



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02154747.5

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100401194C

[22] 申请日 2002.9.28 [21] 申请号 02154747.5

[30] 优先权

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| [32] 2001. 9. 28 | [33] US [31] 60/325, 714 |
| [32] 2001. 9. 28 | [33] US [31] 60/325, 735 |
| [32] 2001. 9. 28 | [33] US [31] 60/325, 717 |
| [32] 2001. 9. 28 | [33] US [31] 60/325, 734 |
| [32] 2001. 10. 12 | [33] US [31] 60/329, 275 |
| [32] 2001. 10. 12 | [33] US [31] 60/329, 121 |
| [32] 2001. 10. 18 | [33] US [31] 60/330, 377 |
| [32] 2001. 10. 26 | [33] US [31] 60/354, 617 |
| [32] 2002. 1. 8 | [33] US [31] 60/347, 051 |

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 卡姆·W·劳 朱布兰·努斯雷拉
兹比格纽·托卡斯基

[56] 参考文献

- US6066426A 2000.5.23
WO0171430A 2001.9.27

审查员 何莉莉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 赵仁临 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 31 页

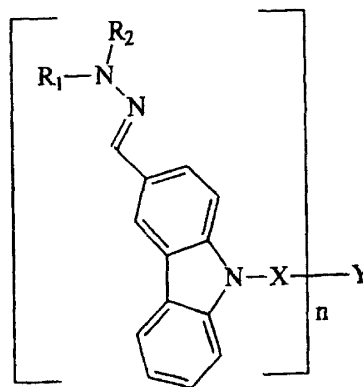
[54] 发明名称

电子照相的有机感光体、成像装置、成像方法和电荷迁移化合物

[57] 摘要

一种有机感光体，包含(a)具有下式(1)的电荷迁移化合物，其中n是2到6的整数，包括2和6；R₁是芳基(如苯基或萘基)；R₂是环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苄基；茈基；烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基；和吡唑基；条件是当R₂为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时，R₁可以是氢、烷基或芳基；X是具有通式-(CH₂)_m-的支链或直链的连接亚烷基，其中m是0到20的整数，包括0和20，且亚烷基中的一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、-NR₃-基、CHR₄基或CR₅R₆基代替，其中R₃、R₄、R₅和R₆独立地是H、烷基或芳基；和Y是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子；支链或直链-(CH₂)_p-基，其中p是0到10的整数；

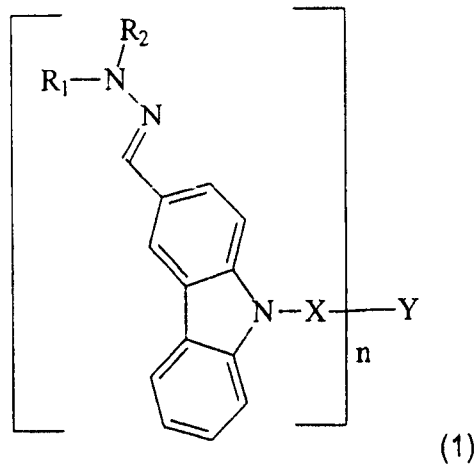
芳基、环烷基、环甲硅烷氧基(如环四甲硅烷氧基)、杂环基；或CR₇基，其中R₇是氢原子、烷基或芳基；(b)电荷产生化合物；和(c)导电基底。



(1)

1、一种有机感光体，包含：

(a)具有下式的电荷迁移化合物



其中 n 是 2 到 6 的整数，包括 2 和 6；

R₁ 是氢、烷基或芳基；

R₂ 是环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苄基；茛基；烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基；和吡唑基；条件是当 R₂ 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时，R₁ 是氢、烷基或芳基；

X 是具有通式-(CH₂)_m-的支链或直链的连接亚烷基，其中 m 是 0 到 20 的整数，包括 0 和 20，且亚烷基中的一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、-NR₃ 基、CHR₄ 基或 CR₅R₆ 基替代，其中 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 独立的是 H、烷基或芳基；和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子；支链或直链-(CH₂)_p-基，其中 p 是 0 到 10 的整数；芳基、环烷基、环甲硅烷氧基、杂环基；或 CR₇ 基，其中 R₇ 是氢原子、烷基或芳基；

(b)电荷产生化合物；和

(c)导电基底。

2、权利要求 1 的有机感光体，其中所述有机感光体是柔性带的形式。

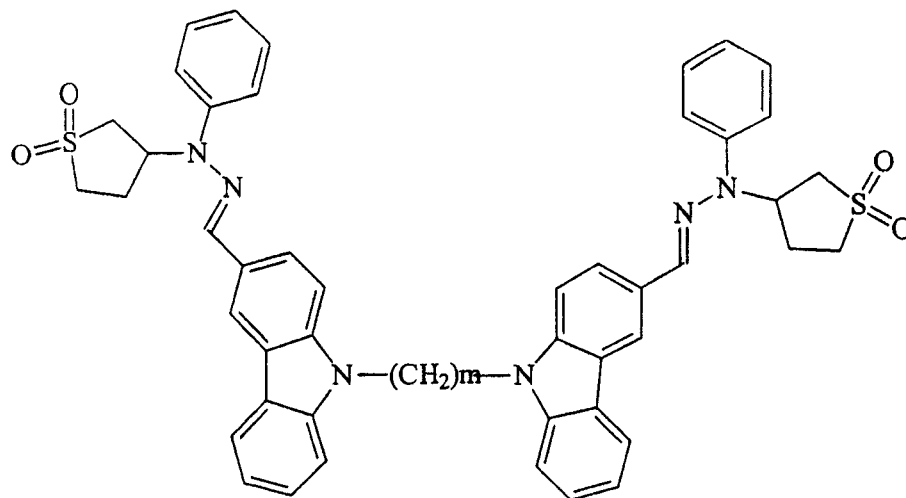
3、权利要求 1 的有机感光体，包含：

(a)包含所述电荷迁移化合物和聚合物粘合剂的电荷迁移层；

(b)包含所述电荷产生化合物和聚合物粘合剂的电荷产生层；和

(c)所述导电基底。

4、权利要求1的有机感光体，其中电荷迁移化合物具有以下通式：



其中 m 是 2 到 20 的整数。

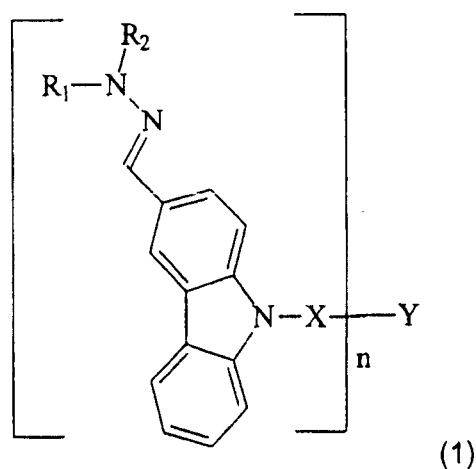
5、权利要求1的有机感光体，其中 R_2 是环丁砜基、吡咯基、四唑基、苯并三唑基、4-(9H-芴-9-亚基)苄基、茚基、烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基或吡唑基， X 是具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的连接基，其中 m 是 0 到 20 的整数，包括 0 和 20。

6、一种电子照相成像装置，包括：

(a) 一组支撑辊；和

(b) 缠绕在所述支撑辊上的柔性带形式的有机感光体，所述有机感光体包含：

(i) 具有下式的电荷迁移化合物



其中 n 是 2 到 6 的整数，包括 2 和 6；

R_1 是氢、烷基或芳基；

R_2 是环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苄基

; 茛基; 烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基; 和吡唑基; 条件是当 R_2 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时, R_1 是氢、烷基或芳基;

X 是具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的连接亚烷基, 其中 m 是 0 到 20 的整数, 包括 0 和 20, 且亚烷基中的一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、 $-NR_3$ 基、 CHR_4 基或 CR_5R_6 基替代, 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立的是 H、烷基或芳基; 和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子; 支链或直链 $-(CH_2)_p-$ 基, 其中 p 是 0 到 10 的整数; 芳基、环烷基、环甲硅烷氧基、杂环基; 或 CR_7 基, 其中 R_7 是氢原子、烷基或芳基;

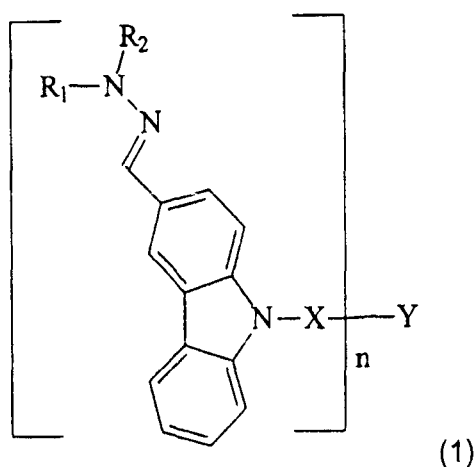
(ii)电荷产生化合物; 和

(iii)导电基底。

7、一种电子照相成像方法, 包括:

(a)向有机感光体表面施加电荷, 所述有机感光体包含:

(i)具有下式的电荷迁移化合物



其中 n 是 2 到 6 的整数, 包括 2 和 6;

R_1 是氢、烷基或芳基;

R_2 是环丁砜基、吡咯基; 四唑基; 苯并三唑基; 4-(9H-芴-9-亚基)苄基; 茛基; 烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基; 和吡唑基; 条件是当 R_2 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时, R_1 是氢、烷基或芳基;

X 是具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的连接亚烷基, 其中 m 是 0 到 20 的整数, 包括 0 和 20, 且亚烷基中的一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、 $-NR_3-$ 基、 CHR_4 基或 CR_5R_6 基替代, 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立的是 H、烷基或芳基; 和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子；支链或直链 $-(CH_2)_p-$ 基，其中 p 是 0 到 10 的整数；芳基、环烷基、环甲硅烷氧基、杂环基；或 CR_7 基，其中 R_7 是氢原子、烷基或芳基；

(ii) 电荷产生化合物；和

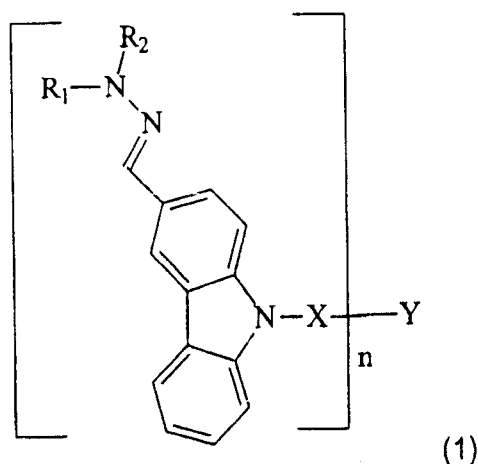
(iii) 导电基底；

(b) 对所述有机感光体的所述表面进行图像曝光照射，以在选择区域中分散电荷，从而在所述表面上形成有带电荷和不带电荷区域的图案；

(c) 用含有在有机液体中的着色剂颗粒分散体的液体调色剂接触所述表面，产生调色图像；和

(d) 将所述调色图像转移到基底上。

8、具有下式的电荷迁移化合物



其中 n 是 2 到 6 的整数，包括 2 和 6；

R_1 是氢、烷基或芳基；

R_2 是环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苄基；茈基；烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基；和吡唑基；条件是当 R_2 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时， R_1 是氢、烷基或芳基；

X 是具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的连接亚烷基，其中 m 是 0 到 20 的整数，包括 0 和 20，且亚烷基中的一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、 $-NR_3$ 基、 CHR_4 基或 CR_5R_6 基代替，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立的是 H、烷基或芳基；和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子；支链或直链 $-(CH_2)_p-$ 基，其中 p 是 0 到 10 的整数；芳基、环烷基、环甲硅烷氧基、杂环基；或 CR_7 基，其中 R_7 是氢原子、烷基或芳基。

电子照相的有机感光体、成像装置、成像方法和电荷迁移化合物

发明背景

1、发明领域

本发明涉及适用于电子照相的有机感光体，更具体的涉及带有新颖的电荷迁移化合物的柔性有机感光体，所述电荷迁移化合物含有至少两个吡啶甲醛取代的胺基团。

2、背景技术

在电子照相术(electrophotography)中，在导电基底上具有电绝缘光导元件的板、柔性带、碟、刚性辊或卷绕在刚性或柔性辊(compliant drum)上的片材形式的有机感光体的成像通过首先使光导层表面带上均匀的静电荷，然后将带静电表面对某图案进行曝光来实现。通过曝光而有选择地分散明亮区域中的电荷，从而形成带电和不带电区域的图案(称为潜像)。然后在潜像附近提供液体或固体调色剂，调色剂颗粒沉积在带电或不带电区域中，从而在光导层表面产生调色图像。所得可见的调色图像可转移到诸如纸张的合适接受表面，或该光导层可作为图像的永久受体使用。该成像方法可重复多次。

单层和多层光导元件都已使用。在单层实施方式中，电荷迁移材料和电荷产生材料可与聚合物粘合剂结合，然后附着在导电基底上。在多层实施方式中，电荷迁移材料和电荷产生材料处于分开的不同层中，它们都可任选与聚合物粘合剂结合，并附着在导电基底上。两种排布方式都是合理的。两种排布方式都是可能的。在一种排布方式(“双层”排布)中，电荷产生层附着在导电基底上，而电荷迁移层附着在电荷产生层上面。在另一种排布方式(“反向双层”排布)中，电荷迁移层与电荷产生层的顺序颠倒。

在单层和多层光导元件中，电荷产生材料的用途是通过曝光产生电荷载体(即空穴或电子)。电荷迁移材料的用途是接受这些电荷载体，并将它们通过电荷迁移层迁移，以释放光导元件上的表面电荷。当使用电荷迁移化合物时，该电荷迁移化合物接受空穴载体，并将它们通过固定电荷迁移化

合物的层进行迁移。当使用电子迁移化合物时，该电子迁移化合物接受电子载体，并将它们通过固定有电子迁移化合物的层进行迁移。

为了产生高质量图像，特别是在多次循环后产生高质量图像，理想的是电荷迁移材料与聚合物粘合剂形成均匀的溶液，并保持在该溶液中。另外，理想的是使电荷迁移材料可接受的电荷量(用称为“接受电压”或“ V_{acc} ”的参数表示)最大化，并使电荷释放时的滞留(用称为“残余电压”或“ V_{res} ”的参数表示)最小化。

有许多电荷迁移材料可用于静电复制中。最常用的电荷迁移材料是吡啶啉衍生物、茚衍生物、二吡咯衍生物、衍生物、脞衍生物、吡啶脞衍生物、三苯胺衍生物、久洛尼定脞衍生物、聚乙烯吡啶、聚乙烯茚或聚茚。然而，上述电荷迁移材料的每种都有一些缺点。需要一种新颖的电荷迁移材料，以满足电子照相应用的各种要求。

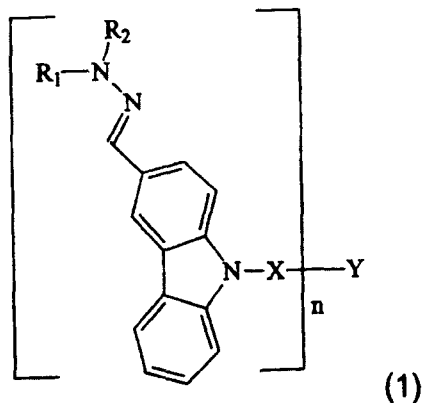
发明概述

为了解决现有技术的上述问题，本发明的一个目的是提供新颖的电荷迁移化合物，和通过使用该电荷迁移化合物而具有良好的机械和静电性能的适用于电子照相(electrophotography)的有机感光体。

本发明的另一个目的是提供一种通过使用该有机感光体而在重复循环后仍能得到高质量图像的电子照相成像装置和方法。

在第一方面，本发明的特征是一种有机感光体，包括：

(a)具有下式的电荷迁移化合物



其中 n 是 2 到 6 的整数, 包括 2 和 6;

R_1 是芳基(如苯基、萘基、苊基、苜基或二苯乙炔基);

R_2 选自环丁砜基、吡咯基; 四唑基; 苯并三唑基; 4-(9H-芴-9-亚基)苜基; 苊基; 烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基; 和吡唑基; 条件是当 R_2 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时, R_1 可以是氢、烷基或芳基。

X 是具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的连接基, 其中 m 是 0 到 20 的整数, 包括 0 和 20, 且一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、 $-NR_3$ 基、 CHR_4 基或 CR_5R_6 基代替, 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立的是 H、烷基或芳基; 和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子; 支链或直链 $-(CH_2)_p-$ 亚烷基, 其中 p 是 0 到 10 的整数(在该亚烷基中, 该基上的氢原子可除去, 以提供键的位置, 使 n 的值大于 2); 脂族基、芳基、环烷基、环甲硅烷氧基(如环四甲硅烷氧基)、杂环基; 或 CR_7 基, 其中 R_7 是氢原子、烷基或芳基。

(b) 电荷产生化合物; 和

(c) 导电基底。

当然在该定义中, Y 通过其定义限定为可选择具体数值或限定的键(如键使 n 仅为 2, 氧原子使 n 仅为 2, 在四取代形态中碳原子使 n 最大为 4, N 使 n 最大为 3(尽管可以用季铵盐, 而不改变化合物的一般结构(1))等)。本领域普通技术人员通过阅读本说明书很容易理解, 而不会与该术语的通常用法相反, 或与化学符号对立。本领域普通技术人员可理解该可选方案, 并排除理解为不可能的组合。

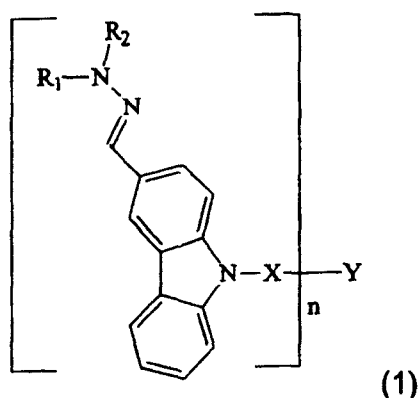
电荷迁移化合物可以是或不是对称的。这样, 例如该化合物的任何给定“臂”的连接基 X 可以与该化合物其他“臂”中的连接基团相同或不同。同样, 该化合物任何给定“臂”的 R_1 和 R_2 基团可以与任何其他臂中的 R_1 和 R_2 基团相同或不同。另外, 电荷迁移化合物的上述通式意思是覆盖了异构体。

有机感光体可以板、柔性带、碟、刚性辊, 或卷绕在刚性或柔性辊 (compliant drum) 上的片材的形式提供。在一种实施方式中, 有机感光体包括: (a) 包含电荷迁移化合物和聚合物粘合剂的电荷迁移层; (b) 包含电荷产生化合物和聚合物粘合剂的电荷产生层; 和 (c) 导电基底。电荷迁移层可处

于电荷产生层与导电基底之间。作为选择，电荷产生层可处于电荷迁移层与导电基底之间。

在第二个方面，本发明的特征在于一种电子照相成像装置，包括(a)一组支撑辊；和(b)缠绕在支撑辊上的柔性带形式的上述有机感光体。该装置优选的还包括液体调色剂分配器。

在第三个方面，本发明的特征在于一种电子照相成像方法，包括(a)向上述有机感光体表面施加电荷，所述有机感光体包含(i)电荷迁移化合物，(ii)电荷产生化合物，和(iii)导电基底，电荷迁移化合物具有以下通式



其中 n 为 2 到 6 的整数，并包括 2 和 6；

R₁ 是芳基(如苯基、萘基、苊基、苈基或二苯乙炔基)；

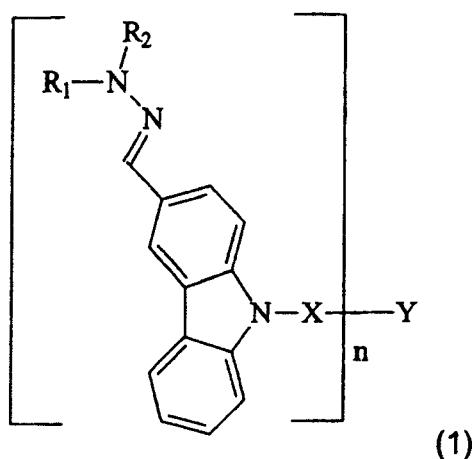
R₂ 选自环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苈基；苊基；烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基；和吡唑基；条件是当 R₂ 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时，R₁ 可以是氢、烷基或芳基。

X 是具有通式-(CH₂)_m-的支链或直链的连接基，其中 m 是 0 到 20 的整数，包括 0 和 20，且一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、-NR₃基、CHR₄基或 CR₅R₆基替代，其中 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 独立的是 H、烷基或芳基；和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子；支链或直链-(CH₂)_p-亚烷基，其中 p 是 0 到 10 的整数(在该亚烷基上的氢原子可除去，以提供键的位置，使 n 的值大于 2)；脂族基、芳基、环烷基、环甲硅烷氧基(如环四甲硅烷氧基)、杂环基；或 CR₇基，其中 R₇ 是氢原子、烷基或芳基。(b)

对有机感光体表面进行图像曝光照射，以在选择的区域中分散电荷，从而在表面上形成带电荷和不带电荷区域的图案，(c)用含有着色剂颗粒在有机液体中的分散体的液体调色剂接触该表面，产生调色图像，和(d)将调色图像转移到基底上。

在第四个方面，本发明的特征在于一种具有下式的新颖的电荷迁移材料



其中 n 为 2 到 6 的整数，并包括 2 和 6；

R_1 是芳基(如苯基、萘基、苊基、苈基或二苯乙炔基)；

R_2 是环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苈基；苊基；烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基；和吡唑基；条件是当 R_2 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时， R_1 可以是氢、烷基或芳基。

X 是具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的连接基，其中 m 是 0 到 20 的整数，包括 0 和 20，且一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、 $-NR_3$ 基、 CHR_4 基或 CR_5R_6 基替代，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地是 H、烷基或芳基；和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子；支链或直链 $-(CH_2)_p-$ 亚烷基，其中 p 是 0 到 10 的整数(在该亚烷基上的氢原子可除去，以提供键的位置，使 n 的值大于 2)；脂族基、芳基、环烷基、环甲硅烷氧基(如环四甲硅烷氧基)、杂环基；或 CR_7 基，其中 R_7 是氢原子、烷基或芳基。

在一个实施方式中，电荷迁移化合物选择如下定义的化合物，其中的 R_1 为苯基， R_2 为环丁砜基， n 为 2， X 为 $-(CH_2)_m-$ 基，其中 m 为 0 到 20 的

整数，Y 为化学键或亚甲基。

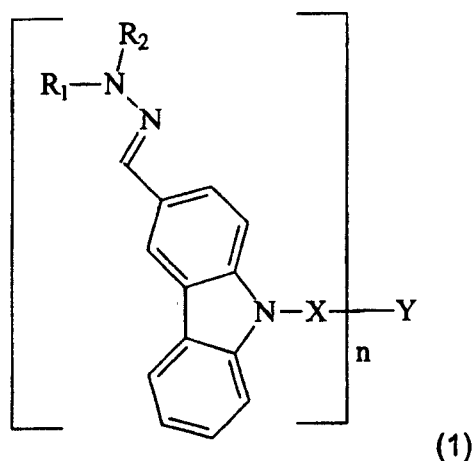
当本发明中用术语“基”或“核”描述化合物或取代基时，描述的化学物质包括基本基或核，以及带有常用取代基的基或核。其中术语“部分”用于描述化合物或取代基，往往只包括未被取代的化学物质。例如，“烷基基团”不仅包括诸如甲基、乙基、辛基、硬脂基等的烷基部分，还包括带有诸如卤素、氟基、羟基、硝基、氨基、羧酸酯基等的取代基的部分。另一方面，“烷基部分”或“烷基”仅包括甲基、乙基、辛基、硬脂基、环己基等。

这些有机感光体可成功的与液体调色剂一起使用，以产生高质量图像。图像的高质量在重复循环后得到保持。

本发明的其他特征和优点将从以下优选实施方式的描述，以及从权利要求而清楚的体现。

本发明详细描述

本发明的特征是包括具有下式的电荷迁移化合物的有机感光体



其中 n 是 2 到 6 的整数，包括 2 和 6；

R_1 是芳基(如苯基、萘基、苊基、苈基或二苯乙炔基)；

R_2 选自环丁砜基、吡咯基；四唑基；苯并三唑基；4-(9H-芴-9-亚基)苈基；苊基；烷基磺酰苯基、芳基磺酰苯基；和吡唑基；条件是当 R_2 为烷基磺酰苯基或芳基磺酰苯基时， R_1 可以是氢、烷基或芳基。

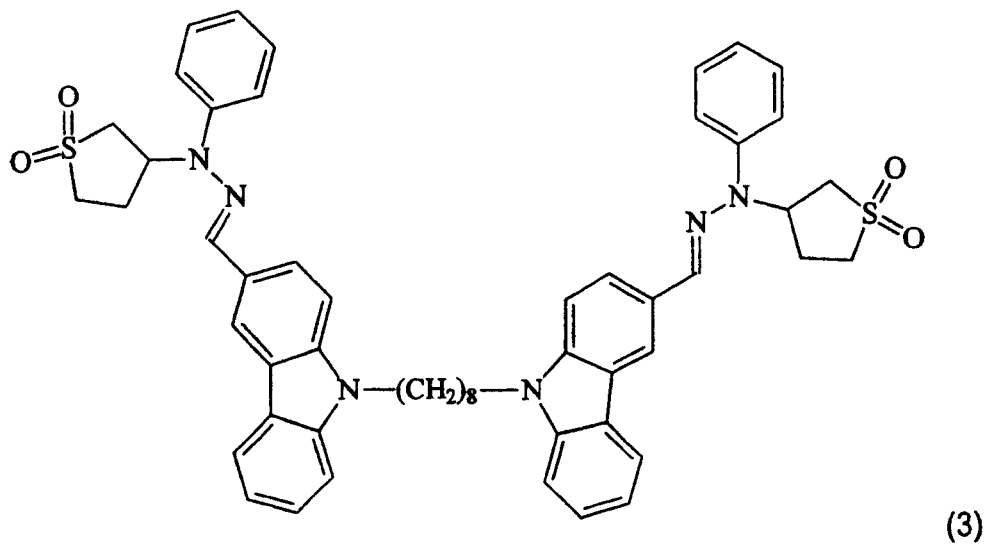
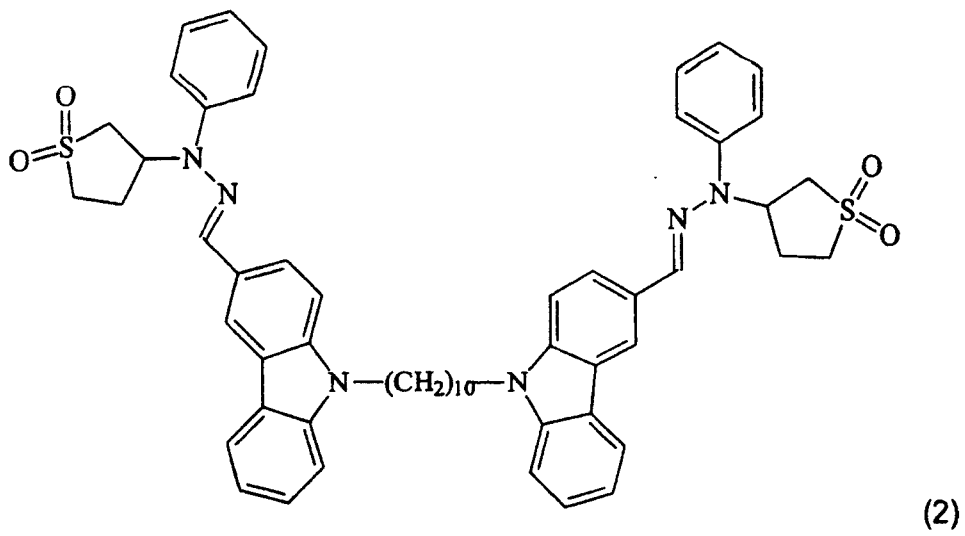
X 是选自具有通式 $-(CH_2)_m-$ 的支链或直链的亚烷基的连接基，其中 m

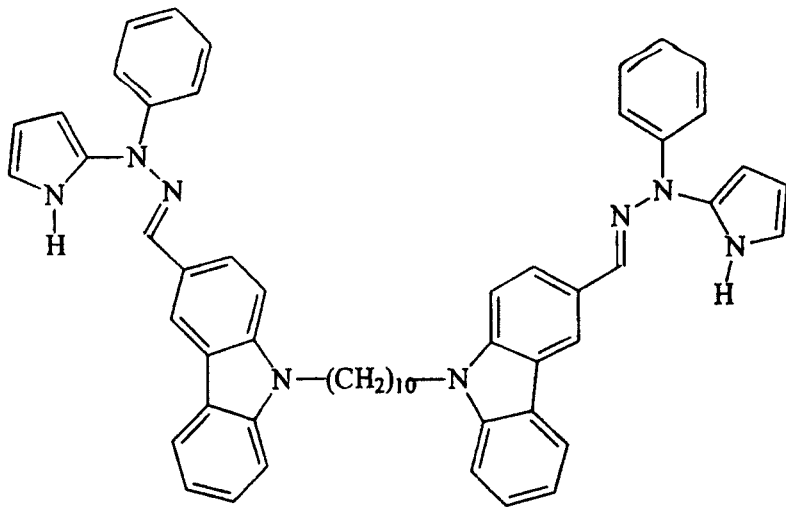
是 0 到 20 的整数, 包括 0 和 20, 且亚烷基中的一个或多个亚甲基任选被氧原子、羰基、尿烷、脲、酯基、 $-NR_3$ 基、 CHR_4 基或 CR_5R_6 基替代, 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立的是 H、烷基或芳基(在任选使用亚甲基的替代基团中, 需指出的是这种替代是对于部分亚甲基而言, 而不是除去所有亚甲基的替代, 以避免该基不是亚甲基。单个亚甲基可以被取代但不被替代。优选的是任何取代在这样的程度下发生, 即对每个取代基而言连接基中保留至少两个亚甲基, 优选的对每个取代基而言连接基中保留至少三个亚甲基, 更优选的至少 4、5 或 6 个亚甲基); 和

Y 是化学键、碳原子、氮原子、氧原子、硫原子; 支链或直链 $-(CH_2)_p-$ 亚烷基, 其中 p 是 0 到 10 的整数(在该亚烷基上的氢原子可除去, 以提供键的位置, 使 n 的值大于 2); 脂族基、芳基、环烷基、环甲硅烷氧基(如环四甲硅烷氧基)、杂环基; 或 CR_7 基, 其中 R_7 是氢原子、烷基或芳基。

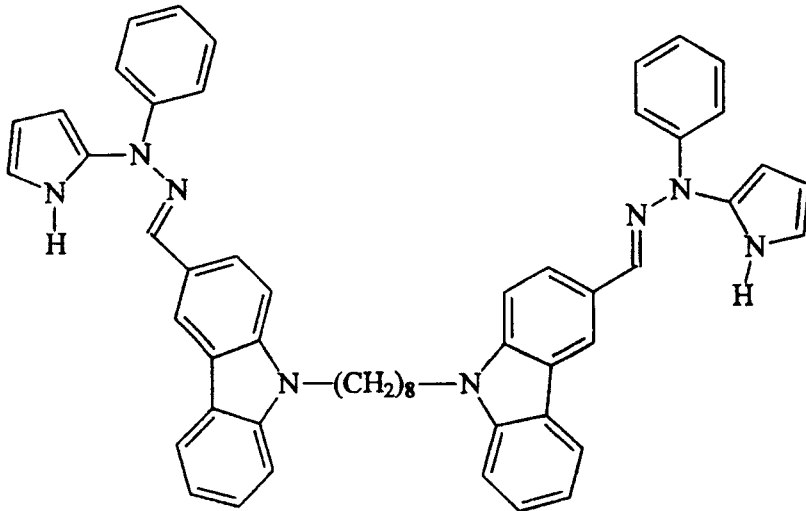
在一个实施方式中, 电荷迁移化合物选择如下定义的化合物, 其中的 R_1 为苯基, R_2 为环丁砜基, n 为 2, X 为 $-(CH_2)_m-$ 亚烷基, 其中 m 为 0 到 20 的整数, Y 为化学键或亚甲基。

这种电荷迁移化合物的非限定性实例具有以下结构。

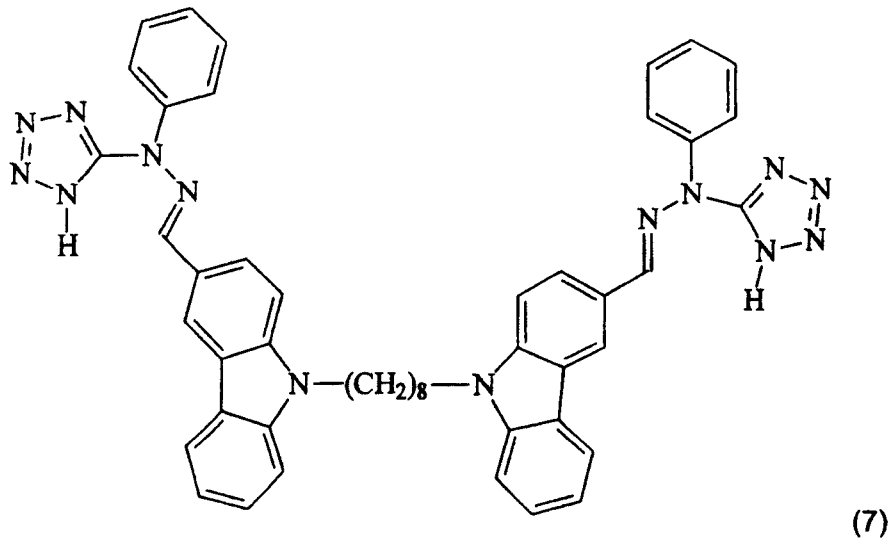
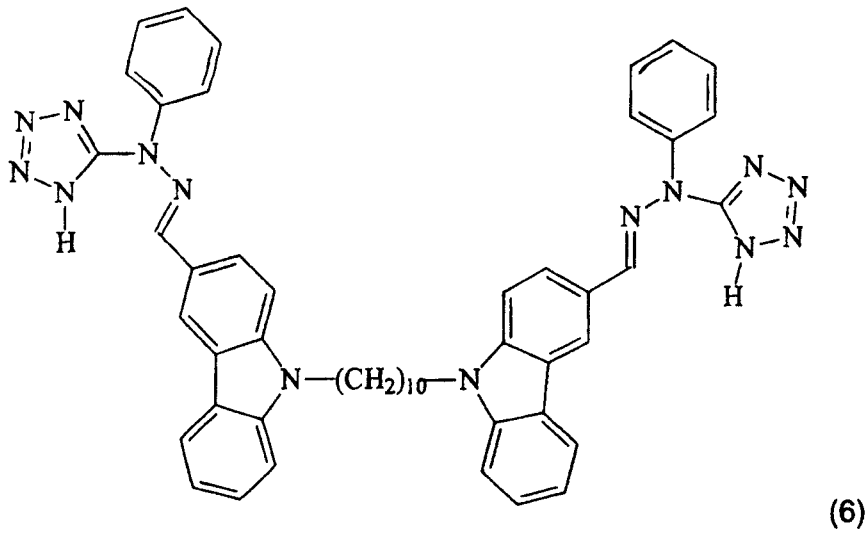


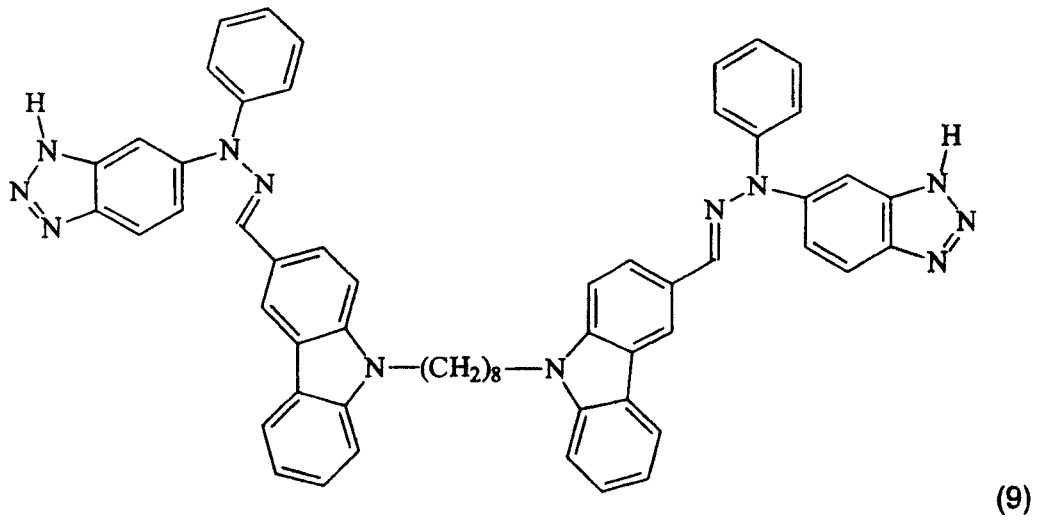
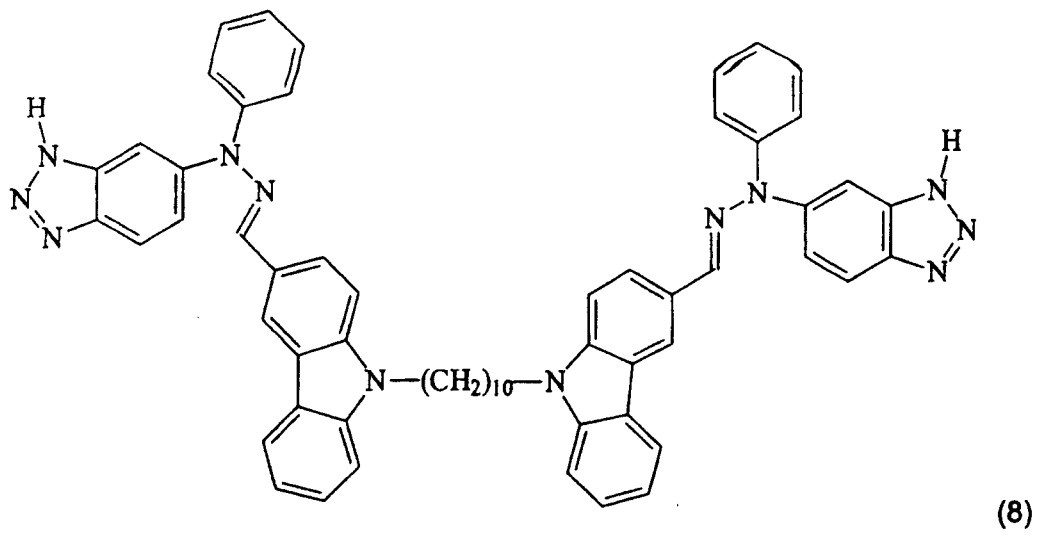


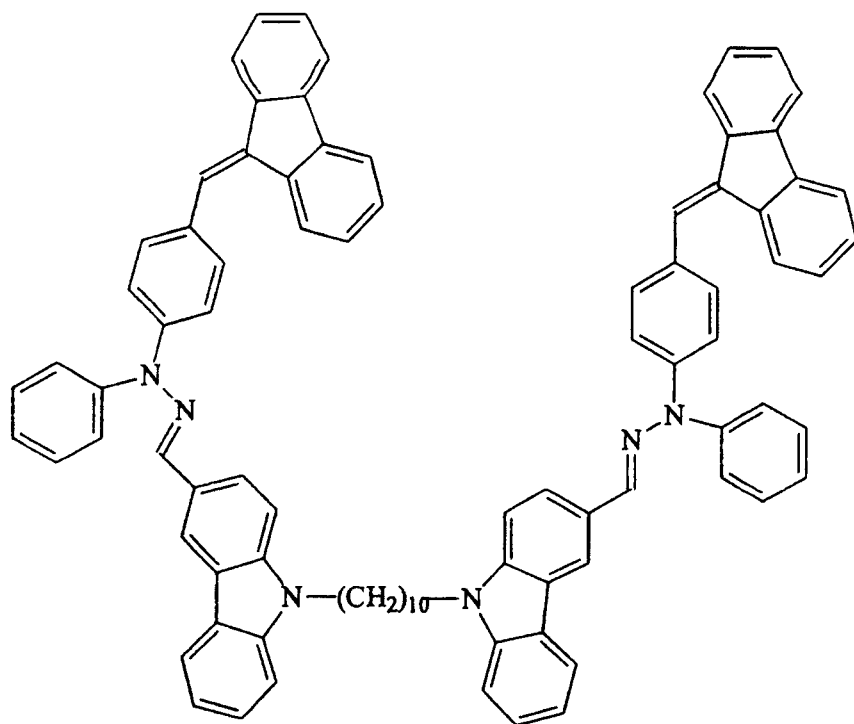
(4)



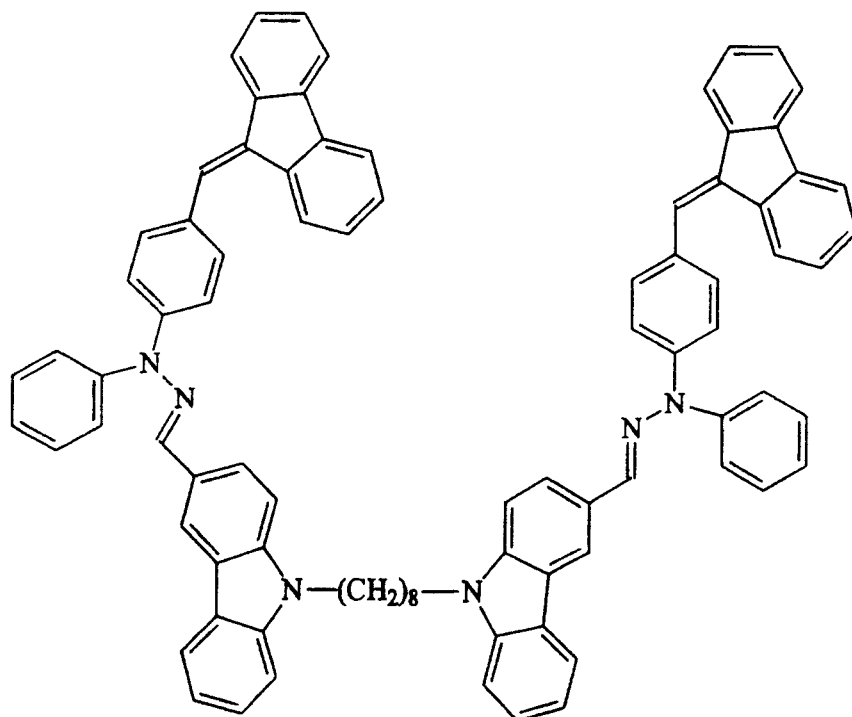
(5)



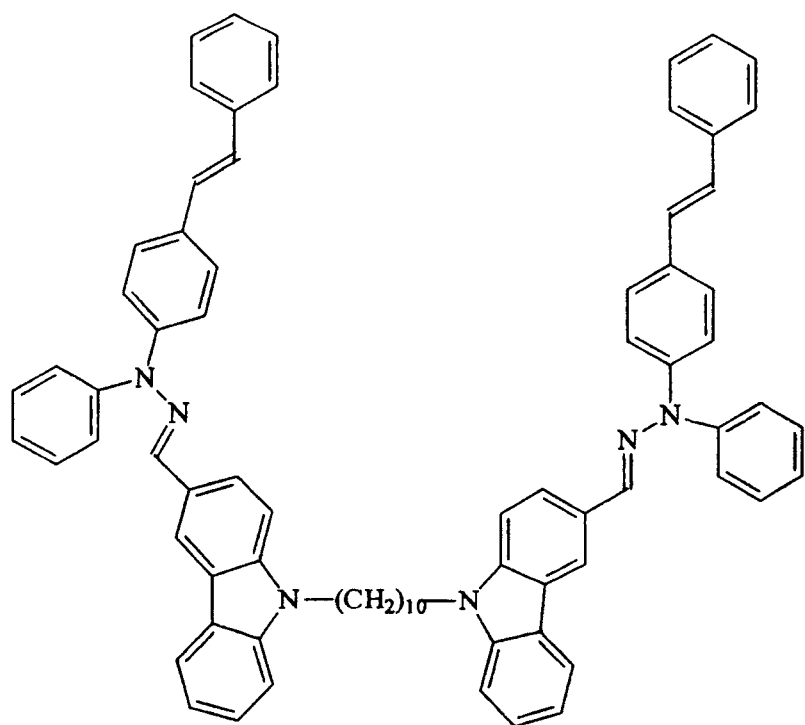




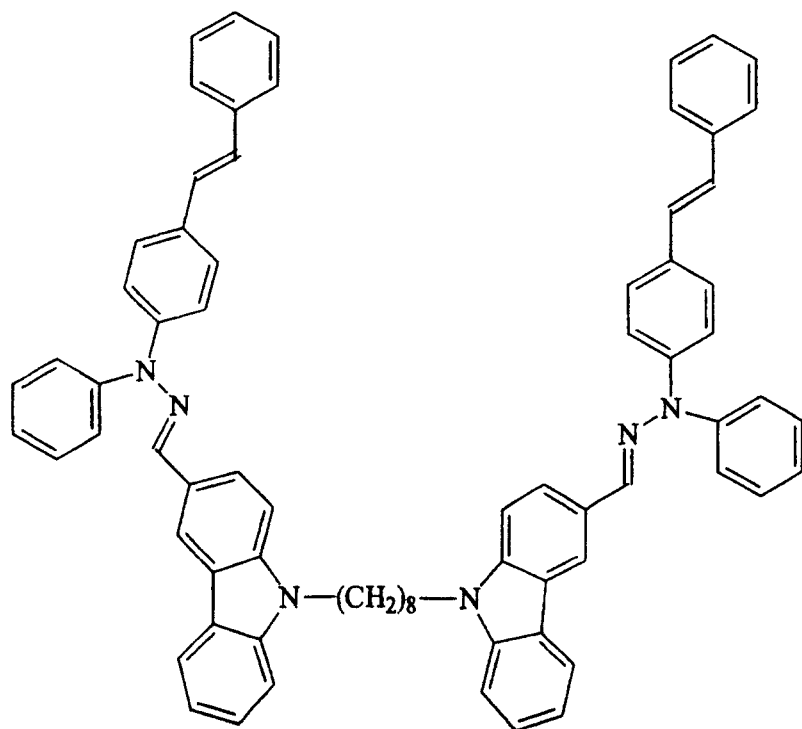
(10)



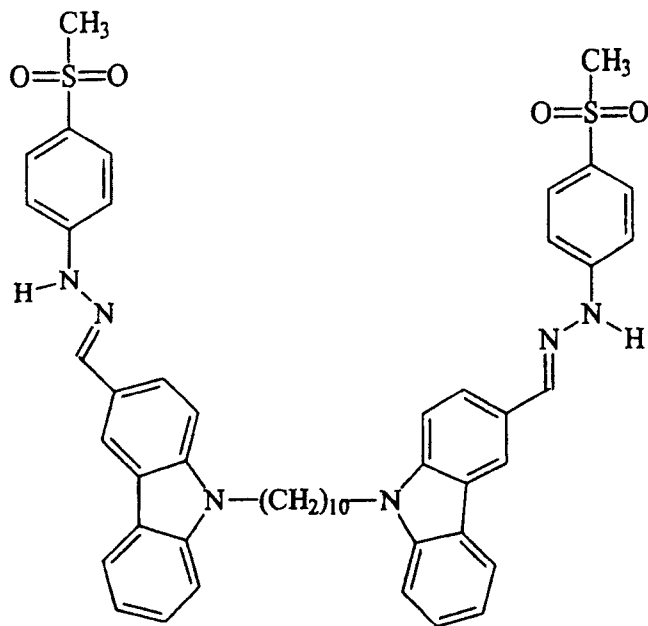
(11)



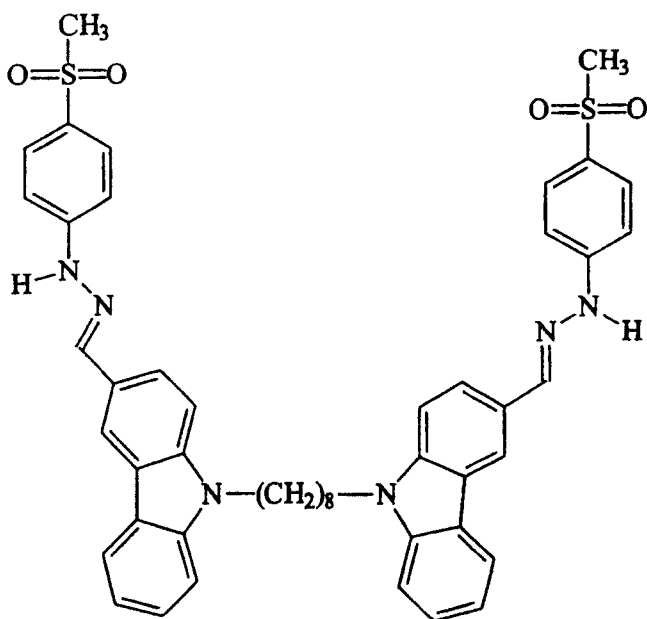
(12)



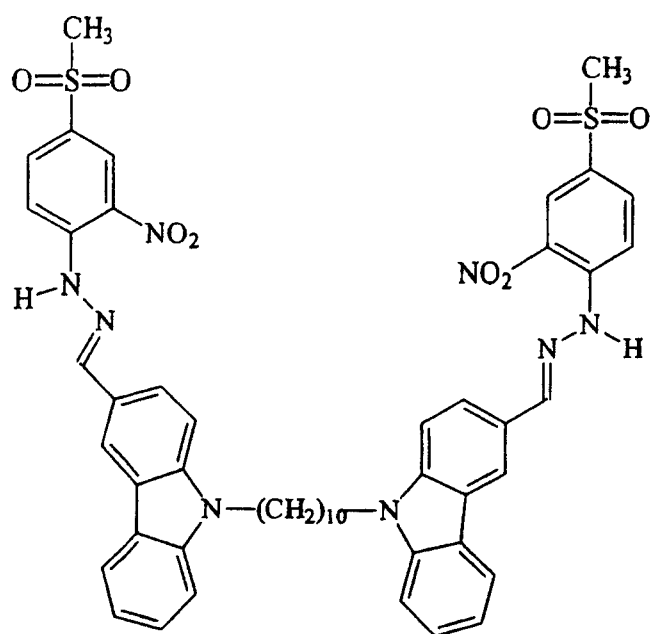
(13)



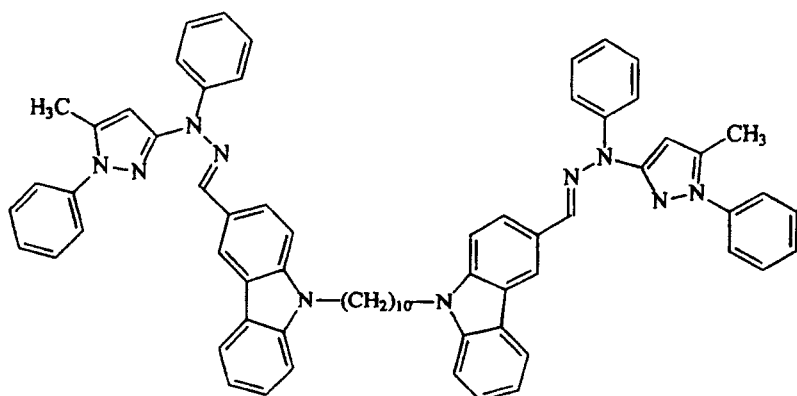
(14)



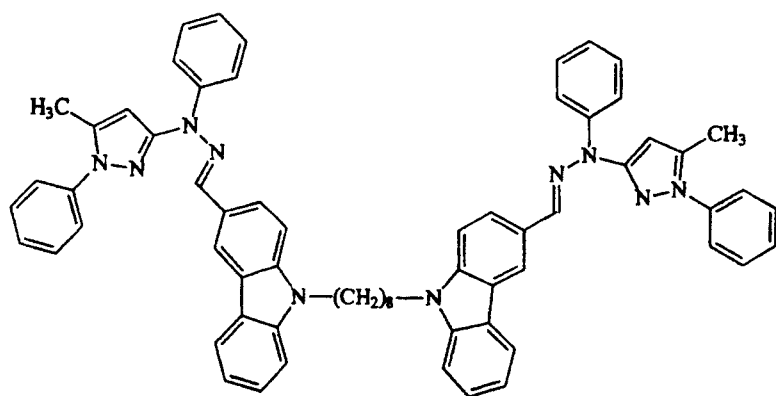
(15)



(16)



(17)



(18)

有机感光体可以呈板、柔性带、盘、刚性辊或卷绕在刚性或柔性辊 (compliant drum) 上的片材的形式, 优选的是柔性带和刚性辊。有机感光体可包括导电基底和光导元件, 所述光导元件为包括在聚合物粘合剂中的电荷迁移化合物和电荷产生化合物的单层形式。然而优选的是有机感光体包括导电基底和包含电荷产生层和分开的电荷输送层的双层结构的光导元件。电荷产生层可位于导电基材与电荷输送层之间。作为选择, 光导元件可以是反向的结构, 其中电荷输送层在导电基材与电荷产生层之间。

导电基材可以是柔性的, 如柔性网或带的形式, 或非柔性的, 如辊的形式。典型的柔性导电基材包含绝缘基材和导电材料薄层。绝缘基材可以是纸或形成薄膜的聚合物, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚砜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、尼龙、聚酯、聚碳酸酯、聚氟乙烯、聚苯乙烯等。支撑基材的具体实例包括聚醚砜(Stabar™ S-100, 来自 ICI)、聚氟乙烯(Tedlar™, 来自 E.I.DuPont de Nemours & Company)、聚双酚-A 聚碳酸酯(Makrofol™, 来自 Mobay Chemical Company) 和无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯(Melinar, 来自 ICI Americas, Inc.)。导电材料可以是石墨、分散的碳黑、碘化物; 导电聚合物如聚吡咯(polypyrroles)和 Calgon 导电聚合物 261(来自 Calgon Corporation, Inc., Pittsburgh, Pa. 的商品); 金属如铝、钛、铬、黄铜、金、铜、钼、镍或不锈钢; 或金属氧化物如氧化锡或氧化铟。优选的导电材料是铝。典型的是光导体基底具有足以提供要求的机械稳定性的厚度。例如, 柔性网基底通常具有约 0.01 - 1mm 的厚度, 而辊基底通常具有约 0.5 - 2mm 的厚度。

电荷产生化合物是能吸收光并产生电荷载体的材料, 如染料或颜料。合适的电荷产生化合物的实例包括无金属酞菁(如来自 Sanyo Color Works, Ltd. 的 CGM-X01 x 形无金属酞菁); 金属酞菁如钛酞菁、铜酞菁、氧钛酞菁、羟基镓酞菁; squarylium 染料和颜料、羟基取代的 squarylium 颜料; perylimides; 由 Allied Chemical Corporation 以商品名 Indofast Double Scarlet、Indofast Violet Lake B、Indofast Brilliant Scarlet 和 Indofast Orange 得到的多核醌; 由 DuPont 以商品名 Monastral Red、Monastral Violet 和 Monastral Red Y 得到的喹吡啶酮; 萘 1,4,5,8-四羧酸衍生颜料, 包括 perinones、四苯并卟啉和四萘卟啉; 靛蓝和硫靛蓝染料; 苯并噻吨衍生物; 萘 3,4,9,10-四羧酸衍生的颜料; 多偶氮颜料包括双偶氮、三偶氮和四偶氮

颜料；聚甲炔染料；包含喹唑啉基团、叔胺、无定形硒、硒合金如硒-碲、硒-碲-砷和硒-砷、硫硒化镉、硒化镉、硫化镉及其混合物的染料。优选的电荷产生化合物是氧钛酞菁、羟基镓酞菁或它们的混合物。

粘合剂能分散或溶解本发明的电荷迁移材料和电荷产生化合物。合适的粘合剂的实例包括苯乙烯-丁二烯共聚物、改性丙烯酸聚合物、聚乙酸乙烯酯、苯乙烯-醇酸树脂、豆油-醇酸树脂、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、苯乙烯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛、醇酸树脂、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、聚砜、聚醚、聚酮、苯氧基树脂、环氧树脂、硅氧烷树脂、聚硅氧烷、聚(羟基醚)树脂、聚羟基苯乙烯树脂、醇酸清漆、酚醛树脂 A、苯基甘油醚-二环戊二烯共聚物、用于上述聚合物的单体的共聚物，以及它们的混合物。尤其优选的是聚碳酸酯粘合剂。合适的聚碳酸酯粘合剂的实例包括衍生自双酚-A 的聚碳酸酯 A、衍生自亚环己基双酚的聚碳酸酯 Z、衍生自甲基双酚 A 的聚碳酸酯 C，以及聚酯碳酸酯。

如果用本发明特定的电荷迁移材料作为电荷迁移化合物，本发明的有机感光体可任选含有电子迁移化合物。合适的电子迁移化合物的非限定性实例包括溴代缩苯胺、四氟乙稀、四氟基醌二甲烷、2,4,7-三硝基-9-芴酮、2,4,5,7-四硝基-9-芴酮、2,4,5,7-四硝基咕吨酮、2,4,8-三硝基噻吨酮、2,6,8-三硝基-4H-茚并[1,2-b]噻吩-4-酮，以及 1,3,7-三硝基二苯并噻吩-5,5-二氧化物、(2,3-二苯基-1-亚茚基)丙二腈；4H-噻喃-1,1-二氧化物和它的衍生物如 4-二氟基亚甲基-2,6-二苯基-4H-噻喃-1,1-二氧化物、4-二氟基亚甲基-2,6-二间甲苯基-4H-噻喃-1,1-二氧化物；和非对称取代的 2,6-二芳基-4H-噻喃-1,1-二氧化物如 4H-1,1-二氧代-2-(对异丙基苯基)-6-苯基-4-(二氟基亚甲基)噻喃和 4H-1,1-二氧代-2-(对异丙基苯基)-6-(2-噻吩基)-4-(二氟基亚甲基)噻喃；磷杂-2,5-环己二烯的衍生物；(烷氧基羰基-9-亚芴基)丙二腈衍生物如(4-正丁氧基羰基-9-亚芴基)丙二腈、(4-苯乙氧基羰基-9-亚芴基)丙二腈、(4-carbitoxy-9-亚芴基)丙二腈和 (4-正丁氧基羰基-2,7-二硝基-9-亚芴基)丙二酸二乙基酯；蒽醌二甲烷(anthraquino dimethane)衍生物如 11,11,12,12-四氟基-2-烷基蒽醌二甲烷和 11,11-二氟基-12,12-双(乙氧基羰基)蒽醌二甲烷；蒽酮衍生物如 1-氯代-10-[双(乙氧基羰基)亚甲基]蒽酮、1,8-二氯代-10-[双(乙氧基羰基)亚甲基]蒽酮、1,8-二羟基-10-[双(乙氧基羰基)亚甲基]蒽酮和 1-氟基-10-[双(乙氧

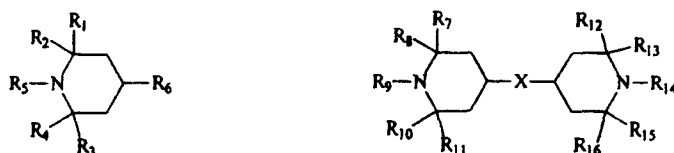
基羰基)亚甲基]蒽酮; 7-硝基-2-氧杂-9-亚苄基-丙二腈、二苯酚合苯醌衍生物、苯醌衍生物、萘醌衍生物、奎宁衍生物、四氟乙烯丙稀腈、2,4,8-三硝基噻吨酮、二硝基苯衍生物、二硝基蒽衍生物、二硝基吡啶衍生物、硝基蒽醌衍生物、二硝基蒽醌衍生物、琥珀酸酐、马来酸酐、二溴马来酸酐、茈衍生物、吡啶衍生物、脞衍生物、N,N-二烷基苯胺衍生物、二苯胺衍生物、三苯胺衍生物、三苯甲烷衍生物、四氟基醌二甲烷、2,4,5,7-四硝基-9-苄酮、2,4,7-三硝基-9-二氟基亚甲基苄酮、2,4,5,7-四硝基噻吨酮衍生物, 和 2,4,8-三硝基噻吨酮衍生物。

如果用本发明的具体电荷迁移材料作为电子迁移化合物, 任选是本发明的有机感光体可含有电荷迁移化合物。合适的电荷迁移化合物包括但不限于吡啶衍生物、苄衍生物、噁二唑衍生物、茈衍生物、脞衍生物、吡啶脞衍生物、三芳基胺、聚乙烯吡啶、聚乙烯茈、聚茈, 或含有至少两个脞基团和至少两个选自三苯胺和杂环的基团的多脞化合物, 所述杂环例如吡啶、久洛尼定、吩噻嗪、吩嗪、吩噁嗪、phenoxathiin、噻唑、噁唑、异噁唑、二苯并(1,4)二噁星、噻蒽、咪唑、苯并噻唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并咪唑、喹啉、异喹啉、喹喔啉、吡啶、吡啶、吡咯、嘌呤、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三唑、噁二唑、四唑、噻二唑、苯并异噁唑、苯并异噻唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩、噻吩、硫茈、喹啉或肉茈。优选的电荷迁移化合物是烯胺茈化合物如来自 Mitsubishi Paper Mills(Tokyo, Japan)的 MPCT-10、MPCT-38 和 MPCT-46。

对于多层光导元件, 电荷产生层包含以电荷产生层的重量计为约 10~90%(重量), 优选的约 20~75%(重量)的粘合剂。电荷迁移层通常含有以电荷迁移层重量计为约 25~60%(重量), 更优选的约 35~50%(重量)的电荷迁移化合物, 其余包含粘合剂和任选任何普通添加剂。电荷迁移层的厚度通常为约 10~40 微米, 可根据现有技术中的任何普通技术形成。

对于单层光导元件, 电荷产生化合物的量以光导层的重量计为约 0.5~20%(重量), 更优选的约 1~10%(重量)。电荷迁移化合物的量以光导层的重量计为约 10~80%(重量), 更优选的约 40~60%(重量)。电子迁移化合物的量以光导层的重量计为约 2.5~25%(重量), 更优选的约 4~20%(重量)。粘合剂的量以光导层的重量计为约 15~80%(重量), 更优选的约 20~50%(重量)。

任选本发明的有机感光体可独立的含有光稳定剂。合适的光稳定剂的非限定性实例包括受阻的三烷基胺如 Tinuvin®292(来自 Ciba Specialty Chemicals, Terrytown, NY)、受阻的烷氧基二烷基胺如 Tinuvin®123(来自 Ciba Specialty Chemicals)、苯并三唑如 Tinuvin®928(来自 Ciba Specialty Chemicals)、二苯酮、镍化合物如 Arbestab™(来自 Robinson Brothers Ltd, West Midlands, 英国)、水杨酸酯、氨基肉桂酸酯、丙二酸亚苄酯、苯甲酸酯、N,N'-草酰二苯胺、聚合位阻的胺如 Luchem™(来自 atocem North America, Buffalo, NY)。优选的光稳定剂选自以下通式的受阻的三烷基胺:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 独立的是氢、烷基, 或酯基, 或醚基; R_5 、 R_9 和 R_{14} 独立的是烷基; X 是选自 $-O-CO-(CH_2)_m-CO-O-$ 的连接基, 其中 m 为 2~20。

光导层中的光稳定剂的量以光导层的重量计为约 0.5~25%(重量), 更优选的约 1~10%(重量)。

方便的是, 光导层可通过将诸如电荷产生化合物、电荷迁移化合物、光稳定剂、电子迁移化合物和聚合物粘合剂的成分分散或溶解在有机溶剂中, 将分散体和/或溶液涂覆在相应的底层上并干燥涂层。优选的是这些成分通过高剪切均质化、球磨、立式球磨、高能微球(砂)磨或其他减小尺寸的方法, 或本领域公知的用于减小颗粒尺寸以形成分散体的混和措施来分散。

感光体还可包括其他层。这些层是公知的, 并且包括例如阻挡层、释放层、粘合层和亚层。释放层形成光导元件的最外层, 阻挡层夹在释放层与光导元件之间。粘合层位于阻挡层与释放层之间, 并提高阻滞层与释放层间的黏性。亚层是电荷阻挡层(charge blocking layer), 并位于导电基底与光导元件之间。该亚层还可提高导电基底与光导元件之间的黏性。

合适的阻挡层包括诸如可交联的硅氧醇-胶体硅涂层和羟基化的 silsesquioxane-胶体硅涂层的涂层, 和有机粘合剂, 诸如聚乙烯醇、甲基乙烯基醚/马来酸酐共聚物、酪蛋白、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、明胶、

荷区域的图案。然后用含有着色剂颗粒在有机液体中的分散体的液体调色剂接触该表面，产生着色图像。然后将着色图像转移到基底上，从而得到要求的图像。

本发明将通过以下实施例进一步描述。

实施例

A、合成

N-苯基-N-环丁砜-3-基胍

N-苯基-N-环丁砜-3-基胍可根据 Mason 的英国专利 1047525 中描述的方法制备，此处引用该专利参考。向 0.5mol 丁二烯砜(来自 Aldrich, Milwaukee, WI 的商品)和 0.55mol 苯基胍(来自 Aldrich, Milwaukee, WI 的商品)的混合物中加入 0.005mol 40%的氢氧化钾水溶液。将该混合物在 60℃下保持 2 小时，随后固体分离。10 小时后过滤固体，得到熔点为 119~120℃(MeOH)的 N-苯基-N-环丁砜-3-基胍(93%)。

1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷

将吡唑(120g, 0.72mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)、二溴癸烷(100g, 0.33mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)和苄基三乙基氯化铵(12g)溶解在四氢呋喃(400ml)中，并加入在水(120ml)中的浓氢氧化钠(120g)溶液。将该混合物在剧烈机械搅拌下回流加热 4 小时，然后冷却到室温，并倒入过量的水中。滤除沉积的固体，用硫酸镁干燥四氢呋喃层并浓缩至干燥。对混和的有机固体在四氢呋喃/水中重结晶，并真空干燥得到 116.5g(69%，熔点为 130℃)的 1,10-双(9-吡唑基)癸烷灰白色固体。

搅拌并在冰浴中冷却二甲基甲酰胺(200ml)，同时逐渐加入磷酰氯(70ml, 115g, 0.75mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)。加入 1,10-双(9-吡唑基)癸烷(100g, 0.22mol)，并在蒸汽浴中搅拌下加热所得混合物 1.5 小时。产生粘稠的黑褐色液体，并从中冷却沉淀出黄色固体。将全部混合物加入水(400ml)中，用泵过滤出粗产物，用 200ml 水然后用少量乙醇清洗。从四氢呋喃/水中重结晶得到 1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷浅褐色结晶(92.3g, 83%，熔点 122℃)。

1,8-双(3-甲酰基吡唑基)辛烷

用与 1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷的制备方法相似的方法合成 1,8-

双(3-甲酰基咪唑基)辛烷(熔点 162℃), 如化合物(2)的合成中描述的方法。甲酰化的产率为 76%。

N-吡咯-2-基-N-苯基胍

可根据 Myamoto 的日本专利 05148210 中描述的方法制备 N-吡咯-2-基-N-苯基胍, 此处引用该文献参考。

1-苯基-1-(1-苄基-1H-四唑-5-基)胍

可根据 Atherton 等在 Tetrahedron(1983),39(15),2599-2608 中描述的方法制备 1-苯基-1-(1-苄基-1H-四唑-5-基)胍, 此处引用该文献参考。

N-(5-苯并三唑基)-N-苯基胍

可根据下述方法制备 N-(5-苯并三唑基)-N-苯基胍。向加热到沸点温度的苯基胍(97g, 0.9mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)与 5-氯苯并三唑(15.4g, 0.1mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)的混合物中缓慢加入钠, 直到不再放出红色为止。沸腾一段时间后, 将混合物冷却到室温。分离并提纯产物。

N-4-[(9H-芴-9-亚基)苄基]-N-苯基胍

可根据与 Matevosyan 等在 Zh.Org.Khim.(1967),3(9),1605-3 中描述的相似的方法制备 N-4-[(9H-芴-9-亚基)苄基]-N-苯基胍, 此处引用该文献参考。向加热到沸点温度的苯基胍(97g, 0.9mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)与对-9-(4-氯亚苄基)芴(28.9g, 0.1mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)的混合物中缓慢加入钠, 直到不再放出红色为止。沸腾一段时间后, 将混合物溶解在 1750ml 乙醇中并冷却到-15℃。将沉淀产物重结晶得到 N-4-[(9H-芴-9-亚基)苄基]-N-苯基胍。

N-(4-苄基)-N-苯基胍

可根据与 Matevosyan 等在 Zh.Org.Khim.(1967),3(9),1605-3 中描述的方法制备 N-(4-苄基)-N-苯基胍, 此处引用该文献参考。向加热到沸点温度的苯基胍(97g, 0.9mol, 从 Aldrich, Milwaukee, WI 商购)与对氯苄(21.4g, 0.1mol, 从 Spectrum Quality Products, Inc., Gardena, CA 商购; 网址: www.spectrumchemical.com)的混合物中缓慢加入钠, 直到不再放出红色为止。沸腾一段时间后, 将混合物溶解在 1750ml 乙醇中并冷却到-15℃。将沉淀产物重结晶得到 28%的 N-(4-苄基)-N-苯基胍。

5-甲基-1-苯基-3-(1-苯基胍基)吡唑

可根据 Boyd 等在 J.Chem.Soc.C(1971),(12),2314-17 中描述的方法制备 5-甲基-1-苯基-3-(1-苯基胍基)吡唑，此处引用该文献参考。

化合物(2)

向装有机械搅拌器和回流冷凝器的 500ml 的 3 颈 RBF 中加入 7g 1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(0.013mol, 用试验部分描述的方法制备)、6g N-苯基-N-环丁砜-3-基胍(0.026mol, 用试验部分描述的方法制备)和 300ml THF, 将该混合物回流 5 小时。冷却至室温并通过蒸发将体积降到约 50ml, 将该溶液在室温下放置 1 小时, 有固体析出, 过滤并从含活性炭的甲苯中重结晶 3 次。得到 10g 固体(产率 80%)。H-NMR(CDCl₃): -T=1.64~2.00(m,12H), 1.80-1.93(m,4H), 2.39-2.63(m,2H), 2.62-2.90(m,2H), 2.98-3.28(m,2H), 3.28-3.59(t,4H), 3.58-3.82(m,2H), 4.04-4.62(m,4H), 4.70-4.85(m,2H), 7.09-7.54(m,18H), 7.56-7.67(s,2H), 7.70-7.85(dd,2H), 7.99-8.23(m,4H)。

化合物(3)

用以下方法制备化合物(3)。将 1,8-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(32g, 64mmol)和 N-苯基-N-环丁砜-3-基胍(29.38g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流 2 小时。分离并提纯化合物(3)。

化合物(4)

用以下方法制备化合物(4)。将 1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(34g, 64mmol)和 N-吡咯-2-基-N-苯基胍(22.49g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(4)。

化合物(5)

用以下方法制备化合物(5)。将 1,8-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(32g, 64mmol)和 N-吡咯-2-基-N-苯基胍(22.49g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(5)。

化合物(6)

用以下方法制备化合物(6)。将 1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(34g, 64mmol)和 1-苯基-1-(1-苄基-1H-四唑-5-基)胍(34.58g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(6)。

化合物(7)

用以下方法制备化合物(7)。将 1,8-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(32g,

64mmol)和 1-苄基-1-(1-苄基-1H-四唑-5-基)肼(34.58g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(7)。

化合物(8)

用以下方法制备化合物(8)。将 1,10-双(3-甲酰基-9-咪唑基)癸烷(34g, 64mmol)和 N-(5-苄并三唑基)-N-苄基肼(29.25g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(8)。

化合物(9)

用以下方法制备化合物(9)。将 1,8-双(3-甲酰基-9-咪唑基)癸烷(32g, 64mmol)和 N-(5-苄并三唑基)-N-苄基肼(29.25g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(9)。

化合物(10)

用以下方法制备化合物(10)。将 1,10-双(3-甲酰基-9-咪唑基)癸烷(34g, 64mmol)和 N-4-[(9H-芴-9-亚基)苄基]-N-苄基肼(46.8g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(10)。

化合物(11)

用以下方法制备化合物(11)。将 1,8-双(3-甲酰基-9-咪唑基)癸烷(32g, 64mmol)和 N-4-[(9H-芴-9-亚基)苄基]-N-苄基肼(46.8g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(11)。

化合物(12)

用以下方法制备化合物(12)。将 1,10-双(3-甲酰基-9-咪唑基)癸烷(34g, 64mmol)和 N-(4-苄基)-N-苄基肼(37.18g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(12)。

化合物(13)

用以下方法制备化合物(13)。将 1,8-双(3-甲酰基-9-咪唑基)辛烷(32g, 64mmol)和 N-(4-苄基)-N-苄基肼(37.18g, 130mmol, 2 当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热 2 小时。分离并提纯化合物(13)。

化合物(14)

向装有回流冷凝器和机械搅拌器的 100ml 的 RBF 中加入 7.92g 1,10-双(3-甲酰基-9-咪唑基)癸烷(0.015mol, 用试验部分描述的方法制备)、2.5g 4-甲基磺酰基苄基肼(0.03mol, 从 Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, USA 商购)、100ml 甲苯和几滴浓硫酸, 将该混合物回流加热 6 小时。从乙酸乙酯

和活性炭中重结晶该产物3次。得到3.9g产物(产率40%)。H-NMR(CDCl₃): -T=0.97~1.33(m,12H), 1.58-1.83(m,4H), 3.07-3.17(s,6H), 4.20-4.53(t,4H), 7.10-7.75(m,16H), 7.85-7.90(s,2H), 8.10-8.23(dd,2H), 8.27-8.50(m,4H)。

化合物(15)

用以下方法制备化合物(15)。将1,8-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(32g, 64mmol)和4-甲基磺酰基苯基胍(24.18g, 130mmol, 2当量, 从Fisher Scientific商购, Pittsburgh, PA, USA)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热16小时。分离并提纯化合物(15)。

化合物(16)

用以下方法制备化合物(16)。将1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(34g, 64mmol)和4-(甲基磺酰基)-2-硝基苯基胍(30.03g, 130mmol, 2当量, 从Aldrich商购, Milwaukee, WI)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热16小时。分离并提纯化合物(16)。

化合物(17)

用以下方法制备化合物(17)。将1,10-双(3-甲酰基-9-吡唑基)癸烷(34g, 64mmol)和5-甲基-1-苯基-3-(1-苯基胍基)吡唑(34.32g, 130mmol, 2当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热2小时。分离并提纯化合物(17)。

化合物(18)

用以下方法制备化合物(18)。将1,8-双(3-甲酰基-9-吡唑基)辛烷(32g, 64mmol)和5-甲基-1-苯基-3-(1-苯基胍基)吡唑(34.32g, 130mmol, 2当量)在四氢呋喃(600ml)中混和并搅拌回流加热2小时。分离并提纯化合物(18)。

B、双层有机感光体的制备方法

反向的双层有机感光体可通过掺入化合物(2)-(18)来制备。含有50wt%这样一种化合物在聚碳酸酯Z粘合剂中的电荷迁移溶液可通过将1.25g该化合物在8.0g四氢呋喃中的溶液与1.25g聚碳酸酯Z在2.50g甲苯中的溶液混和制备。然后将电荷迁移溶液手工刮涂在带有0.3微米聚酯树脂底层(Bostik, Middletown, MA的Vitel PE-2200)的3mil(76微米)厚的镀铝聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(来自Dupont的具有1ohm/平方铝蒸发镀层的Melinex 442聚酯膜), 并干燥形成9微米厚的电荷迁移层。

分散体可通过将700g由112.7g氧钛酞菁(oxytitanium phthalocyanine)颜

料(H.W.Sands Corp., Jupiter, FL)、49g S-Lec B Bx-5 聚乙烯醇缩丁醛树脂 (Sekisui Chemical Co.Ltd.)和 651g 甲基乙基酮组成的悬浮液用立式砂磨机以再循环模式微粉化 8 小时制备。将 10g 部分所得分散体用甲基乙基酮稀释 3 倍, 然后手工刮涂在前一段制备的电荷迁移层上, 并在 80℃ 下干燥 10 分钟, 形成 0.27 微米厚的电荷产生层。

C、单层有机感光体的制备方法

单层有机感光体可通过掺入化合物(2) - (18)来制备。单层有机感光体通过在 76.2 微米(3mil)厚的带有蒸发铝涂层的聚酯基底(来自 CP Films 的商品, Martinsville, VA)上手工刮涂溶液制备。用于单层有机感光体的涂覆溶液通过将 2.4g 含有 20wt%在四氢呋喃中的电子迁移化合物的预混溶液、6.66g 含有 25wt%在四氢呋喃中的电荷转移材料的预混溶液、7.67g 含有 12%在四氢呋喃中的聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-1, 来自 Sekisui Chemical Co.Ltd., Japan 的商品)的预混溶液、0.74g 含有 19%的 2.3:1 比例的钛氧酞菁和聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-5, 来自 Sekisui Chemical Co.Ltd., Japan 的商品)的 CGM 研磨基质, 和另外的 0.34g 四氢呋喃混和制备, 得到含有 18wt%固体的最终溶液。CGM 研磨基质通过在立式砂磨机中(型号 LMC12 DCMS, Netzsch Incorporated, Exton, PA 的商品), 用 1 微米的锆微珠, 在循环模式下将 112.7g 钛氧酞菁(来自 H.W.Sands Corp., Jupiter, FL 的商品)和在 651g MEK 中的 49g 聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-5)研磨 4 - 8 小时来得到。在机械摇动器上混和最终溶液约 1 小时后, 用间隙 94 微米的涂覆刀将单层涂覆溶液涂覆在上述基底上, 然后在 110℃ 烘箱中干燥 5 分钟。

比较例 A

比较例 A 是带有其上有蒸发铝涂层的 76.2 微米(3mil)厚聚酯基底(来自 CP Films, Martinsville, VA 的商品)的单层有机感光体。单层有机感光体用涂覆溶液通过将 2.4g 在四氢呋喃中的 20%的(4-正丁氧基羰基-9-亚苄基)丙二腈、6.66g 在四氢呋喃中的 25% MPCT-10(电荷转移材料, 来自 Mitsubishi Paper Mills, Tokyo, Japan 的商品)和 7.65g 在四氢呋喃中的 12%聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-1, 来自 Sekisui Chemical Co.Ltd., Japan 的商品)预混和制备。然后向上述混合物中加入 0.74g 以比例 2.3:1 含有 19%的钛氧基羧酞菁

和聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-5, 来自 Sekisui Chemical Co.Ltd., Japan 的商品)的 CGM 研磨基质。CGM 研磨基质通过在立式砂磨机中(型号 LMC12 DCMS, Netzsch Incorporated, Exton, PA 的商品), 用 1 微米锆微珠, 在循环模式下将 112.7g 钛氧羟基酞菁(来自 H.W.Sands Corp.的商品, Jupiter, FL)和在 651g MEK 中的 49g 聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-5)研磨 4 小时来得到。在机械摇动器上混和约 1 小时后, 用间隙 94 微米的涂覆刀将单层涂覆溶液涂覆在上述基底上, 然后在 110℃烘箱中干燥 5 分钟。

实施例 1

本实施例 1 是具有其上有蒸发铝涂层的 76.2 微米(3mil)厚聚酯基底(来自 CP Films, Martinsville, VA 的商品)的单层有机感光体。单层有机感光体用涂覆溶液通过将 2.4g 在四氢呋喃中的 20%的化合物 14、6.66g 在四氢呋喃中的 25% MPCT-10(电荷转移材料, 来自 Mitsubishi Paper Mills, Tokyo, Japan 的商品)和 7.65g 在四氢呋喃中的 12%聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-1, 来自 Sekisui Chemical Co.Ltd., Japan 的商品)预混和制备。然后向上述混合物中加入 0.74g 含有 19%比例 2.3:1 的钛氧羟基酞菁和聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-5, 来自 Sekisui Chemical Co.Ltd., Japan 的商品)的 CGM 研磨基质。CGM 研磨基质通过在立式砂磨机中(型号 LMC12 DCMS, Netzsch Incorporated, Exton, PA 的商品), 用 1 微米的锆微珠, 在循环模式下将 112.7g 钛氧羟基酞菁(来自 H.W.Sands Corp., Jupiter, FL 的商品)和在 651g MEK 中的 49g 聚乙烯醇缩丁醛树脂(BX-5)研磨 4 小时来得到。在机械摇动器上混和约 1 小时后, 用间隙 94 微米的涂覆刀将单层涂覆溶液涂覆在上述基底上, 然后在 110℃烘箱中干燥 5 分钟。

D、静电测试

本发明的电荷转移化合物的扩展静电循环(extended electrostatic cycling)特性用自用研制的测试多达 3 个卷绕在辊上的试样带的测试台测定。将每个各测量 50cm 长和 8.8cm 宽的 3 个涂覆试样带并排紧固并完全卷绕在铝辊(周长 50.3cm)上。至少一个带作为精密网涂的对照试样(如美国专利 6140004 中的化合物 2), 并用作内部参照点。在该静电循环测试仪中, 辊以 8.13cm/s(3.2ips)的速度旋转, 测试仪中每个测试点的位置(每次循环的距离

和经过时间)如下:

表 1 卷绕在辊上的试样片周围的静电测试点

测试点	角度	总距离, cm	总时间, s
前擦除棒边沿	0°	起始点, 0cm	起始点, 0s
擦除棒	0 - 7.2°	0 - 1.0	0 - 0.12
Scorotron	113.1 - 135.3°	15.8 - 18.9	1.94 - 2.33
激光照射	161.0°	22.5	2.77
探针 # 1	181.1°	25.3	3.11
探针 2 #	251.2°	35.1	4.32
擦除棒	360°	50.3	6.19

由表 1 可见, 第一静电探针(Trek™344 静电计)位于激光照射测试点后 0.34s 和 scorotron 后 0.78s。同样, 第二探针(Trek 344 静电计)位于第一探针后 1.21s 和 scorotron 后 1.99s。所有测量均在常温相对湿度下进行。

静电测量作为几种测试的汇集得到。前三项诊断测试(prodstart、VlogE 起始、dark decay 起始)用于评价新试样的静电循环, 后三项相同诊断测试(prodend、VlogE 最终、dark decay 最终)在试样循环后(长期测试)进行。

1、 PRODTEST: 电荷接受电压(V_{acc})和放电电压(V_{dis})通过将试样进行电晕充电(擦除棒常开)三个完整的辊周期(激光关); 用激光在 780nm 和 600dpi 在第四循环放电; 随后三个循环(激光关)的完全充电; 在第八循环仅用擦除灯在 720nm 放电(电晕和激光关)以得到残余电压(V_{res}); 和最后三个循环完全充电(激光关)来建立。对比电压(V_{con})是 V_{acc} 与 V_{dis} 的差。

2、 VLOGE: 该测试测量光导体对各种激光强度水平的光诱导放电, 通过监测固定曝光时间和恒定初始电位下试样带的放电电压与激光功率(曝光时间 50ns)的函数关系来进行。

3、 DARK DECAY: 该测试测量激光或擦除照射停止 90s 下电荷接收随时间的损失, 可用于指示 i)从电荷产生层到电荷迁移层的残余空穴的注入, ii)捕集电荷的热释放, 和 iii)从表面或铝基平面的电荷注入。

4、 LONGRUN: 将试样带根据以下顺序每个带 - 辊循环进行 100 个辊周期的静电循环。将试样带通过电晕充电, 循环开和关激光(80 - 100° 部分)以对部分带放电, 最后擦除灯将所有带放电, 准备进入下一循环。将

激光循环运行，使试样带的第一部分从不曝光，第二部分总是曝光，第三部分从不曝光，第四部分总是曝光。对全部 100 个循环重复该过程，记录每 5 个循环的数据。100 个循环后(长期测试)，重复进行 PRODTEST、VLOGE、DARK DECAY 诊断测试。

表 2100 个循环后的静电测试结果

试样	Prodstart						Prodstop				
	V _{acc}	V _{dis}	V _{con}	灵敏度	Dark Decay	V _{res}	V _{acc}	V _{dis}	V _{con}	Dark Decay	V _{res}
比较例 A	620	36	584	377	42	12	621	34	587	41	10
实施例 1	597	69	528	314	33	34	421	59	351	32	33

E、电位实验报告

通过将化合物 2 和 14 分别溶解在四氢呋喃中制备电离电势(Ip)测量用试样。将每种溶液手工涂覆在镀铝的聚酯基底上，该基底已用甲基纤维素基粘合剂精细涂覆底层，形成电荷迁移材料(CTM)层。该底层的作用是提高 CTM 层的粘合力，以阻止 CTM 的结晶，和消除穿过可能的 CTM 层缺陷从铝层电子的光电子发射。在用最多 6.4eV 量子能量光的光照射下，没有检测到穿过该底层从铝的光电子发射。此外，粘合剂底层具有足够的导电性，以避免测量期间在底层上的电荷堆积。该底层与 CTM 层的厚度均为约 0.4 μ m。在用于 Ip 测量的试样的制备中对于 CTM 没有使用粘合剂材料。

电离电势通过空气中的电子光电子发射法测量，该方法与 E.Miyamoto, Y.Yamaguchi 和 M.Yokoyama 在“用空气光电子发射分析方法测定有机颜料膜电离电势”，*Electrography*, 28, Nr.4, p.364(1989)中描述的方法相似，此处引用该文献参照。用氙灯光源的石英单色仪发出的单色光照射试样。入射光束的功率为 $2 - 5 \times 10^{-8} \text{W}$ 。向试样基底施加-300V 的负电压。将照射用 $4.5 \times 15 \text{mm}^2$ 缝的反电极置于距试样表面 8mm 处。将反电极连接到 BK2-16 型万用表的输入口，工作在开 impute regime，测量光电流。在照射下有 $10^{-15} - 10^{-12} \text{A}$ 的光电流流过回路。光电流 I 强烈的依赖于入射光子的能量 hv。绘出 $I^{0.5} = f(hv)$ 曲线。通常光电流的平方根与入射光量子能量的关系在阈值附近可用线性关系很好地描述[参见 E.Miyamoto, Y.Yamaguchi 和

M.Yokoyama 的“用空气光电子发射分析方法测定有机颜料膜电离电势”, *Electrophotography*, 28, Nr.4, p.364(1989); 和 M.Cordona 与 L.Ley 的“固体的光电发射”, *Topics in Applied Physics*, 26, 1-103(1978)]. 该关系的线性部分外推至 $h\nu$ 轴, 交点处的光子能量即 I_p 值。电离电势的测量误差为 $\pm 0.03\text{eV}$ 。电离电势数据示于表 2 中。

F、空穴迁移率

用于电荷载体迁移率测量的试样通过将化合物 2 和 14 分别溶解在含有粘合剂的四氢呋喃中, 形成 10%的固体溶液来制备。粘合剂为聚碳酸酯 Z 200(Mitsubishi Engineering Plastics, White Plains, NY 的商品)。试样/粘合剂比为 4:6 或 5:5。将每种溶液涂覆在镀铝聚酯基底上, 形成电荷迁移材料 (CTM)层。CTM 层厚度在 5-10 μm 范围内变化。

空穴漂移迁移率用漂移时间技术测量, 该方法描述在 E.Montrimas, V. Gaidelis 和 A.Pazera 的“*The discharge kinetics of negatively charged Se electrophotographic layers*”, *Lithuanian Journal of Physics*, 6, p.569-576(1966) 中, 此处引用该文献参考。正电晕充电在 CTM 层中产生电场。通过用氦气激光脉冲(脉冲周期 2ns, 波长 337nm)照射而在该层表面产生电荷载体。脉冲照射的结果是使该层表面电位降低, 达到照射前初始电离电势的 1-5%。与宽频率范围的万用表连接的电容探针测量表面电离电势的速率 dU/dt 。传输时间 t_t 由线性坐标或双对数坐标中曲线的 dU/dt 瞬态变化(转折点)确定。漂移迁移率通过公式 $\mu = d^2/U_0 \cdot t_t$ 计算, 其中 d 为层厚, U_0 为照射时的表面电离电势。

电场强度 E 为 $6.4 \times 10^5 \text{V/cm}$ 时的迁移率值示于表 3 中。迁移率场的关系可用以下函数近似表示

$$\mu \sim e^{\alpha\sqrt{E}}$$

其中 α 为表征迁移率场关系的参数。参数 α 的值也示于表 3 中。

表 3

化合物	空穴迁移率(cm^2/Vs)	A	$I_p(\text{eV})$
2	$\sim 2 \times 10^{-8}$	0.008	5.7
14	2×10^{-8}	0.006	~ 5.65

如上所述，根据本发明，含有至少两个吡唑醛取代的胺基团的新颖的电荷迁移化合物能制备具有良好的机械和静电性能的有机感光体。同样，根据本发明，在重复循环后还能产生高质量图像的电子照相成像装置可通过采用该有机感光体来制造。在材料、比例、元件、成分、亚成分、设备和制备方法的步骤的表达中，提供的实施例往往是本发明一般特性的实例，而不会限制本发明的范围。本说明书中描述的本发明一般范围内的具体实例的选择对本领域普通技术人员是显而易见的。那些可选的概念可通过具体的说明和具体实例产生，而不会被狭窄的举例排除。这些其他实施方式在本发明和以下权利要求范围内。