(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
G03G 15/10

(45) 공고일자 2005년01월17일
(11) 등록번호 10-0417448
(24) 등록일자 2004년01월24일

(21) 출원번호 10-1997-0027464
(22) 출원일자 1997년06월26일

(65) 공개번호 10-1998-0069812
(43) 공개일자 1998년10월26일

(30) 우선권주장 1996-184261 1996년06월26일 일본(JP)
1997-43170 1997년02월27일 일본(JP)

(73) 특허권자 후지 덴끼 가부시키가이샤
일본 가나가와껭 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1

(72) 발명자 구로다 마사미
일본 가나가와껭 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1 후지 덴기 가부시끼가이샤(내)

투투이 아야꼬
일본 가나가와껭 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1 후지 덴기 가부시끼가이샤(내)

토미유치 요시마사
일본 가나가와껭 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1 후지 덴기 가부시끼가이샤(내)

가와떼 겐지
일본 가나가와껭 가와사끼시 가와사끼구 타나베신덴 1-1 후지 덴기 가부시끼가이샤(내)

(74) 대리인 남상선

심사관 : 김창범

(54) 전자사진용감광체

요약

본 발명은 고감도이며, 실제 화상형성 장치에 탑재하였을 때, 장시간의 연속 사용에 견딜 수 있을 정도로 내구안정성이 우수하고, 고감도의 우수한 전기 특성을 가진 복사기용 및 프린터용 전자사진 감광체를 제공한다.
본 발명의 감광체는 전도성 기판 상에 형성된 감광층에 특정한 푸란 또는 티오펜 유도체 중 1종 이상이 전하 수송 물질로서 포함되는 전자사진용 감광체이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일례인 단층형 감광체를 도시한 개념적 단면도이다.
도 2는 본 발명의 다른 예인 적층형 감광체를 도시한 개념적 단면도이다. 도 3은 본 발명의 또 다른 예인 적층형 감광체를 도시한 개념적 단면도이다.
* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *
1 : 전도성 기판 2 : 감광층
3 : 전하 발생층 4 : 전하 수송층
5 : 피복층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자사진용 감광체에 관한 것으로서, 자세하게는 감광층에 이용되는 전하 수송물질의 개량에 관계되며, 전자사진 방식의 프린터나 복사기 등에 이용되는 전자사진용 감광체에 관한 것이다.
종래부터 전자사진방식의 프린터, 팩시밀리, 디지털 복사기 및 아날로그 복사기에 이용되는 전자사진용 감광체(이하 감광체라고도 칭함)의 감광재료로는 셀렌 또는 셀렌합금 등의 무기 광전도성 물질, 수지 결합제내에 분산된 산화아연 혹은 황화카드뮴 등의 무기 광전도성 물질, 폴리-N-비닐카르바졸 또는 폴리비닐안트라센 등의 유기 광전도성 물질, 및 프탈로시아닌 화합물 혹은 비스아조 화합물 등의 유기 광전도성 물질을 수지 결합제내에 분산시키거나 진공 증착시킨 것 등이 이용되고 있다.
또한, 감광체에는 어두운 곳에서 표면전하를 유지하는 기능과, 빛을 수용하여 전하를 발생 및 수송하는 기능이 필요하지만, 하나의 층이 이들 기능을 모두 포함하는 소위 단층형 감광체가 있고, 주로 전하 발생에 기여하는 층과 어두운 곳에서 표면전하를 유지하고 빛이 수용될 때 전하 수송에 기여하는 층으로 기능이 분리된 각각의 층을 적층한 소위 적층형 감광체가 있다. 이들 감광체를 이용한 전자사진법을 통해 화상을 형성시키기 위해서는, 예를 들면, 칼슨 공정이 적용된다. 상기 방식에 따르면, 어두운 곳에서 코로나 방전에 의해 감광체가 대전되고, 대전된 감광체 표면 상에 원고의 문자나 그림 등과 같은 정전잠상(靜電潛像)이 형성되며, 형성된 정전잠상이 토너에 의해 현상되고, 현상된 토너상(像)이 종이 등과 같은 지지체 상에 정착됨으로써 화상이 형성된다. 토너상이 전사되면, 감광체는 전하의 제거, 잔류 토너의 제거 및 광전하의 제거와 같은 과정을 거쳐, 재사용된다.
이러한 칼슨 공정을 이용한 전자사진장치에는 각종의 화상 형성 공정이 채용되고 있다. 감광체의 대전 공정에는 금속 와이어를 이용한 코로트론(corotron) 방식이나 스코로트론(scorotron) 방식, 및 대전 브러쉬나 대전 롤러를 이용한 접촉대전방식이 적용되고 있으며, 현상 공정에는, 2성분 현상방식과, 비자성 1성분 현상방식 및 자성 1성분 현상방식 등이 적용되고 있다.
최근들어, 유연성, 열안정성, 막형성 특성 등의 이점으로 인해, 유기재료를 이용한 전자사진용 감광체가 실용화되고 있다. 예를 들면, 폴리-N-비닐카르바졸과 2,4,7-트리니트로플루오레논으로 이루어지는 감광체(미국특허 제3484237호 명세서에 기재)와, 유기안료를 주성분으로 하는 감광체(일본 특허공개공보 제1972-37543호에 기재) 및 염료와 수지로 구성된 공정착체(共晶錯體)를 주성분으로 하는 감광체(일본 특허공개공보1972-10785호에 기재) 등이 그것이다. 현재, 이러한 유기재료를 이용한 전자사진용 감광체로는 무금속프탈로시아닌과, 티탄일프탈로시아닌 등의 금속프탈로시아닌과 아조화합물 및 수지 결합제로 이루어지는 전하 발생층에, 히드라존 화합물, 스티릴 화합물, 디아민 화합물, 부타디엔 유도체 및 수지 결합제로 이루어지는 전하 수송층이 적층되어 구성된 기능분리형 적층구조의 감광체가 주류를 이루고 있다.
그런데, 전도성 지지체 상에 전하 발생층과 전하 수송층이 순차적으로 형성된 감광체중에서, 전자공여성을 가지는 전하 수송물질이 특성상 전자가 결여된 상태로 이동되어 감광체 표면을 (-)로 대전시켰을 때 감도를 갖는 (-)로 대전된 적층형 감광체는, (+)로 대전된 감광체와 비교하여 대전될 때 이용되는 코로나방전이 불안정하고, 오존이나 질소 산화물 등을 발생시키며, 이들이 감광체 표면에 흡착됨으로써 물리적, 화학적 열화를 야기하기 쉬우므로, 환경에 영향을 줄 우려가 있다. 이와 같은 점에서, 감광체로서는 음대전형 감광체보다도 사용조건상 자유도가 큰 양대전형 감광체쪽이 적용영역이 광범위하므로 유리하다.
그래서, 각종의 양대전형 감광체가 제안되어 왔다. 예를 들면, 전하 발생물 질과 전하 수송물질을 동시에 수지 결합제내에 분산시켜, 단층의 감광층으로 사용하는 방법이 제안되어 일부 실용화되고 있다. 그러나, 고속기기에 적용하기에는 감도가 충분히 빠르지 않으며, 더욱이 반복적으로 사용되는 특성상 문제점을 안고 있기 때문에 개량될 필요가 있다.
또한, 고감도화를 위한 기능분리형 적층구조로 구성하기 위해, 전하 수송층상에 전하 발생층을 적층하여 감광체를 형성시킴으로써, (+)로 대전시키는 방법이 고려된다. 그러나, 상기와 같은 방식은 전하 발생층을 표면에 형성시키기 때문에, 코로나방전, 광조사 및 기계적 마모 등에 의해, 반복적으로 사용될 경우, 안정성 등에 문제가 발생한다. 이러한 경우, 전하 발생층 상에 보호층을 추가로 설치하는 작업도 제안되고 있지만, 이와 같은 방법으로는, 기계적 마모는 개선되지만, 감도 등과 같은 전기 특성은 저하되는 문제가 있다.

또한, 전하 발생층 상에 전하 수송층을 적층하여 감광체를 형성하는 방법도 제안되고 있다. 전하 수송물질로서, 2,4,7-트리니트로플루오레논 등이 공지되어 있지만, 상기 물질은 발암성이 있으므로, 안전상 문제가 있다. 그밖에, 시아노 화합물, 퀴논계 화합물 등이 일본 특허공개공보 제1975-131941호, 특허공개공보 제1994-59483호, 특허공개공보 제1994-123986호 등에 의해 제안되어 있지만, 실용화에 충분한 전자수송능력을 가지는 화합물이 아직 얻어지지 않고 있는 실정이다

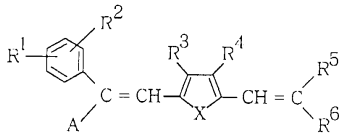
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기한 바와 같이, 유기재료는 무기재료에는 없는 많은 장점을 가지지만, 한편으로는 전자사진용 감광체가 요구하는 모든 특성을 충분히 만족시킬 수 없는 것 이 현 실정이므로, 전자사진장치에 탑재되어, 실제 사용될 때, 장시간의 연속적인 사용에도 특성변동이 적은 고감도 감광체의 제품화가 강력히 요망되고 있다. 특히, 상기한 각종 화상형성공정을 구비한 각종 전자사진장치에 대하여, 장시간의 연속사용에도 충분히 견딜 수 있는 감광체에 대한 시장의 요구가 강력해지고 있다. 지금까지 실용화되어 온 적층형 유기감광체는, 전기 특성적으로 감광도가 불충분하고, 실용조건에서 장시간 사용하면, 대전전위가 저하되고 잔류전위가 상승되거나, 감도가 저하되는 등, 여러가지 해결해야 할 문제점을 안고 있으므로, 아직 모든 요구성능을 만족시킬 수 있는 기술은 확립되어 있지 않다는 것이 현실정이다.
따라서 본 발명의 목적은, 고감도를 가지며, 실제 화상형성장치에 탑재하였을 때, 장시간의 연속적인 사용에도 견딜 수 있을 정도로 내구안정성이 우수한 감광체, 특히, 상기한 코로트론방식, 스코로트론방식 및 대전브러쉬나 대전롤러 등을 이용한 접촉대전방식 등의 각종 대전공정뿐만 아니라, 2성분 현상방식, 비자성 1성분 현상방식, 자성 1성분 현상방식 등의 각종 현상공정을 가지는 다양한 전자사진장치에 적용가능한 감광체를 제공하는 데 있다.
본 발명의 다른 목적은, (+)로 대전된 상태에서 전기특성이 뛰어난 고감도의 복사기 및 프린터용 전자사진 감광체를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

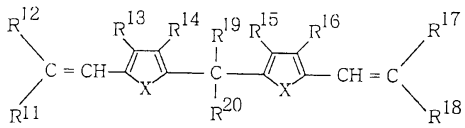
본 발명자들이 상기 과제를 해결하기 위해 면밀히 검토한 결과, 전자사진 감광체의 감광층에 특정한 푸란 또는 티오펜유도체중 1종 이상을 전하 수송물질로서 포함시킴으로써 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기 에 이르렀다.
즉, 본 발명의 전자사진용 감광체는 전도성 기판 상에 형성된 감광층이 하기 화학식 (1)의 푸란 또는 티오펜 유도체중 1종 이상을 전하 수송물질로서 포함하는 것을 특징으로 한다:

화학식 1



상기 식에서,
A는 수소원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 또는 치환되거나 비치환된 방향 족기이고,
R^1 및 R^2 는, 각각 수소원자, 할로겐원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 알콕 시기, 알킬아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환되거나 비치환된 방향족기이 거나, 치환되거나 비치환된 헤테로고리기이고,
R^3 및 R^4 는, 각각 수소원자, 할로겐원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 또는 치환되거나 비치환된 방향족기이고,
R^5 및 R^6 는 각각 시아노기 또는 알콕시카보닐기이며,
X는 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.
또한, 본 발명의 다른 전자사진용 감광체는 전도성 기판 상에 형성된 감광층 이 하기 화학식 (2)의 푸란 또는 티오펜 유도체중 1종 이상을 전하 수송물질로서 포함하는 것을 특징으로 한다:

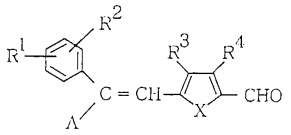
화학식 2



상기 식에서
R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 는, 각각 수소원자, 할로겐원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 방향족기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로고리기이고,
R^{19} 및 R^{20} 는, 각각 수소원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 방향족기를 나타내거나, R^{19} 와 R^{20} 이 고리를 형성할 수 있고,

R 11 , R 12 , R 17 및 R 18 는 시아노기 또는 알콕시카보닐기이며,
X는 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.
상기 화학식(1)에서 A는, 바람직하게는 수소원자, 탄소수1 8을 포함하는 알킬기, 비치환된 페닐기, 비치환된 비페닐기, 비치환된 나프틸기, 할로겐원자로 치환된 페닐기, 탄소수 1 8을 포함하는 알킬기로 치환된 페닐기이거나, 탄소수 1 8을 포함하는 알킬아미노기로 치환된 페닐기이다.
또한, 상기 화학식(1)에서 R 1 및 R 2 는 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기는, 바 람직하게는 탄소수 1 8을 포함한다.
더욱이, 상기 화학식(1)에서 R 13 내지 R 16 는 알킬기, 알콕시기, 알킬 아미노기는, 바람직하게는 탄소수 1 8이다.
종래에, 상기 화학식(1) 또는 (2)의 푸란 또는 티오펜유도체를 감광층에 이용한 전자사진용 감광체의 예는 없다. 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해, 각종 유기재료에 관해 면밀히 검토하고, 이들 푸란 또는 티오펜 유도체에 대해 수많은 실험을 실시한 결과, 이하와 같은 지견(知見)을 얻기에 이르렀다.
상기한 각종 화상형성 공정을 구비한 각종 전자사진 장치를 반복적으로 사용하는 데 있어서, 본 발명의 감광체는 고감도를 가지며 장기간 사용해도 전위특성 혹은 감도 특성에 있어서 시간의 경과에 따른 변화가 없는 감광체 특성을 나타낸다. 즉, 상기 화학식(1)또는 (2)의 푸란 또는 티오펜유도체를 시스템에 포함시킴으로써, 탁월한 감광 특성의 안정화를 실현할 수 있다.
또한, 이러한 푸란 또는 티오펜 유도체를 전하 수송물질로서 사용함으로써, (+)로 대전된 상태에서 사용될 수 있고 고감도를 가지며 전기 특성이 뛰어난 감광체를 얻을 수 있다.
본 발명에 이용되는 상기 화학식(1) 또는 (2)의 푸란 또는 티오펜 유도체는 통상적인 방법을 통해 합성될 수 있다. 즉, 상기 화학식(1)의 화합물은 하기 화학식(1a)의 알데히드류와 하기 화학식(1b)의 시약을, 상기 화학식(2)의 화합물은 화학식(2a)의 알데히드류와 화학식(2b)의 시약을 알칼리의 존재하에 적당한 유기용 매, 예를 들면, 벤젠, 또는 톨루엔 중에서 반응시킴으로써 용이하게 합성할 수 있다:

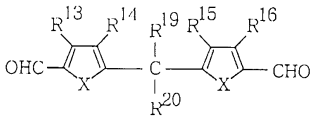
화학식 1a



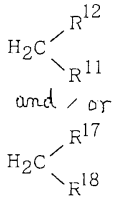
화학식 1b



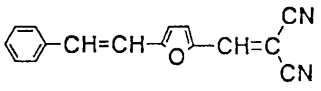
화학식 2a

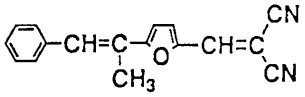


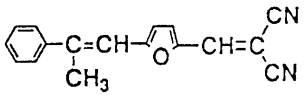
화학식 2b

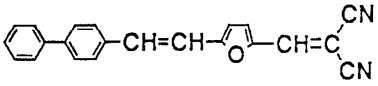


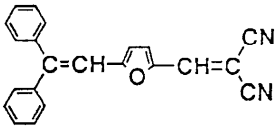
상기된 바와 같은 과정을 통해 얻어지는 상기 화학식(1) 및 (2)의 푸란 또는 티오펜 유도체의 구체적인 예를 기재하면 다음과 같다:

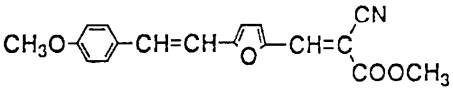

I-1

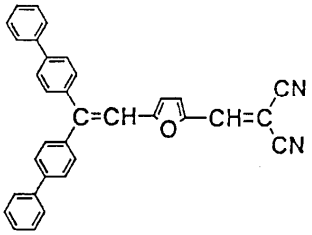

I-2

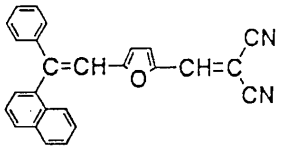

I-3

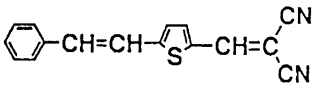

I-4

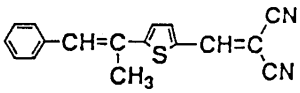

I-5

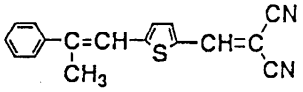

I-6

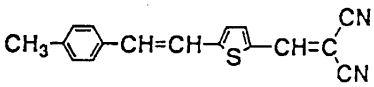

I-7

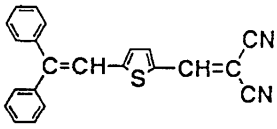

I-8

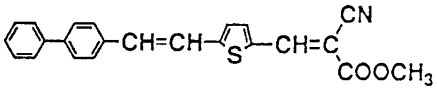

I-9

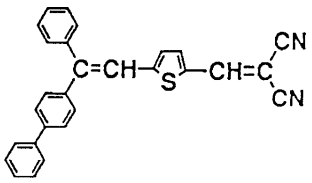

I-10

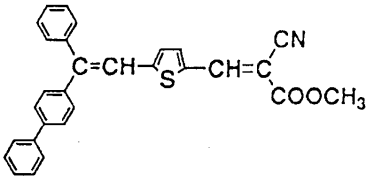

I-11

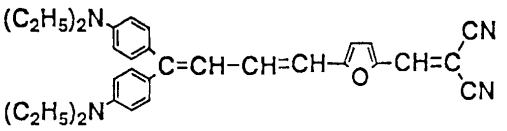

I-12


I-13

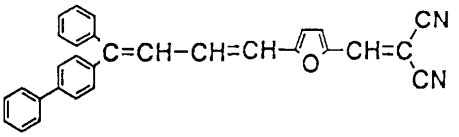

I-14


I-15

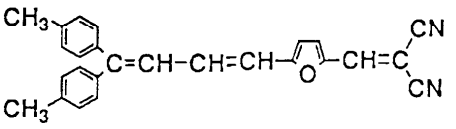

I-16



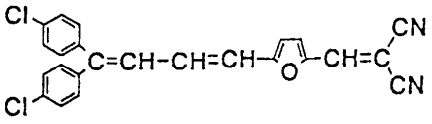
I-17



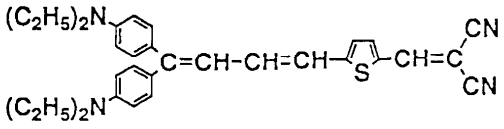
I-18



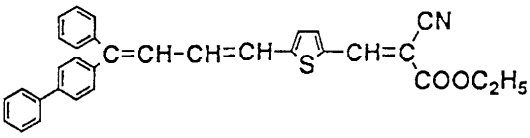
I-19



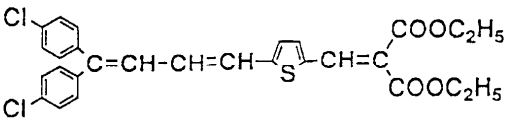
I-20



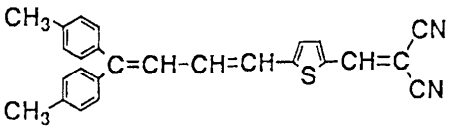
I-21



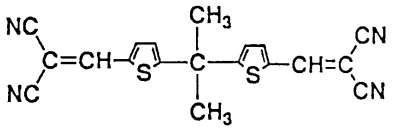
I-22



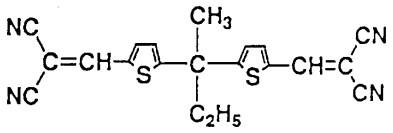
I-23



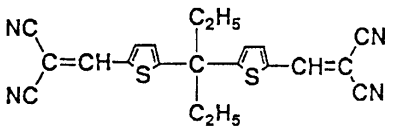
I-24



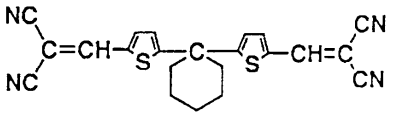
II-1



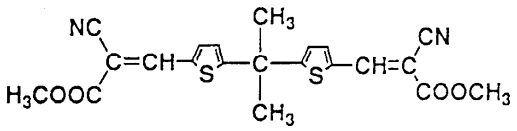
II-2



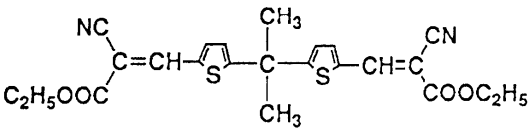
II-3



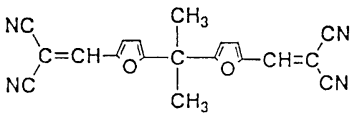
II-4



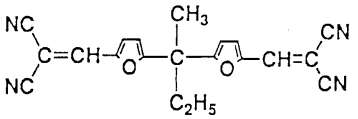
II-5



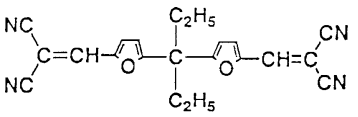
II-6



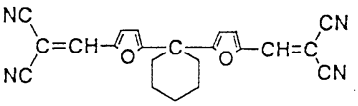
II-7



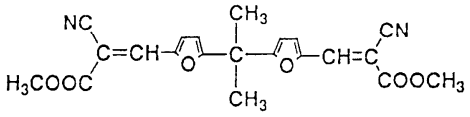
II-8



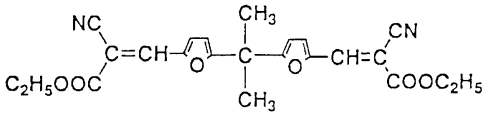
II-9



II-10

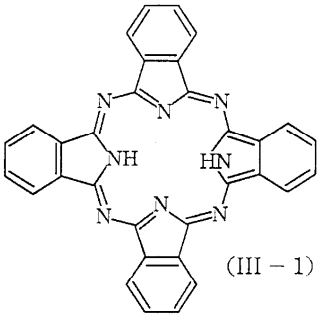


II-11

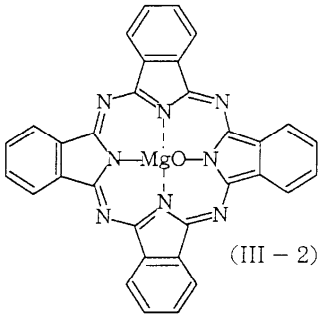


II-12

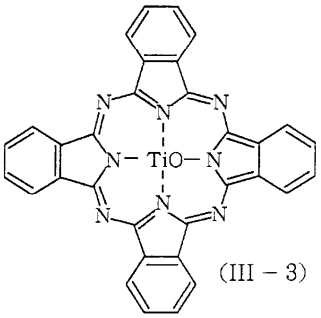
본 발명에 사용할 수 있는 전하 발생물질로서는, 화학식(III-1) 내지 (III-6)로서 이하에 기재되는 각종 프탈로시아닌 화합물과, 화학식 (III-7) 내지 (III-24)로서 이하에 기재되는 아조 화합물 및 이들의 유도체를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 화학식(1) 또는 (2)로 기재된 푸란 또는 티오펜유도체를 화학식 (IV-1) 내지 (IV-12)로서 이하에 기재된 각종 화합물과 혼합하여 이용할 수 있다. 더욱이, 전하 수송층용 수지 결합제로서는, 화학식(V-1) 내지 (V-7)로서 이하에 기 재된 각종 폴리카보네이트 등을 이용할 수 있다. 더욱이, 상기 감광체를 사용할 때 사용상 장해가 되는 오존열화 등을 방지할 목적으로 감광층에 아민계, 페놀계, 황계, 아인산 에스테르계, 인계, 벤조피나콜계 등의 각종 산화 방지제를 사용할 수 있다. 이러한 산화방지제의 구체예를 화학식(VI-1) 내지 (VI-45)로서 이하에 기재한다:



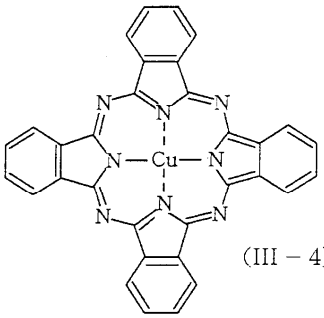
(III - 1)



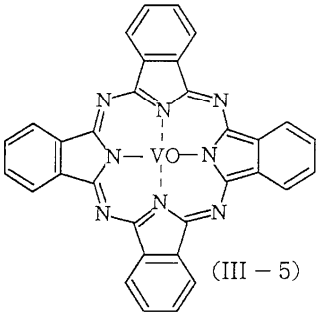
(III - 2)



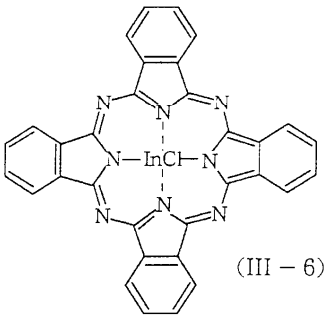
(III - 3)



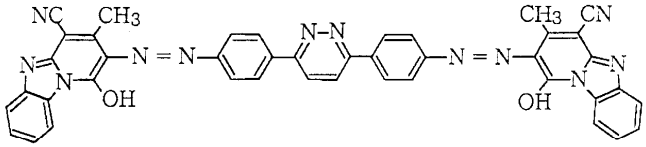
(III - 4)



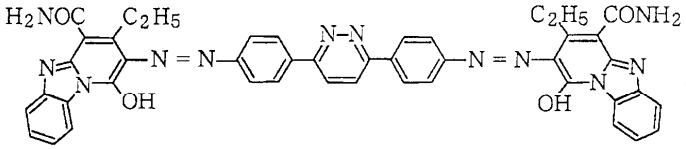
(III - 5)



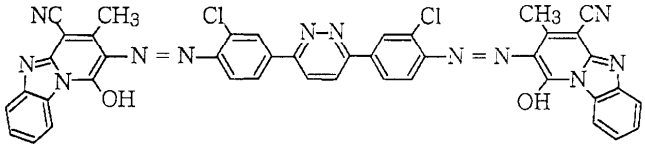
(III - 6)



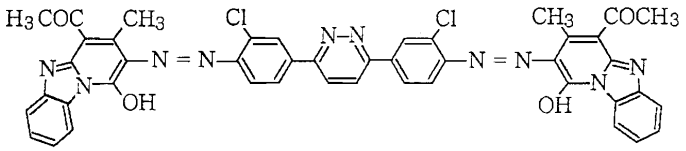
(III - 7)



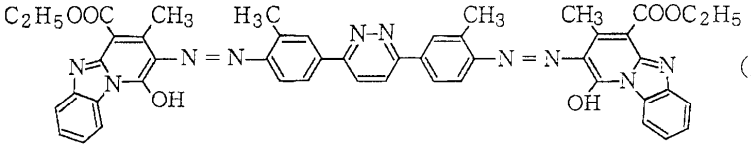
(III - 8)



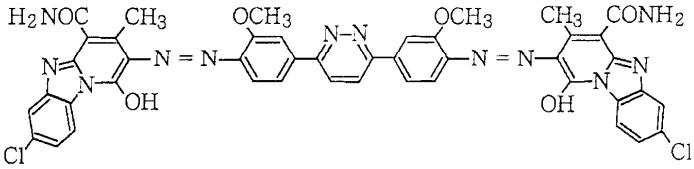
(III - 9)



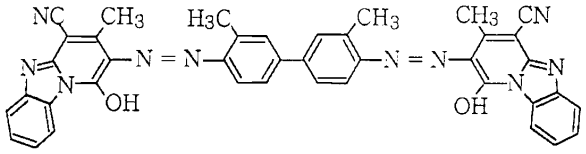
(III - 10)



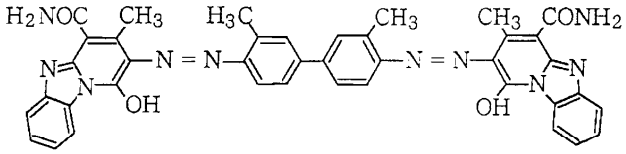
(III - 11)



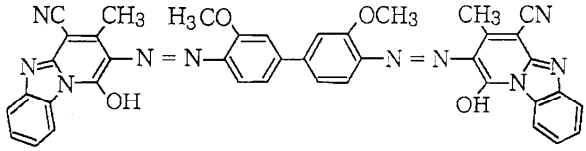
(III - 12)



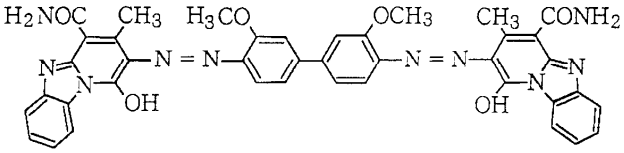
(III - 13)



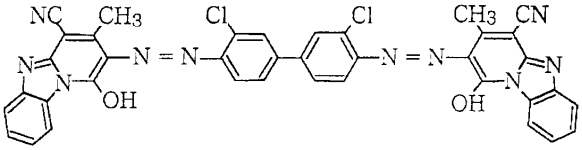
(III - 14)



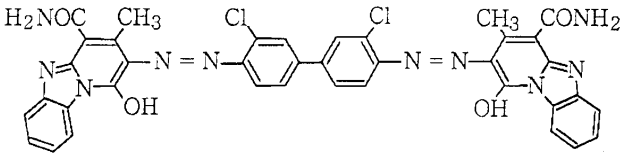
(III - 15)



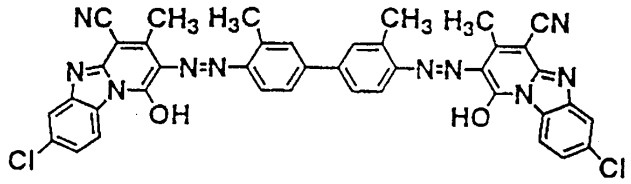
(III - 16)



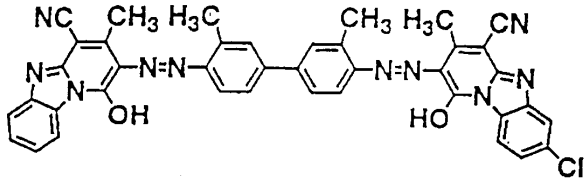
(III - 17)



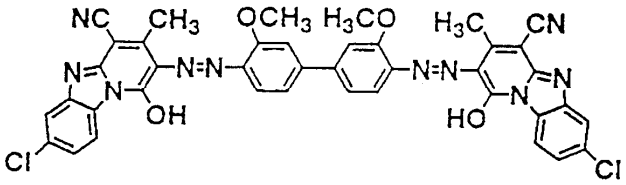
(III - 18)



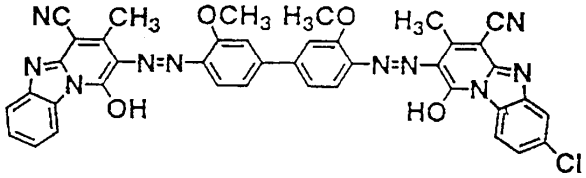
(III – 19)



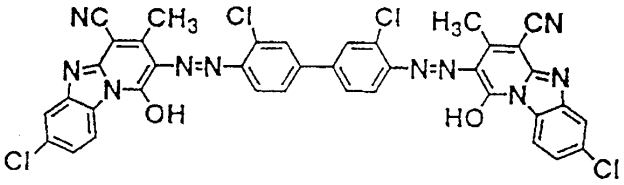
(III – 20)



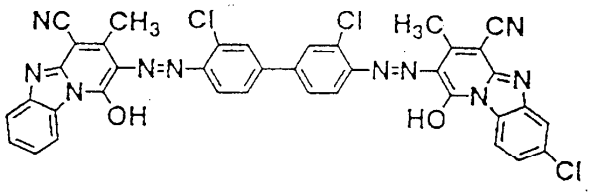
(III – 21)



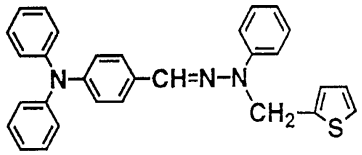
(III – 22)



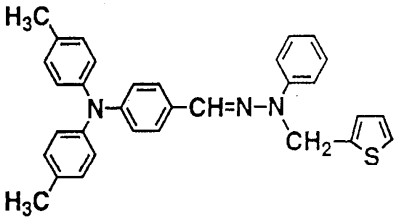
(III – 23)



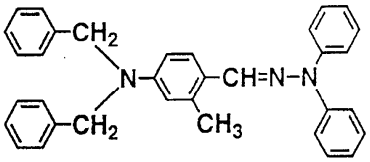
(III – 24)



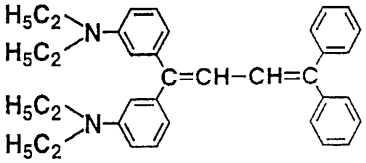
(IV - 1)



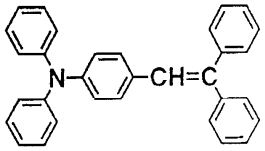
(IV - 2)



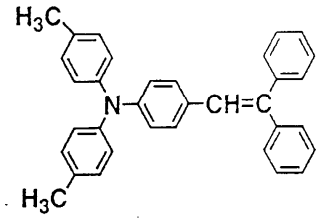
(IV - 3)



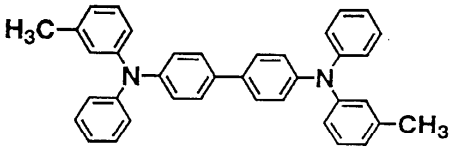
(IV - 4)



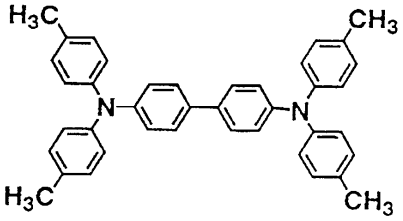
(IV - 5)



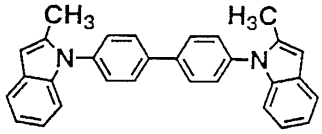
(IV - 6)



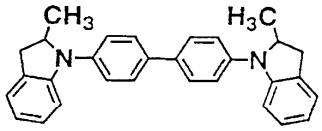
(IV－7)



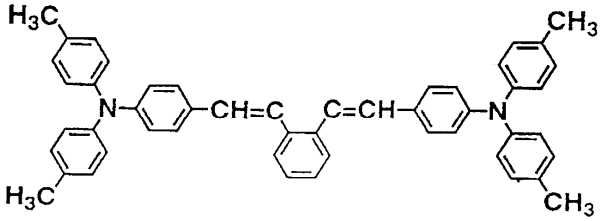
(IV－8)



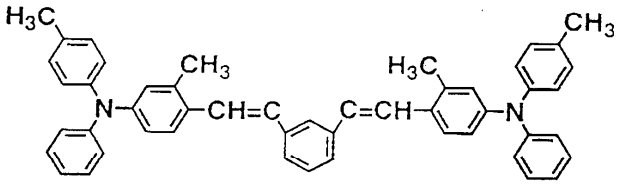
(IV－9)



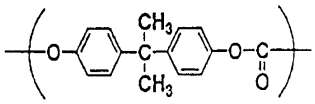
(IV－10)



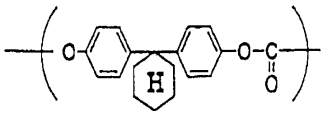
(IV－11)



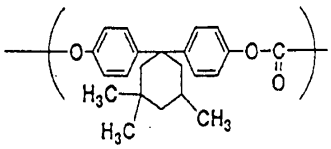
(IV－12)



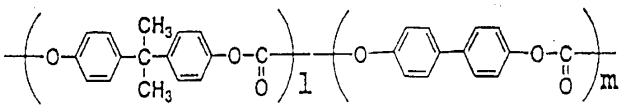
(V - 1)



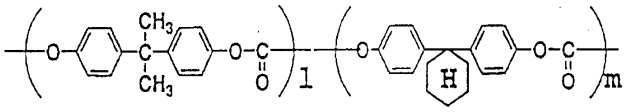
(V - 2)



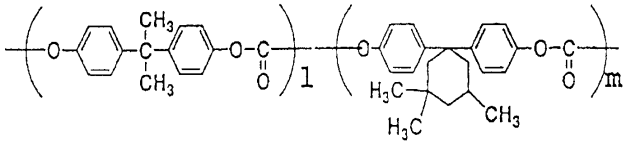
(V - 3)



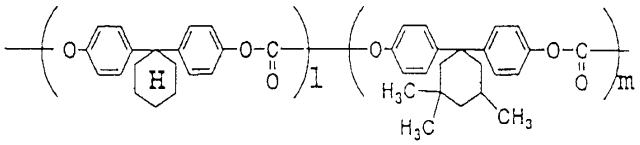
(V - 4)



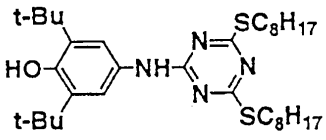
(V - 5)



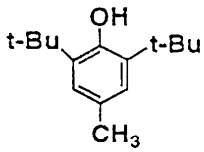
(V - 6)



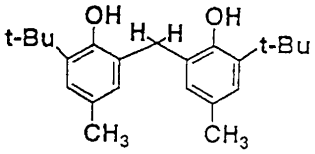
(V - 7)



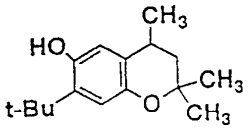
(VI－1)



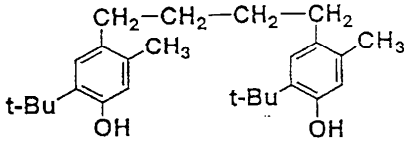
(VI－2)



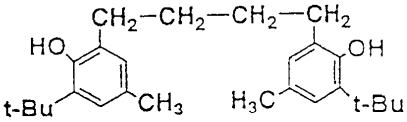
(VI－3)



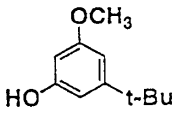
(VI－4)



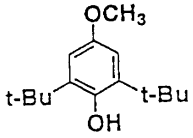
(VI－5)



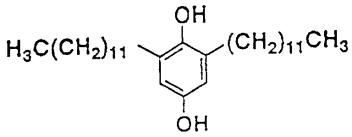
(VI－6)



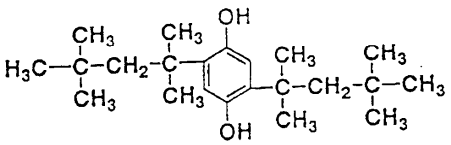
(VI－7)



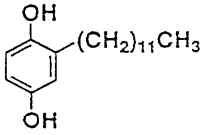
(VI－8)



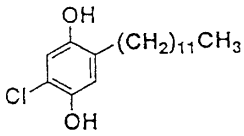
(VI－9)



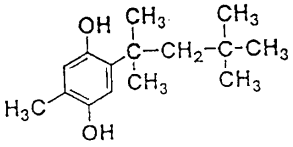
(VI－10)



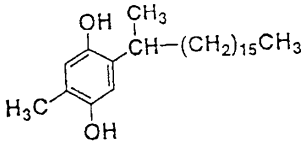
(VI－11)



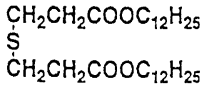
(VI－12)



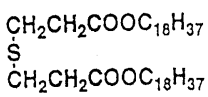
(VI－13)



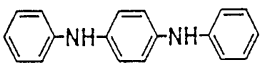
(VI－14)



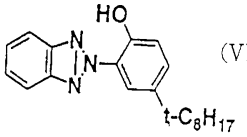
(VI－15)



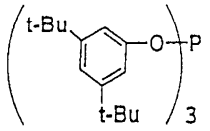
(VI－16)



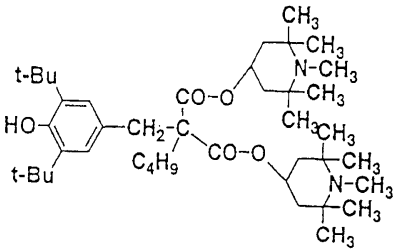
(VI－17)



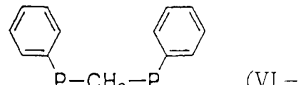
(VI－18)



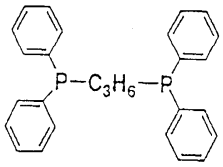
(VI－19)



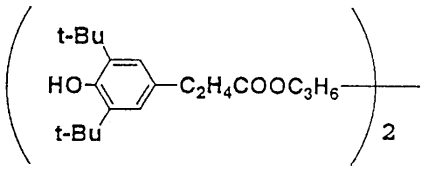
(VI－20)



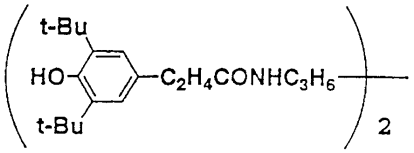
(VI－21)



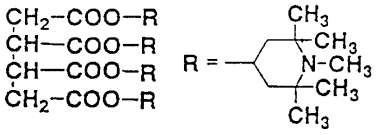
(VI－22)



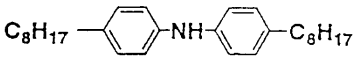
(VI - 23)



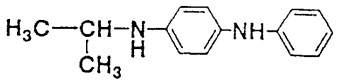
(VI - 24)



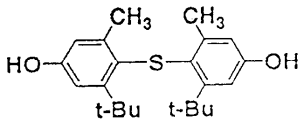
(VI - 25)



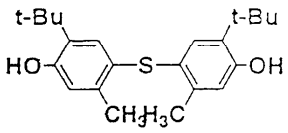
(VI - 26)



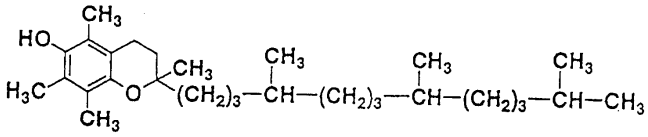
(VI - 27)

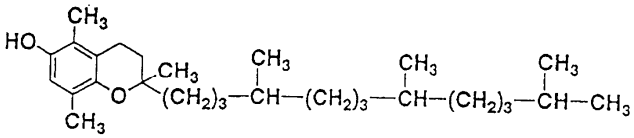


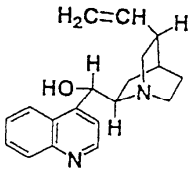
(VI - 28)

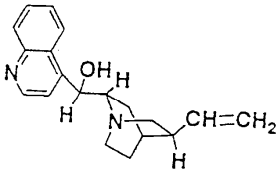


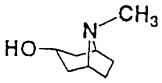
(VI - 29)

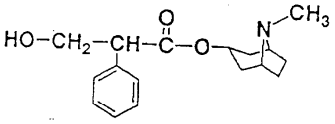

(VI－30)

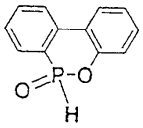

(VI－31)

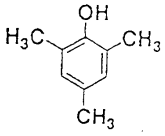

(VI－32)

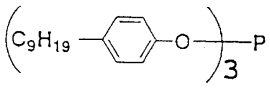

(VI－33)

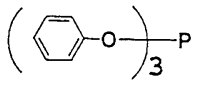

(VI－34)

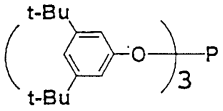

(VI－35)

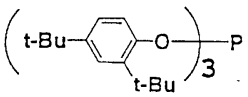

(VI－36)

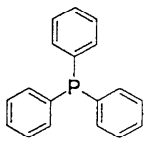

(VI－37)

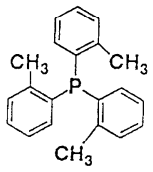

(VI－38)

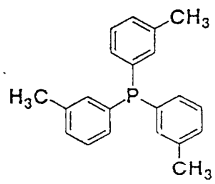

(VI－39)

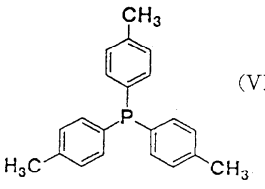

(VI－40)


(VI－41)


(VI－42)


(VI－43)


(VI－44)


(VI－45)

본 발명의 감광체는 상기한 화합물을 감광층내에 함유시킨 감광체이며, 이하에서는 본 발명을 도 1 내지 3에 도시한 개념적 단면도에 따라 설명한다.

도 1는 본 발명의 일례에 관계된 단층형 감광체를 도시한 단면도이고, 도 2는 본 발명의 다른 일례에 관한 적층형 감광체를 도시한 단면도이며, 도 3는 본 발명의 또다른 일례에 관한 적층형 감광체를 도시한 단면도이다. 도면 부호 1은 전도성 기판, 2는 감광층, 3은 전하 발생층, 4는 전하 수송층, 5는 피복층이다.

본 발명의 푸란 또는 티오펜 유도체는 주요 전하 수송물질(a) 또는 전자 수송물질로서의 전하 수송층에서 첨가제중 하나(b)로 작용한다. (a)의 경우에 있어서, 푸란 또는 티오펜 유도체는 전하 수송층에 바람직하게는 30 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60중량%로 함유된다. (b)의 경우에 있어서, 푸란 또는 티오펜 유도체는 전하 수송층에

바람직하게는 0.5 내지 5중량%로 함유된다. (a)의 경우에 있어서, 단일층 감광체(도 1), 및 기판/전하 생성층/전하 수송층의 적층된 감광체(도 2)는 (+)로 대전된 형태이다. 반면, (b)의 경우에는, 단일층 감광체(도 1) 및 기판/전하 수송층/전하 발생층의 적층된 감광체(도 3)는 (+)로 대전된 형태이지만, 기판/전하 발생층/전하 수송층의 적층된 감광체(도 2)는 (-)로 대전된 형태이다.

도 1은, 전도성 기판(1) 상에 전하 수송물질인 푸란 또는 티오펜 유도체와, 전하 발생물질을 수지 결합제내에 분산시킨 감광층(2)이 형성되며, 필요에 따라 추가로 피복층(5)이 형성되는 감광체를 도시한 것으로서, 통상적으로, 단층형 감광체라할 수 있는 구성이다.

도 2는, 전도성 기판(1) 상에 전하 발생물질을 주로 하는 전하 발생층(3)과, 전하 수송물질인 푸란 또는 티오펜 유도체를 함유하는 전하 수송층(4)의 적층에 의해 이루어지는 감광층(2)이 형성된 감광체를 나타내고 있고, 통상적으로, 적층형 감광체라 칭할 수 있는 구성이다.

도 3는, 도 2에 도시한 층구성과 반대되는 층구성을 가지는 감광체를 나타내고 있다. 이러한 경우에는, 전하 발생층(3)을 보호하기 위해, 추가로 피복층(5)을 형성시키는 것이 일반적이다.

도 1에 도시한 감광체는, 전하 발생물질을 전하 수송물질과 수지 결합제의 용액내에 분산시키고, 상기 분산액을 전도성 기판 상에 도포함으로써 제조할 수 있다. 더욱이 필요에 따라 피복층을 도포 형성시킬 수 있다.

도 2에 도시한 감광체는, 전도성 기판 상에 전하 발생물질을 진공 증착하거 나, 전하 발생물질의 입자를 용해제 또는 수지 결합제내에 분산시켜 얻어진 분산액을 도포 건조시키고, 그 위에 전하 수송물질 및 수지 결합제를 용해시킨 용액을 도포 건조시킴으로써 제조할 수 있다.

도 3에 도시한 감광체는, 전하 수송물질 및 수지 결합제를 용해한 용액을 전도성 기판(1) 상에 도포 건조시키고, 그 위에 전하 발생물질을 진공증착하거나, 전하 발생물질의 입자를 용해제 및 수지 결합제내에 분산시켜 얻어진 분산액을 도포 건조시키고, 추가로 피복층(5)을 형성함으로써 제조할 수 있다.

전도성 기판(1)는, 감광체에 대해 전극으로서 역할함과 동시에 다른 각 층의 지지체가 되고, 원통형상, 판형상, 필름형상중 어느 형상이라도 좋으며, 재질적으로는 알루미늄, 스테인레스강, 또는 니켈 등의 금속이나, 유리, 수지 등에 도전처리한 것을 이용할 수 있다. 이러한 도전처리를 위해 표면 코팅에 이용되는 고분자분산피막의 재료로서는 카제인, 폴리비닐알코올, 나일론, 폴리아미드, 멜라민, 및 셀룰로오스 등의 절연성 고분자 혹은 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 전도성고분자, 혹은 이들 고분자에 금속산화물 분말이나, 저분자 화합물을 함유시킨 것을 들 수 있다.

전하 발생층(3)은, 상기한 바와 같이 전하 발생물질의 입자를 수지 결합제내에 분산시킨 재료를 도포하거나, 진공증착하는 방법에 의해 형성되며, 빛을 수용하여 전하를 발생한다. 또한, 그 전하 발생효율이 높고, 전하 수송층(4)에 대한 전하의 주입성이 중요하며, 전장(電場)의존성이 적고, 저전장에서도 주입이 양호한 것이 요망된다.

전하 발생물질로서는, 화학식(III-1) 내지 (III-6)으로 기재된 각종 프탈로시아닌과, 화학식(III-7) 내지 (III-24)로 기재된 각종 아조화합물 및 이들의 유도체 외에, 티탄일프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 퀴논, 인디고, 시아닌, 스쿠알리움(squalium), 아줄레늄(azulenium), 피릴륨 화합물(pyrilium) 등의 안료 혹은 염료나, 셀렌 또는 셀렌화합물 등이 이용되며, 화상형성에 사용되는 노출된 광원의 광파장 영역에 따라 적합한 물질을 선택할 수 있다. 전하 발생층은 전하 발생기능을 가지면 충분하기 때문에, 그 막의 두께는 전하 발생물질의 광흡수계수에 의해 결정되어, 일반적으로는 5μm 이하이고, 바람직하게는 2μm 이하이다. 전하 발생층은 전하 발생물질을 주체로 하며 이에 전하 수송물질 등을 첨가하여 사용할 수도 있다.

전하 발생층용 수지 결합제로서는, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 페녹시 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 염화비닐 수지, 염화비닐리덴 수지, 초산비닐 수지, 포르말 수지, 셀룰로오스 수지, 또는 이들의 공중합체, 및 이들의 할로겐화물, 시아노에틸화합물이 단독 또는 혼합되어 이용된다.

전하 수송층(4)은, 수지 결합제내에 전하 수송물질로서 상기 화학식(1) 또는 (2)의 푸란 또는 티오펜 유도체를 분산시킨 도포막이고, 어두운 곳에서는 절연체층으로서 감광층의 전하를 유지하며, 빛을 수용할 때는 전하 발생층으로부터 주입되는 전하를 수송하는 기능을 발휘한다. 전하 수송재로서는, 화학식(IV-1) 내지 (IV-12)로 기재된 각종 화합물을 혼합하여 이용할 수 있다. 이러한 전하 수송층의 막두께는, 바람직하게는 10 내지 40㎛이다. 전하 수송용 수지 결합제로서는, 화학식(V-1) 내지 (V-7)로 기재된 각종 폴리카보네이트를 비롯하여, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리페닐렌에테르아크릴, 폴리에스테르, 메타크릴산에스테르의 중합체 및 공중합체 등을 사용할 수 있다.

또, 얻어진 감광체의 사용상 장해가 되는 오존열화 등을 방지하기 위해, 상기 화학식(VI-1) 내지 (VI-45)로 기재된 바와 같은 아민계, 페놀계, 황계, 아인산에스테르계, 인계 등의 산화방지제를 전하 수송층(4)에 포함시킬 수도 있다.

피복층(5)은, 어두운 곳에서는 코로나 방전에 의해 발생된 전하를 수용하여 유지하도록 기능하며, 감광층이 감응하는 빛을 투과하는 기능을 가진다. 또한, 피복층(5)은, 빛에 노출되었을 때 빛을 투과하여 감광층에 도달시키고, 발생한 전하를 받아들임으로써, 표면전하를 중화 및 소멸시키는 기능이 요구된다. 피복재료로서는, 폴리에스테르, 폴리아미드 등의 유기 절연성 피막 형성 재료를 적용할 수 있으며, 이들 유기재료와 함께, 유리수지, SiO_2 등의 무기재료 및 전기저항을 저감시킬 수 있는 금속, 금속산화물 등의 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 피복재료는 상기한 바와 같이 전하 발생물질의 빛 흡수가 극대인 파장영역에 가능한 한 투과성인 것이 바람직하다.

피복층 자체의 막두께는 피복층의 배합조성에도 의존하지만, 반복적으로 연속 사용하였을 때 잔류전위가 증대하는 등의 악영향이 발생하지 않는 범위에서 임의로 설정할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 근거하여 보다 구체적으로 설명한다.

실시예 1 내지 8

실시예 1 내지 8에 있어서는, (+)로 대전된 각종 적층형 감광체를 제조하였다.

실시예 1

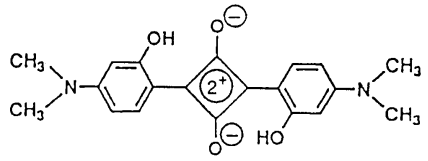
x형 무금속 프탈로시아닌(이하, H_2Pc로 기재함) 20중량부와 상기 화학식(I-1)으로 표시되는 푸란 유도체 100중량부를, 폴리에스테르수지(상품명: 바이론 200(Byron 200),도요보(주)제) 100중량부 및 테트라히드로푸란용제와 함께 3시간동안 혼합기로 혼합반죽하여 도포액을 조제하고, 전도성 기판인 외부직경 30mm, 길이 260mm의 알루미늄제 드럼 상에 도포하여, 건조된 후 막두께가 10㎛이 되도록 감광체를 제조하였다.

실시예 2

티탄일프탈로시아닌(이하, TiOPc로 기재됨) 70중량부와, 염화비닐공중합체(상품명: MR-110,니혼제온(주)제) 30중량부를 염화메틸렌과 함께 3시간 혼합기로 혼합반죽하여, 도포액을 조제하고, 전도성 기판인 알루미늄 지지체 상에 막두께가 약 1㎛이 되도록 도포하여, 전하 발생층을 형성하였다. 다음으로, 상기 구조식(I-5)으로 표시되는 푸란 유도체 100중량부와, 폴리카보네이트 수지(상품명: PCZ-200, 미쓰비시가스화학(주)제) 100중량부 및 실리콘오일 0.1중량부를 염화메틸렌과 혼합하여, 얻어진 혼합액을 전하 발생층위에 막두께가 약 10㎛이 되도록 도포하여, 전 하수송층을 형성하였다.

실시예 3

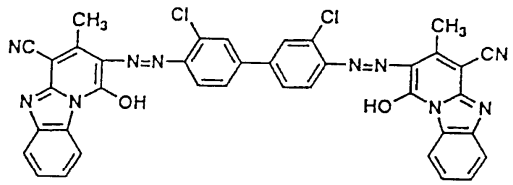
TiOPc 대신, 하기 화학식



으로 기재되는 스쿠알리움 안료를 이용하고, 전하 수송물질로서 상기 화학식(I-5) 대신에 상기 화학식(II-4)으로 표시되는 티오펜 유도체를 사용하며, 그 이외는 실시예 2와 동일한 구성으로 감광체를 제조하였다.

실시예 4

TiOPc 대신에, 하기 화학식



으로 기재되는 비스아조 안료를 이용하고, 전하 수송물질로서 상기 화학식(I-13)으로 표시된 티오펜 유도체를 사용하며, 폴리카보네이트 수지로는 화학식(V-4)(상품명: BP-PC, 이데미쓰코산(주)제)를 사용하는 것 외에는 실시예 2와 동일한 구성으로 감광체를 제조하였다.

실시예 5

전하 수송물질로서 상기 화학식(II-1)으로 표시되는 티오펜 유도체를 사용하 는 것 외에는 실시예 4와 동일한 구성으로 감광체를 제조하였다.

실시예 6

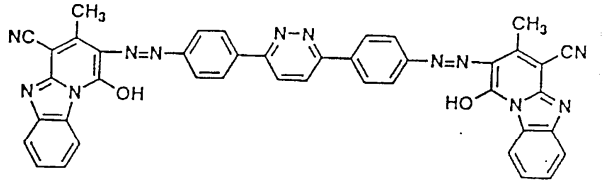
전하 수송물질로서 상기 화학식(II-2)으로 표시되는 티오펜 유도체를 사용하는 것 외에는 실시예 4와 동일한 구성으로 감광체를 제조하였다.

실시예 7

전하 수송물질로서 상기 화학식(II-4)의 티오펜 유도체를 사용하는 것 외에는 실시예 4와 동일한 구성으로 감광체를 제조하였다.

실시예 8

실시예 4의 비스아조 안료 대신에 하기 화학식



으로 표시되는 비스아조 안료를 사용하고, 전하 수송물질로서 상기 화학식(I-5)으로 표시되는 푸란 유도체를 사용하는 것 외에는 실시예 4와 동일한 구성으로 감광체를 제조하였다.

이러한 과정을 통해 얻어진 감광체의 전자사진특성을 측정하였다.

어두운 곳에서 +4.5kV의 코로나방전에 의해 감광체 표면이 (+)로 대전되었을 때의 초기 표면전위를 Vs(V)라 하고, 다음으로 코로나 방전을 중지한 상태로 5초동안 어두운 곳에 유지시켰을 때의 표면전위 Vd(V)를 측정하며, 이어서 감광체 표면에 조도(照度) 100lux의 백색광을 조사(照射)하여 Vd가 반감되기까지 경과되는 시간을 측정하여 감도 $E_{1/2}$ (lux · s)를 얻었다. 또한 조도 100lux의 백색광을 10초동안 조사하였을 때 표면전위가 잔류전위 Vr(V)로서 측정되었다.

또한, 실시예 1, 2 및 3에 있어서는, 장파장광(長波長光)에서 고감도를 기대할 수 있기 때문에, 파장 780nm의 단색광을 썼을 때 나타나는 전자사진특성도 동시에 측정하였다. 즉, Vd까지는 상기와 같이 측정하고, 다음으로 백색광을 대신하여 1㎼W의 단색광(780nm)을 조사하여 반으로 감쇠된 노광량(㎼J/cm^2)을 측정하며, 상기 단색광을 10초동안

감광체 표면에 조사함으로써 잔류전위 Vr(V)가 측정되었다. 측정결과를 하기 표 1에 기재한다.

[표 1]

	백색광		780nm 단색광	
	감도 $E_{1/2}$ (lux · s)	잔류전위(V)	반으로 감쇠된 노광량 ($\mu J/cm^2$)	잔류전위(V)
실시예 1	13.5	120	1.11	85
실시예 2	6.6	40	6.9	70
실시예 3	7.5	90	10.2	75
실시예 4	8.8	40	-	-
실시예 5	11.3	90	-	-
실시예 6	9.3	70	-	-
실시예 7	10.0	60	-	-
실시예 8	12.8	100	-	-

실시예 9 내지 24 및 비교예 1 내지 5

이하의 실시예 및 비교예에서는, (-)로 대전된 각종 적층형 감광체를 제조하였다. 또, 이하의 실시예 및 비교예에서는 전도성 기판로서 알루미늄제로 두께 1mm, 길이 310mm, 외경 60mm인 원통기판를 세정, 건조시킨 것을 사용하였다.

실시예 9

알코올 가용성 공중합 폴리아미드 수지(도오레(주)제 CM8000) 10중량부를, 메탄올 45중량부와 염화메틸렌 45중량부를 혼합한 용해제에 용해하고, 제조한 수지 피막 도포액을 이용하여 상기한 알루미늄 원통기판 표면 상에 딥핑 도포한 후, 90℃에서 30분간 건조시켜, 수지피막 0.1㎛의 중간층을 형성하였다.

다음으로 폴리비닐아세탈 수지(세키스이화학공업(주)제 에스렉KS-1(Ethlek KS-1)) 1중량부와 전하 발생물질로서 화학식 (III-17)로 기재된 비스아조 화합물 1중량부를, 메틸에틸케톤 150중량부와 혼합하여, 볼밀에서 48시간동안 분산 처리하였다. 얻어진 도포액을 상기한 중간층 상에 딥핑 도포한 후, 90℃에서 30분간 건조시켜, 수지피막 0.2㎛의 전하 발생층을 형성하였다.

전하 수송물질로서 화학식 (IV-1)로 기재된 히드라존 화합물 50중량부, 화학식(IV-2)로 기재된 히드라존 화합물 50중량부, 화학식 (V-4)로 기재된 비스페놀 A형-비페닐 공중합 폴리카보네이트(이데미쓰코산(주)제 상품명: Tough Z) 100중량부, 화학식(VI-2)로 기재된 장애된 페놀계 화합물 5중량부, 및 화학식 (I-1)로 기재된 푸란 유도체 1중량부를 디클로로메탄 700중량부에 용해하여 전하 수송도포액을 조제하였다. 이를 상기 방법을 통해 전하 발생층 상에 도포한 후, 90℃에서 30분간 건조시켜, 막두께 20㎛의 전하 수송층을 제조하였다.

실시예 10

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화합물 (I-5)의 푸란 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 11

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화학식 (I-9)의 티오펜 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 12

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화학식 (I-16)의 티오펜 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 13

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화학식 (II-1)의 티오펜 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 14

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화학식 (II-4)의 티오펜 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 15

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화학식 (II-7)의 푸란 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 16

실시예 9의 푸란 유도체를 상기 화학식 (II-10)의 푸란 유도체로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 17

실시예 9의 전하 발생물질을 상기 화학식 (III-7)의 비스아조 화합물로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 18

실시예 9의 전하 발생물질을 상기 화학식(III-24)의 비스아조 화합물로 대체하는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 19

실시예 9의 전하 수송물질을 상기 화학식 (IV-3)의 히드라진 화합물 50중량부와 상기 화학식 (IV-4)의 부타디엔 화합물 50중량부로 대체하는 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 20

실시예 9의 전하 수송물질을 상기 화학식 (IV-10)의 디아민 화합물 50중량부와, 상기 화학식 (IV-11)의 디스티릴 화합물 50중량부로 대체하는 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 21

실시예 9의 전하 수송층의 수지를 상기 화학식 (V-2)의 폴리카보네이트 수지로 대체하는 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 22

실시예 9의 전하 수송층의 수지를 상기 화학식 (V-6)의 폴리카보네이트 수지로 대체하는 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 23

실시예 9의 전하 수송층에 대한 첨가제는 상기 화학식 (VI-30)의 화합물로 대체하는 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

실시예 24

실시예 9의 전하 수송층에 대한 첨가제는 상기 화학식 (VI-37)의 화합물로 대체하는 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

비교예 1

실시예 9의 푸란 유도체를 전하 수송층에 함유시키지 않는 것 외에는 실시예 9와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

비교예 2

실시예 17의 푸란 유도체를 전하 수송층에 함유시키지 않는 것 외에는 실시예 17와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

비교예 3

실시예 19의 푸란 유도체를 전하 수송층에 함유시키지 않는 것 외에는 실시예 19와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

비교예 4

실시예 21의 푸란 유도체를 전하 수송층에 함유시키지 않는 것 외에는 실시예 21와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

비교예 5

실시예 23의 푸란 유도체를 전하 수송층에 함유시키지 않는 것 외에는 실시예 23와 동일한 방법으로 감광체를 제조하였다.

상기한 실시예와 비교예를 통해 제조된 감광체의 전자사진특성을 하기 방법에 의해 평가하였다.

감광체에 어두운 곳에서 −6.0kV의 코로나 방전에 의해 10초동안 감광체 표 면을 (-)로 대전시키고, 코로나 방전을 중지한 상태로 5초동안 어두운 곳에 유지하였을 때의 표면전위를 측정하여, 5초후의 표면전위의 유지율을 측정하였다. 또한 감광체 표면에 조도가 2lux인 백색광을 조사하여 표면전위가 반감되기까지 경과된 시간(s)을 측정하여 반으로 감쇠된 노광량 $E_{1/2}$ (lux · s)이 얻어진 실시예 9 내지 24와 비교예 1 내지 5에 의해 제조된 감광체의 전자사진 특성을 평가하였다.

또한, 연속적으로 사용될 때 야기되는 전위변동을 평가하기 위하여, 스코로트론 방식의 대전공정, 및 2성분 현상방식을 가지는 아날로그 복사기에 의해, 대전기구 · 노광기구 · 전하제거기구의 출력을 고정하였다. 그리고, 각종 감광체를 탑재하고, 상온 및 상습 (20℃, 60RH)하에서 A3 용지 5만매의 러닝테스트를 하여, 러닝개시 및 종료시의 백지 전위(Vw)와 흑지 전위(Vb)가 측정되고, 러닝에 따르는 각 전위변화량(△ Vw, △ Vb)을 얻었다. 이들 결과를 이하의 표 2에 기재한다.

[표 2]

시료	푸란 또는 티오펜 유도체	전하발생물질	전하수송물질		전하수송물질 결합수지	첨가제	5초후 보유율 VK5 (%)	반감된 노광량 (lux·s)	러닝테스트 결과 초기전위 Vw(V)	Vb(V)	변화량 △Vw (V)	△Vb (V)
실시예 9	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.9	0.90	-47	-605	3	-2
실시예 10	I-5	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	98.0	0.99	-45	-603	3	-1
실시예 11	I-9	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.6	1.02	-45	-605	0	-3
실시예 12	I-16	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.5	0.99	-44	-603	5	0
실시예 13	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	97.0	0.89	-48	-604	4	2
실시예 14	I-4	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.9	0.60	-47	-605	0	-3
실시예 15	I-7	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	95.2	0.90	-45	-607	3	-3
실시예 16	I-10	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.2	1.02	-45	-605	0	-1
실시예 17	I-1	III-7	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.8	0.95	-45	-607	5	-3
실시예 18	I-1	III-24	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.7	0.92	-45	-605	4	-1
실시예 19	I-1	III-17	IV-3	IV-4	V-4	VI-2	97.2	0.90	-45	-605	2	-4
실시예 20	I-1	III-17	IV-10	IV-11	V-4	VI-2	96.5	0.96	-45	-607	5	0
실시예 21	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-2	VI-2	97.4	1.02	-45	-605	4	-3
실시예 22	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-6	VI-2	95.8	1.00	-44	-607	2	-5
실시예 23	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-30	95.6	0.95	-45	-605	-1	-1
실시예 24	I-1	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-37	97.8	0.98	-45	-605	2	-2
비교예 1	-	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	96.0	0.99	-45	-610	82	-26
비교예 2	-	III-7	IV-1	IV-2	V-4	VI-2	97.0	0.95	-46	-608	55	-19
비교예 3	-	III-17	IV-3	IV-4	V-4	VI-2	95.5	1.03	-45	-605	59	-28
비교예 4	-	III-17	IV-1	IV-2	V-2	VI-2	97.4	1.03	-44	-609	76	-16
비교예 5	-	III-17	IV-1	IV-2	V-4	VI-30	95.2	1.01	-45	-605	93	-18

실시예 9 내지 24와 비교예 1 내지 5의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 화학식(1) 또는 (2)의 푸란 또는 티오펜 유도체를 첨가하지 않고 제조한 감광체는, 실제기기에서 러닝테스트된 결과에 따라 전위변동이 크기 때문에, 감광체 특성면에서 우수하다고는 말하기 어렵다. 더욱이, 실시예 9와 실시예 17,18의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 전하발생물질을 대체하더라도 안정적인 감광특성을 얻을 수 있으며, 실시예 18, 20에서 전하 수송물질을 바꾸거나, 실시예 21, 22와, 실시예 23, 24에서 각각 전하 수송층의 결합수지나 산화방지제를 바꾸어도, 그 효과를 얻을 수 있기 때문에, 각종 재료계에서 광범위하게 적용될 수 있다는 사실을 알 수 있다.
또한, 상기 실시예에 기재된, 아조화합물을 이용한 아날로그 복사기 감광체 의 경우 뿐만 아니라, 상기(III-1) 내지 (III-6)로 기재된 무금속 프탈로시아닌이나 티탄일프탈로시아닌을 가지는 프린터, 디지털 복사기용, 팩시밀리용 감광체에 있어서도, 본 발명의 푸란유도체 또는 티오펜 유도체를 전하 수송층에 포함시킨 감광체를, 실제 프린터, 디지털 복사기, 팩시밀리에 탑재함으로써, 동일한 효과를 얻을 수 있었다.
더욱이, 실시예 9 내지 24에서는, 스코로트론 방식 및 2성분 현상방식을 가지는 복사기를 대표예로서 들었지만, 상기한 바와 같이, 코로트론 방식, 대전 브러쉬 방식, 대전롤러 방식의 각종 대전공정, 및 1성분 현상방식을 구비한 각종 아날로그 복사기, 디지털 복사기, 프린터, 팩시밀리 장치에 적용한 결과, 마찬가지로 본 발명의 푸란 또는 티오펜 유도체를 전하 수송층에 포함한 감광체로서, 뛰어난 내구안정성을 나타내었다.

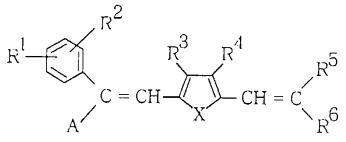
발명의 효과

본 발명의 감광체에 있어서는, 전도성 기판 상에 전하 수송물질로서 상기 화학식 (1) 또는 (2)의 푸란 유도체 또는 티오펜 유도체를 사용함으로써, 전자사진용 공정내에서 반복적으로 사용됨에 있어서, 고감도를 가지며 장기간에 걸친 연속사용에서도 특성안정성에 뛰어난 효과를 거둔다.
또한, (+)로 대전된 상태에 있어서도 전기 특성이 뛰어난 고감도의 감광체를 얻을 수 있다.
이러한 경우, 전하 발생물질은 노출된 광원의 종류에 따라 적합한 물질을 선택할 수 있으며, 예를 들면 프탈로시아닌 화합물, 스쿠아리움 화합물 또는 어느 종류의 비스아조화합물 등을 이용함으로써, 복사기나 반도체 레이저프린터에 사용될 수 있는 감광체를 얻을 수 있다. 더욱이 필요에 따라 표면에 피복층을 형성시켜 내구성을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전도성 기판 상에 형성된 감광층이 하기 화학식(1)의 푸란 또는 티오펜 유도체중 1종 이상을 전하 수송물질로서 포함함을 특징으로 하는 전자사진용 감광체:
화학식 (1)



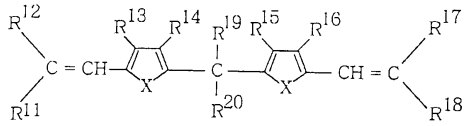
상기 식에서,
A는 수소원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 또는 치환되거나 비치환된 방향 족기이고,
R^1 및 R^2 는, 각각 수소원자, 할로겐원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 알콕 시기, 알킬아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환되거나 비치환된 방향족기이 거나, 치환되거나 비치환된 헤테로고리기이고,

R 3 및 R 4 는, 각각 수소원자, 할로겐원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 또는 치환되거나 비치환된 방향족기이고,
R 5 및 R 6 는 각각 시아노기 또는 알콕시카보닐기이며,
X는 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.

청구항 2.

전도성 기판 상에 형성된 감광층이 하기 화학식(1)의 푸란 또는 티오펜유도체중 1종 이상을 전하 수송물질로서 포함함을 특징으로 하는 전자사진용 감광체:

화학식 (2)



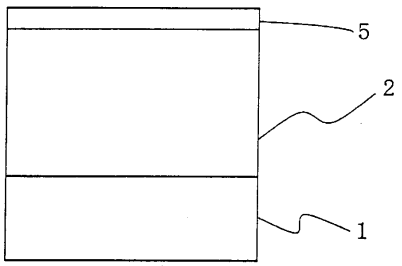
상기 식에서
R 13 , R 14 , R 15 및 R 16 는, 각각 수소원자, 할로겐원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치환된 방향족기, 또는 치환되거나 비치환된 헤테로고리기이고,
R 19 및 R 20 는, 각각 수소원자, 치환되거나 비치환된 알킬기, 치환되거나 비치 환된 방향족기를 나타내고,
R 11 , R 12 , R 17 및 R 18 는 각각 시아노기 또는 알콕시카보닐기이며,
X는 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.

청구항 3.

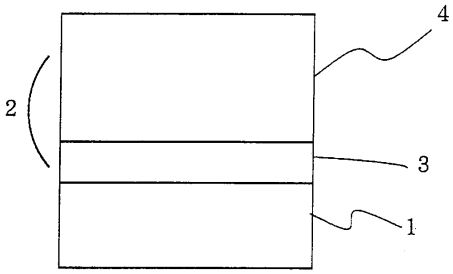
제 2 항에 있어서, R 19 와 R 20 이 고리를 형성함을 특징으로 하는 전자사진용 감광체.

도면

도면1



도면2



도면3

