[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G03G 5/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97113899.0

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1163798C

[22] 申请日 1997.6.26 [21] 申请号 97113899.0

[30] 优先权

[32] 1996. 6.26 [33] JP [31] 184261/1996

[32] 1997. 2.27 [33] JP [31] 043170/1997

[71] 专利权人 富士电机株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 黑田昌美 筒井绫子 富内芳昌
川手健司

审查员 方慧聪

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

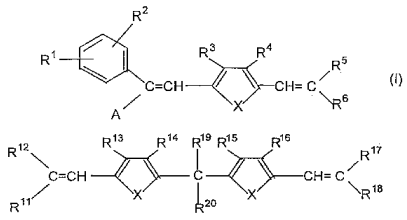
代理人 白益华

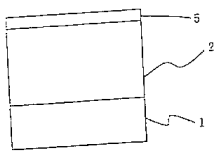
权利要求书 5 页 说明书 35 页 附图 1 页

[54] 发明名称 电子照相光电导体

[57] 摘要

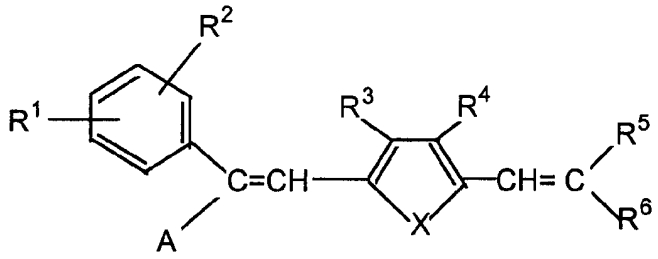
披露了一种在实际电子照相设备中稳定性足以承受长时间重复使用的高感光性电子照相光电导体。 这种光电导体在正电荷充电方式中表现出优良的电气性能。 本发明电子照相光电导体在光电导层中含有至少一种作为电荷转移剂的由通式(I)或(II)所述的呋喃或噻吩衍生物。





ISSN1008-4274

1.一种电子照相光电导体，包括导体基材；在所述导体基材上的光电导层；所述光电导层包括至少一种由式(I)，式(I-2)或式(I-17)-(I-24)表示的作为电荷转移剂的呋喃衍生物和噻吩衍生物：



(I)

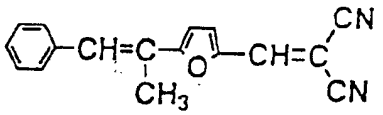
其中，A是氢原子、未取代的C_{1-8}烷基、未取代的或者被苯基、C_{1-8}烷基氨基、C_{1-8}烷基或卤原子取代的芳基；

R^1和R^2各自为氢原子、卤原子、未取代的C_{1-8}烷基、未取代的C_{1-8}烷氧基、或未取代的芳基；

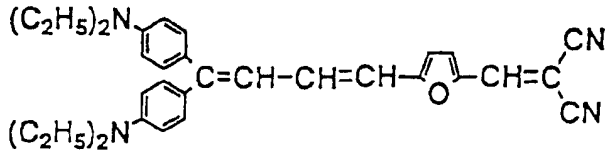
R^3和R^4各自为氢原子、卤原子；

R^5和R^6各自为氰基、或甲氧基羰基；

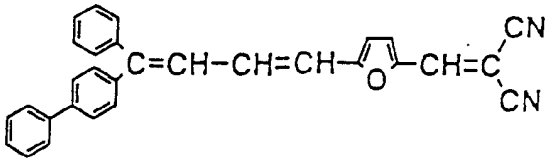
X是氧原子或硫原子；



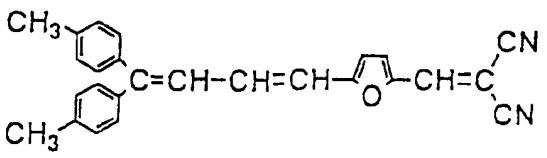
I－2



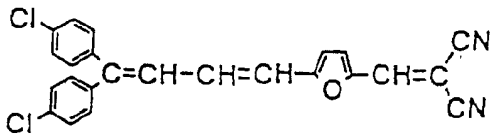
I-17



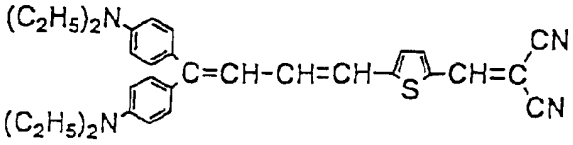
I-18



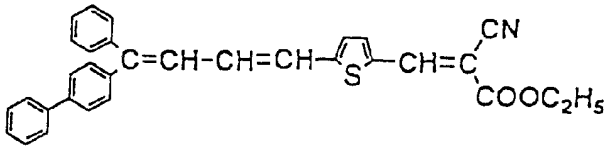
I-19



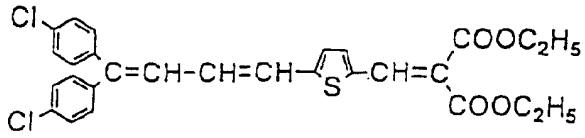
I-20



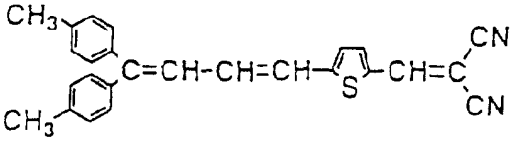
I-21



I-22



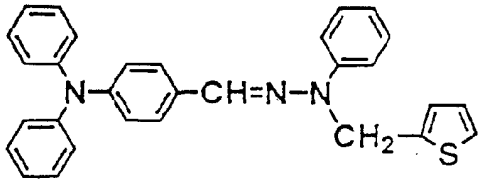
I-23



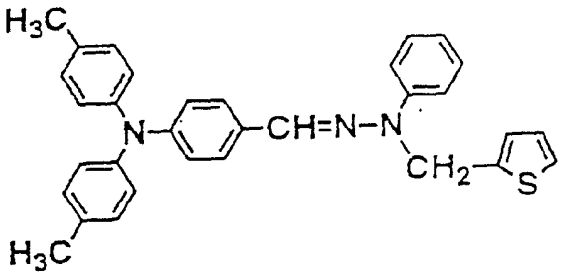
I-24

2. 如权利要求 1 所述的电子照相光电导体，其特征在于光电导层包括电荷产生层和电荷转移层，在电荷转移层中含有至少一种式(I)所示的呋喃衍生物和噻吩衍生物。

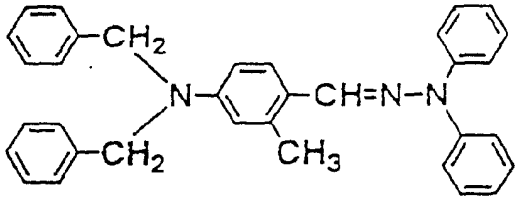
3. 如权利要求 2 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷转移层还包括至少一种电荷转移物质(IV-1)-(IV-12)：



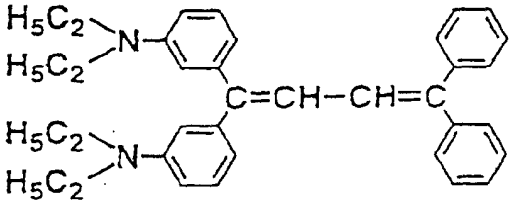
(IV - 1)



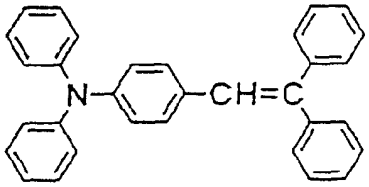
(IV－2)



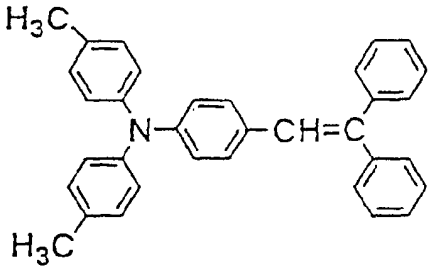
(IV－3)



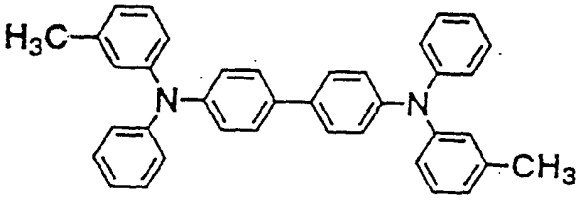
(IV－4)



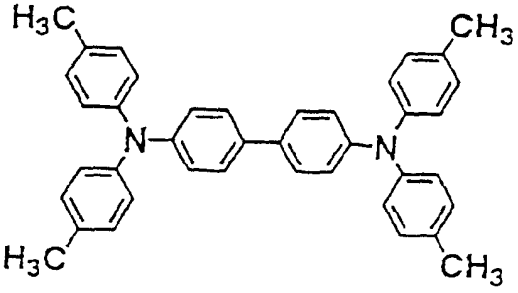
(IV－5)



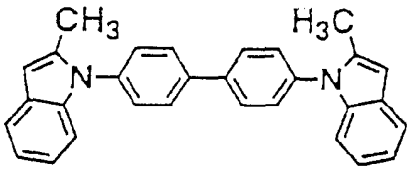
(IV－6)



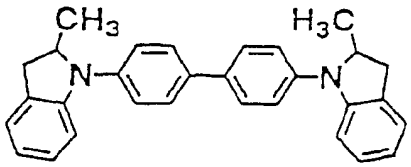
(IV－7)



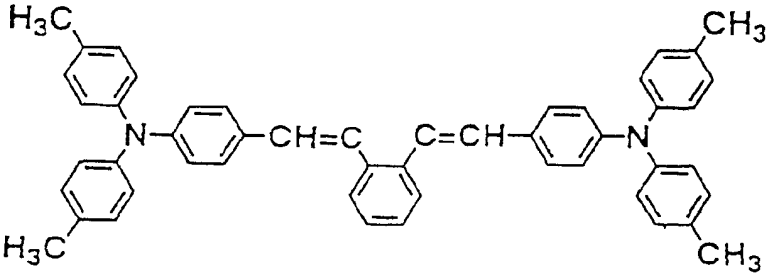
(IV－8)



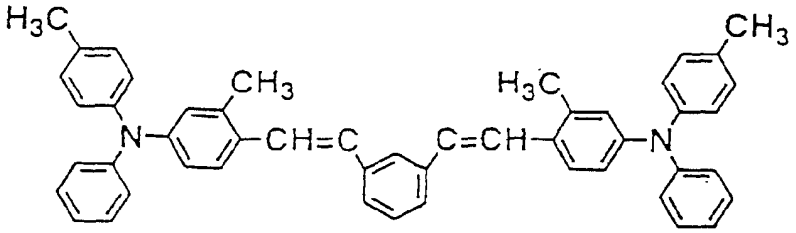
(IV－9)



(IV－10)



(IV－11)



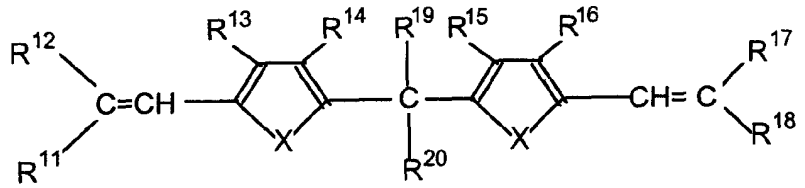
(IV－12)

4. 如权利要求 2 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷产生层包括酞菁化合物。

5. 如权利要求 2 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷产生层包括偶氮化合物。

6. 如权利要求 2 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷转移层还包括抗氧化剂。

7. 一种电子照相光电导体，包括导体基材；在所述导体基材上的光电导层；所述光电导层含有至少一种用式(II)表示的作为电荷转移剂的呋喃衍生物和噻吩衍生物：



(II)

其中，R^{13}、R^{14}、R^{15}和R^{16}各自为氢原子、卤原子、未取代的C_{1-8}烷基、C_{1-8}烷氧基或C_{1-8}烷基氨基；

R^{19}和R^{20}各自为氢原子、甲基、乙基，并且R^{19}和R^{20}可相互形成一个环；

R^{11}、R^{12}、R^{17}和R^{18}各自为氰基或甲氧基羰基或乙氧基羰基；

X 是氧原子或硫原子。

8. 如权利要求 7 所述的电子照相光电导体，其特征在于光电导层包括电荷产生层和电荷转移层，在电荷转移层中含有至少一种式(II)所示的呋喃衍生物和噻吩衍生物。

9. 如权利要求 8 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷转移层还包括至少一种电荷转移物质(IV-1)-(IV-12)。

10. 如权利要求 8 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷产生层包括酞菁化合物。

11. 如权利要求 8 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷产生层包括偶氮化合物。

12. 如权利要求 8 所述的电子照相光电导体，其特征在于电荷转移层还包括抗氧化剂。

电子照相光电导体

发明的领域

本发明涉及使用电子照相方法的打印机和复印机用电子照相光电导体(photoconductors)的光电导层。具体地说，本发明涉及光电导层的构成材料。

背景技术

使用电子照相方法用于打印机、传真机、数码复印机和模拟复印机的常规电子照相光电导体的光电导材料(下面简称为光电导体)包括无机光电导物质，如硒及其合金；分散在树脂粘合剂中的无机光电导物质如氧化锌或氧化镉；有机光电导物质如聚-N-乙烯基咔唑或聚乙烯基蒽，以及分散在树脂粘合剂中或真空沉积的有机光电导物质如酞菁或双偶氮化合物。

光电导体需要具有在暗处保持表面电荷、随受光而产生电荷并随受光而转移电荷的功能，它可被分成在单独的一层光电导层中具有所述功能的单层型光电导体，以及由主要用于产生电荷的层和主要用于在暗处保持电荷并随受光而转移电荷的层组成的所谓叠层型光电导体。就用这些类型的光电导体使用电子照相法成像而言，可使用例如 Carson 方法。Carson 成像方法包括用电晕放电在暗处对光电导体充电、在充电后的光电导体表面上形成原稿字符和图片的静电潜影，使用上色剂对形成的静电潜影显影，并将经显影的上色剂影像固定在纸和此类载体上。光电导体经过消除电荷、除去残留的上色剂以及光消除电荷后重复使用。

在 Carson 方法中可使用各种成像步骤。可采用使用金属导线的 corotron 或 scorotron 法以及使用充电刷或辊的接触充电法对光电导体充电，在显影步骤可使用双组分显影法、非磁性单组分显影法以及磁性单组分显影法。

近年来，有机光电导体由于具有柔性、热稳定性和便于成膜而得到了发展。美国专利 3,484,237 披露了含有聚-N-乙烯基咔唑和 2,4,7-三硝基芴酮的光电导体、日本未审查的公开专利申请 S47－37543 披露了含有有机颜料作为主要成分的光电导体。日本未审查的公开专利申请 S47－10785 披露了含有由颜料和树脂作为主要成分组成的低共熔复合物的光电导体。目前，主要使用包括电荷产生层和电荷转移层的功能分散性有机光电导体，所述电荷产生层包括非金属酞菁、金属酞菁(如钛氧基酞菁)或偶氮化合物及树脂粘合剂。电荷转移

层包括腙化合物、苯乙烯基化合物、二元胺化合物或丁二烯化合物和树脂粘合剂。

在电荷产生层叠合在导电基材上并且电荷转移层叠合在该电荷产生层上形成的功能分散型光电导体中，由于电荷转移物质的性能(其作用为电子施主)使得空穴用于电荷转移，所以当光电导体表面被负电荷充电时，负电荷充电的光电导体具有感光性。与正电荷电晕放电相比负电荷电晕放电是不稳定的，负电荷电晕放电会产生臭氧和氮的氧化物。吸附在光电导体表面的臭氧和氮的氧化物会物理和化学地降低该表面的品质，臭氧和氮的氧化物对环境安全是非常有害的。与负电荷充电的光电导体相比，正电荷充电光电导体的实际应用量更大、应用更广泛。

业已开发了各种正电荷充电的光电导体。一些含有分散在树脂粘合剂中的电荷产生剂和电荷转移剂的单层光电导层的正电荷充电的光电导体已投入了实际应用。但是这种单层型正电荷充电光电导体的感光性不足以用于高速机器中。需要更加改进以便重复使用单层型正电荷充电光电导体。

可通过将电荷产生层叠合在电荷转移层上制造可高速使用的叠层型正电荷充电光电导体。但是，由于电荷产生层暴露在光电导体的表面，因此在电晕放电、光照射和机械磨损方面出现了光电导体重复使用的稳定性问题。在电荷产生层上放置保护层以避免电荷产生层的机械磨损对改进光电导体的感光性和电气性能是有害的。

也已提出了包括在电荷产生层上叠合电荷转移层的叠层型正电荷充电的光电导体。可使用包括 2,4,7-三硝基芴酮在内的电荷转移物质，但是 2,4,7-三硝基-9-芴酮是致癌物质。日本未审查公开专利申请 S50-1-31941,H06-59483 和 H06-123986 提出了氰化合物和醌化合物作为电荷转移剂，但是还未得到能安全地用于叠层型正电荷充电光电导体的任何电荷转移剂。

尽管有机光电导材料具有许多无机光电导材料所不具备的优点，但是常规有机光电导材料不具备电子照相光电导体所需的所有性能。需要开发一种高感光性光电导体，这种光电导体在电子照相设备中经过长时间连续使用后其性能很少发生变化。尤其是，顾客对能在采用上述各种成像方法的各种电子照相设备中长时间连续使用的感光体的要求不断提高。常规叠层型光电导体的感光灵敏度是不够的。常规叠层型光电导体的实际长时间使用导致必须解决的电位下降、残留电位上升、感光性下降以及诸如此类的问题。因此，至今未开发出有助于获得电子照相光电导体所有有利性能的技术。

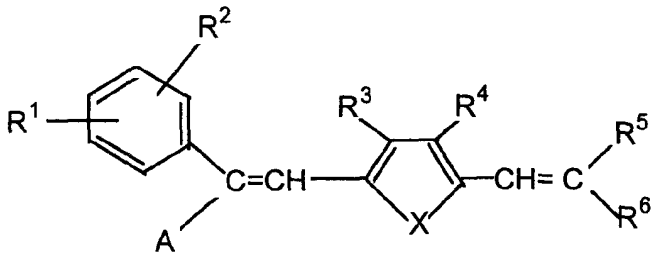
发明的内容

因此，本发明的目的是提供一种电子照相光电导体，它具有足够的稳定性以承受实际电子照相设备中长时间重复连续使用。本发明的另一个目的是提供一种电子照相光电导体，它能用于采用金属导线进行充电的 corotron 法或 scorotron 法、采用充电刷或充电辊充电的接触充电法、采用双组分显影法、采用非磁性单组分显影法和采用磁性单组分显影法的各种电子照相设备。

本发明的另一个目的是提供一种在正电荷充电模式充电下具有优良电气性能的高感光性的电子照相光电导体。本发明再一个目的是提供一种用于复印机和打印机的电子照相光电导体。

本发明人发现光电导层中含有至少一种选自特殊的呋喃衍生物和噻吩衍生物的电子照相光电导体可解决上述问题。

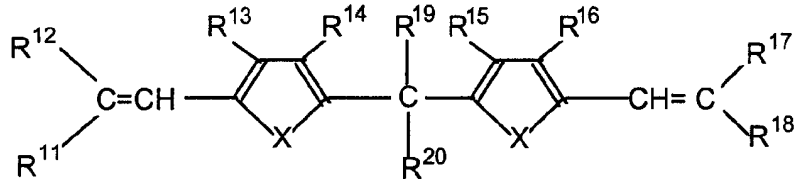
按照本发明的一个方面，提供一种包括导电基材以及在该导电基材上的一层光电导层的电子照相光电导体，所述光电导层含有至少一种由通式(I)所示呋喃衍生物和噻吩衍生物组成的电荷转移剂：



(I)

其中，A 是氢原子、取代或未取代的烷基、或者取代或未取代的芳基；R^1是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、硝基、氰基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；R^2是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、烷氧基、烷基氨基、硝基、氰基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；R^3是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的芳基；R^4是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的芳基；R^5是氰基、或烷氧基羰基;R^6是氰基或烷氧基羰基；X 是氧原子或硫原子。

按照本发明的另一方面，提供一种电子照相光电导体，它包括导电基材和在该导电基材上的光电导层；所述光电导层含有至少一种由通式(II)所示的呋喃衍生物和噻吩衍生物组成的电荷转移剂：



(II)

其中，R^{13}是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；R^{14}是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；R^{15}是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；R^{16}是氢原子、卤原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；R^{19}是氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的芳基；R^{20}是氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的芳基；R^{11}是氰基或烷氧基羰基；R^{12}是氰基或烷氧基羰基；R^{17}是氰基、或烷氧基羰基；X是氧原子或硫原子。

较好的是，通式(II)中R^{19}和R^{20}形成一个环。

较好的是，通式(I)中A是氢原子、含有1-8个碳原子的烷基、未取代的苯基、未取代的联苯基、未取代的萘基、被一个或多个卤原子取代的苯基、被一个含有1-8个碳原子的烷基取代的苯基、或被一个含有1-8个碳原子的烷基氨基取代的苯基。

较好的是，通式(I)中R^1、R^2的烷基、烷氧基和烷基氨基含有1-8个碳原子。

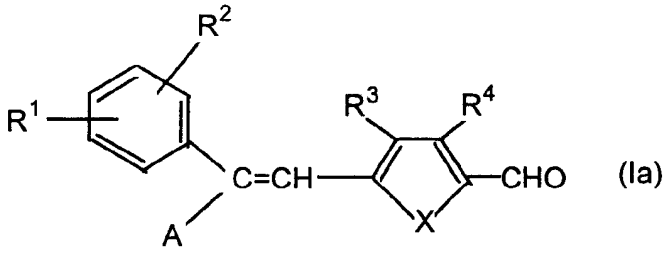
较好的是，通式(II)中R^{13}-R^{16}的烷基、烷氧基和烷基氨基含有1-8个碳原子。

通式(I)和(II)的呋喃衍生物和噻吩衍生物还没在电子照相光电导体中使用过。本发明人对由通式(I)和式(II)所描述的呋喃衍生物和噻吩衍生物的应用进行了研究，取得了下列结果。

本发明光电导体显示出高的感光性。本发明光电导体的电位特性和感光性特性在使用前面所述各种成像方法的各种电子照相设备中长时间使用后不会退化。即向光电导层中加入由通式(I)或式(II)所示的呋喃衍生物或噻吩衍生物可获得优良的电子照相性能。

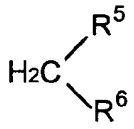
通过使用至少一种呋喃衍生物或噻吩衍生物作为电荷转移剂，可获得可用于正电荷充电方式的高感光性和电气性能优良的光电导体。

可使用常规方式合成由通式(I)和式(II)描述的呋喃衍生物和噻吩衍生物。在碱的存在下，在适当的有机溶剂(如苯和甲苯)中通过使结构式(Ia)所述的醛化合物：



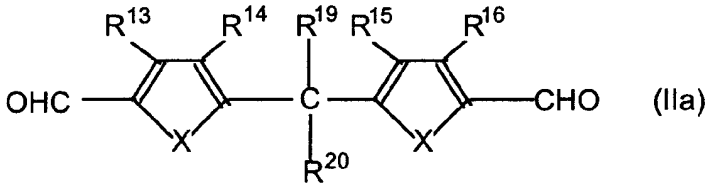
(Ia)

与结构式(Ib)所述的反应试剂：



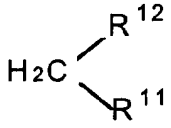
(Ib)

反应，可容易地制得由通式(I)所述的化合物。在碱的存在下，在适当的有机溶剂(如苯和甲苯)中通过使式结构(IIa)所述的醛化合物：

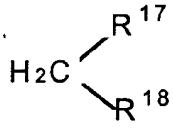


(IIa)

与结构式(IIb)所述的反应试剂：

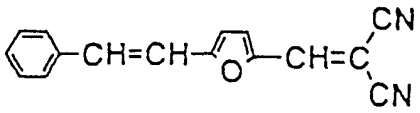


和/或 (IIb)

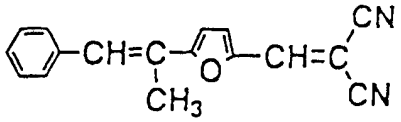


反应可容易地制得由通式(II)所示的化合物。

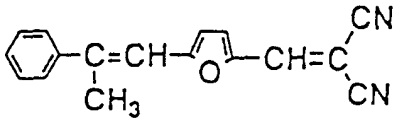
由通式(I)表示的呋喃或噻吩衍生物的例子如下：



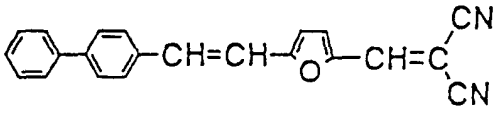
I－1



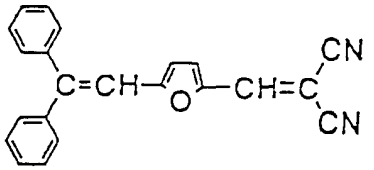
I－2



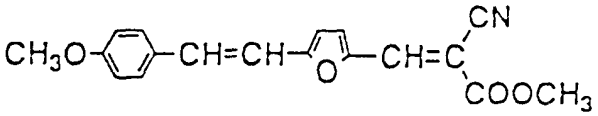
I－3



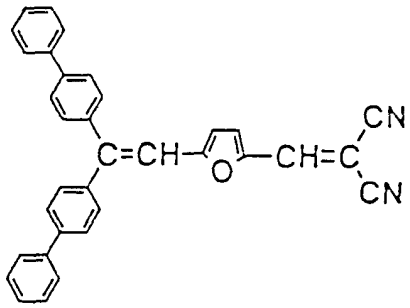
I－4



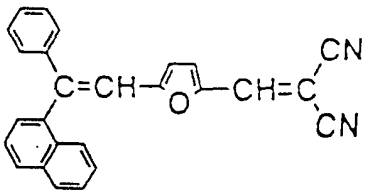
I－5



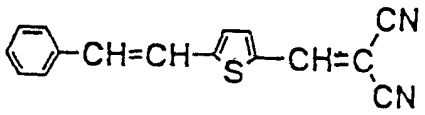
I－6



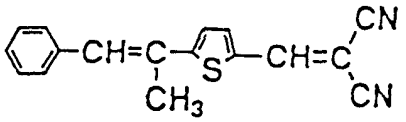
I－7



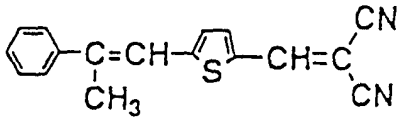
I－8



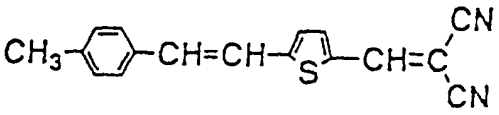
I-9



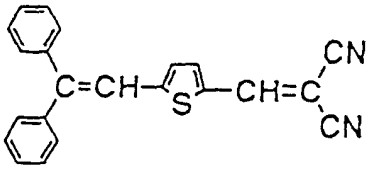
I-10



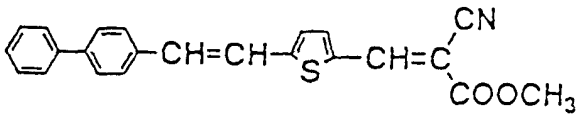
I-11



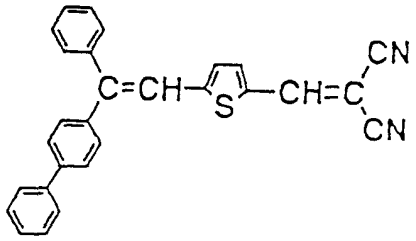
I-12



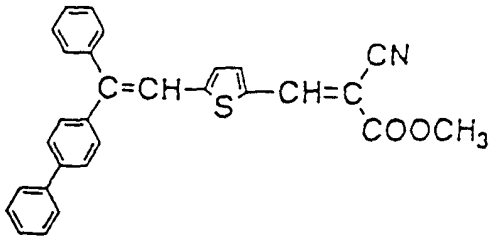
I-13



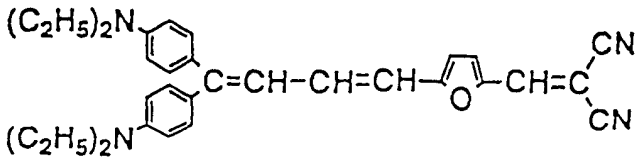
I-14

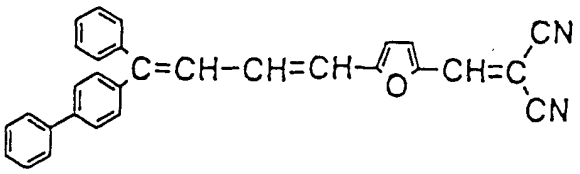


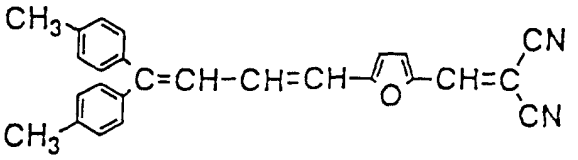
I-15

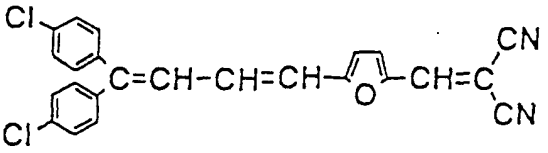


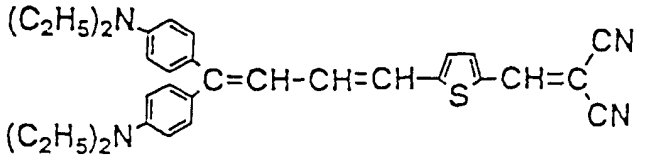
I-16

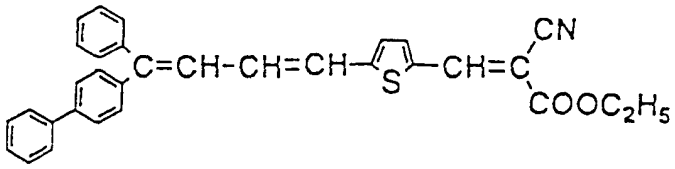

I-17

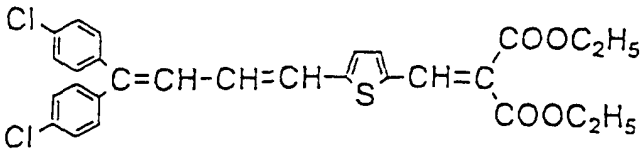

I-18

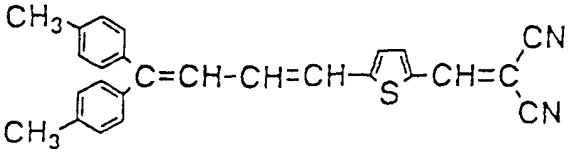

I-19


I-20

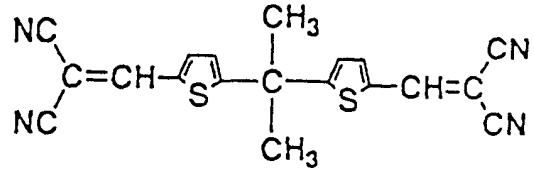

I-21


I-22

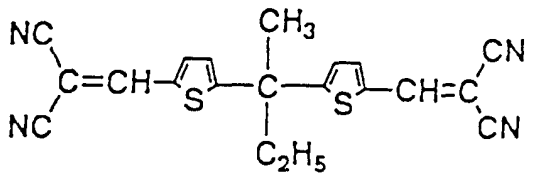

I-23


I-24

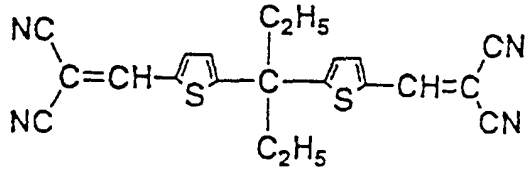
由通式(II)表示的呋喃或噻吩衍生物的例子如下:



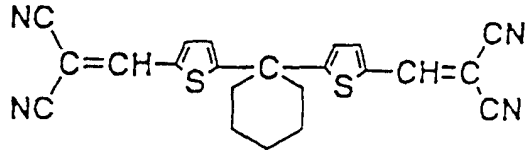
II-1



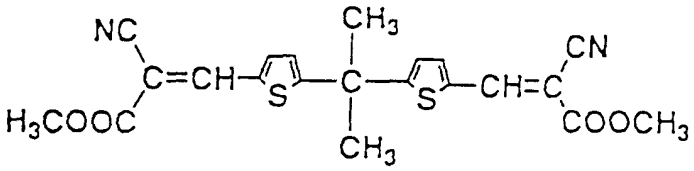
II-2



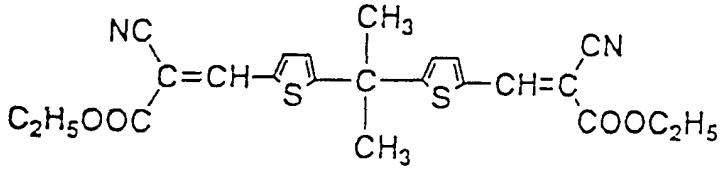
II-3



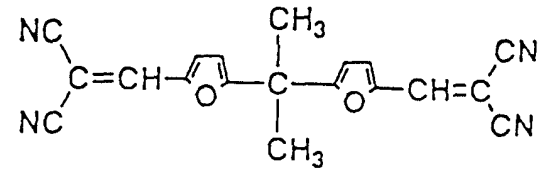
II-4



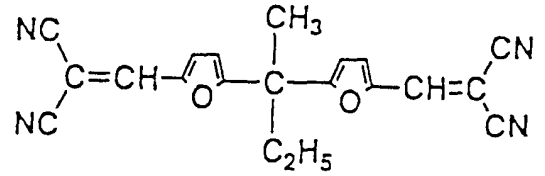
II-5



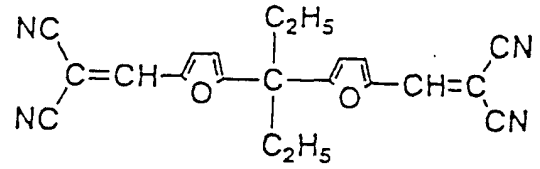
II-6



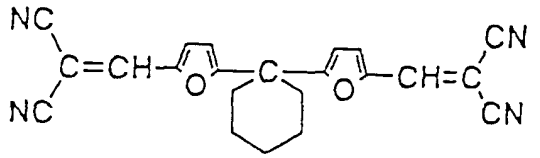
II-7



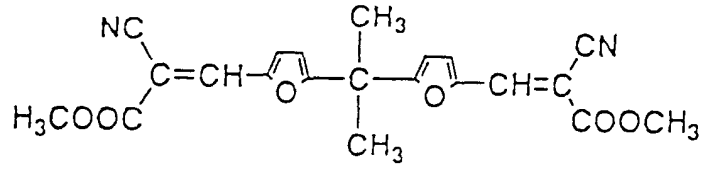
II-8



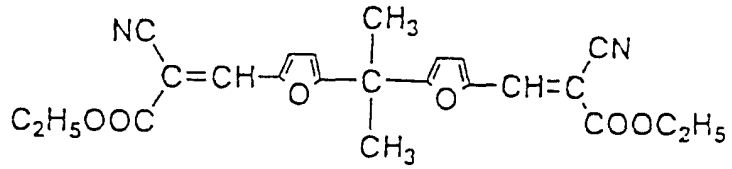
II-9



II-10

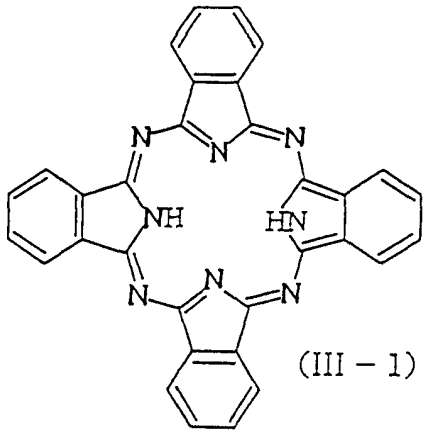


II-11

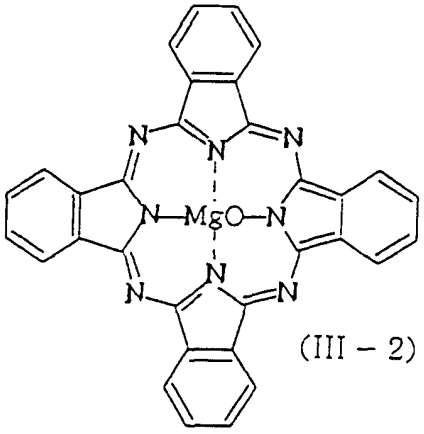


II-12

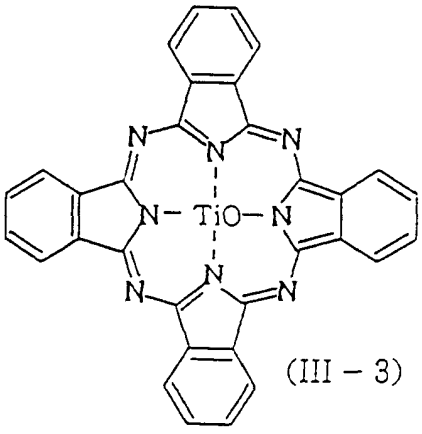
用于本发明的电荷产生剂的例子包括如下酞菁化合物(III-1)-(III-6):



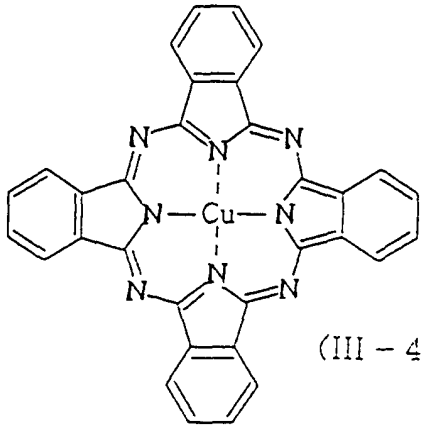
(III－1)



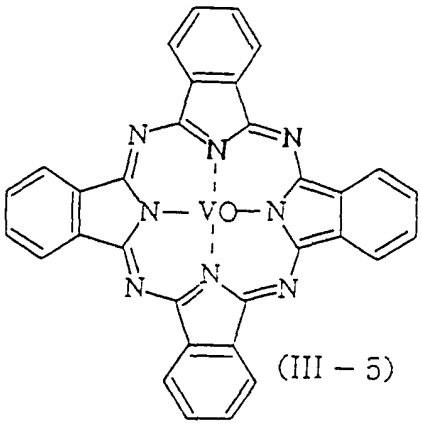
(III－2)



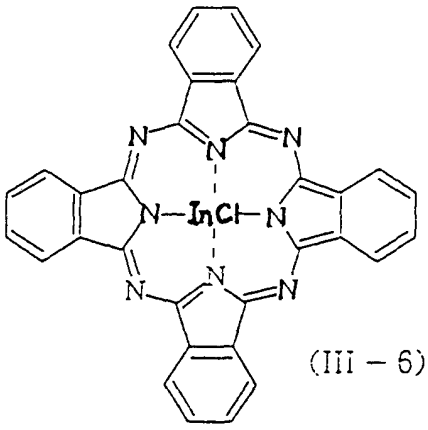
(III－3)



(III－4)

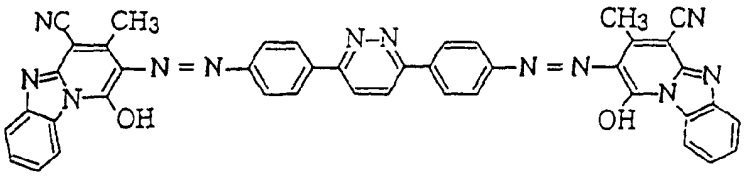


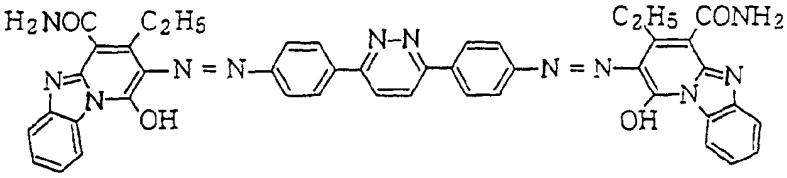
(III－5)

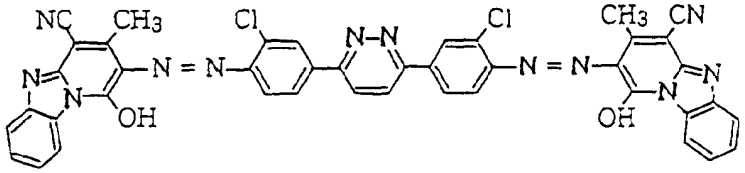


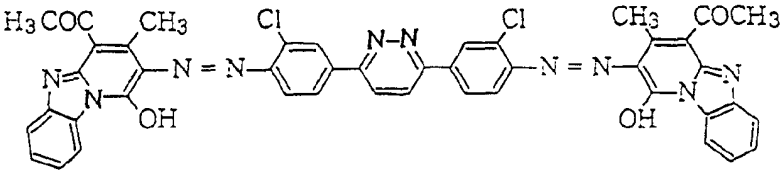
(III－6)

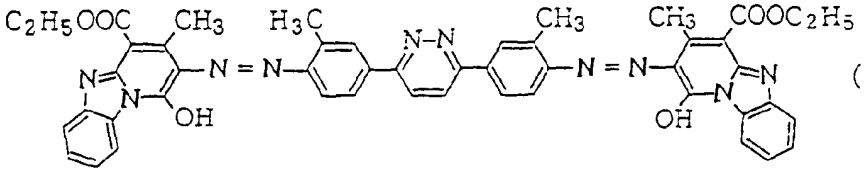
以及如下双偶氮化合物(III-7)-(III-24):

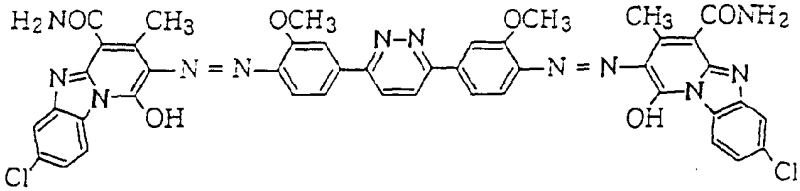

(III－7)

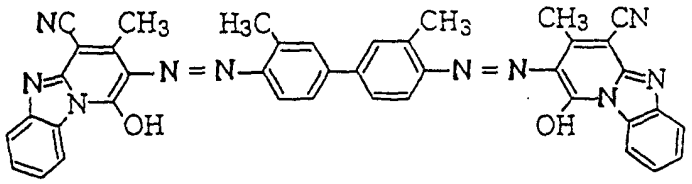

(III－8)


(III－9)

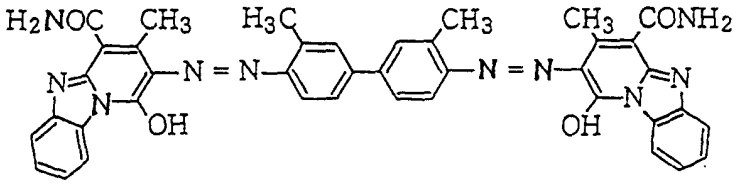

(III－10)


(III－11)

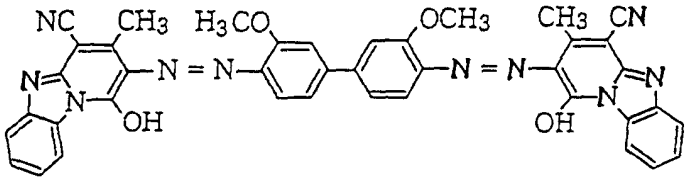

(III－12)



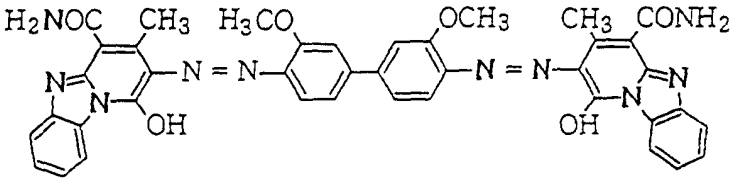
(III－13)



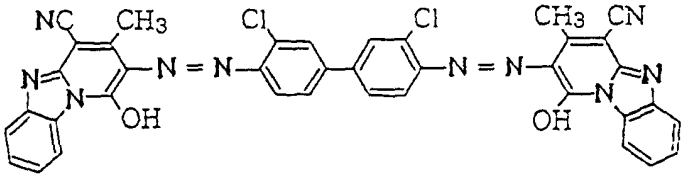
(III－14)



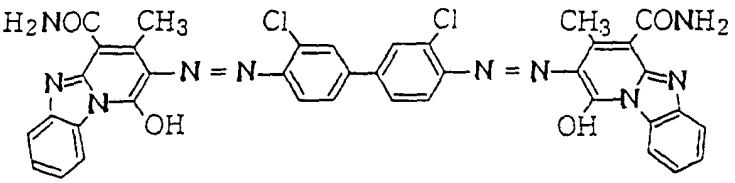
(III－15)



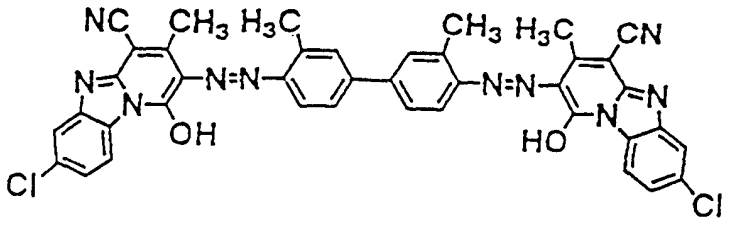
(III－16)



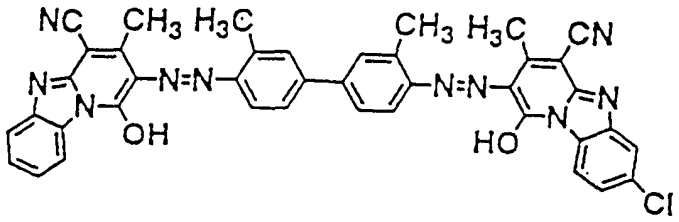
(III－17)



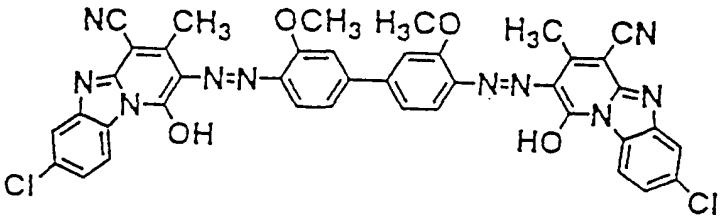
(III－18)



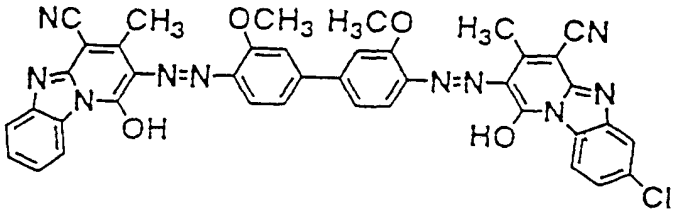
(III－19)



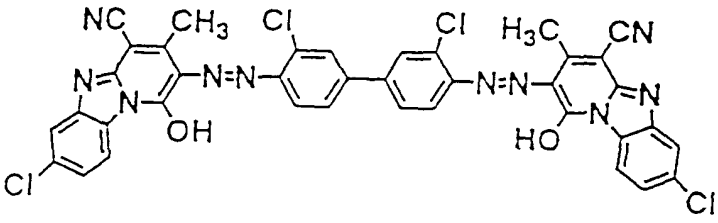
(III－20)



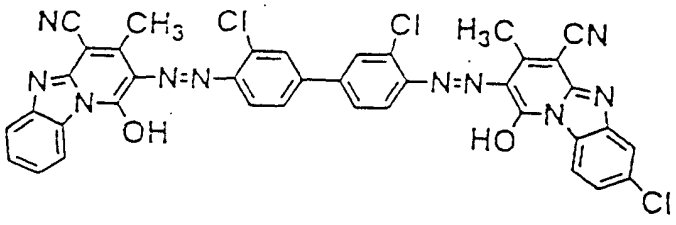
(III－21)



(III－22)

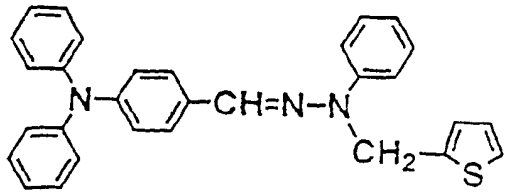


(III－23)

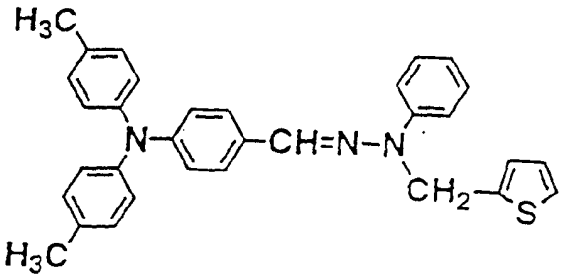


(III－24)

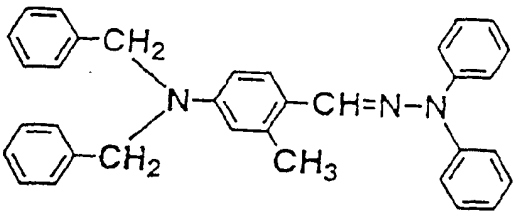
下列化合物(IV-1)-(IV-12)可与由通式(I)和式(II)所述的呋喃衍生物和噻吩衍生物组合使用:



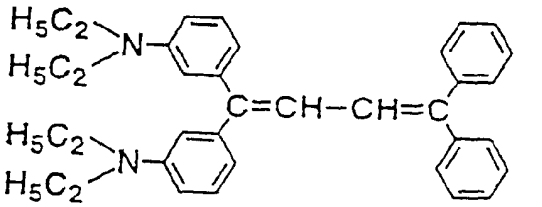
(IV－1)



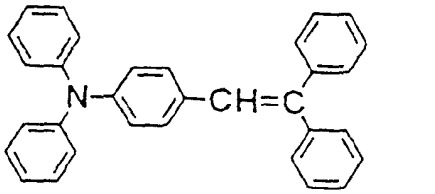
(IV－2)



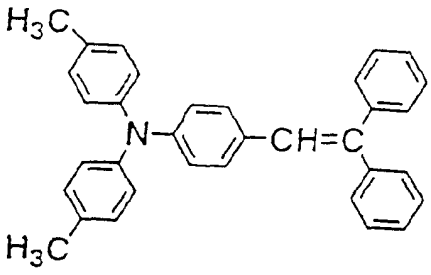
(IV－3)



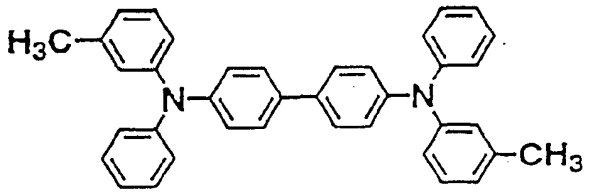
(IV－4)



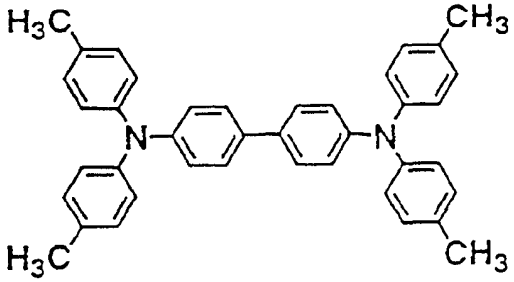
(IV－5)



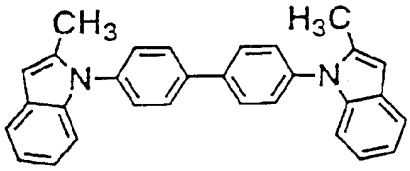
(IV－6)



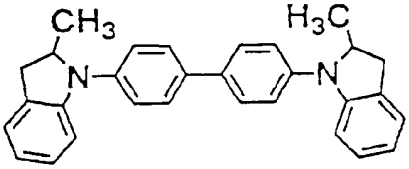
(IV－7)



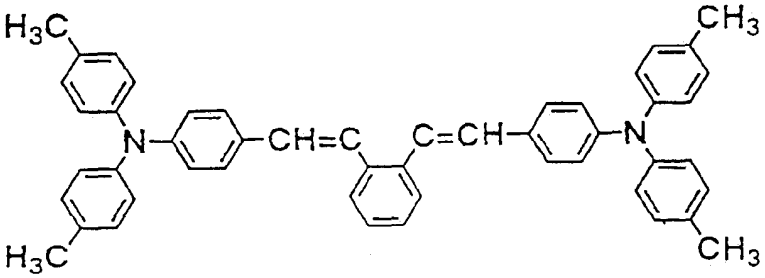
(IV－8)



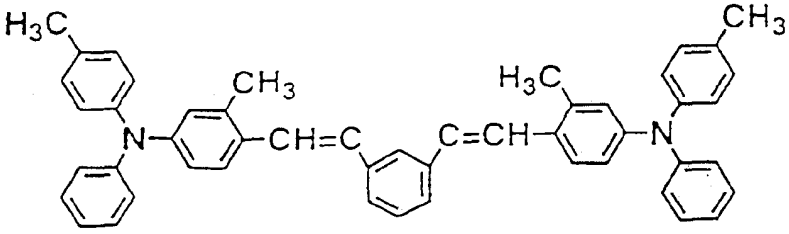
(IV－9)



(IV－10)

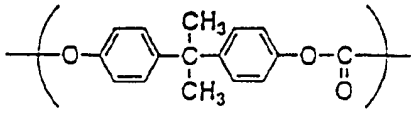


(IV－11)

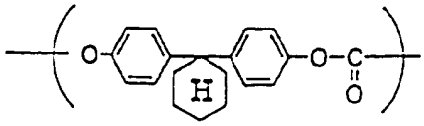


(IV－12)

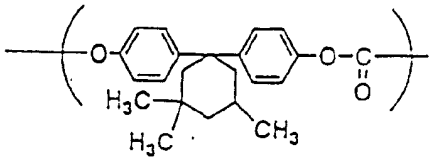
用于电荷转移层的树脂粘合剂的例子包括下列各种聚碳酸酯树脂(V-1)-(V-7):



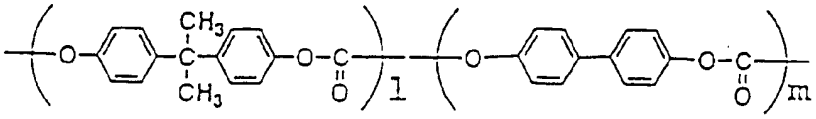
(V－1)



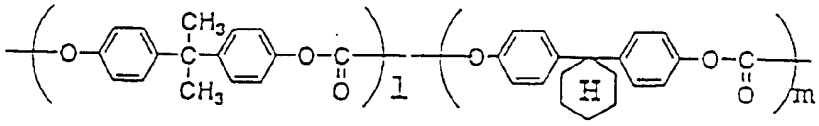
(V－2)



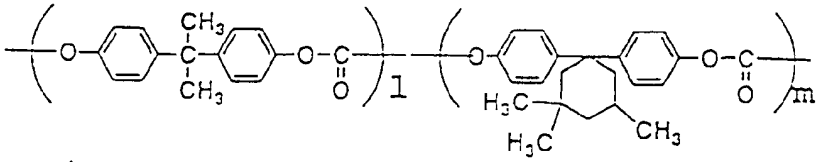
(V－3)



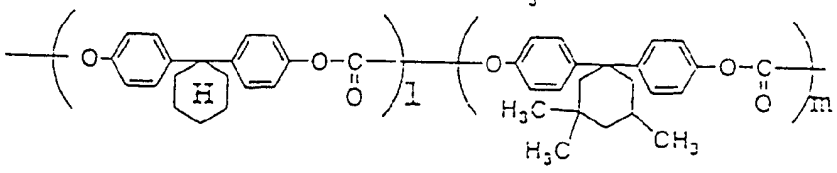
(V－4)



(V－5)



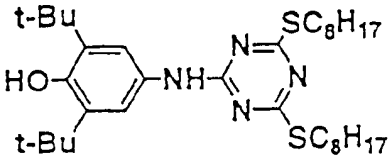
(V－6)



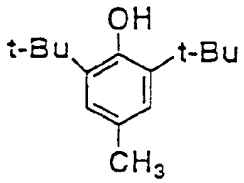
(V－7)

在光电导层中使用胺抗氧化剂、酚抗氧化剂、含硫抗氧化剂、亚磷酸盐抗氧化剂、含磷抗氧化剂和苯频哪醇抗氧化剂(VI-1)-(VI-45)，以防止臭氧损伤光电导层:

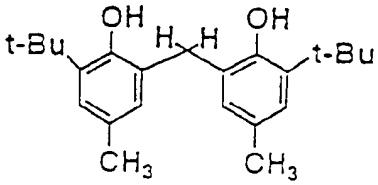
5



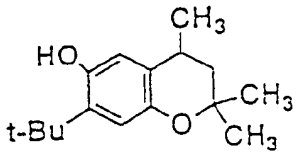
(VI－1)



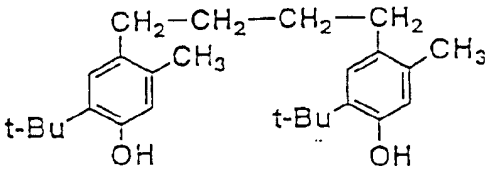
(VI－2)



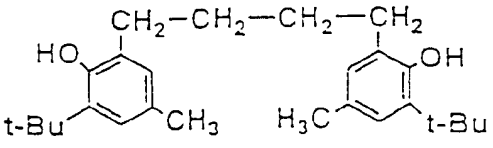
(VI－3)



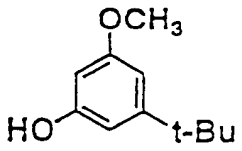
(VI－4)



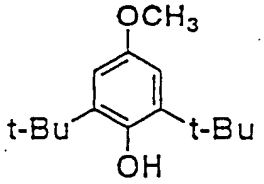
(VI－5)



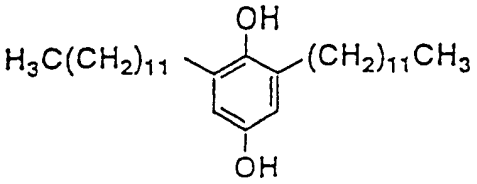
(VI－6)



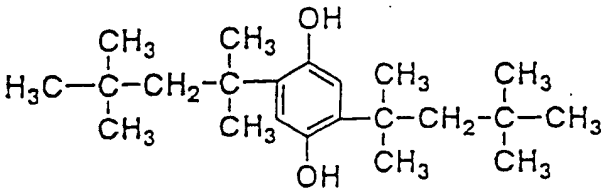
(VI－7)



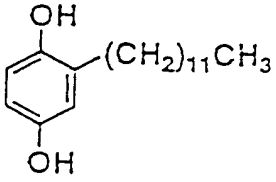
(VI－8)



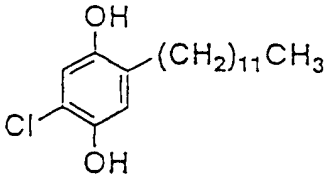
(VI－9)



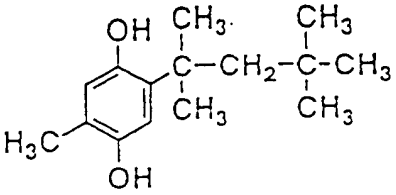
(VI－10)



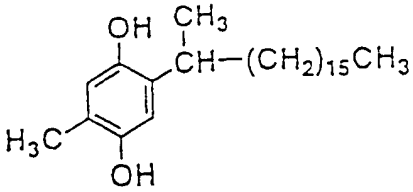
(VI－11)



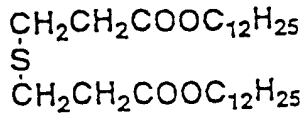
(VI－12)

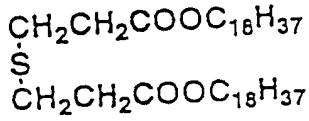


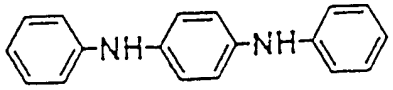
(VI－13)

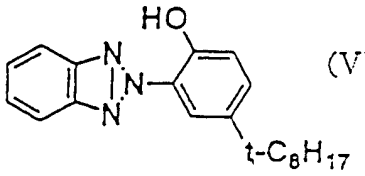


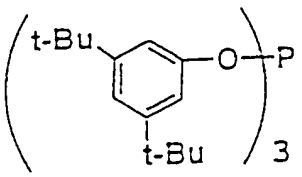
(VI－14)

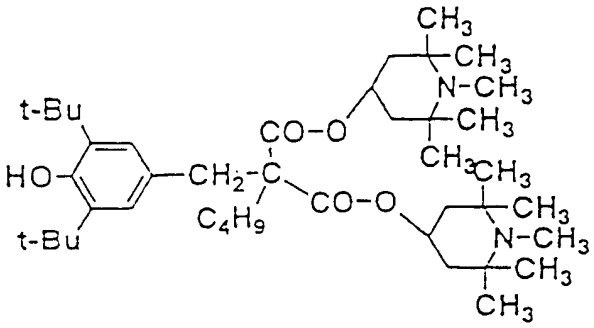

(VI－15)

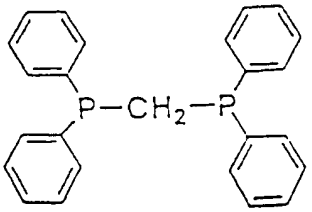

(VI－16)

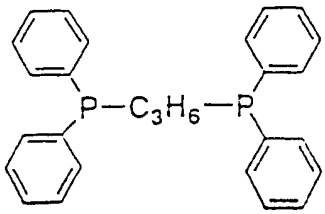

(VI－17)

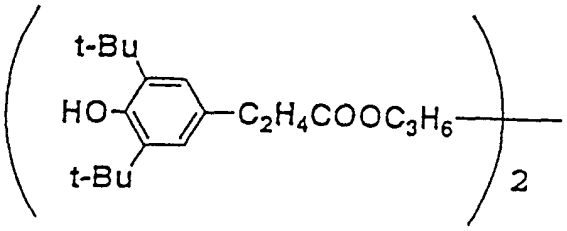

(VI－18)


(VI－19)

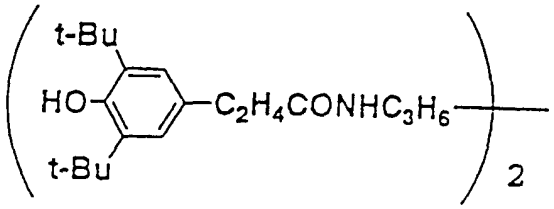

(VI－20)


(VI－21)

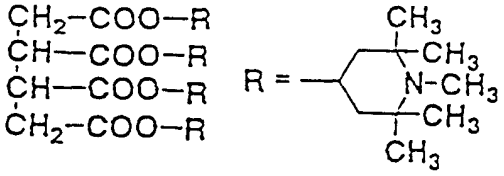

(VI－22)



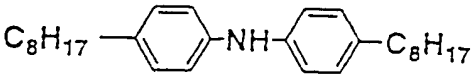
(VI－23)



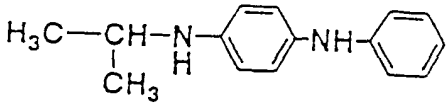
(VI－24)



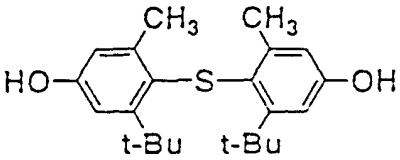
(VI－25)



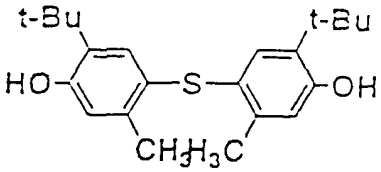
(VI－26)



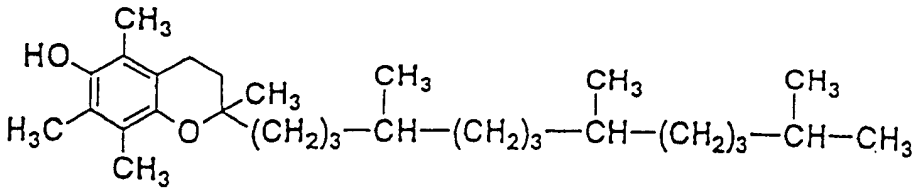
(VI－27)



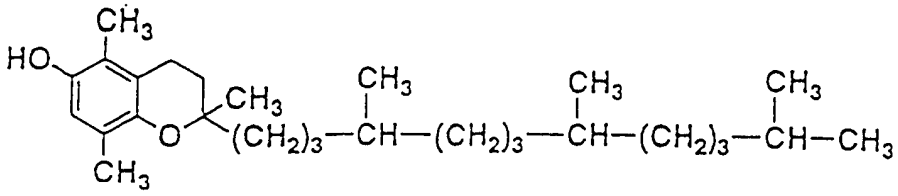
(VI－28)



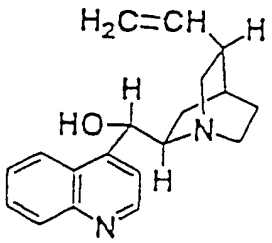
(VI－29)



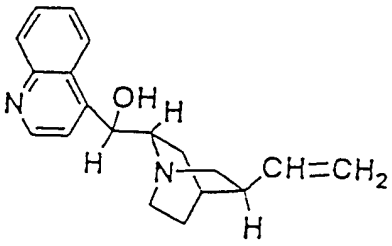
(VI－30)



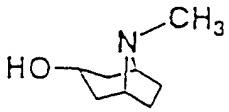
(VI－31)



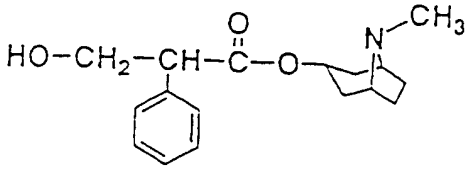
(VI－32)



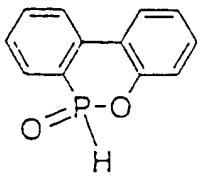
(VI－33)



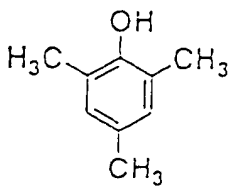
(VI－34)



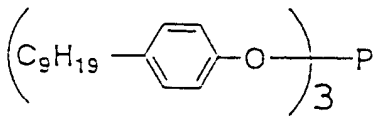
(VI－35)



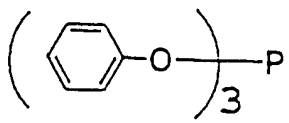
(VI－36)



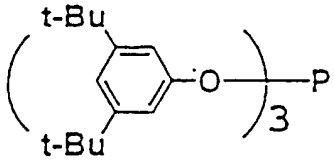
(VI－37)



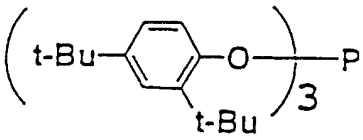
(VI－38)



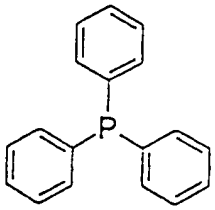
(VI－39)



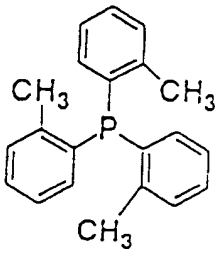
(VI－40)



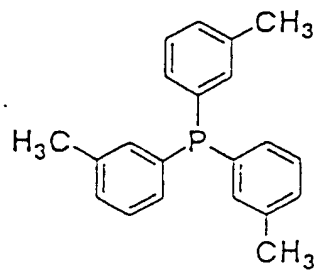
(VI－41)



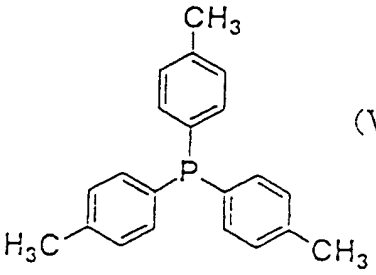
(VI－42)



(VI－43)



(VI－44)



(VI－45)

附图简述

下面将参照附图对本发明进行描述，所述附图例举了含有前面所述化合物的光电导层。

图 1 是含有单层光电导层的本发明电子照相光电导体的剖面图；

图 2 是本发明叠层型电子照相光电导体的剖面图；

图 3 是本发明叠层型电子照相光电导体的剖面图。

图中标号 1 表示导体基材，2 表示光电导层，3 表示电荷产生层，4 表示电荷转移层，5 表示覆盖层。

较好实例的详细描述

用于本发明的呋喃或噻吩衍生物作为(a)主要的电荷转移物质或者(b)作为电子转移物质添加在电荷转移层中的一种添加剂。在(a)情况下，电荷转移层中呋喃或噻吩衍生物的含量宜为 30-70 重量%，最好为 40-60 重量%。在(b)情况下，电荷转移层中呋喃或噻吩衍生物的含量宜为 0.5-5 重量%。在(a)情况下，单层光电导体(见图 1)和基材/电荷产生层/电荷转移层型叠层光电导体(见图 2)都是正电荷充电型的。而在(b)情况下，单层光电导体(见图 1)和基材/电荷转移层/电荷产生层型叠层光电导体(见图 3)都是正电荷充电型的，但是基材/电荷产生层/电荷转移层型叠层光电导体是负电荷充电型的。

图 1 所示的光电导层是所谓的单层光电导体，它包括导电基材 1 和在该导电基材 1 上的光电导层 2。光电导层 2 包括分散在粘合剂树脂中的电荷产生剂和呋喃或噻吩衍生物电荷转移剂。如有必要可在光电导层 2 上形成覆盖层 5。

图 2 所示的光电导层是所谓的叠层型光电导体，它包括导电基材 1 和光电导层 2，所述光电导层 2 包括含有电荷产生剂的电荷产生层 3 和含有呋喃或噻吩衍生物电荷转移剂的电荷转移层 4。

图 3 所示的光电导体具有叠层次序相反的另一种叠层结构。在这种叠层型光电导体中，常形成覆盖层以保护电荷产生层 3。

可通过将电荷产生剂分散在溶解有电荷转移剂和粘合剂树脂的溶液中制得分散液，随后将该分散液涂覆在导电基材上制得图 1 所示的光电导体。如有必要，可使用常规的涂覆技术在光电导层上形成覆盖层。

可如下制得图 2 所示的光电导体：用真空沉积法将电荷产生剂沉积在导电基材上，或者将由电荷产生剂溶解在溶剂中、或电荷产生剂分散在粘合剂树脂中制得的分散液涂覆在导电基材上并干燥制得电荷产生层；随后将溶解有电荷转移剂和粘合剂树脂的溶液涂覆在电荷产生层上并干燥形成电荷转移层。

可如下制得图 3 所示的光电导体：将溶解有电荷转移剂和粘合剂树脂的溶

液涂覆在导电基材上并干燥形成电荷转移层；随后用真空沉积法将电荷产生剂沉积在电荷转移层上，或者将由电荷产生剂溶解在溶剂中、或电荷产生剂分散在粘合剂树脂中制得的分散液涂覆在电荷转移层上并干燥制得电荷产生层。接着用常规的涂覆技术在电荷产生层上形成覆盖层。

导电基材 1 用作光电导体的电极并作为光电导体层的支承体。导电基材 1 可以制成圆柱、平板或膜的形状，金属如铝、不锈钢和镍；或经过处理呈导电性的玻璃和树脂可用作导电基材 1。可使用绝缘聚合物，如酪素(casein)、聚乙烯醇、尼龙、聚酰胺、蜜胺和纤维素；导电聚合物，如聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺；或含有金属氧化物粉末或低分子量化合物的聚合物进行表面涂刷以使基材具有导电性。。

如上所述，电荷产生层 3 是通过真空沉积电荷产生剂，或者通过涂覆由电荷产生剂溶解在溶剂中或电荷产生剂分散在树脂粘合剂中产生的分散液并干燥后制成的。该电荷产生层 3 随辐照光而产生电荷。电荷产生层 3 最好具有高的电荷产生效率并能高效地将产生的电荷注入电荷转移层 4。电荷注入效率最好不依赖于电场并且即使在低电场下也具有高的注入效率。

可使用颜料和染料如酞菁(III-1)-(III-6)、偶氮化合物(III-7)-(III-24)及其衍生物、金属酞菁如钛氧基酞菁、醌化合物、靛蓝化合物、花青化合物、squalium 化合物、azulenium 化合物和吡喃鎓(pyrilium)化合物；以及硒及其化合物作为电荷产生剂。可根据用于成像的照射光源的光波长范围选择适当的电荷产生剂。形成的电荷产生层 3 的厚度为 5 微米或更小，最好为 2 微米或更小，因为该厚度对于仅具有电荷产生功能的电荷产生层来说是足够的。除了电荷产生剂作为主要成分以外，电荷产生层中还可含有电荷转移剂。

用于电荷产生层的树脂粘合剂包括聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、环氧树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩乙醛、苯氧基树脂、硅氧烷树脂、丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、缩甲醛树脂、纤维素树脂及其共聚物、卤化物和氰乙基化合物。粘合剂树脂可以单独使用或组合使用。

电荷转移层 4 是一层分散有上述通式(I)或(II)所述的呋喃衍生物或噻吩衍生物的涂层膜。电荷转移层 4 的作用是在暗处作为绝缘层保持光电导层的电荷并在受光过程中转移来自电荷产生层的电荷。各种化合物(IV-1)-(IV-12)可组合在一起作为电荷转移层。电荷转移层的厚度最好为 10-40 微米。各种粘合剂树脂(V-1)-(V-7)、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、polyphenylene etheracryl、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、及其共聚物可作为树脂粘合剂用于电荷转移层。

在光电导层中可使用胺抗氧化剂、酚抗氧化剂、含硫抗氧化剂、亚磷酸盐

抗氧化剂、含磷抗氧化剂和苯频哪醇抗氧化剂(VI-1)-(VI-45)以防止光电导层被臭氧损坏。

覆盖层 5 在暗处保持电晕放电产生的电荷，并透过光电导层敏感的光线。要求覆盖层 5 将照射光透射至光电导层、接受向其注入的产生的电荷并中和表面电荷。可使用有机绝缘膜材料如聚酯和聚酰胺形成覆盖层 5。可在有机绝缘膜材料中混入无机物质如玻璃树脂和 SiO_2 或者能降低电阻的材料如金属和金属氧化物。在上述电荷产生剂的光吸收最大的波长范围，涂层材料最好尽可能透明。

尽管涂层的厚度取决于其成份，但该厚度可以在光电导体重复使用不会产生不利影响(如残留电位上升)的任意范围内设置。

实施例

下面将通过较好的实施例对本发明进行更详细的描述。

实施例 1-8 (E1 至 E8)

实施例 1-8 是正电荷充电的光电导体。

实施例 1(E1)

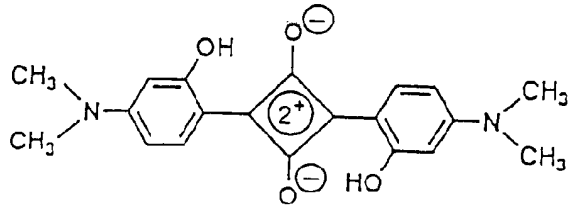
用混合机将 20 重量份 X 型无金属酞菁(下面称之为 H_2Pc)和 100 重量份呋喃衍生物(I-1)、100 重量份聚酯树脂(VYLON 200, Toyobo Co., Ltd 制)和四氢呋喃溶剂混合 3 小时形成用于光电导层的涂覆液。随后将该涂覆液涂覆在外径 30mm、长 260mm 的铝导电基材上，从而使干燥后光电导层厚度为 10 微米。

实施例 2(E2)

用混合机将 70 重量份钛氧基酞菁(下面称之为 TiOPc)和 30 重量份氯乙烯共聚物与二氯甲烷混合 3 小时形成用于电荷产生层的涂覆液。随后将如此制得的涂覆液涂覆在铝基材上，从而使电荷产生层的厚度约为 1 微米，形成电荷产生层。随后将 100 重量份式(I-5)所示的呋喃衍生物、100 重量份聚碳酸酯树脂(PCZ-200, Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.制)和 0.1 重量份硅油与二氯甲烷混合制成用于电荷转移层的涂覆液。最后将该用于电荷转移层的涂覆液涂覆在电荷产生层上，从而使电荷转移层的厚度约为 10 微米。

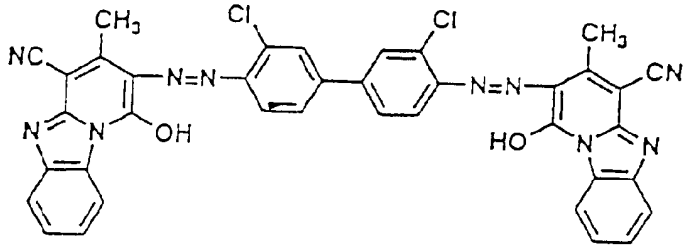
实施例 3(E3)

用相似于实施例 2 的方法制得实施例 3 的光电导体，但是用下列结构式的 squalium 颜料代替实施例 2 的 TiOPc，用噻吩衍生物(II-4)代替实施例 2 的呋喃衍生物(I5)：



实施例 4(E4)

用相似于实施例 2 的方法制得实施例 4 的光电导体，但是用下列结构式的双偶氮颜料代替实施例 2 的 TiOPc：



并用噻吩衍生物(I-13)代替实施例 2 的呋喃衍生物(I-5)，并在实施例 4 中使用聚碳酸酯树脂(V-4)(Toughzet, Idemitsu Kosan Co., Ltd.制)。

实施例 5(E5)

用相似于实施例 4 的方法制得实施例 5 的光电导体，但是用噻吩衍生物(II-1)作为实施例 5 的电荷转移剂。

实施例 6(E6)

用相似于实施例 4 的方法制得实施例 6 的光电导体，但是用噻吩衍生物(II-2)作为实施例 6 的电荷转移剂。

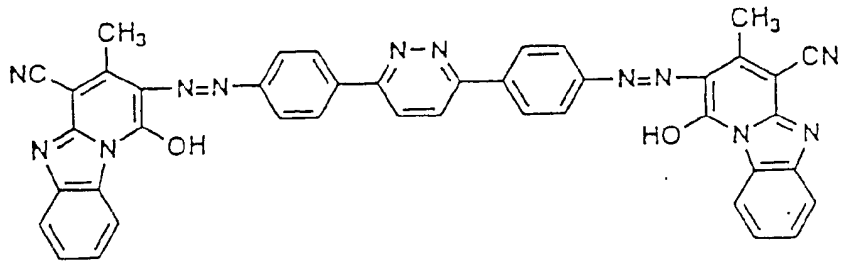
实施例 7(E7)

用相似于实施例 4 的方法制得实施例 7 的光电导体，但是用噻吩衍生物(II-4)作为实施例 7 的电荷转移剂。

实施例 8(E8)

用相似于实施例 4 的方法制得实施例 8 的光电导体，但是用下列结构式的

双偶氮颜料代替实施例 4 中的双偶氮颜料:



并用呋喃衍生物(I-5)作为实施例 8 的电荷转移剂.

评价上面制得的光电导体的电子照相特性.

测量在暗处用+4.5kV 电晕放电对光电导体表面进行正电荷充电时的初始表面电位 Vs(V), 以及停止电晕放电后将光电导体在暗处放置 5 秒后的表面电位 Vd(V), 并通过测量用 100lx 照度的白光照射光电导体表面使表面电位 Vd 降至其一半所需的时间间隔(秒)以获得感光性 $E_{1/2}$(lux · S). 测量用 100lx 照度的白光照射 10 秒形成的表面电位作为残留电位 Vr(V).

由于期望实施例 1-3 的光电导体在长波长时具有高感光性, 因此同时测量了用波长为 780nm 的单色光时实施例 1-3 的电子照相特性. 用相似的方法对表面电位 Vs(V)和 Vd(V)进行了测量, 此时通过使用 1 微瓦的单色光(780nm)代替白光进行照射, 测量半值曝光量(half-decay exposure light quantity)($\mu J/cm^2$). 通过用该单色光照射 10 秒后测量残留电位 Vr(V). 结果列于表 1 .

表 1

	白 光		单色光(780nm)	
	感光性 $E_{1/2}$ (lux · S)	残留电位 (V)	半值曝光量 ($\mu J/cm^2$)	残留电位 (V)
实施例 1	13.5	120	1.11	85
实施例 2	6.6	40	6.9	70
实施例 3	7.5	90	10.2	75
实施例 4	8.8	40	-	-
实施例 5	11.3	90	-	-
实施例 6	9.3	70	-	-
实施例 7	10.0	60	-	-
实施例 8	12.8	100	-	-

实施例 9-24(E9 至 E24)，比较例 1-5 (C1 至 C5)

在实施例 9-24 和比较例 1-5 中使用负电荷充电的叠层型光电导体，在这种光电导体中使用厚 1mm 、长 310mm 、外径 60mm 的圆柱形铝基材．使用前将该铝基材洗涤并干燥。

实施例 9(E9)

将 10 重量份醇溶性聚酰胺共聚物树脂(CM8000， Toray Industries, Inc.制)溶解在 45 重量份甲醇和 45 重量份二氯甲烷混合溶剂中制得树脂涂层膜的涂覆液。将制得的涂覆液蘸涂在上述圆柱形基材上，随后将其在 90 ℃干燥 30 分钟，形成 0.1 微米厚树脂涂层膜作为中间层。

接着，用球磨机将 1 重量份聚乙烯醇缩乙醛树脂(S.LEC KS-1, Sekisui Chemical Co., Inc.)和 1 重量份双偶氮电荷产生剂(III-7)分散在 150 重量份甲基乙基酮中并球磨 24 小时制得用于电荷产生层的涂覆液．将得到的涂覆液蘸涂在上述中间层上，随后将其在 90 ℃干燥 30 分钟，制得 0.2 微米厚的电荷产生层。

随后，将 50 重量份腙化合物(IV-1)、 50 重量份另一种腙化合物(IV-2)、 100 重量份双酚 A 型聚碳酸联苯酯共聚物(V-4)(Toughzet, Idemitsu Kosan Co., Ltd 制)、 5 重量份位阻酚化合物(VI-2)和 1 重量份呋喃衍生物(I-1)溶解在 700 重量份二氯甲烷中形成用于电荷转移层的涂覆液。随后将该涂覆液涂覆在电荷产生层上并将该涂覆液在 90 ℃干燥 30 分钟，在电荷产生层上形成厚度为 20 微米的电荷转移层。

实施例 10(E10)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 10 的光电导体，但在实施例 10 中使用呋喃衍生物(I-5)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 11 (E11)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 11 的光电导体，但在实施例 11 中使用噻吩衍生物(I-9)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 12 (E12)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 12 的光电导体，但在实施例 12 中使用噻吩衍生物(I-16)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 13 (E13)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 13 的光电导体，但在实施例 13 中使用噻吩衍生物(II-1)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 14 (E14)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 14 的光电导体，但在实施例 14 中使用噻吩衍生物(II-4)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 15 (E15)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 15 的光电导体，但在实施例 15 中使用呋喃衍生物(II-7)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 16 (E16)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 16 的光电导体，但在实施例 16 中使用呋喃衍生物(II-10)代替实施例 9 中的呋喃衍生物(I-1)。

实施例 17 (E17)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 17 的光电导体，但在实施例 17 中使用双偶氮电荷产生剂(III-7)代替实施例 9 中的电荷产生剂(III-17)。

实施例 18 (E18)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 18 的光电导体，但在实施例 18 中使用双偶氮电荷产生剂(III-24)代替实施例 9 中的电荷产生剂(III-17)。

实施例 19 (E19)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 18 的光电导体，但在实施例 19 中使用 50 重量份腙化合物(IV-3)和 50 重量份丁二烯化合物(IV-4)代替实施例 9 中的电荷转移剂(IV-1)和(IV-2)。

实施例 20 (E20)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 20 的光电导体，但在实施例 20 中使用 50 重量份二元胺化合物(IV-10)和 50 重量份联苯乙烯化合物(IV-11)代替实施例 9 中的电荷转移剂(IV-1)和(IV-2)。

实施例 21 (E21)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 21 的光电导体，但在实施例 21 中使用聚碳酸酯树脂(V-2)代替实施例 9 中的树脂(V-4)。

实施例 22 (E22)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 22 的光电导体，但在实施例 22 中使用聚碳酸酯树脂(V-6)代替实施例 9 中的树脂(V-4)。

实施例 23 (E23)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 23 的光电导体，但在实施例 23 中使用抗氧化剂(VI-30)代替实施例 9 中的抗氧化剂(VI-2)。

实施例 24 (E24)

用相似于实施例 9 所述的方法制备实施例 24 的光电导体，但在实施例 24 中使用抗氧化剂(VI-37)代替实施例 9 中的抗氧化剂(VI-2)。

比较例 1 (C1)

用相似于实施例 9 所述的方法制备比较例 1 的光电导体，但在比较例 1 的电荷转移层中不含有实施例 9 的呋喃衍生物。

比较例 2 (C2)

用相似于实施例 17 所述的方法制备比较例 2 的光电导体，但在比较例 2 的电荷转移层中不含有实施例 17 的呋喃衍生物。

比较例 3 (C3)

用相似于实施例 19 所述的方法制备比较例 3 的光电导体，但在比较例 3 的电荷转移层中不含有实施例 19 的呋喃衍生物。

比较例 4 (C4)

用相似于实施例 21 所述的方法制备比较例 4 的光电导体，但在比较例 4 的电荷转移层中不含有实施例 21 的呋喃衍生物。

比较例 5 (C5)

用相似于实施例 23 所述的方法制备比较例 5 的光电导体，但在比较例 5

的电荷转移层中不含有实施例 23 的呋喃衍生物。

使用下列方法评价实施例 9-24 和比较例 1-5 光电导体的电子照相特性。

测量在暗处使用-6.0kV 电晕放电对光电导体表面进行负电荷充电 10 秒后的表面电位，以及电晕放电后该感光体在暗处放置 5 秒后的表面电位，并获得电晕放电 5 秒后表面电位的保持率。随后通过用 2lx 照度的白光照射光电导体表面，测定表面电位降至一半所需的时间间隔(秒)以获得半值曝光量 $E_{1/2}$(lux · S)。

在使用 scrotron 充电法和双组分显影法的模拟复印机中评价光电导体连续使用过程中的电位变化。将模拟复印机的充电机理、曝光机理和电荷消除机理固定在某些输出处。在常温和常用湿度条件下对每种光电导体进行 50,000 次 A4 纸的运行试验。通过在试验前测量白纸的电位(Vw)，在试验后测量黑纸的电位(Vb)，可得到电位变化量(ΔVw, ΔVb)。结果列于表 2 。

表 2

试样	呋喃或噻吩	电荷产生剂	电荷转移剂		粘合剂树脂	抗氧化剂	VK5 (%)	$E_{1/2}$ (lux · S)	运行试验			
									初始电位		变化量	
									Vw (V)	Vb (V)	ΔVw (V)	ΔVb (V)
E9	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.9	0.90	-47	-605	3	-2
E10	I-5	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	98.0	0.99	-45	-603	3	-1
E11	I-9	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.6	1.02	-45	-605	0	-3
E12	I-16	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.5	0.99	-44	-603	5	0
E13	II-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	97.0	0.89	-48	-604	4	2
E14	II-4	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.6	0.60	-47	-605	0	-3
E15	II-7	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.2	0.90	-45	-607	3	-3
E16	II-10	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.2	1.02	-45	-605	0	-1
E17	I-1	III-7	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.8	0.95	-45	-607	5	-3
E18	I-1	III-24	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.7	0.92	-45	-605	4	-1

表 2续

试样	呋喃或噻吩	电荷产生剂	电荷转移剂		粘合剂树脂	抗氧化剂	VK5 (%)	$E_{1/2}$ (lux · S)	运行试验			
									初始电位		变化量	
									Vw (V)	Vb (V)	ΔVw (V)	ΔVb (V)
E19	I-1	III-17	IV-3	IV-4	V-4	VI-2	97.2	0.90	-45	-605	2	-4
E20	I-1	III-17	IV-10	IV-11	V-4	VI-2	96.5	0.96	-45	-607	5	0
E21	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-2	VI-2	97.4	1.02	-45	-605	4	-3
E22	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-6	VI-2	95.8	1.00	-45	-607	2	-5
E23	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-30	95.6	0.95	-45	-605	-1	-1
E24	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-37	97.8	0.98	-45	-605	2	-2
C1	-	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.0	0.99	-45	-610	82	-26
C2	-	III-7	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	97.0	0.95	-46	-608	55	-19
C3	-	III-17	IV-3	IV-4	V-4	VI-2	95.5	1.03	-45	-605	59	-28
C4	-	III-17	IV-1	IV-2	V-2	VI-2	97.4	1.03	-44	-609	76	-16
C5	-	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-30	95.2	1.01	-45	-605	93	-18

表 2 清楚地表明，与实施例 9-24 光电导体相比，在电荷转移层中不含任何呋喃衍生物或噻吩衍生物的比较例 1-5 的光电导体在重复印刷后表现出很大的电位变化．即，比较例的光电导体不具有优良的电子照相性能．将实施例 9 与实施例 17 和 18 比较可见，只要电荷转移层中含有任何一种呋喃衍生物或噻吩衍生物，就能获得稳定的电子照相性能．由于在实施例 18 和 20(改变电荷转移剂)、实施例 21 和 22(改变用于电荷转移层的树脂粘合剂)和实施例 23 和 24(改变抗氧化剂)中，呋喃衍生物或噻吩衍生物表现出较好的效果，因此本发明呋喃衍生物和噻吩衍生物可用于不同组成的电子照相光电导体。

通过使电荷转移层含有任何一种呋喃衍生物或噻吩衍生物，可使打印机、数码复印机和传真机用的、含有任何一种无金属酞菁和钛氧基酞菁(III-1)-(III-6)的光电导体表现出与上面实施例所述的含有双偶氮化合物、用于模拟复印机的光电导体相似的效果。

通过使电荷转移层含有任何一种呋喃衍生物或噻吩衍生物，可使使用 corotron 法、使用充电刷方法、使用充电辊方法和使用单组分显影法、用于各种模拟复印机、数码复印机、打印机和传真机的光电导体表现出与使用 scorotron 法和双组分显影法的上述实施例 9-24 光电导体相似的优良的重复使用稳定性。

通过使光电导层含有至少一种作为电荷转移剂的由本发明的通式(I)和(II)呋喃衍生物和噻吩衍生物，可获得高感光性、在实际电子照相过程中稳定性足以承受长时间重复连续使用的电子照相光电导体。

根据本发明，可获得在正电荷充电方式中表现出优良电气性能的高感光性电子照相光电导体。

通过根据照射光的波长从例如酞菁化合物、 squalium 化合物和某些类型的双偶氮化合物选择适当的电荷产生剂，可将本发明光电导体用于各种复印机和半导体激光打印机．如有必要，可使用覆盖层覆盖光电导体表面来延长本发明光电导体的使用寿命。

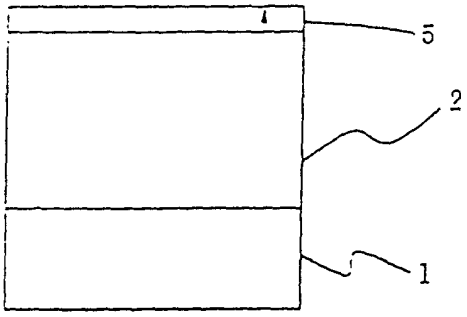


图 1

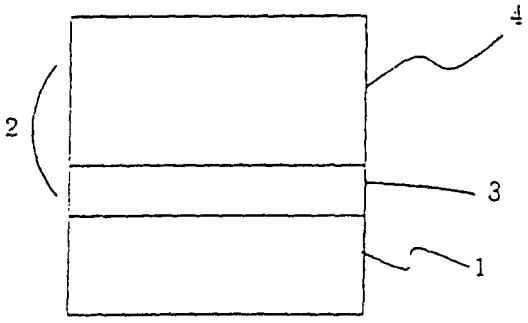


图 2

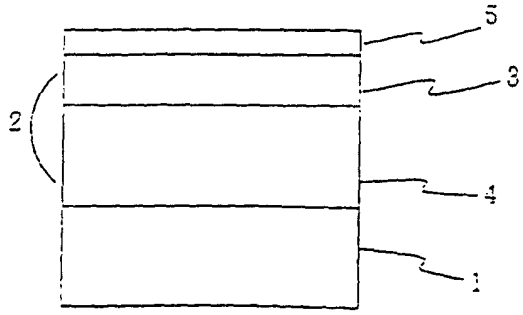


图 3