermorange GR (Pigment Orange 43, C.I. 71 105, Formel I) wurden in einer Lösung von 10 g Polybutylmethacrylat (<sup>R</sup>Plexigum P 676, Röhm GmbH) in 200 g Tetrahydrofuran eingetragen und durch Mahlen in einer Kugelmühle während 2 Stunden dispergiert. Nach Zusatz von 3 g 2,5-Bis-(4-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 und 32 g Polymethylmethacrylat (<sup>R</sup>Plexigum M 345) in 340 g Tetrahydrofuran wurde die Schicht mit einem Schichtgewicht von 6 g/m<sup>2</sup> auf aluminiumbedampfte Polyethylenterephthalatfolie aufgetragen und getrocknet.

#### Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß anstelle des genannten Oxdiazols 1,5-Di-phenyl-3-p-methoxyphenyl-pyrazolin nach DE-AS 10 60 714, entsprechend US-PS 3, 180, 729, und anstelle des Polybutylmethacrylates und des Polymethylmethacrylates ein Terpolymerisat aus Styrol, Hexylmethacrylat und Methacrylsäure im Molverhältnis 10 : 60 : 30 verwendet wurde. Die Beschichtung erfolgte auf aufgerauhtes und anodisiertes Aluminiumträgermaterial in einer Schichtdicke von etwa 6 g/m<sup>2</sup>.

Die Schicht wurde nach Aufladen und bildmäßigem Belichten mit einem Trockenentwickler behandelt. Sie ließ sich nach dem Fixieren mit einer handelsüblichen Entschichterlösung grundfrei entschichten. Die erhaltene Offset-Druckplatte zeigte eine hohe Auflösung und ergab in einem Druckversuch gute Druckqualitäten bis zu einer Auflage von weit über 100 000.

#### Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß anstelle des Pyrazolins 4-Methoxybenzaldehyd-diphenylhydrazon (DE-OS 32 46 036) und anstelle von Hostapermorange GR als Farbstoff N,N'-(3-methoxypropyl)perylene-tetracarbonsäure-3,4,9,10-diimid (<sup>R</sup>Paliogen-schwarz, BASF AG) verwendet wurde.

#### Beispiel 5

20,0 g N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (C. I. 71 130, Formel II), wie in Beispiel 1, wurden in eine Lösung von 20 g eines Polycarbonates (<sup>R</sup>Makrolon 2405, Bayer AG) in 200 g Tetrahydrofuran eingetragen und während 2 Stunden in einer Kugelmühle dispergiert und anschließend auf aluminiumbedampfte Polyethylenterephthalatfolie mit einem Trockenschichtgewicht von 6 g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

#### Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied daß die Schicht mit einer Schichtdicke von 20 g/m<sup>2</sup> auf den Schichtträger aufgetragen wurde.

Trotz des um einen Faktor 3,3 erhöhten Schichtgewichtes wird kein erhöhtes Restpotential nach Belichtung mit Weißlicht der Energie 30 µJ/cm<sup>2</sup> beobachtet.

#### Beispiel 7

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß anstelle des anodisierten Aluminiumträgers Kupferkaschierte Polyimidfolie verwendet wurde. Die bei Photoleitermonoschichten mit höheren Anteilen an Photoleiter beobachteten Vergiftungseffekte, zum Beispiel bekannt aus deutscher Patentanmeldung, Aktenzeichen P 33 29 442, die zu einer starken Reduzierung der Ladungsannahme führen, wurden bei den in diesem Beispiel angewandten niedrigen Konzentrationen des gelösten Photoleiters nicht beobachtet. Die so erhaltene, beschichtete Folie ließ sich nach dem Bebildern und Fixieren des Tonerbilds an den nicht von Toner bedeckten Stellen einwandfrei entschichten. Durch Wegätzen der darunter befindlichen Metallbereiche wurden hochwertige, flexible Leiterplatten erhalten.

#### Beispiel 8

Es wurde, wie in den vorherigen Beispielen beschrieben, zunächst eine Schicht aus 25 Gew.% Hostapermorange GR und 75 Gew.% des Terpolymerisates aus Beispiel 3 mit einem Schichtgewicht von 3 g/m<sup>2</sup> auf anodisierten Aluminiumträger aufgetragen. Auf dieser Unterschicht wurde ein Deckstrich aus 25 Gew.% Hostapermorange GR, 20 Gew.% 2,5-Bis-(4-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 und 55 Gew.% des Terpolymerisates mit einem Schichtgewicht von 3 g/m<sup>2</sup> aufgebracht.

#### Beispiel 9

Analog Beispiel 8 wurde ein Vorstrich (Unterschicht) von 6 g/m<sup>2</sup> auf einen anodisierten Aluminiumträger aufgebracht. Die getrocknete Schicht wurde dann mit einer Lösung aus 5 Gew.% 2,5-Bis-(4-diethylaminophenyl)-oxdiazol-1,3,4 in Tetrahydrofuran behandelt und erneut getrocknet. Analoge Ergebnisse lassen sich durch Behandlung des noch feuchten Vorstriches mit einer Oxdiazol-Lösung erzielen (Naß-in-Naß-Beschichtung).

#### Beispiel 10

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß anstelle der Methacrylate ein Polyester (<sup>R</sup>Dynapol L206, Dynamit Nobel AG) verwendet wurde. Das so erhaltene Material hatte eine hohe Flexibilität bei guter Haftung der Schicht auf dem Schichtträger. Es zeigte auch bei Einsatz in cyclisch arbeitenden Kopiergeräten keine Veränderung der elektrophotographischen Eigenschaften mit der Anzahl der Aufladungs- und Belichtungscyclen.

#### Beispiel 11

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß anstelle des Terpolymerisates ein Polyurethan (<sup>R</sup>Desmolac 2100, Bayer AG) verwendet wurde.

#### Beispiel 12

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß als Photoleiter Polyvinylcarbazol (<sup>R</sup>Luvikan, BASF AG) und als Pigment N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid verwendet wurden.

#### Beispiel 13

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß als Pigment Hostapermscharlach GO (Formel IV, C. I. 59300) eingesetzt wurde.

## Beispiel 14

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß als Pigment Indanthrengoldgelb RK  
5 (Formel III, R = Br) eingesetzt wurde, der Photoleiteranteil betrug 20 Gew.%.  
10

## Beispiel 15

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß als Pigment eine Verbindung der  
10 Formel I, R = NO<sub>2</sub>, eingesetzt wurde, der Photoleiteranteil betrug 20 Gew.%.  
15

## Vergleichsbeispiel 1

Auf einen aufgerauhten und anodisierten Aluminiumdruckplattenträger wurde eine Lösung aus 50 g  
15 eines Copolymerisates aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, Zersetzungspunkt 200 bis 240 °C, 50 g 2,5-  
Bis-(4-diethyl-aminophenyl)-oxdiazol-1,3,4, gelöst in 900 g Tetrahydrofuran, unter Zusatz von 0,1 g  
Silikonöl und 0,5 g Rhodamin B (C. I. 45170), gelöst in 5 g Methanol, aufgebracht und getrocknet.  
20

## Vergleichsbeispiel 2

Auf einen aufgerauhten und anodisierten Aluminiumdruckplattenträger wurde die folgende  
Dispersion so aufgetragen, daß sich ein Trockenschichtgewicht von 3 g/m<sup>2</sup> ergab: 50 g eines  
Copolymerisates aus Styrol und Maleinsäureanhydrid wurden in 950 g Tetrahydrofuran unter Zusatz von  
0,1 g Siliconöl gelöst. In der Lösung wurden 2 g N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (C.  
25 I. 71130) durch Mahlen in einer Kugelmühle innerhalb von 2 Stunden dispergiert. Nach dem Trocknen  
wurde auf diese Ladungsträger erzeugende Schicht eine Ladungstransportschicht aus folgender Lösung  
aufgebracht, Trockenschichtgewicht ebenfalls 3 g/m<sup>2</sup>: 50 g eines Copolymerisates aus Styrol und  
Maleinsäureanhydrid und 50 g 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-oxdiazol-1,3,4 wurden in 700 g Tetrahydro-  
furan und 250 g Butylacetat unter Zusatz von 0,1 g Siliconöl gelöst.  
30

## Vergleichsbeispiel 3

Auf einen aufgerauhten und anodisierten Aluminiumdruckplattenträger wurde eine Monoschicht des  
Schichtgewichtes 6 g/m<sup>2</sup> aus folgender Dispersion aufgetragen: 6,25 g Hostapermorange GR und 4,2 g  
35 des Terpolymerisates aus Beispiel 3 wurden in 50 g Tetrahydrofuran durch 2-stündiges Mahlen in einer  
Kugelmühle dispergiert bzw. gelöst und dann zu einer Lösung aus 50 g 2,5-Bis-(4-diethylaminophenyl)-  
oxdiazol-1,3,4, 40 g des Terpolymerisates aus Beispiel 3 und 0,1 g Siliconöl in 850 g Tetrahydrofuran  
gegeben. Dieses Beispiel entspricht einer empfindlichen Monoschichtformulierung, die in US-PS  
3,879,200 beschreiben ist.  
40

## Vergleichsbeispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß anstelle des Methacrylat-Terpolymeri-  
sates ein ebenfalls wäßrig-alkalisch entschichtbares Sulfonylurethan (hergestellt nach DE-OS 32 10 577,  
45 Beispiel 1) verwendet wurde.

## Vergleichsbeispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß anstelle der Methacrylate  
50 Cellulosenitrat mit einem Nitrierungsgrad von 12,2 % eingesetzt wurde.

## Vergleichsbeispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, mit dem Unterschied, daß anstelle der Methacrylate Polystyrol  
55 eingesetzt wurde.

## Vergleichsbeispiel 7

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, mit dem Unterschied, daß anstelle des trans-Perinons  
60 Hostapermorange GR die analoge cis-Verbindung Permanent-rot TG01 der Hoechst AG (C. I. 71110)  
verwendet wurde.

Die Resultate der elektrophotographischen Untersuchungen der gemäß den Beispielen hergestellten  
Schichten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Dabei bedeuten E<sub>1/2</sub>, E<sub>1/4</sub>, und E<sub>1/8</sub> die  
Belichtungsenergien, die bei einer Lichtintensität von 3/μW/cm<sup>2</sup> aufgebracht werden müssen, um eine  
65 Entladung von —400 V auf —200 V, —100 V bzw. —50 V zu erreichen.



Tabelle

	Bsp. Nr.	max. La- dungs- annahme (V)	E <sub>1/2</sub> in $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ , Halogen- Wolfram-Lampe, Kan- tenfilter ab 700 nm	E <sub>1/4</sub>	E <sub>1/8</sub>	U <sub>e</sub> (V) nach Bel. mit 30 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
5						
10	1	-430	1,76	2,59	3,76	-11
	2	-650	6,44	7,23	9,27	-15
15	3	-604	6,0	7,0	10,0	-31
	4	-400	1,98	3,43	7,24	-19
	5	-590	4,11	6,07	15,01	-31
	6	-540	1,66	2,24	3,11	-11
20	7	-650	5,8	6,7	9,2	-25
	8	-600	6,48	7,10	8,06	-15
	9	-650	5,11	6,00	6,90	-7
	10	-500	4,44	5,60	7,28	-7
25	11	-600	5,0	6,4	7,6	-11
	12	-460	4,63	9,54	20,3	-27
	13	-600	7,7	11	20	-11
	14	-220	1,22	2,03	4,16	-11
30	15	-180	5,8	7	9	0
	V1	-800	9,3	20	45	-80
	V2	-650	4,5	11,7	24,7	-40
35	V3	-660	9,4	13,4	18,4	-35
	V4	-520	17,9	44	85	-150
	V5	-367				-200
	V6	-20				
40	V7	-530	24,8	102	-	-180
	komm.	-440	3,06	3,63	4,26	0
	ZnO-Druck- platte					
45	3	+440				+160

## 50 Patentansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem elektrisch leitenden Schichtträger, gegebenenfalls einer isolierenden Sperrschicht und einer photoleitfähigen Schicht, wobei die photoleitfähige Schicht mindestens ein organisches, n-leitendes Pigment, mindestens ein elektro-  
55 nisch inertes carbonylgruppenhaltiges Bindemittel und Photoleiter enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht das organische, n-leitende Pigment, ausgewählt aus einer Verbindung der Klasse der trans-Perinone, der Perylen-tetracarbonsäurediimide oder der kondensierten Chinone, in einer Konzentration zwischen 10 und 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht, und als Photoleiter organischen p-leitenden Photoleiter in einer Konzentration von null bis 20 Gewichtsprozent,  
60 bezogen auf das Schichtgewicht, enthält.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische n-leitende Pigment in einer Konzentration zwischen 15 und 30 Gewichtsprozent und der organische p-leitende Photoleiter in einer Konzentration von 2 bis 8 Gewichtsprozent, bezogen auf das Schichtgewicht, vorhanden sind.

65 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische, n-

leitende Pigment Hostapermorange GR (C. I. 71105) ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische, n-leitende Pigment N,N'-Dimethyl-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (C. I. 71130) ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische, n-leitende Pigment N,N'-Bis-(methoxypropyl)-perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronisch inerte, carbonylgruppenhaltige Bindemittel in wäßrig-alkalischer Lösung löslich oder dispergierbar ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronisch inerte, carbonylgruppenhaltige Bindemittel ein Copolymerisat von Methacrylsäureestern und Methacrylsäure, gegebenenfalls mit weiteren Monomeren, wie Acrylsäure, Styrol, ist.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronisch inerte, carbonylhaltige Bindemittel eine Glasstemperatur von über 40 °C besitzt.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitende Schichtträger aus Aluminium besteht.

10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitende Schichtträger aus Kupfer besteht oder eine Kupferoberfläche besitzt.

11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht durch Laminieren unter Wärme und Druck von einem Zwischenträger auf den elektrisch leitenden Schichtträger aufgebracht wurde.

12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige Schicht aus einer Unterschicht, die organisches, n-leitendes Pigment und elektronisch inertes Bindemittel enthält, und einer Deckschicht, die organisches, n-leitendes Pigment, elektronisch inertes Bindemittel und organischen p-leitenden Photoleiter enthält, besteht.

13. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Unterschicht und Deckschicht im Verhältnis der Schichtgewichte zwischen 10 : 1 und 1 : 10 vorhanden sind.

#### Claims

1. Electrophotographic recording material comprising an electrically conductive support, optionally an insulating barrier layer, and a photoconductive layer, whereby the photoconductive layer comprises at least one organic, n-type conducting pigment, at least one electronically inert, carbonyl-group containing binder and a photoconductor, characterized in that the organic, n-type conducting pigment, which represents a compound from the class of trans-perinones, of perylene-tetracarboxylic acid diimides, or of condensed quinones, is present in the photoconductive layer in a concentration between 10 and 50 percent by weight, relative to the layer weight, and in that the photoconductor, which is an organic, p-type conducting photoconductor, is present in the photoconductive layer in a concentration of zero to 20 percent by weight, relative to the layer weight.

2. A recording material as claimed in claim 1, wherein the organic, n-type conducting pigment is present in a concentration between 15 and 30 percent by weight and the organic, p-type conducting photoconductor is present in a concentration from 2 to 8 percent by weight, relative to the layer weight.

3. A recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein the organic, n-type conducting pigment comprises Hostaperm Orange GR (C. I. 71105).

4. A recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein the organic, n-type conducting pigment comprises N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide (C. I. 71130).

5. A recording material as claimed in claim 1 or 2, wherein the organic, n-type conducting pigment comprises N,N'-bis-(methoxypropyl)-perylen-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide.

6. A recording material as claimed in claim 1 or claim 2, wherein the electronically inert, carbonyl-group containing binder is soluble or dispersible in an aqueous alkaline solution.

7. A recording material as claimed in claim 6, wherein the electronically inert, carbonyl-group containing binder comprises a copolymer of methacrylic acid esters, methacrylic acid, optionally with additional monomers, such as acrylic acid and styrene.

8. A recording material as claimed in claim 7, wherein the electronically inert, carbonyl-group containing binder has a glass transition temperature above 40 °C.

9. A recording material as claimed in claim 1, wherein the electrically conductive support comprises aluminium.

10. A recording material as claimed in claim 1, wherein the electrically conductive layer support is comprised of copper or has a copper surface.

11. A recording material as claimed in claim 1, wherein the photoconductive layer has been transferred from an intermediate support to the electrically conductive layer support, by lamination under the action of heat and pressure.

12. A recording material as claimed in claim 1, wherein the photoconductive layer is formed of a bottom layer comprising an organic, n-type conducting pigment and an electronically inert binder and a covering layer comprising an organic, n-type conducting pigment, an electronically inert binder, and an organic, p-type conducting photoconductor.

13. A recording material as claimed in claim 12, wherein the bottom layer and the covering layer are present in a ratio of layer weights ranging between 10 : 1 and 1 : 10.

## 5 Revendications

1. Matériau de reproduction électrophotographique, composé d'un support de couches conducteur de l'électricité, éventuellement d'une couche d'arrêt isolante, et d'une couche photoconductrice, la couche photoconductrice contenant au moins un pigment organique conducteur de type n, au moins un  
10 liant électroniquement inerte contenant des groupes carbonyle, et un photoconducteur, caractérisé en ce que la couche photoconductrice contient le pigment organique conducteur de type n, choisi parmi les trans-périnones, les diimides d'acide pérylène-tétracarboxylique ou les quinones condensées, à une concentration comprise entre 10 et 50 % en poids, par rapport au poids de la couche, et en tant que photoconducteur, un photoconducteur organique conducteur de type p, à une concentration allant de 0 à  
15 20 % en poids, par rapport au poids de la couche.

2. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pigment organique conducteur de type n est présent à une concentration comprise entre 15 et 30 % en poids, et le photoconducteur organique conducteur de type p est présent à une concentration allant de 2 à 8 % en poids, par rapport au poids de la couche.

20 3. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le pigment organique conducteur de type n est l'orangé Hostaperm GR (C.I. 71105).

4. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le pigment organique conducteur de type n est le diimide de l'acide N,N'-diméthylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (C.I. 71130).

25 5. Matériau de reproduction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le pigment organique conducteur de type n est le diimide de l'acide N,N'-bis-(méthoxypropyl)-pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique.

6. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant électroniquement inerte, contenant des groupes carbonyle, est soluble ou dispersable dans une solution aqueuse alcaline.

30 7. Matériau de reproduction selon la revendication 6, caractérisé en ce que le liant électroniquement inerte, contenant des groupes carbonyle, est un copolymère de méthacrylates et acide méthacrylique, éventuellement avec d'autres monomères tels qu'acide acrylique et styrène.

8. Matériau de reproduction selon la revendication 7, caractérisé en ce que le liant électroniquement inerte, contenant des groupes carbonyle, a une température de transition vitreuse supérieure à 40 °C.

35 9. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support de couches conducteur de l'électricité est constitué d'aluminium.

10. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support de couches conducteur de l'électricité est constitué de cuivre ou comporte une surface de cuivre.

40 11. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche photoconductrice a été appliquée sur le support de couches conducteur de l'électricité par pelliculage à chaud et sous pression, à partir d'un support intermédiaire.

12. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche photoconductrice est composée d'une couche inférieure qui contient un pigment organique conducteur de type n et un liant électroniquement inerte, et d'une couche de recouvrement qui contient un pigment organique  
45 conducteur de type n, un liant électroniquement inerte et un photoconducteur organique, conducteur de type p.

13. Matériau de reproduction selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche inférieure et la couche de recouvrement sont présentes en un rapport des poids de couche compris entre 10 : 1 et 1 : 10.

50

55

60

65