



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0042772
(43) 공개일자 2012년05월03일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/86 (2006.01) C07D 209/94 (2006.01)
G03G 5/06 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7031412</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년07월21일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년12월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/062262</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/013558
국제공개일자 2011년02월03일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2009-174976 2009년07월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
호도가야 가가쿠 교교 가부시키키가이샤
일본 105-0011 도쿄도 미나토구 시바코엔 2초메 4반 1고</p> <p>(72) 발명자
누마자와 시게타카
일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 45반치 아베 가즈미
일본 후쿠시마켄 고리야마시 야시마마치 4방 5고 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

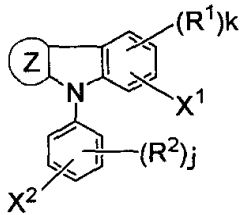
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 인돌 유도체

(57) 요약

[과제] 높은 캐리어 이동도를 갖고, 감광층 형성시의 결정 석출 또는 핀홀 발생이 없이 감광층을 안정하게 형성할 수 있을 뿐 아니라 고감도이고 낮은 잔류 전위의 전자사진용 유기 감광체를 형성할 수 있는 전하 수송체로서 유용한 신규한 화합물을 제공한다.

[해결수단] 하기 일반식 (1) 으로 나타내는 인돌 유도체:



(1)

(식 중, R¹ 및 R² 는 알킬기이고, k 는 0 내지 3 의 정수이고, j 는 0 내지 4 의 정수이고, 고리 Z 는 5- 내지 6-원 고리이고, 특히 시클로헥탄 고리이고, X¹ 및 X² 는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 탄화수소기임).

(72) 발명자

이하라 기요타카

일본 후쿠시마켄 고리야마시 야시마마치 4방 5고

나카지마 다케히로

일본 후쿠시마켄 고리야마시 야시마마치 4방 5고

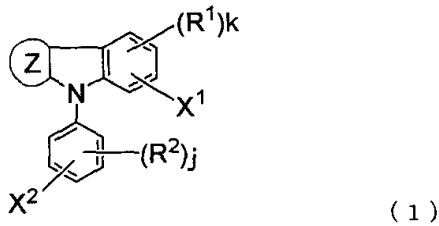
고이케 마코토

일본 후쿠시마켄 고리야마시 야시마마치 4방 5고

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (1) 으로 나타내는 인돌 유도체:



[식 중,

R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기; 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기; 할로겐 원자; 방향족 탄화수소기; 방향족 헤테로시클릭기; 축합 폴리시클릭 방향족기; 및 치환기로서 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 알케닐기, 아르알킬기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로시클릭기를 갖는 디치환 아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 기이고;

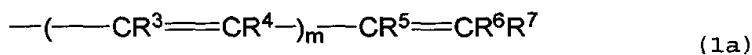
k 는 0 내지 3 의 정수이고;

j 는 0 내지 4 의 정수이고,

(k 또는 j 가 2 이상의 정수일 때, 복수개의 R^1 또는 R^2 는 서로 상이할 수 있음)

인돌린 고리에 결합하고 있는 고리 Z 는, 고리 중에 불포화 결합을 갖지 않는 5- 내지 8-원 고리로서, 고리-구성 원자로서 질소 및/또는 산소를 가질 수 있고,

X^1 은 하기 일반식 (1a) 으로 나타내는 1 개의 기이고:

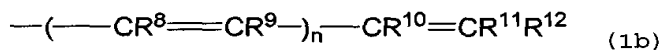


(식 중,

m 은 0 또는 1 이고,

R^3 내지 R^7 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이고, R^6 과 R^7 은 함께 고리를 형성할 수 있고, R^6 이 수소 원자 또는 알킬기일 때, R^7 은 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기임),

X^2 는 하기 일반식 (1b) 으로 나타내는 1 개의 기임:



(식 중,

n 은 0 또는 1 이고,

R^8 내지 R^{12} 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이고, R^{11} 과 R^{12} 는 함께 고리를 형성할 수 있고, R^{11} 이 수소 원자 또는 알킬기일 때, R^{12} 는 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기임)].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 일반식 (1) 에서, 고리 Z 가 탄소 원자를 고리-구성 원자로 하는 5-원 고리인 인돌 유도체.

청구항 3

제 2 항에 있어서, X^1 기를 나타내는 일반식 (1a) 에서 m 이 0 이고, X^2 기를 나타내는 일반식 (1b) 에서 n 이 0 인 인돌 유도체.

청구항 4

제 2 항에 있어서, X^1 기를 나타내는 일반식 (1a) 에서 m 이 0 이고, X^2 기를 나타내는 일반식 (1b) 에서 n 이 1 인 인돌 유도체.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 일반식 (1) 에서, k 및 j 가 0 인 인돌 유도체.

청구항 6

제 1 항의 인돌 유도체를 포함하는 전하 수송제.

청구항 7

전기 전도성 기재 상에 제공되어 있는 유기 감광층을 포함하는 전자사진용 유기 감광체로서, 상기 유기 감광층이 제 1 항의 인돌 유도체를 전하 수송제로서 함유하고 있는 유기 감광체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 유기 감광층이, 전하 발생제가 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 발생층 및 전하 수송제가 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 수송층을 포함하는 적층형 감광층인 유기 감광체.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 유기 감광층이, 전하 발생제 및 전하 수송제가 수지 바인더에 분산되어 있는 단층형 감광층인 유기 감광체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 높은 캐리어 이동도를 가지며 전자사진용 감광체를 위한 전하 수송제로서 유용한 인돌 유도체에 관한 것이다.

배경기술

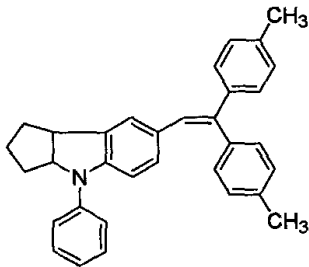
[0002] 무기 광전도성 재료로서는, 무정형 규소, 무정형 셀레늄, 황화카드뮴, 산화아연 등이 알려져 있다. 이와 같은 무기 광전도성 재료를 이용하여 형성된 무기 감광체는 전자사진 분야에서 널리 이용되고 있다. 그러나, 셀레늄 및 황화카드뮴은 독성 물질로서 회수되어야 하며, 셀레늄은 가열에 의해 결정화되므로 내열성이 뒤떨어지고, 황화카드뮴 및 산화아연은 내습성이 뒤떨어지고, 산화아연은 내인쇄성이 뒤떨어진다. 따라서, 최근에는, 광전도성 재료로서 전하 발생제 및 전하 수송제를 포함하는 유기 감광층이 전기 전도성 기재 위에 제공되어 있는 것을 포함하는 유기 감광체가 주류가 되고 있다.

[0003] 유기 감광체로서는, 전기 전도성 기재 상에 형성되어 있는 감광층이, 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 발생제 및 전하 수송제를 포함하는, 단층형의 것, 및 감광층이, 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 발생제를 포함하는 전하 발생층과 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 수송제를 포함하는 전하 수송층을 포함하는, 적층형의 것 중 하나가 알려져 있다. 어느 유형의 유기 감광체이든, 무기 감광체에 비해 경량이며, 감광층의 형성이 용이하다는 이점을 가지며, 나아가 환경에 미치는 영향이 적다는 이점을 가진다.

[0004] 상기 전자사진용 유기 감광체에 있어서, 전하 수송제는, 전계 인가시에 광 조사시 전하 발생체에 의해 발생한 캐리어 (양전하 또는 음전하) 를 효율적으로 받아 감광층 내에서 캐리어를 빠르게 이동시켜, 감광층 표면의 전자 전하를 빠르게 소멸시키는 것과 같은 특성을 충족해야 한다. 단위 전계 당 캐리어의 이동 속도는 캐리어 이동도로 불리며, 높은 캐리어 이동도는 캐리어가 감광층 내 (또는 전하 수송층 내) 에서 빠르게 이동한다는 것을 의미한다. 캐리어 이동도는 전하 수송제로서 사용되는 화합물에 대해 고유한 것이다. 따라서, 전하 수송제로서는 캐리어 이동도가 높은 화합물을 사용할 필요가 있다.

[0005] 또한, 전하 수송제 및 전하 발생제는 수지 바인더와 함께 유기 용매에 용해 시켜 도포하고 건조 (유기 용매의 제거) 함으로써 감광층을 형성한다. 따라서, 전하 수송제는 결정 석출 없이 및 핀홀 발생 없이 균질한 감광층을 형성한다는 것과 같은 특성을 충족해야만 한다. 감광층 내에 결정이 국소적으로 석출되어 있거나 핀홀이 형성되어 있는 경우, 이러한 부분에서 절연 파괴가 생기고, 전자사진법에 의해 화상을 형성했을 때 화상 결함이 발생한다.

[0006] 상기 기재한 바와 같이, 전하 수송제는 여러 가지의 특성을 충족해야만 한다. 지금까지 여러 종류의 화합물이 전하 수송제로서 제안되어 왔다 (특허문헌 1 내지 14 참조). 특히, 특허문헌 15 및 16 에는, 특정의 일 반식으로 나타내는 인돌 유도체가 전하 수송제로서 제안되어 있다. 그 중, 특허문헌 16 에는, 전하 수송제로서 사용되는 하기 식으로 나타내는 인돌 유도체가 개시되어 있다.



[0007]

선행기술문헌

특허문헌

[0008]

- (특허문헌 0001) JP-B-58-32372
- (특허문헌 0002) JP-A-1-142642
- (특허문헌 0003) JP-A-5-088389
- (특허문헌 0004) JP-B-7-021646
- (특허문헌 0005) JP-B-5-019701
- (특허문헌 0006) JP-B-55-042380
- (특허문헌 0007) JP-A-57-101844
- (특허문헌 0008) JP-A-54-150128
- (특허문헌 0009) JP-A-61-023154
- (특허문헌 0010) JP-B-55-042380
- (특허문헌 0011) JP-A-60-340999
- (특허문헌 0012) JP-A-61-023154
- (특허문헌 0013) JP-B-58-032372
- (특허문헌 0014) 미국 특허 제 3873312 호
- (특허문헌 0015) JP-A-3-075660

(특허문헌 0016) JP-A-2000-098640

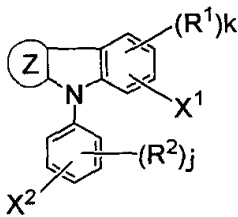
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기 특허문헌에 의해 전하 수송체로서 제안된 수많은 화합물은 어느 정도로 높은 전하 이동도를 가진다. 이들 화합물을 전하 수송체로서 이용하여 유기 감광체를 제조한 경우, 그러나, 결정의 석출 또는 핀홀의 형성에 의해 균질한 감광층의 형성이 쉽지 않을 수 있다. 감광층을 형성할 수 있었다 하더라도, 주 전자 전하에 의해 형성된 감광층의 표면 전위를 충분히 유지할 수 없고, 광 조사 후 (화상 노광 후)의 표면 전위를 충분히 감쇠할 수 없어, 저감도 및 높은 잔류 전위와 같은 문제가 남아 있어, 추가의 개선이 요구된다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 높은 캐리어 이동도를 가져, 감광층의 형성시 결정 석출 없이 또는 핀홀 발생 없이 감광층을 안정적으로 형성할 수 있을 뿐 아니라 고감도 및 낮은 잔류 전위의 전자사진용 유기 감광체를 형성할 수 있는, 전하 수송체로서 유용한 신규 화합물을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은, 상기 화합물을 포함하는 전하 수송체 및 상기 전하 수송체를 감광층 내에 포함하는 전자사진용 유기 감광체를 제공하는 것이다.

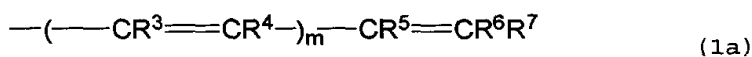
과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 따르면, 하기 일반식 (1) 으로 나타내는 인돌 유도체가 제공된다.



(1)

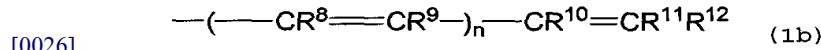
- [0013]
- [0014] [식 중,
- [0015] R¹ 및 R² 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기; 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기; 할로겐 원자; 방향족 탄화수소기; 방향족 헤테로시클릭기; 축합 폴리시클릭 방향족기; 및 치환기로서 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 알케닐기, 아르알킬기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로시클릭기를 갖는 디치환 아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 기이고;
- [0016] k 는 0 내지 3 의 정수이고;
- [0017] j 는 0 내지 4 의 정수이고,
- [0018] (k 또는 j 가 2 이상의 정수일 때, 복수개의 R¹ 또는 R² 는 서로 상이할 수 있음)
- [0019] 인돌린 고리에 결합하고 있는 고리 Z 는, 고리 중에 불포화 결합을 갖지 않는 5- 내지 8-원 고리로서, 고리-구성 원자로서 질소 및/또는 산소를 가질 수 있고,
- [0020] X¹ 은 하기 일반식 (1a) 으로 나타내는 1 개의 기이고:



- [0021]
- [0022] [식 중,
- [0023] m 은 0 또는 1 이고,
- [0024] R³ 내지 R⁷ 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시

기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이고, R⁶ 과 R⁷ 은 함께 고리를 형성할 수 있고, R⁶ 이 수소 원자 또는 알킬기일 때, R⁷ 은 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기임),

[0025] X² 는 하기 일반식 (1b) 으로 나타내는 1 개의 기임:



[0027] (식 중,

[0028] n 은 0 또는 1 이고,

[0029] R⁸ 내지 R¹² 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이고, R¹¹ 과 R¹² 는 함께 고리를 형성할 수 있고, R¹¹ 이 수소 원자 또는 알킬기일 때, R¹² 는 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기임)]

[0030] 본 발명의 인돌 유도체에 있어서,

[0031] (A) 상기 일반식 (1) 에 있어서, 고리 Z 가 탄소 원자를 고리-구성 원자로 하는 5-원 고리인 것;

[0032] (B) 상기 X¹ 기를 나타내는 일반식 (1a) 에 있어서 m 이 0 이고, 상기 X² 기를 나타내는 일반식 (1b) 에 있어서 n 이 0 인 것;

[0033] (C) 상기 X¹ 기를 나타내는 일반식 (1a) 에 있어서 m 이 0 이고, 상기 X² 기를 나타내는 일반식 (1b) 에 있어서 n 이 1 인 것; 및

[0034] (D) 상기 일반식 (1) 에 있어서, k 및 j 가 0 인 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명에 따르면, 또한, 상기 인돌 유도체를 포함하는 전하 수송체가 제공된다.

[0036] 본 발명에 따르면, 또한, 전기 전도성 기재 상에 제공되어 있는 유기 감광층을 포함하는 전자사진용 유기 감광체로서, 상기 유기 감광층이 인돌 유도체를 전하 수송체로서 함유하고 있는 유기 감광체가 제공된다.

[0037] 상기 전자사진용 유기 감광체에 있어서,

[0038] (E) 상기 유기 감광층이, 전하 발생제가 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 발생층 및 전하 수송제가 수지 바인더에 분산되어 있는 전하 수송층을 포함하는 적층형 감광층인 것; 또는

[0039] (F) 상기 유기 감광층이, 전하 발생제 및 전하 수송제가 수지 바인더에 분산되어 있는 단층 감광층인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0040] 상기 일반식 (1) 으로 나타내는 본 발명의 인돌 유도체는 높은 캐리어 이동도를 갖는 신규 화합물이다. 상기 인돌 유도체는 전자사진용 유기 감광체의 제조를 위한 전하 수송체로서 매우 유용하다.

[0041] 또한, 상기 인돌 유도체를 전하 수송체로서 감광층 내에 포함하는 유기 감광체는, 감광층 형성시 결정의 석출 또는 핀홀의 발생이 거의 없고, 감도가 높고 잔류 전위가 낮은 것을 특징으로 하고, 나아가 전자사진법에 의한 화상 형성을 반복한 경우 표면 전위의 변동, 감도의 저하 및 잔류 전위의 축적을 적게 할 수 있고, 우수한 내구성을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1 은 본 발명의 실시예 1 의 화합물 (예시 화합물 4) 의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

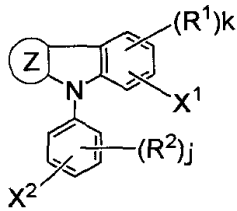
도 2 는 본 발명의 실시예 2 의 화합물 (예시 화합물 5) 의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

도 3 은 본 발명의 실시예 3 의 화합물 (예시 화합물 22) 의 IR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] <인돌 유도체>

[0044] 본 발명의 인돌 유도체는 하기 일반식 (1) 으로 나타내어 진다.



(1)

[0045]

[0046] 상기 일반식 (1) 에 있어서, k 는 R¹ 기의 수를 나타내는 0 내지 3 의 정수이며, j 는 R² 기의 수를 나타내는 0 내지 4 의 정수이다. 또한, R¹, R², 고리 Z, X¹ 및 X² 는 이하와 같다.

[0047] (R¹ 및 R² 기)

[0048] R¹ 및 R² 기는 동일 또는 상이한 것일 수 있으며, 각각 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기, 축합 폴리시클릭 방향족기 또는 디-치환 아미노기의 어느 하나이다.

[0049] 상기 알킬기는 탄소수가 1 내지 6 의 범위에 있으며, 직쇄 또는 분지형의 형태 중 하나일 수 있다.

[0050] 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, tert-부틸기 및 이소프로필기를 포함한다.

[0051] 알콕시기는 탄소수가 1 내지 6 의 범위에 있으며, 직쇄 또는 분지형의 형태 중 하나일 수 있다.

[0052] 알콕시기의 구체예로서는, 메톡시기, 에톡시기 및 프로필옥시를 포함한다.

[0053] 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 예시할 수 있다.

[0054] 방향족 탄화수소기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피레닐기를 예시할 수 있다.

[0055] 방향족 헤테로시클릭기로서는, 피리딜기, 피롤릴기, 티에닐기, 푸릴기, 카르바졸릴기 및 피로닐기를 예시할 수 있다.

[0056] 디-치환 아미노기는, 그 질소 원자에 2 개의 치환기가 결합되어 있는 것이다. 이와 같은 치환기로서는, 상기 예시한 탄소수 1 내지 6 의 알킬기 (직쇄인 것 또는 분지형인 것 중 하나), 방향족 탄화수소기 또는 방향족 헤테로시클릭기를 예시할 수 있다. 상기 이외에도, 탄소수 1 내지 6 의 알케닐기 (직쇄인 것 또는 분지형인 것일 수 있음, 예를 들어 알릴기), 및 아르알킬기 (예를 들어, 벤질기, 페네틸기) 를 예시할 수 있다.

[0057] 이러한 치환기를 갖는 디-치환 아미노기의 구체예로서는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디페닐아미노기, 디나프틸아미노기, 디벤질아미노기, 디페네틸아미노기, 디피리딜아미노기, 디티에닐아미노기 및 디알릴아미노기를 예시할 수 있다.

[0058] 상기 R¹ 기 또는 R² 기가 복수 존재하는 경우 (k 또는 j 가 2 이상의 정수일 때), 복수의 R¹ 기 또는 R² 기는 서로 상이할 수 있다.

[0059] 상기 알킬기, 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 및 축합 폴리시클릭 방향족기, 및 디-치환 아미노기가 갖고 있는 치환기는, 추가로, 다른 치환기를 가질 수 있다.

[0060] 이와 같은 치환기로서는, 소정의 탄소 원자수를 만족하는 한 이하의 치환기를 예시할 수 있다:

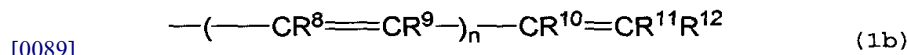
[0061] 히드록실기;

[0062] 할로겐 원자, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자;

[0063] 탄소수 1 내지 6 의 알킬기 (직쇄 또는 분지형 중 하나), 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 또는 이소프로필기;

- [0064] 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알콕시기, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기 또는 프로필옥시기;
- [0065] 알케닐기, 예를 들어 알릴기;
- [0066] 아르알킬기, 예를 들어 벤질기, 나프틸메틸기 또는 페네틸기;
- [0067] 아릴옥시기, 예를 들어 페녹시기 또는 톨릴옥시기;
- [0068] 아릴알콕시기, 예를 들어 벤질옥시기 또는 페네틸옥시기;
- [0069] 방향족 탄화수소기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기, 예를 들어 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 또는 피레닐기;
- [0070] 방향족 헤테로시클릭기, 예를 들어 피리딜기, 피롤릴기, 티에닐기, 푸릴기, 카르바졸릴기 또는 피로닐기;
- [0071] 아릴비닐기, 예를 들어 스티릴기 또는 나프틸비닐기;
- [0072] 아실기, 예를 들어 아세틸기 또는 벤조일기;
- [0073] 디알킬아미노기, 예를 들어 디메틸아미노기 또는 디에틸아미노기;
- [0074] 방향족 탄화수소기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기로 치환된 다-치환 아미노기, 예를 들어 디페닐아미노기 또는 디나프틸아미노기;
- [0075] 디아르알킬아미노기, 예를 들어 디벤질아미노기 또는 디페네틸아미노기;
- [0076] 방향족 헤테로시클릭기로 치환된 다-치환 아미노기, 예를 들어 디피리딜아미노기 또는 디티에닐아미노기; 및
- [0077] 디알케닐아미노기, 예를 들어 디알릴아미노기;
- [0078] 상기 치환기가 복수 존재하는 경우에는, 이들 치환기는 서로 축합될 수 있고 단일 결합을 통해 또는 메틸렌기, 에틸렌기, 카르보닐기, 비닐리덴기 또는 에틸레닐렌기를 통해, 카르보시클릭기 또는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함한 헤테로시클릭기를 형성할 수 있다. 이들 치환기는 추가로 다른 치환기를 가질 수 있다.
- [0079] 상기 R¹ 기 및 R² 기에서, 특히 바람직한 기는 메틸기 또는 페닐기이다.
- [0080] (X¹ 기)
- [0081] 일반식 (1) 에 있어서 X¹ 기는 하기 식 (1a) 으로 나타내는 1 개의 기이다.
- [0082]
$$\text{---}(\text{---CR}^3\text{---CR}^4\text{---})_m\text{---CR}^5\text{---CR}^6\text{R}^7 \quad (1a)$$
- [0083] 일반식 (1a) 에 있어서, m 은 반복 단위 (-CR³=CR⁴-) 의 수이며, 0 또는 1 이다.
- [0084] R³ 내지 R⁷ 기는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이다. R³ 내지 R⁷ 기의 구체예는 상기 R¹ 및 R² 기에 대해 예시한 것과 같은 기일 수 있다. 이들 R³ 내지 R⁷ 기도 역시 상기 R¹ 및 R² 기가 갖는 것과 동일한 치환기를 가질 수 있다.
- [0085] 상기 R³ 내지 R⁷ 기 중, R⁶ 이 수소 원자 또는 알킬기인 경우, R⁷ 은 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이다.
- [0086] 추가로, R⁶ 및 R⁷ 은 함께 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, R⁶ 과 R⁷ 이 함께 직접 결합하거나, 또는 메틸렌기, 에틸렌기, 카르보닐기, 비닐리덴기 또는 에틸레닐렌기를 통해 결합하여 카르보시클릭시, 또는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함하는 헤테로시클릭기를 형성할 수 있다.
- [0087] (X² 기)

[0088] 일반식 (1) 에 있어서, X^2 기는 하기 식 (1b) 으로 나타내는 1 개의 기이다.



[0090] 일반식 (1b) 에 있어서, n 은 반복 단위 (-CR⁸=CR⁹-) 의 수이며, 0 또는 1 이다.

[0091] R⁸ 내지 R¹² 기는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알콕시기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이다. R⁸ 내지 R¹² 기의 구체예는 상기 R¹ 및 R² 기에 대해 예시한 것과 같은 기일 수 있다.

[0092] 즉, 상기 탄소수 1 내지 6 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, tert-부틸기 및 이소프로필기를 예시할 수 있다.

[0093] 탄소수 1 내지 6 의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기 및 프로필옥시기를 예시할 수 있다.

[0094] 방향족 탄화수소기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기로서는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 피레닐기를 예시할 수 있다.

[0095] 방향족 헤테로시클릭기로서는, 피리딜기, 피롤릴기, 티에닐기, 푸릴기, 카르바졸릴기 및 피로닐기를 예시할 수 있다.

[0096] 이들 R⁸ 내지 R¹² 기도 역시 상기 R¹ 및 R² 기가 갖는 것과 동일한 치환기를 가질 수 있다.

[0097] 상기 R⁸ 내지 R¹² 기 중, R¹¹ 이 수소 원자 또는 알킬기인 경우, R¹² 는 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기이다.

[0098] 추가로, 이들 기 중, R¹¹ 및 R¹² 는 상기 R⁶ 및 R⁷ 기와 마찬가지로 함께 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, R¹¹ 과 R¹² 는 함께 직접 결합하거나, 또는 메틸렌기, 에틸렌기, 카르보닐기, 비닐리덴기 또는 에틸레닐렌기를 통해 결합하여 카르보시클릭기, 또는 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자를 포함하는 헤테로시클릭기를 형성할 수 있다.

[0099] 본 발명에 있어서, 상기 일반식 (1b) 으로 나타내는 X^2 기는 높은 캐리어 이동도를 유지하고 고감도이며 낮은 잔류 전위를 특징으로 하는 유기 감광체를 제조하기 위해서 특히 중요한 기이다. 예를 들어, 상기 특허문헌 15 및 16 에 의해 제안된 인돌 유도체는 상기 X^2 기를 갖지 않고, 그 캐리어 이동도는 본 발명의 인돌 유도체에 비해 낮고, 게다가 수득되는 감광체의 감도는 낮고 (반감 노광량이 크고) 그리고 잔류 전위도 높다 (후술하는 실시예 및 비교예 참조).

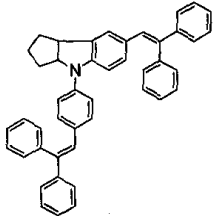
[0100] (고리 Z)

[0101] 일반식 (1) 에 있어서, 인돌린 고리에 결합하고 있는 고리 Z 는 고리 내에 불포화 결합을 갖지 않는 5- 내지 8-원 고리이며, 시클로펜탄 고리, 시클로헥산 고리, 시클로헵탄 고리 또는 시클로옥탄 고리 등의 탄소 고리이거나, 또는 탄소 고리 내 탄소 원자가 산소 원자, 황 원자 및/또는 질소 원자로 일부 치환되어 있는 헤테로시클릭 고리이다. 특히, 5- 내지 6-원 고리의 탄소 고리가 바람직하고, 시클로펜탄 고리가 가장 바람직하다.

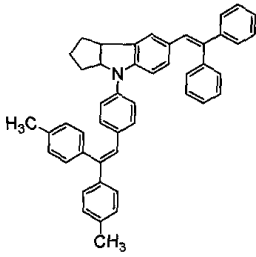
[0102] 또한, 고리 Z 는 치환기를 가질 수 있다. 상기 치환기는 상기 일반식 (1a) 및 (1b) 의 R³ 내지 R¹² 기에 대해 예시한 치환기와 같은 것일 수 있다.

[0103] 상기 일반식 (1) 으로 나타내는 인돌 유도체의 구체예를 이하에서 설명한다.

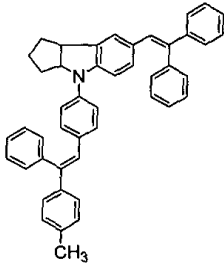
[0104] 이하의 식에 있어서, 일반식 (1a) 에 있어서의 m 의 값과 일반식 (1b) 에 있어서의 n 의 값도 또한 기재한다.



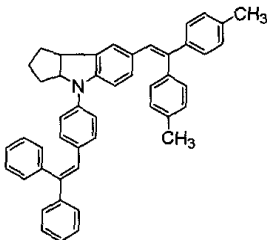
(예시 화합물 1, m=0, n=0)



(예시 화합물 2, m=0, n=0)

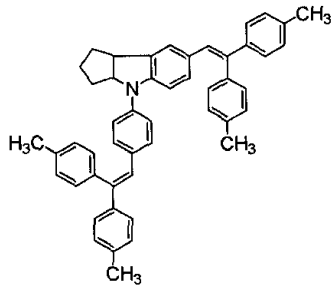


(예시 화합물 3, m=0, n=0)

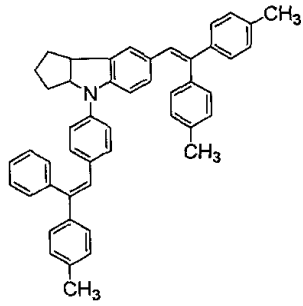


(예시 화합물 4, m=0, n=0)

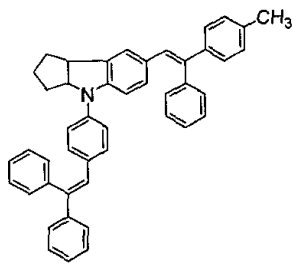
[0105]



(예시 화합물 5, m=0, n=0)

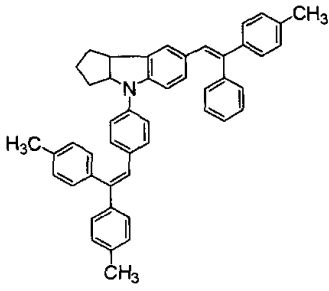


(예시 화합물 6, m=0, n=0)

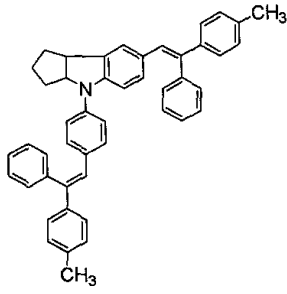


(예시 화합물 7, m=0, n=0)

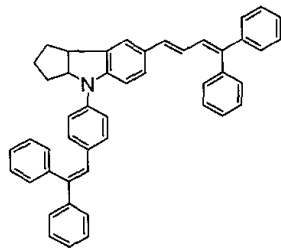
[0106]



(예시 화합물 8, $m=0$, $n=0$)

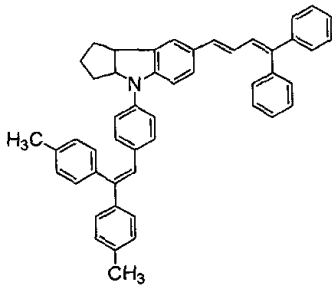


(예시 화합물 9, $m=0$, $n=0$)

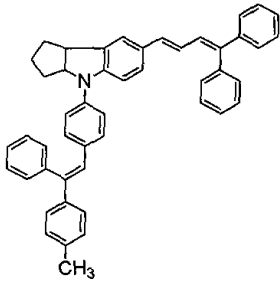


(예시 화합물 10, $m=1$, $n=0$)

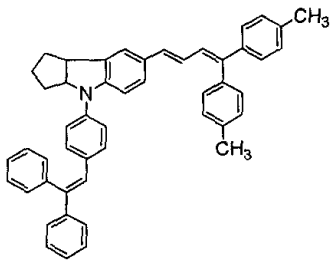
[0107]



(예시 화합물 11, $m=1$, $n=0$)

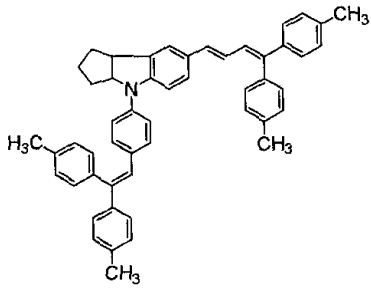


(예시 화합물 12, $m=1$, $n=0$)

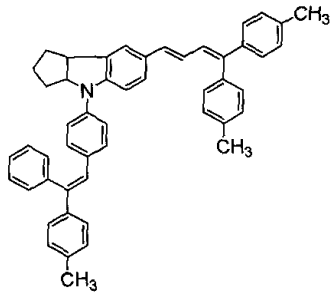


(예시 화합물 13, $m=1$, $n=0$)

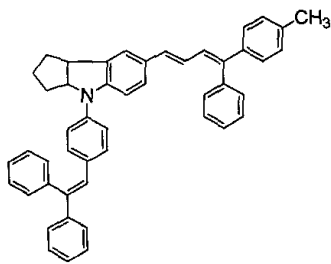
[0108]



(예시 화합물 14, $m=1$, $n=0$)

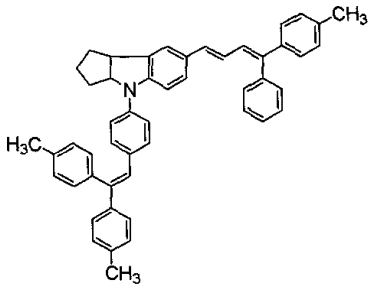


(예시 화합물 15, $m=1$, $n=0$)

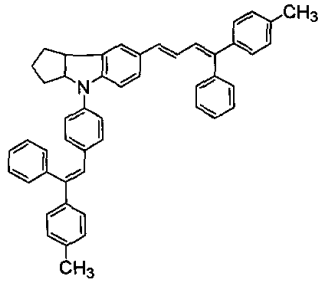


(예시 화합물 16, $m=1$, $n=0$)

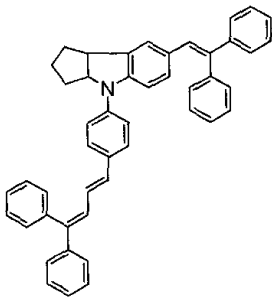
[0109]



(예시 화합물 17, $m=1$, $n=0$)

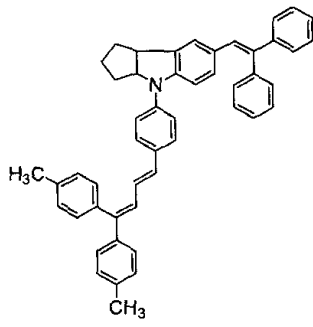


(예시 화합물 18, $m=1$, $n=0$)

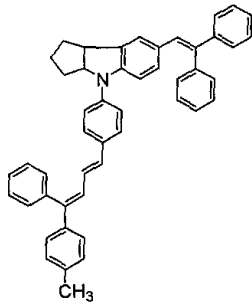


(예시 화합물 19, $m=0$, $n=1$)

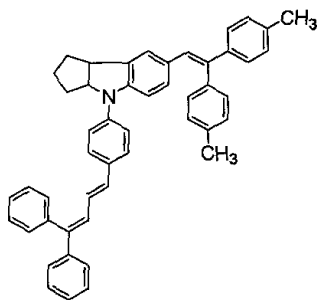
[0110]



(예시 화합물 20, m=0, n=1)

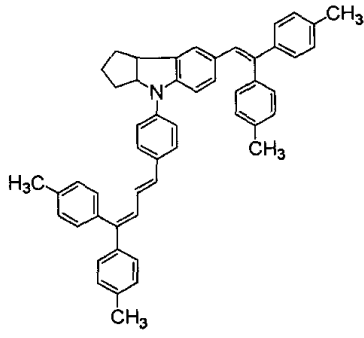


(예시 화합물 21, m=0, n=1)

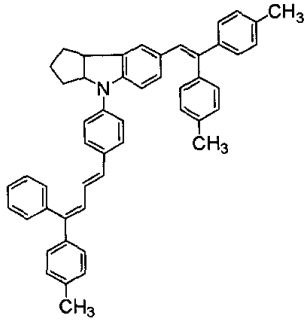


(예시 화합물 22, m=0, n=1)

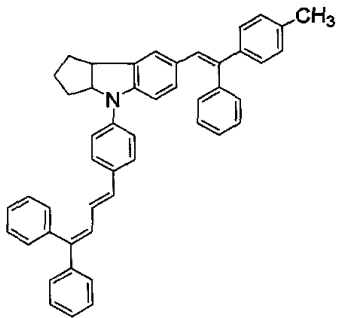
[0111]



(예시 화합물 23, m=0, n=1)

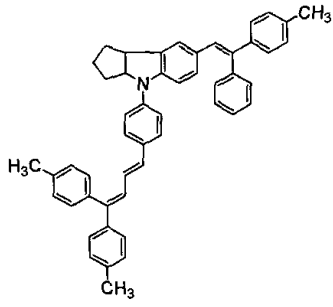


(예시 화합물 24, m=0, n=1)

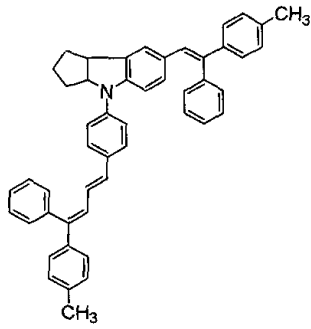


(예시 화합물 25, m=0, n=1)

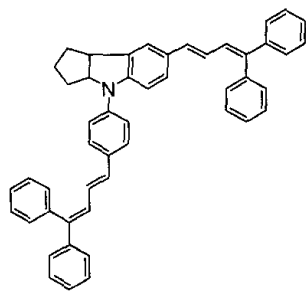
[0112]



(예시 화합물 26, m=0, n=1)

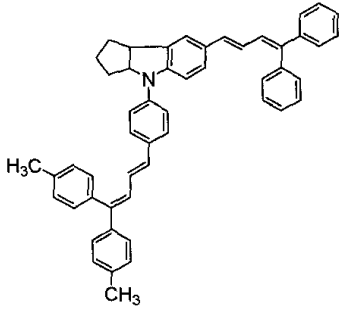


(예시 화합물 27, m=0, n=1)

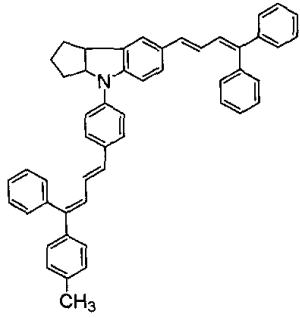


(예시 화합물 28, m=1, n=1)

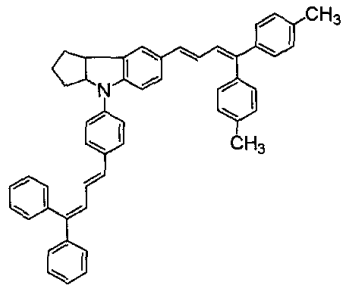
[0113]



(예시 화합물 29, m=1, n=1)

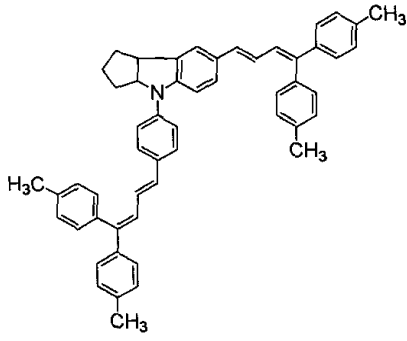


(예시 화합물 30, m=1, n=1)

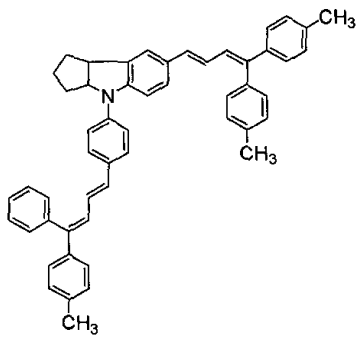


(예시 화합물 31, m=1, n=1)

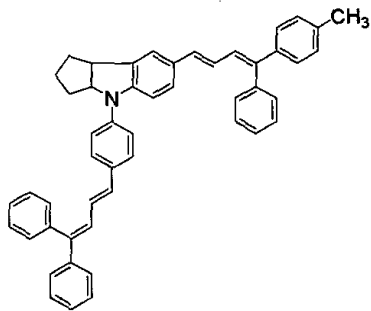
[0114]



(예시 화합물 32, m=1, n=1)

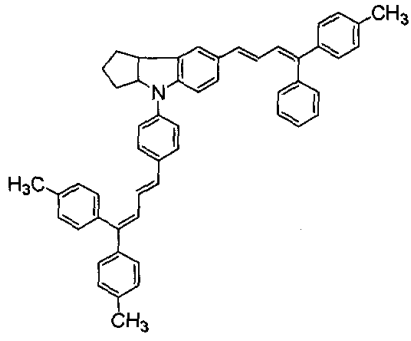


(예시 화합물 33, m=1, n=1)

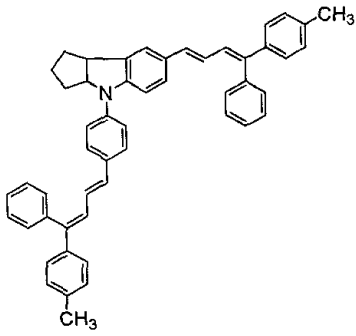


(예시 화합물 34, m=1, n=1)

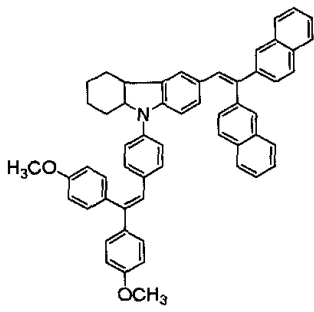
[0115]



(예시 화합물 35, $m=1$, $n=1$)

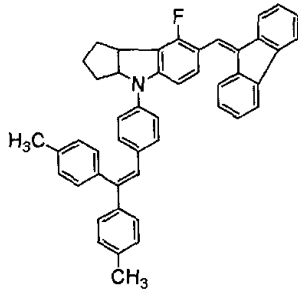


(예시 화합물 36, $m=1$, $n=1$)

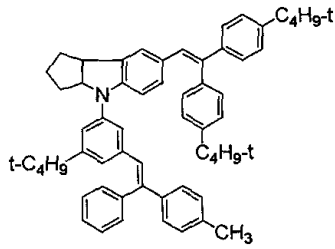


(예시 화합물 37, $m=0$, $n=0$)

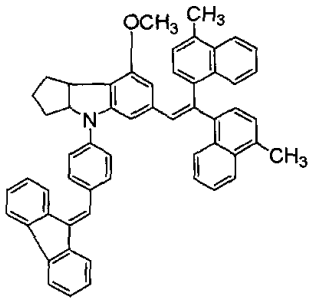
[0116]



(예시 화합물 38, m=0, n=0)

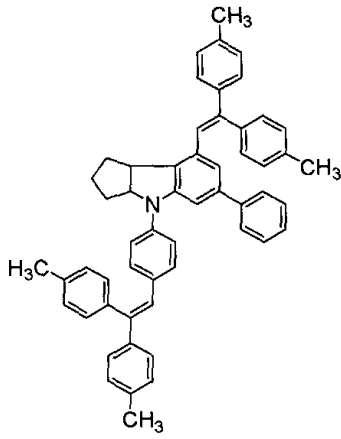


(예시 화합물 39, m=0, n=0)

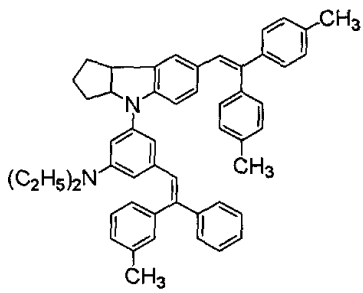


(예시 화합물 40, m=0, n=0)

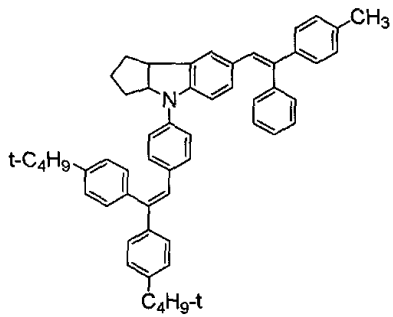
[0117]



(예시 화합물 41, $m=0$, $n=0$)

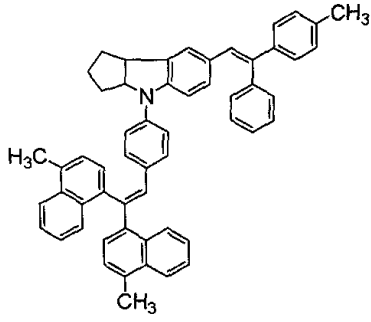


(예시 화합물 42, $m=0$, $n=0$)

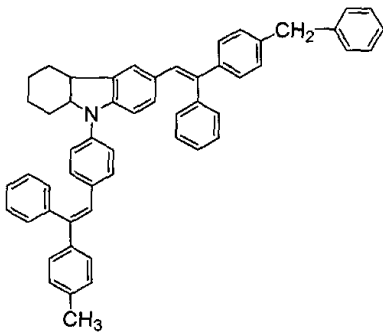


(예시 화합물 43, $m=0$, $n=0$)

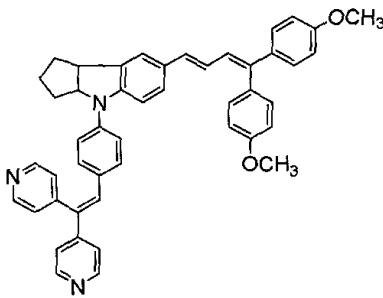
[0118]



(예시 화합물 44, $m=0$, $n=0$)

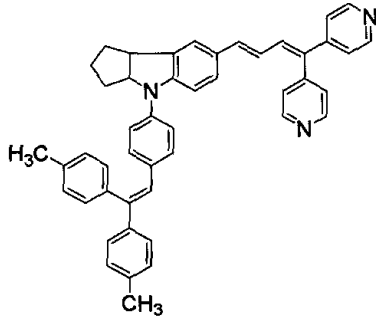


(예시 화합물 45, $m=0$, $n=0$)

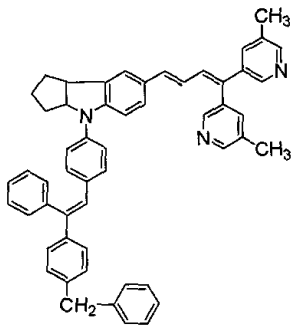


(예시 화합물 46, $m=1$, $n=0$)

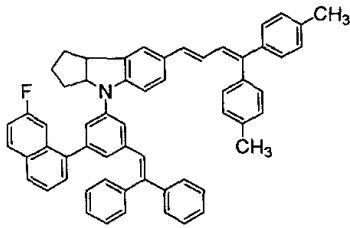
[0119]



(예시 화합물 47, m=1, n=0)

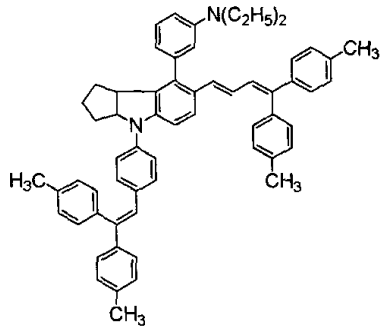


(예시 화합물 48, m=1, n=0)

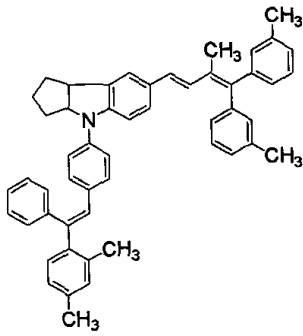


(예시 화합물 49, m=1, n=0)

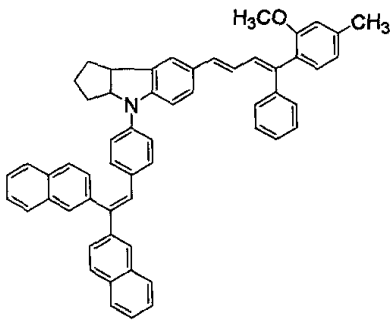
[0120]



(예시 화합물 50, m=1, n=0)

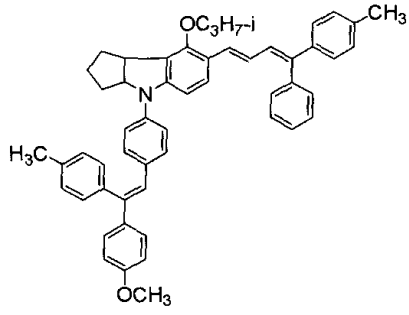


(예시 화합물 51, m=1, n=0)

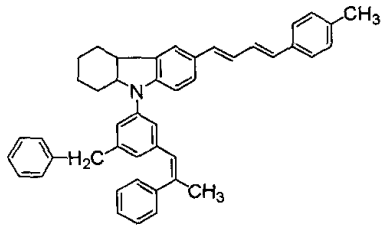


(예시 화합물 52, m=1, n=0)

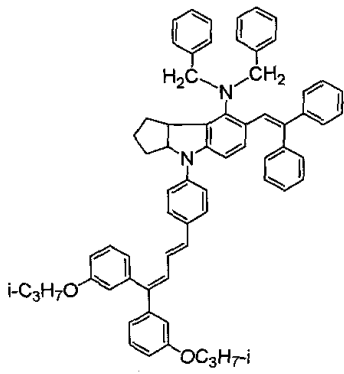
[0121]



(예시 화합물 53, $m=1$, $n=0$)

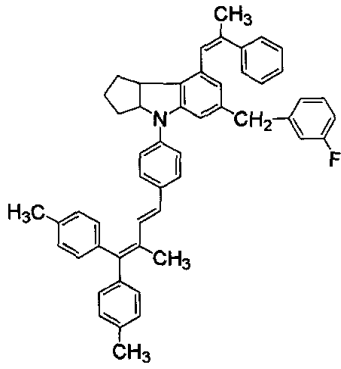


(예시 화합물 54, $m=1$, $n=0$)

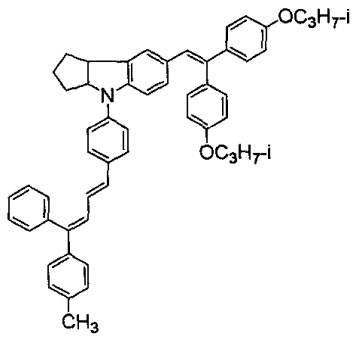


(예시 화합물 55, $m=0$, $n=1$)

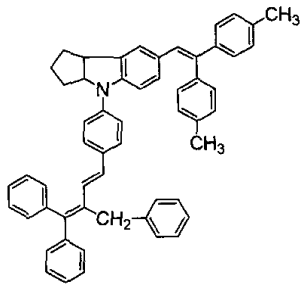
[0122]



(예시 화합물 56, m=0, n=1)

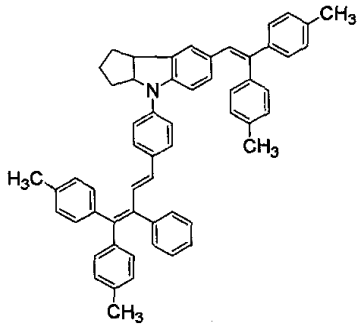


(예시 화합물 57, m=0, n=1)

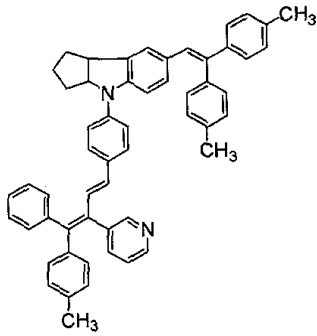


(예시 화합물 58, m=0, n=1)

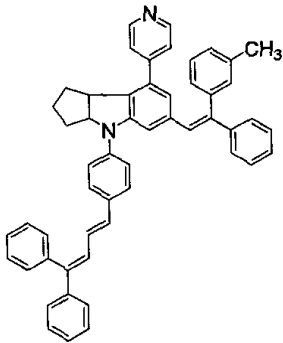
[0123]



(예시 화합물 59, $m=0$, $n=1$)

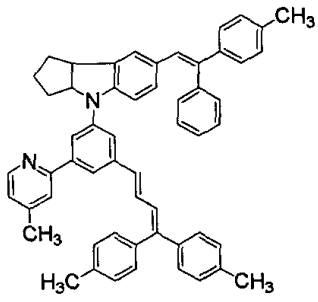


(예시 화합물 60, $m=0$, $n=1$)

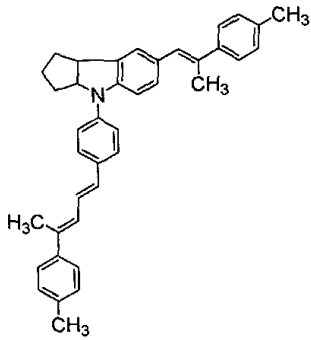


(예시 화합물 61, $m=0$, $n=1$)

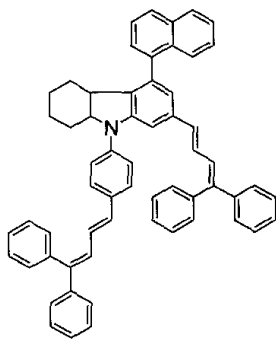
[0124]



(예시 화합물 62, $m=0$, $n=1$)

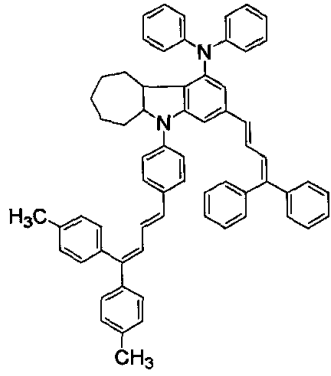


(예시 화합물 63, $m=0$, $n=1$)

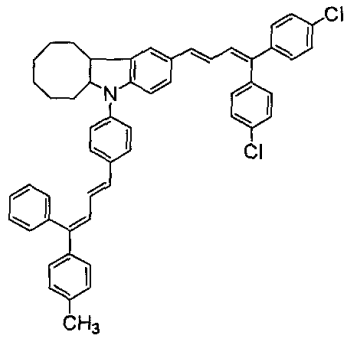


(예시 화합물 64, $m=1$, $n=1$)

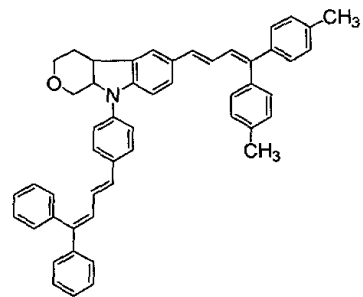
[0125]



(예시 화합물 65, m=1, n=1)

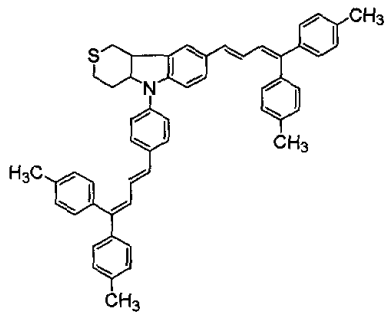


(예시 화합물 66, m=1, n=1)

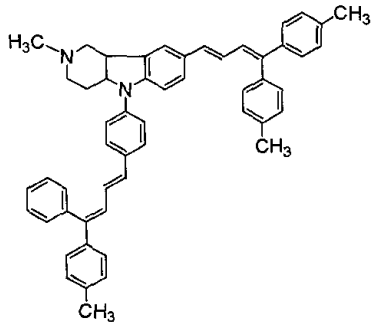


(예시 화합물 67, m=1, n=1)

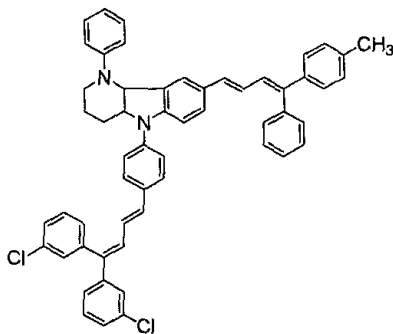
[0126]



(예시 화합물 68, $m=1$, $n=1$)



(예시 화합물 69, $m=1$, $n=1$)

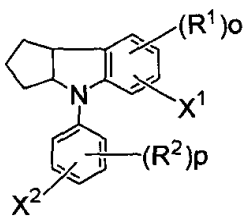


(예시 화합물 70, $m=1$, $n=1$)

[0127]

[0128]

본 발명에 있어서, 상기 예시한 인돌 유도체 중, 고리 Z 가 시클로펜탄 고리인 인돌 유도체가 바람직하다. 구체적으로는, 하기 식 (1'):



(1')

[0129]

[0130]

(식 중, R^1 , R^2 , X^1 , X^2 , k 및 j 는 상기 일반식 (1) 에 기재된 바와 같음)

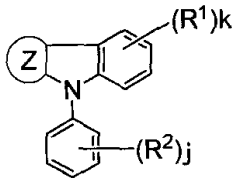
[0131]

로 나타내는 인돌 유도체가 바람직하고, 특히 X^1 을 나타내는 일반식 (1a) 에서의 m 이 0 인 것 및 X^2 를 나타내는 일반식 (1b) 에서의 n 이 0 또는 1 인 것이 보다 바람직하고, R^1 기나 R^2 기를 갖지 않는 화합물 ($k=j=0$) 이 가장 바람직하다.

[0132]

<인돌 유도체의 제조>

[0133] 상기 일반식 (1) 으로 나타내는 본 발명의 인돌 유도체는 일반식 (2) 으로 나타내는 N-페닐 치환 인돌 화합물을 원료로서 이용하여 합성할 수 있다.



(2)

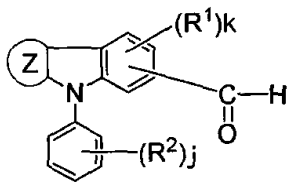
[0134] (식 중, R¹, R², 고리 Z, k 및 j 는 일반식 (1) 에 기재된 바와 같음)

[0136] N-페닐 치환 인돌 화합물 자체는 공지된 화합물이며, 예를 들어 전술한 특허문헌 15 에 개시되어 있다.

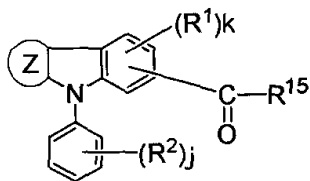
[0137] 즉, 상기의 N-페닐 치환 인돌 화합물에 일반식 (1) 에서의 X¹ 기를 도입하고, 그 다음 X² 기를 그에 도입함으로써, 본 발명의 인돌 유도체를 제조한다.

[0138] (X¹ 기의 도입)

[0139] 일반식 (2) 의 N-페닐 치환 인돌 화합물에 X¹ 기를 도입하기 위해, 먼저 인돌 화합물의 인돌 고리 내 벤젠 고리에 카르보닐기를 도입하여 하기 일반식 (3) 또는 (4):



(3)



(4)

[0140] (상기 일반식 (3) 또는 (4) 에 있어서,

[0142] R¹, R², 고리 Z, k 및 j 는 상기 일반식 (1) 에 기재된 바와 같고,

[0143] R¹⁵ 는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기 임)

[0144] 로 나타내는 카르보닐 화합물을 수득하고, Wittig 반응을 이용함으로써, 도입된 카르보닐기 (포르밀기 또는 케톤기) 를 일반식 (1a) 으로 나타내는 X¹ 기로 전환한다.

[0145] 상기 일반식 (4) 에 있어서, R¹⁵ 기는 X¹ 기를 나타내는 일반식 (1a) 에서의 R³ 또는 R⁵ 기 (단, 수소 원자를 제외함) 에 상응한다.

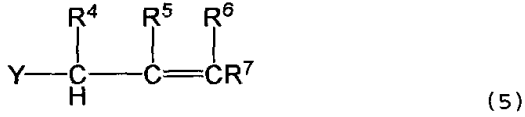
[0146] N-페닐 치환 인돌 화합물에 카르보닐기 (포르밀기) 를 도입함으로써 상기 일반식 (3) 의 카르보닐 화합물을 얻기 위해서는, 옥시염화인의 존재하에, 인돌 화합물과 N,N-디메틸포름아미드 또는 N-메틸포름아닐리드 등의 포르밀화제를 반응시킬 수 있다.

[0147] 상기 반응은 통상 o-디클로로벤젠 또는 벤젠 등의 반응에 불활성인 용매를 이용함으로써 실시된다. 여기서, 상기 포르밀화제는 과량으로 이용되어 반응 용매로서도 작용할 수 있다.

[0148] N-페닐 치환 인돌 화합물에 카르보닐기 (케톤기) 를 도입함으로써 상기 일반식 (4) 의 카르보닐 화합물을 얻기 위해서는, 염화알루미늄, 염화철 또는 염화아연 등의 루이스 산의 존재하에, 인돌 화합물과 산 염화물 (R¹⁵COCl)

을 반응시킬 수 있다. 상기 반응은 통상 니트로벤젠, 디클로로메탄 또는 사염화탄소 등의 반응에 불활성인 용매를 이용함으로써 실시된다.

[0149] Wittig 반응을 이용해, 일반식 (3) 또는 (4) 의 카르보닐 화합물 중의 카르보닐기를 X^1 기로 전환하기 위해서는, 카르보닐 화합물을 트리페닐포스핀 및 하기 일반식 (5):



[0150]

(식 중,

[0152] R^4 내지 R^7 은 상기 일반식 (1a) 에 정의된 바와 같고,

[0153] Y 는 염소 원자 또는 브롬 원자 등의 할로겐 원자임)

[0154] 또는 하기 일반식 (5'):



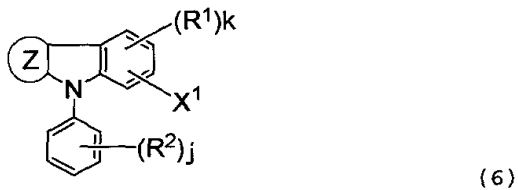
[0156] (식 중,

[0157] R^6 및 R^7 은 상기 일반식 (1a) 에 정의된 바와 같고,

[0158] Y 는 염소 원자 또는 브롬 원자 등의 할로겐 원자임)

[0159] 으로 나타내는 할로겐 화합물과 반응시킬 수 있다.

[0160] 상기 반응에 의해, 전술한 N-페닐 치환 인돌 화합물에 X^1 기가 도입된다. 즉, 하기 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물이 수득된다.



[0161]

(식 중,

[0163] R^1 , R^2 , 고리 Z, k, j 및 X^1 은 상기 일반식 (1) 에 정의된 바와 같음)

[0164] 즉, 일반식 (5) 의 할로겐 화합물 (또는 대응하는 Wittig 시약) 을 사용하면, 도입되는 X^1 기의 m 의 값은 1 이며, 일반식 (5') 의 할로겐 화합물 (또는 대응하는 Wittig 시약) 을 사용하면, 도입되는 X^1 기의 m 의 값은 0 이다.

[0165] 여기서, 상기 반응 (Wittig 반응) 은 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라히드로푸란, 디옥산, 벤젠 또는 톨루엔 등의 반응에 불활성인 유기 용매를 이용함으로써 행해진다.

[0166] 상기 할로겐 화합물 및 트리페닐포스핀을 사용하는 것 대신에, 또한 할로겐 화합물에 트리알콕시인 화합물을 작용시켜 얻어지는 Wittig 시약 (인산 에스테르) 을 이용해 상기 일반식 (3) 또는 (4) 의 카르보닐 화합물과 반응시킬 수 있다.

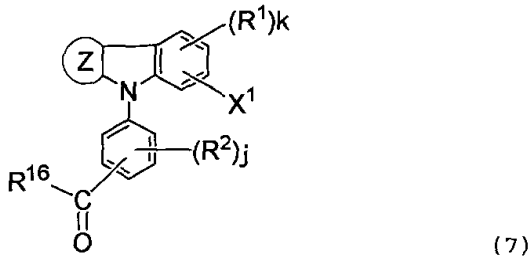
[0167] Wittig 반응에서의 반응 온도는 10 내지 200 °C, 특히 20 내지 100 °C 의 범위가 바람직하다.

[0168] 또한, Wittig 반응은 n-부틸 리튬, 페닐 리튬, 나트륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드 또는 칼륨 tert-부톡시드 등의 염기성 촉매의 존재하에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0169] (X^2 기의 도입)

[0170] X^1 기의 도입과 마찬가지로, 상기한 바와 같이 X^1 기가 도입되는 일반식 (6) 의 화합물에 X^2 기를 도입한다; 즉 카르보닐기 (포르밀기 또는 케톤기) 를 도입하여 카르보닐 화합물을 형성하고, 그 다음 Wittig 반응에 의해 카르보닐기를 X^2 기로 전환시킨다.

[0171] 즉, 상기한 바와 같은 방식으로, 일반식 (6) 의 화합물에 포르밀기 또는 케톤기를 도입하여 하기 일반식 (7) 으로 나타내는 화합물을 수득한다.



[0172]

[0173] (식 중,

[0174] 고리 Z, R^1 , R^2 , X^1 , k 및 j 는 상기 정의한 바와 같고,

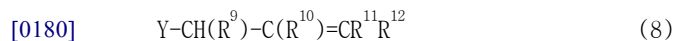
[0175] R^{16} 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 6 의 알킬기, 방향족 탄화수소기, 방향족 헤테로시클릭기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기임)

[0176] 이 반응을 행할 시에 포르밀화를 실시하면, R^{16} 이 수소 원자가 된다. 산 염화물 ($R^{16}COCl$) 을 사용함으로써 케톤을 수득하면, R^{16} 은 수소 원자 이외의 기가 된다.

[0177] 상기 R^{16} 기는 X^2 기를 나타내는 일반식 (1b) 에서의 R^8 또는 R^{10} 에 해당한다.

[0178] 상기한 바와 같이 수득된 일반식 (7) 의 카르보닐 화합물에 대해, X^1 기를 도입하는 경우와 같은 방식으로 Wittig 반응을 실시하면, 본 발명의 일반식 (1) 으로 나타내는 인돌 유도체를 얻을 수 있다.

[0179] Wittig 반응에 있어서, 상기한 일반식 (5) 또는 (5') 의 할로젠 화합물 대신에 하기 일반식 (8) 또는 (8') 으로 나타내는 할로젠 화합물 또는 당해 할로젠 화합물로부터 유도된 Wittig 시약이 사용된다:



[0182] (식 중,

[0183] Y 는 염소 원자 또는 브롬 원자 등의 할로젠 원자이고,

[0184] R^9 내지 R^{12} 는 상기 일반식 (1b) 에 정의된 바와 같음)

[0185] 즉, 일반식 (8) 의 할로젠 화합물 (또는 대응하는 Wittig 시약) 을 사용하면, 도입되는 X^2 기의 n 의 값은 1 이며, 일반식 (8') 의 할로젠 화합물 (또는 대응하는 Wittig 시약) 을 사용하면, 도입되는 X^2 기의 n 의 값은 0 이다.

[0186] 상기 X^1 기 또는 X^2 기를 도입하는데 있어서, 카르보닐기 (포르밀기) 의 도입은, 또한, 자체 공지된 할로젠화 반응에 의해 할로젠 원자를 벤젠 고리에 도입하고, 마그네슘 또는 리튬과 반응시켜 그의 유기금속 화합물을 수득하고, 상기 유기금속 화합물을 N,N-디메틸포름아미드와 반응시킴으로써 실시할 수도 있다.

[0187] 상기 할로젠화 반응은, 예를 들어 The Fourth Series of Experimental Chemistry No. 19, pp. 363-482, Nihon Kagakukai, 1992 에 상세하게 기재되어 있고, 유기금속 화합물과 디메틸포름아미드와의 반응은, 예를 들어 The Fourth Series of Experimental Chemistry No. 21, pp. 23-44, pp. 179-196, Nihon Kagakukai, 1991 에 상세

하게 기재되어 있다.

[0188] 상기한 바와 같이 X^1 기 및 X^2 기를 출발 인돌 화합물에 도입한 후, 칼럼 크로마토그래피, 활성탄 또는 활성백토를 이용해 정제를 실시한다. 필요에 따라, 추가로, 용매를 이용하여 재결정화 또는 결정화를 실시하여 목적하는 일반식 (1) 의 인돌 유도체를 수득한다.

[0189] 수득한 화합물은 IR 측정 또는 원소 분석에 의해 동정할 수 있다.

[0190] 이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 인돌 유도체는 높은 전하 이동도를 가지고 있어 전자사진용 유기 감광체의 전하 수송체로서 바람직하게 사용된다. 또한, 일반식 (1) 으로 나타내는 본 발명의 인돌 유도체는 유기 전계 발광 (EL) 소자용 재료로서도 또한 사용될 수 있다.

[0191] <전자사진용 유기 감광체>

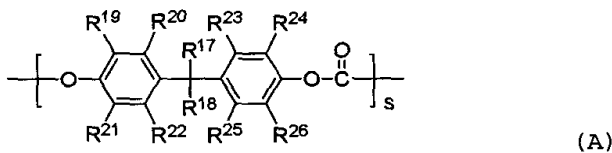
[0192] 본 발명의 인돌 유도체를 전하 수송체로서 사용한 유기 감광체는, 전기 전도성 기재 상에, 전하 수송체와 그리고 전하 발생체를 포함하는 감광층을 형성한 것을 포함한다. 여기서, 감광층은 2 가지 유형을 포함하며, 즉 하나의 유형은 전하 수송체 및 전하 발생체를 포함하는 단일층으로 된 것이고 (단층형 감광층), 다른 유형은 전하 수송체를 포함하는 전하 수송층 및 전하 발생체를 포함하는 전하 발생층을 포함한다 (적층형 감광층).

[0193] 상기 감광층을 지지하는 전기 전도성 기재로서는, 공지의 전자사진용 감광체에 사용되고 있는 전기 전도성 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 구리, 알루미늄, 은, 철, 아연 또는 니켈 등의 금속, 또는 그 합금으로 된 시트, 또는 드럼 형태의 시트를 사용할 수 있다. 또는, 플라스틱 필름 또는 플라스틱 원통에 상기 금속을 진공 증착하거나 전해도금한 것, 또는 전기 전도성 중합체, 산화인듐 또는 산화주석 등의 전기 전도성 화합물의 층을 유리, 종이 또는 플라스틱 필름에 도포 또는 증착한 것이 사용될 수 있다.

[0194] 감광층 타입에 따라 증기 증착에 의해 감광층을 전기 전도성 기재 상에 형성할 수 있지만 (적층형 감광층의 경우), 통상은 수지 바인더를 이용해 형성된다. 즉, 전하 수송체 및 전하 발생체를 수지 바인더와 함께 유기 용매에 용해시켜 도포액을 제조한 후, 이를 전기 전도성 기재 상에 도포하고, 건조함으로써, 단층형 또는 적층형의 감광층을 형성한다.

[0195] 감광층 형성을 위한 수지 바인더로서는, 감광층 형성에 대해 종래부터 사용되고 있는 열가소성 또는 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 그 구체예로서는, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 등의 (메트)아크릴 수지, 그리고 폴리아미드 수지, 아크릴로니트릴 수지, 염화비닐 수지, 아세탈 수지, 부티랄 수지, 아세트산비닐 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리올레핀 수지, 셀룰로오스 에스테르, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 알키드 수지, 실리콘 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리우레탄 수지 및 폴리이미드 수지를 포함한다. 상기 이외에, 추가로, 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐안트라센 또는 폴리비닐피렌 등의 유기 광전도성 중합체를 수지 바인더로서 사용할 수 있다.

[0196] 상기 수지 바인더는 1 종으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명의 적층형 감광층의 전하 수송층용의 바인더 수지로서는, 특히, 폴리카보네이트 수지가 바람직하게 사용된다. 특히, 하기 식 (A) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트 수지가 바람직하다.



[0197] (식 중,
[0198]

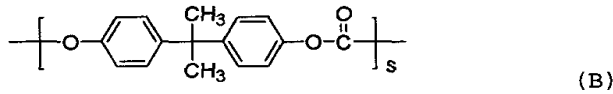
[0199] R^{17} 및 R^{18} 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 알콕시기, 또는 할로젠 원자가 치환될 수 있는 페닐기이며, 이들은 함께 고리를 형성할 수 있고,

[0200] R^{19} 내지 R^{26} 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알콕시기, 또는 치환 또는 비치환 페닐기이고,

[0201] s 는 양의 정수임)

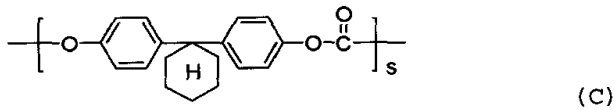
[0202] 상기 식 (A) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트 수지 중에서, 이하의 폴리카보네이트 수지가 바람직한 예이다.

[0203] (1) 하기 식 (B) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 비스페놀 A 형 폴리카보네이트 수지 (예를 들어, Mitsubishi Gas Kagaku Co. 사제 Iupilon E Series):



[0204] (식 중, s 는 양의 정수임).

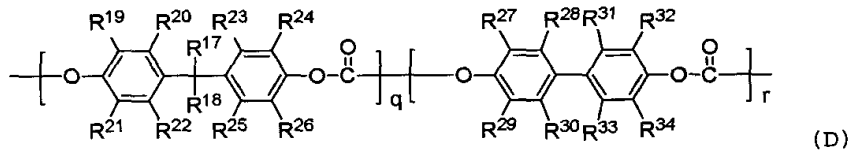
[0206] (2) 하기 식 (C) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 비스페놀 Z 형 폴리카보네이트 수지 (예를 들어, Mitsubishi Gas Kagaku Co. 사제 Iupilon Z Series):



[0207] (식 중, s 는 양의 정수임).

[0209] (3) 비스페놀 A, 비스페놀 Z 또는 바이페놀을 구조 단위로서 함유하는 공중합 폴리카보네이트 수지 (예를 들어, JP-A-04-179961 참조).

[0210] 상기 (3) 의 공중합 폴리카보네이트 수지로서는, 구체적으로 하기 식 (D) 으로 나타내는 비스페놀/바이페놀형 폴리카보네이트 수지를 예시할 수 있다:



[0211] (식 중,

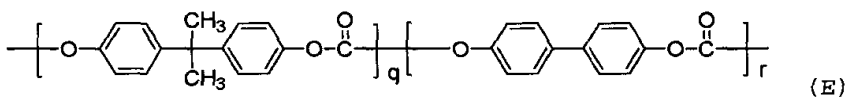
[0213] R^{17} 내지 R^{26} 은 상기 식 (A) 에 정의된 바와 같고,

[0214] R^{27} 내지 R^{34} 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알콕시기, 또는 치환 또는 비치환 페닐기이고,

[0215] R^{27} 과 R^{28} , R^{29} 와 R^{30} , R^{31} 과 R^{32} , R^{33} 과 R^{34} 는 각각 함께 고리를 형성할 수 있고,

[0216] q 및 r 은 반복 단위의 몰수를 나타내고, 바람직하게는 $q/(q+r) = 0.1$ 내지 0.9 를 만족하는 수임).

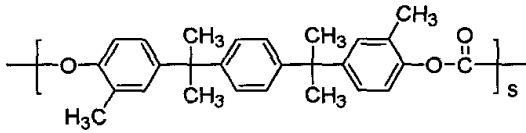
[0217] 보다 구체적으로는, 하기 식 (E) 으로 나타내는 비스페놀 A/바이페놀형 폴리카보네이트 수지를 예시할 수 있다:



[0218] (식 중, q 및 r 은 반복 단위의 몰수를 나타내고, $q/(q+r)$ 의 비는 0.85 임).

[0220] 상기 식 (A) 의 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트 수지 이외에도, 하기 식 (F) 내지 (I) 의 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트 수지도 바람직하게 사용될 수 있다.

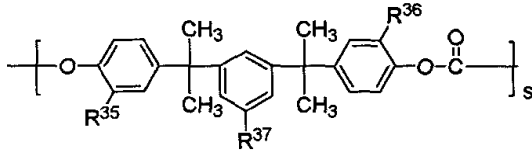
[0221] (4) 하기 식 (F) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트 수지 (예를 들어, JP-A-6-214412 참조):



(F)

[0222] (식 중, s 는 양의 정수임).

[0224] (5) 하기 식 (G) 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리카보네이트 수지 (예를 들어, JP-A-6-222581 참조):



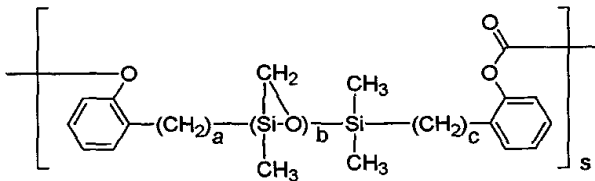
(G)

[0225] (식 중,

[0227] R³⁵ 내지 R³⁷ 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 6 의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 시클로알킬기, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환 축합 폴리시클릭 방향족기 또는 방향족 탄화수소기 또는 축합 폴리시클릭 방향족기로 치환된 알킬기이고,

[0228] s 는 양의 정수임).

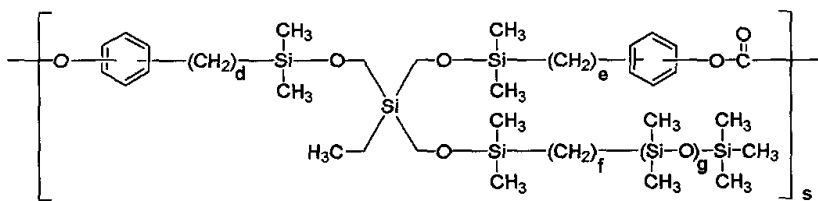
[0229] (6) 하기 식 (H):



(H)

[0230] (식 중, a, b, c 및 s 는 양의 정수임),

[0232] (7) 또는 하기 식 (I):



(I)

[0233] (식 중, d, e, f, g 및 s 는 양의 정수임)

[0235] 으로 나타내는 반복 단위를 갖는 실록산형 폴리카보네이트 수지 (예를 들어, JP-A-5-088398, JP-A-11-065136 참조).

[0236] 감광층을 형성하는데 사용되는 도포액의 제조에 사용되는 유기 용매는, 여기에 배합된 전하 수송제 (예를 들어, 일반식 (1) 의 인돌 유도체) 또는 수지 바인더를 용해할 수 있고, 나아가 전하 발생제를 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 통상, 그러나, 이하의 화합물이 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용된다.

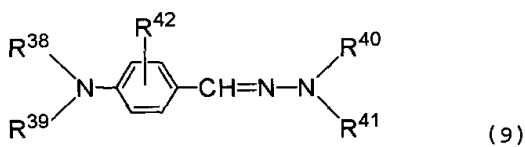
[0237] 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올 등의 알코올류;

[0238] 아세톤, 메틸에틸케톤 및 시클로헥산 등의 케톤류;

- [0239] N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류;
- [0240] 디메틸 술폭시드 등의 술폭시드류;
- [0241] 테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르 및 tert-부틸메틸 에테르 등의 에테르류;
- [0242] 아세트산에틸 및 아세트산메틸 등의 에스테르류;
- [0243] 염화메틸렌, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 디클로로에틸렌, 사염화탄소 및 트리클로로에틸렌 등의 지방족 할로젠화 탄화수소류;
- [0244] 클로로벤젠 및 디클로로벤젠 등의 방향족 할로젠화 탄화수소류;
- [0245] 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소류;
- [0246] 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류.
- [0247] 상기 유기 용매를 이용한 도포액은 형성할 감광층의 형태에 따라 수지 바인더 뿐만 아니라 전하 수송제 및 전하 발생제를 유기 용매에 용해 또는 분산시킴으로써 제조된다.
- [0248] 즉, 단층형의 감광층을 형성하는 경우에는, 전하 수송제, 전하 발생제 및 수지 바인더를 유기 용매에 첨가함으로써 도포액이 제조된다.
- [0249] 적층형의 감광층을 형성하는 경우에는, 전하 수송제 및 수지 바인더를 유기 용매에 첨가함으로써 전하 수송층 형성용 도포액, 및 전하 발생제 및 수지 바인더를 유기 용매에 첨가함으로써 전하 발생층 형성용 도포액이 제조된다.
- [0250] 상기 도포액은, 도포액의 안정성 및 도포성의 개선, 및 감광층의 전하 특성 및 내구성의 개선을 위해, 추가로, 필요에 따라 각종 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0251] 첨가제로서는, 바이페닐렌계 화합물, m-테르페닐 화합물 및 디부틸 프탈레이트 등의 가소제; 실리콘 오일, 그래프트형 실리콘 중합체 및 각종 플루오로카본류 등의 표면 윤활제; 디시아노비닐 화합물 및 카르바졸 유도체 등의 전위 안정화제; 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 등의 노노페놀계 산화방지제; 비스페놀계 산화방지제; 4-디아자바이시클로[2,2,2]옥탄 등의 아민계 산화방지제; 살리실산계 산화방지제; 토크페놀 등의 산화방지제; 자외선 흡수제; 및 증감제를 예시할 수 있다. 이들 첨가제는 감광층의 특성 또는 도포액의 도포성이 손상되지 않는 범위의 양으로 적절히 사용된다.
- [0252] 상기 도포액은 공지된 방법, 예를 들어 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 스피너 (spinner) 코팅법, 마이어 바 (Meyer bar) 코팅법, 블레이드 코팅법, 롤러 코팅법 또는 커튼 코팅법에 의해 도포될 수 있다.
- [0253] 상기 도포액의 도포층을 건조함으로써, 목적하는 감광층이 형성된다. 적층형 감광층의 경우에는, 전하 발생층 또는 전하 수송층을 전기 전도성 기재 상에 형성한 후에, 그 위에 전하 수송층 또는 전하 발생층을 형성한다.
- [0254] 상기 건조는 실온에서 코팅을 유지한 후 가열함으로써 행해지는 것이 바람직하다. 가열은 30 내지 200 °C 의 온도에서 5 분 내지 2 시간 동안 공기 취입에 의해 또는 그 없이 행해지는 것이 바람직하다.
- [0255] 감광층을 형성하기에 앞서, 전기 전도성 기재 상에 하지층 (underlying layer) 을 형성하고, 그 하지층 위에 감광층을 형성할 수 있다. 상기 하지층은 전기 전도성 기재 표면의 열화를 방지하기 위한 배리어 기능을 부여하기 위해 또는 감광층과 전기 전도성 기재 표면 간의 밀착성을 향상시키기 위한 것이다. 상기 하지층은 폴리비닐 알코올; 니트로셀룰로오스; 카제인; 에틸렌/아크릴산 공중합체; 나일론 등의 폴리아미드; 폴리우레탄; 또는 젤라틴 등의 수지의 박층, 산화알루미늄층 또는 산화티탄 등의 금속 산화물이 분산된 수지층에 의해 형성될 수 있다.
- [0256] 하지층의 막 두께는 0.1 내지 5 μm, 범위, 특히 0.5 내지 3 μm 범위가 바람직하다. 하지층이 과도하게 두꺼우면, 저항률의 상승으로 인해 감광체의 잔류 전위가 상승하는 등의 불편을 초래한다.
- [0257] 추가로, 상기한 바와 같이 형성된 감광층 위에는, 오존 또는 질소 산화물에 의한 감광층의 열화를 방지하거나 또는 감광층의 마모를 방지하기 위한 보호층을 적절히 형성하는 것도 가능하다.
- [0258] 상기한 바와 같이 본 발명에서, 상기한 바와 같이 형성되는 감광층 내의 전하 수송제로서 일반식 (1) 의 인돌

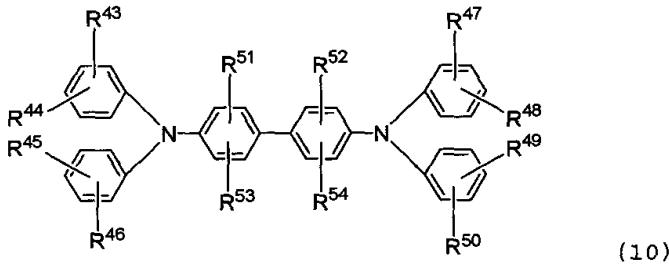
유도체가 사용된다. 인돌 유도체의 사용량은 형성되는 감광층의 종류에 따라 상이할 수 있지만, 통상 수지 바인더 100 중량부 당 10 내지 1000 중량부, 바람직하게는 30 내지 500 중량부, 보다 바람직하게는 40 내지 200 중량부의 범위이고, 인돌 유도체는 단층형 감광층 내에 또는 적층형 감광층의 전하 수송층 내에 존재하는 것이 바람직하다.

- [0259] 상기 감광층은 필요에 따라 상기 인돌 유도체 이외의 다른 전하 수송제를 그 인돌 유도체의 우수한 특성을 해치지 않는 범위의 양으로 추가로 함유할 수 있다.
- [0260] 다른 전하 수송제로서는, 예를 들어, 이하의 화합물이 대표적일 수 있다.
- [0261] 플루오레논계 화합물, 예컨대 클로라닐, 테트라시아노에틸렌 및 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논;
- [0262] 니트로 화합물, 예컨대 2,4,8-트리니트로티오택산톤 및 디니트로안트라센;
- [0263] 히드라존계 화합물, 예컨대 N,N-디에틸아미노벤즈알데히드, N,N-디페닐히드라존, N-메틸-3-카르바졸릴알데히드 및 N,N-디페닐히드라존;
- [0264] 옥사디아졸계 화합물, 예컨대 2,5-디(4-디메틸아미노페닐)-1,3,4-옥사디아졸 등;
- [0265] 스티릴계 화합물, 예컨대 9-(4-디에틸아미노스티릴)안트라센 등;
- [0266] 카르바졸계 화합물, 예컨대 폴리-N-비닐카르바졸 및 N-에틸카르바졸 등;
- [0267] 피라졸린계 화합물, 예컨대 1-페닐-3-(p-디메틸아미노페닐)피라졸린 등;
- [0268] 옥사졸계 화합물, 예컨대 2-(p-디에틸아미노페닐)-4-(p-디메틸아미노페닐)-5-(2-클로로페닐)옥사졸 등;
- [0269] 이소옥사졸계 화합물;
- [0270] 티아졸계 화합물, 예컨대 2-(p-디에틸아미노스티릴)-6-디에틸아미노젠조티아졸 등;
- [0271] 아민계 화합물, 예컨대 트리페닐아민 및 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]디페닐 등;
- [0272] 스티벤계 화합물, 예컨대 α-페닐스티벤 등.
- [0273] 상기 이외에도, 티아디아졸계 화합물, 이미다졸계 화합물, 피라졸계 화합물, 일반식 (1) 이외의 인돌계 화합물, 트리아졸계 화합물, 테트라페닐부타디엔계 화합물 또는 트리페닐메탄계 화합물이 전하 수송제로서 일반식 (1) 의 인돌 유도체와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0274] 또한, 일반식 (1) 의 인돌 유도체와 조합하여 하기 일반식 (9) 으로 나타내는 히드라존 화합물 (예를 들어, JP-B-55-042380, JP-A-60-340999, JP-A-61-023154 참조):



- [0275] (식 중,
- [0276] R³⁸ 및 R³⁹ 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환 축합 폴리시클릭 방향족기, 또는 치환 또는 비치환 아르알킬기이고,
- [0278] R⁴⁰ 및 R⁴¹ 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 치환기를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환 축합 폴리시클릭 방향족기, 치환 또는 비치환 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환 헤테로시클릭기이며, R⁴⁰ 과 R⁴¹ 은 함께 고리를 형성할 수 있고,
- [0279] R⁴² 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 축합 폴리시클릭 방향족기, 치환 또는 비치환의 아르알킬기, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알콕시, 또는 할로젠 원자이며, R⁴² 와 R³⁸ 또는 R³⁹ 는 함께 고리를 형성할 수 있음),

[0280] 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 트리페닐아민 이량체 (예를 들어, JP-B-58-032372 참조):

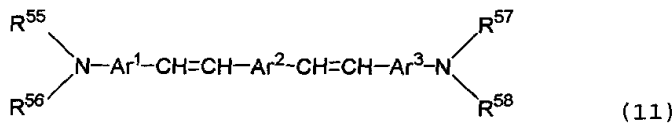


[0281]

[0282] (식 중,

[0283] R⁴³ 내지 R⁵⁴ 는 동일 또는 상이할 수 있으며 수소 원자, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알콕시기, 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알콕시기, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환 축합 폴리시클릭 방향족기, 또는 할로젠 원자임), 또는

[0284] 하기 일반식 (11) 으로 나타내는 디스티릴계 화합물 (예를 들어, 미국 특허 제 3873312 호 참조):



[0285]

[0286] (식 중,

[0287] R⁵⁵ 내지 R⁵⁸ 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환의 축합 폴리시클릭 방향족기이고,

[0288] Ar¹ 및 Ar³ 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 치환 또는 비치환 페닐렌기이고,

[0289] Ar² 는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 14 의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 탄화수소의 2 개의 기, 또는 치환 또는 비치환 헤테로시클릭 고리의 2 개의 기이고, 여기서

[0290] Ar¹, Ar² 및 Ar³ 이 치환기를 갖는 경우, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알콕시기, 치환 또는 비치환 아릴옥시기 및 할로젠 원자로부터 선택되는 1 또는 2 개 이상의 치환기로 치환됨)

[0291] 이 사용될 수 있다.

[0292] 감광층 내에 포함되는 전하 발생제는, 광을 흡수하여 높은 효율로 전하를 발생시키는 재료로서, 크게 무기 전하 발생제 및 유기 전하 발생제로 나눌 수 있다.

[0293] 무기 전하 발생제로서는, 셀레늄, 셀레늄-텔루르 및 무정형 규소가 알려져 있다.

[0294] 유기 전하 발생제로서는, 양이온성 염료 (예를 들어, 티아피릴륨염계 염료, 아줄레늄염계 염료, 티아시아닌계 염료, 퀴노시아닌계 염료), 스쿠알륨염계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 폴리시클릭 퀴논 안료 (예를 들어, 안트 안트론계 안료, 디벤즈피렌퀴논계 안료, 피란트론계 안료), 인디고계 안료, 퀴나크리논계 안료, 아조 안료, 피롤로피롤계 안료 및 페틸렌계 안료가 알려져 있다.

[0295] 본 발명에 있어서, 상기 무기 전하 발생제 또는 유기 전하 발생제 중 하나는 1 종으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용될 수 있으며, 특히 유기 전하 발생제가 바람직하다.

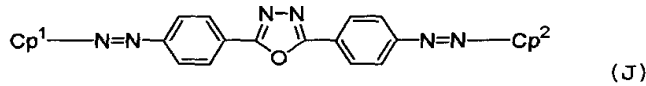
[0296] 유기 전하 발생제 중에서, 프탈로시아닌계 안료, 아조 안료, 페틸렌계 안료 및 폴리시클릭 퀴논 안료가 특히 바람직하다. 그 구체예는 이하에 기재된 바와 같다.

[0297] 프탈로시아닌계 안료의 구체예로는, 알콕시티타늄 프탈로시아닌 (Ti(OR)₂Pc), 옥소티타늄 프탈로시아닌

(TiOPc), 구리 프탈로시아닌 (CuPc), 무금속 프탈로시아닌 (H₂Pc), 히드록시갈륨 프탈로시아닌 (HOGaPc), 바나듐 프탈로시아닌 (VOPc) 및 클로로인듐 프탈로시아닌 (ClInPc) 을 포함한다. 보다 상세하게, TiOPc 로서는 α-타입 TiOPc, β-타입 TiOPc, γ-타입 TiOPc, m-타입 TiOPc, Y-타입 TiOPc, A-타입 TiOPc, B-타입 TiOPc 및 TiOPc 무정형을 예시할 수 있다. H₂Pc 로서는 α-타입 H₂Pc, β-타입 H₂Pc, τ-타입 H₂Pc 및 χ-타입 H₂Pc 를 예시할 수 있다.

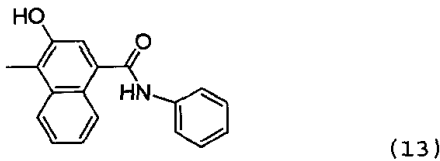
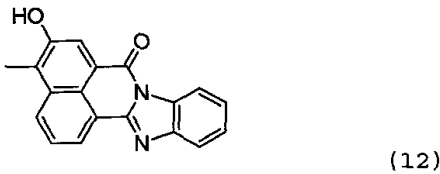
[0298] 아조 안료로서는, 모노아조 화합물, 비스아조 화합물 및 트리스아조 화합물을 예시할 수 있으며, 특히 바람직하게는 하기 구조식 (J) 내지 (L) 으로 나타내는 비스아조 화합물 및 하기 구조식 (M) 으로 나타내는 트리스아조 화합물이 있다.

[0299] 구조식 (J):



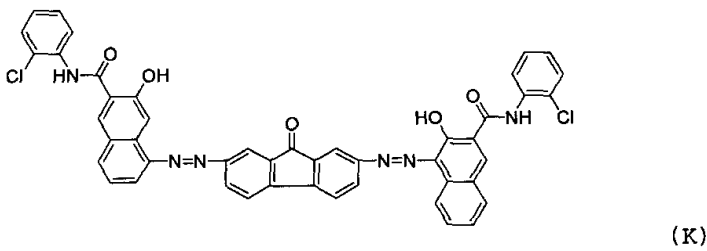
[0300]

[0301] 식 중, Cp¹ 및 Cp² 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 하기 구조식 (12) 또는 하기 구조식 (13) 으로 나타내는 것이다.



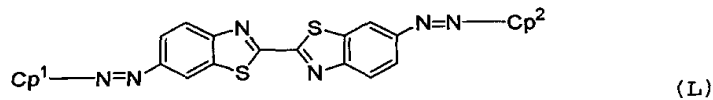
[0302]

[0303] 구조식 (K):



[0304]

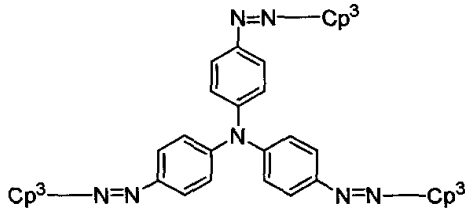
[0305] 구조식 (L):



[0306]

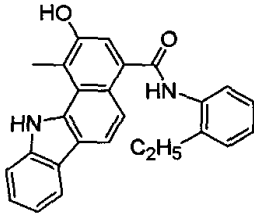
[0307] 식 중, Cp¹ 및 Cp² 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 상기 구조식 (12) 또는 (13) 으로 나타내는 것이다.

[0308] 구조식 (M):



[0309] (M)

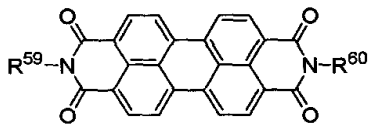
[0310] 식 중, Cp³ 은 하기 구조식 (14) 으로 나타내는 기이다.



[0311] (14)

[0312] 페릴렌계 화합물 또는 폴리시클릭 퀴논계 안료로서는, 구체적으로, 하기 구조식 (N) 및 (O) 으로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다.

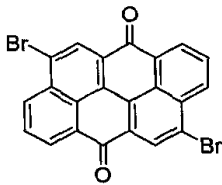
[0313] 구조식 (N):



[0314] (N)

[0315] 식 중, R⁵⁹ 및 R⁶⁰ 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄 또는 분지형 저급 알킬기, 치환 또는 비치환 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환 축합 폴리시클릭 방향족기이다.

[0316] 구조식 (O):



[0317] (O)

[0318] 전하 발생체가 감광층을 차지하는 비율은 감광층의 타입에 따라 상이할 수 있다. 단층형 감광층의 경우, 전하 발생체의 양은 통상 수지 바인더 100 질량부 당 0.2 내지 40 질량부, 특히 0.5 내지 20 질량부이다. 적층형 감광층에서의 전하 발생층에서는, 전하 발생체의 양이 수지 바인더 100 질량부 당 30 내지 400 질량부, 특히 60 내지 300 질량부이다.

[0319] 감광층의 두께는, 단층형 감광층의 경우, 약 5 내지 약 100 μm, 특히 약 15 내지 약 45 μm 이다.

[0320] 적층형 감광층의 경우, 전하 발생층의 두께는 바람직하게는 약 0.01 내지 약 5 μm, 특히 약 0.05 내지 약 2 μm 이고, 전하 수송층의 두께는 바람직하게는 약 5 내지 약 40 μm, 특히 약 10 내지 약 30 μm 이다.

[0321] 또한, 적층형 감광층에서의 전하 수송층은, 전하 발생층과 전기적으로 접촉되고 나면, 전계의 존재 하에서 전하 발생층으로부터 주입된 전하 캐리어를 받는 것이 가능해지고, 상기 전하 캐리어를 감광층의 표면까지 수송하는 기능을 가질 수 있다. 이때, 전하 수송층은 전하 발생층 위에 적층될 수 있거나, 또는 그 아래에 적층될 수 있다. 그러나, 전하 발생층의 열화를 억제한다는 관점에서, 전하 수송층은 전하 발생층 위에 적층되는 것이 바람직하다.

[0322] 상기 일반식 (1) 의 인돌 유도체의 우수한 특성에 의해, 그 인돌 유도체를 전하 수송체로서 포함하는 감광층을 구비한 전자사진용 유기 감광체는 감광층을 형성할 때의 결정의 석출 또는 핀홀의 발생이 효과적으로 회피되고, 고감도 및 낮은 잔류 전위를 특징으로 한다. 따라서, 전자사진에 의한 화상 형성을 반복적으로 한 후에도, 상기 유기 감광체는 장기간 동안 선명한 화상을 형성할 수 있다.

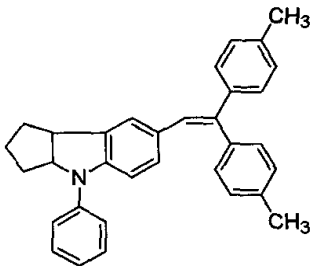
[0323] 유기 감광체를 이용함으로써, 전자사진에 의한 화상은, 예를 들어 코로나 대전기를 이용해 감광체 표면을 소정의 극성으로 대전하고, 화상 데이터에 근거하여 광 조사 (화상 노광) 에 의해 정전 잠상을 형성하고, 공지된 현상제를 이용하여 정전 잠상을 현상하여 감광체 표면에 토너 상을 형성하고, 그 토너 상을 소정의 기록체에 전사하고, 전사된 토너 상을 열 및 압력에 의해 기록체에 고정하는 프로세스를 통해 형성된다. 토너 상의 전사 후, 감광체 표면으로부터, 전하 제거를 위한 광 조사에 의해 전자 전하가 제거되고, 잔존하는 토너가 클리닝 블레이드 등에 의해 제거되어 다음의 화상 프로세스에 제공될 준비가 된다.

[0324] 실시예

[0325] 이하, 본 발명의 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0326] [합성 실시예 1 (예시 화합물 4 의 합성)]

[0327] 원료로서 하기 식 (15) 으로 나타내는 N-페닐 치환 인돌 화합물을 제조했다. 이 화합물은 특허문헌 16 에 개시되어 있는 공지의 화합물이었다.

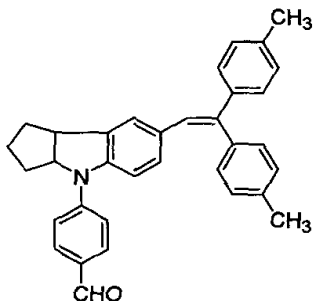


(15)

[0328]

[0329] 반응 용기에 상기의 N-페닐 치환 인돌 화합물 15 g, N,N-디메틸포름아미드 4.5 g 및 톨루엔 8 g 을 도입하고, 여기에 포스포릴 트리클로라이드 9 g 을 적가하였다. 가열하면서, 혼합물을 80 °C 에서 3 시간 동안 교반하였다. 냉각하게 둔 후, 물 8 g 을 냉각하면서 여기에 적가한 후, 탄산나트륨을 첨가하여 반응 용액을 알칼리성이 되게 하였다.

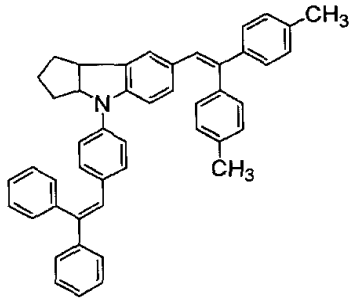
[0330] 다음으로, 상기 용액을 60 °C 에서 3 시간 동안 가열하고, 그 후, 톨루엔으로 추출하였다. 추출물을 물 및 다음으로 포화 식염수로 세정한 후, 황산 마그네슘으로 건조하였다. 용매를 증류해 내었더니, 하기 구조식 (16) 으로 나타내는 황색 고체의 포르밀 화합물 14.4 g 이 수득되었다.



(16)

[0331]

[0332] 수득한 포르밀 화합물 4 g 및 디페닐메틸 아인산 디에틸 에스테르 9.6 g 을 N,N-디메틸포름아미드 50 ml 에 용해하고, 여기에 20±5 °C 의 온도를 유지하면서 나트륨 메틸레이트 1.7 g 을 첨가했다. 2 시간 교반 후, 이온 교환수 30 ml 를 여기에 첨가하고, 혼합물을 통상적인 방법으로 정제하여 하기 식 (17) 으로 나타내는 화합물 3.1 g (수율 56%) 을 수득하였다.



(m=0, n=0) (17)

[0333]

[0334] 이 화합물은 황색 고체였으며, 상기 예시 화합물 4 에 해당하였다.

[0335] 원소 분석 및 IR 측정을 통해, 상기 황색 고체는 상기 식 (17) 으로 나타내는 화합물인 것을 확인했다. 그 의 IR 스펙트럼을 도 1 에 나타냈다.

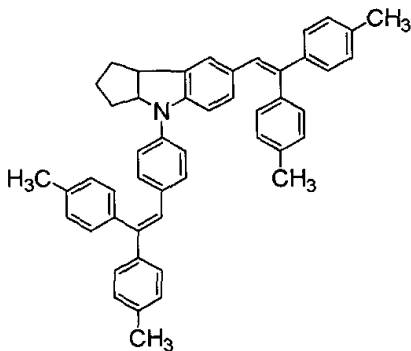
[0336] 원소 분석치는 다음과 같았다:

		탄소	수소	질소
측정치	(%)	91.10	6.69	2.21
산출치	(%)	91.07	6.67	2.26

[0337]

[합성 실시예 2 (예시 화합물 5 의 합성)]

[0339] 합성 실시예 1 에서 수득된 상기 구조식 (16) 의 포르밀 화합물 4 g 및 디톨릴메틸 아인산 디에틸 에스테르 10.5 g 을 N,N-디메틸포름아미드 50 ml 에 용해하고, 여기에 20±5 °C 의 온도를 유지하면서 나트륨 메틸레이트 1.7 g 을 첨가했다. 2 시간 교반 후, 이온 교환수 30 ml 를 여기에 첨가하고, 혼합물을 통상적인 방법으로 정제하여 하기 식 (18) 으로 나타내는 화합물 2.8 g (수율 51%) 을 수득하였다.



(m=0, n=0) (18)

[0340]

[0341] 이 화합물은 황색 고체였으며, 상기 예시 화합물 5 에 해당하였다.

[0342] 원소 분석 및 IR 측정을 통해, 상기 황색 고체는 상기 식 (18) 으로 나타내는 화합물인 것을 확인했다. 그 의 IR 스펙트럼을 도 2 에 나타냈다.

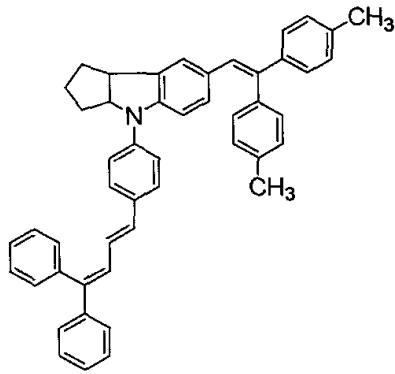
[0343] 원소 분석치는 다음과 같았다:

		탄소	수소	질소
측정치	(%)	90.89	7.02	2.09
산출치	(%)	90.84	7.00	2.16

[0344]

[합성 실시예 3 (예시 화합물 22 의 합성)]

[0346] 실시예 1 에서 수득된 상기 구조식 (16) 의 포르밀 화합물 4 g 및 디페닐프로필렌 아인산 디에틸 에스테르 10.4 g 을 N,N-디메틸포름아미드 50 ml 에 용해하고, 여기에 20±5 °C 의 온도를 유지하면서 나트륨 메틸레이트 1.8 g 을 첨가했다. 2 시간 교반 후, 이온 교환수 30 ml 를 여기에 첨가하고, 혼합물을 통상적인 방법으로 정제하여 하기 식 (19) 으로 나타내는 화합물 3.3 g (수율 60%) 을 수득하였다.



(m=0, n=1) (19)

[0347]

[0348]

[0349]

[0350]

이 화합물은 황색 고체였으며, 상기 예시 화합물 22 에 해당하였다.

원소 분석 및 IR 측정을 통해, 상기 황색 고체는 상기 식 (19) 으로 나타내는 화합물인 것을 확인했다. 그 의 IR 스펙트럼을 도 3 에 나타냈다.

원소 분석치는 다음과 같았다:

		탄소	수소	질소
측정치	(%)	91.15	6.74	2.11
산출치	(%)	91.12	6.71	2.17

[0351]

[0352]

[감광체 실시예 1]

[0353]

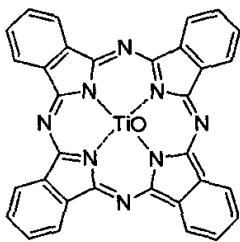
알코올-가용성 폴리아미드 (Toray Co. 사제 Amilan CM-4000) 1 질량부를 메탄올 13 질량부에 용해하였다. 여기에 산화티탄 (Ishihara Sangyo Co. 사제 TIPAQUE CR-EL) 5 질량부를 첨가하고, 페인트 셰이커로 8 시간 분산시켜 언더코팅층용 도포액을 제조하였다.

[0354]

다음으로, 상기 도포액을 알루미늄-증착 PET 필름 (전기 전도성 기재) 의 알루미늄 표면 상에 와이어 바를 이용해 도포하고, 상압 하에 60 °C 에서 1 시간 건조하여 막 두께 1 μm 의 언더코팅층을 형성하였다.

[0355]

전하 발생제로서 하기의 티타닐프탈로시아닌이 제공되었다.



(전하 발생제 No. 1)

[0356]

[0357]

티타닐프탈로시아닌은 Cu-Kα 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 회절각 2θ ± 0.2 ° 가 9.6, 24.1 및 27.2 에서 강한 피크를 나타냈다.

[0358]

전하 발생층용의 수지 바인더로서 폴리비닐 부티랄 수지 (Sekisui Kagaku Kogyo Co. 사제 S-LEC BL-S) 가 제공되었다.

[0359]

상기 티타닐프탈로시아닌 (전하 발생제 No. 1) 1.5 질량부를, 폴리비닐 부티랄 수지를 3% 함유하는 시클로헥산 용액 50 질량부에 첨가하고, 초음파 분산기를 이용해 1 시간 분산시켰다. 수득한 분산액을 언더코팅층 상에 와이어 바를 이용하여 도포하고, 상압 하에 110 °C 에서 1 시간 건조하여 막 두께 0.6 μm 의 전하 발생층을 형성하였다.

[0360]

한편, 전하 수송제로서 합성 실시예 1 에서 수득한 식 (17) 의 인돌 유도체(예시 화합물 4) 가 제공되었다.

[0361]

또한, 전하 수송층용의 바인더 수지로서 폴리카보네이트 수지 (Mitsubishi Engineering Plastic Co. 사제 Iupilon Z) 가 제공되었다.

[0362] 상기 전하 수송제 1.5 질량부를, 폴리카보네이트 수지를 8.0% 함유하는 디클로로에탄 용액 18.75 질량부에 첨가하고, 초음파를 가하여 전하 수송제 (식 (17) 의 인돌 유도체) 를 완전히 용해시켰다. 그 용액을 전하 발생층 상에 와이어 바를 이용하여 도포하고, 상압 하에 110 ℃ 에서 30 분간 건조하여 막 두께 20 μm 의 전하 발생층을 형성함으로써, 적층 감광체 No. 1 을 제조하였다.

[0363] [감광체 실시예 2]

[0364] 감광체 실시예 1 에서 사용된 전하 수송제를 이용하는 것 대신에 합성 실시예 2 에서 수득된 식 (18) 의 인돌 유도체 (예시 화합물 5) 를 이용하는 것 외에는, 감광체 실시예 1 과 동일 방식으로 적층 감광체 No. 2 를 제조하였다.

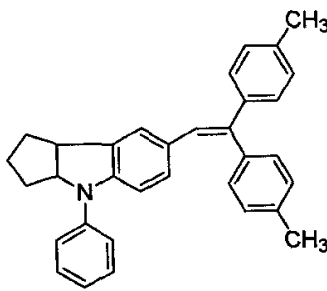
[0365] [감광체 실시예 3]

[0366] 감광체 실시예 1 에서 사용된 전하 수송제를 이용하는 것 대신에 합성 실시예 3 에서 수득된 식 (19) 의 인돌 유도체 (예시 화합물 22) 를 이용하는 것 외에는, 감광체 실시예 1 과 동일 방식으로 적층 감광체 No. 3 을 제조하였다.

[0367] [감광체 비교예 1]

[0368] 감광체 실시예 1 에서 사용된 전하 수송제를 이용하는 것 대신에 하기 식의 N-페닐 치환 인돌 화합물 (비교 화합물 1) 을 이용하는 것 외에는, 감광체 실시예 1 과 동일 방식으로 적층 감광체 No. 4 를 제조하였다.

[0369] 여기서, 하기 식의 N-페닐 치환 인돌 화합물 (비교 화합물 No. 1) 은 합성 실시예 1 에서 원료로서 사용된 식 (15) 의 인돌 화합물과 동일한 화합물이었다.



(비교 화합물 No. 1)

[0370]

[0371] (감광체의 전자사진 특성의 평가)

[0372] 감광체 실시예 1 내지 3 및 감광체 비교예 1 에서 제조된 감광체를 정전 복사지 시험 장치 (상품명 "EPA-8100A") 를 이용하여 그의 전자사진 특성에 대해 평가하였다.

[0373] 우선, 감광체를 어두운 곳에서 -5.5 kV 의 코로나 방전으로 처리하고, 이 때의 대전 전위 V0 를 측정했다.

[0374] 다음으로, 상기 감광체를 1.0 μW/cm² 의 780 nm 단색광에 노광하고, 반감 노광량 E1/2 (μJ/cm²) 및 2 초간 노광 후의 잔류 전위 Vr (-V) 를 구하였다. 결과는 표 1 에 나타낸 바와 같았다.

표 1

[0375]

실시예 및 비교예	감광체 No.	대전 전위 V0 (-V)	반감 노광량 E1/2 (μJ/cm ²)	잔류 전위 Vr (-V)
실시예 1	1	752	0.25	26
실시예 2	2	749	0.25	23
실시예 3	3	746	0.24	22
비교예 1	4	775	0.26	40

[0376] 상기 표로부터, 본 발명의 일반식 (1) 의 인돌 유도체를 전하 수송층의 재료로서 함유하는 전자사진용 감광체는 낮은 잔류 전위를 가진다는 것을 알게 된다.

- [0377] [감광체 실시예 4]
- [0378] 전하 발생제로서, Cu-K α 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 회절각 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 가 7.5, 10.3, 12.6, 22.5, 24.3, 25.4 및 28.6 에서 강한 피크를 갖는 티타닐프탈로시아닌 (전하 발생제 No. 2) 이 제공되었다.
- [0379] 수지 바인더로서, 폴리비닐 부티랄 수지 (Sekisui Kagaku Kogyo Co. 사제 S-LEC BL-S) 가 제공되었다.
- [0380] 상기 전하 발생제 (No. 2) 1.5 질량부를, 상기 폴리비닐 부티랄 수지를 3% 함유하는 시클로헥산 용액 50 질량부에 첨가하고, 초음파 분산기를 이용해 1 시간 분산시켜 전하 발생층 형성용 도포액을 제조하였다.
- [0381] 수득한 도포액을 알루미늄-증착 PET 필름 (전기 전도성 기재) 의 알루미늄 표면 상에 와이어 바를 이용해 도포하고, 상압 하에 110 $^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 건조하여 막 두께 0.2 μm 의 전하 발생층을 형성하였다.
- [0382] 전하 수송제로서는, 한편, 합성 실시예 1 에서 수득된 식 (17) 의 인돌 유도체 (예시 화합물 4) 가 제공되었다.
- [0383] 전하 수송층용 바인더 수지로서는, 또한, 폴리카보네이트 수지 (Mitsubishi Engineering Plastic Co. 사제 Iupilon Z) 가 제공되었다.
- [0384] 상기 전하 수송제 0.9 질량부를, 상기 폴리카보네이트 수지를 12.2% 함유하는 테트라히드로푸란 용액 7.38 질량부에 첨가하고, 초음파를 가하여 전하 수송제 (식 (17) 의 인돌 유도체) 를 완전히 용해시켰다. 그 용액을 전하 발생층 상에 와이어 바를 이용하여 도포하고, 상압 하에 110 $^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 건조하여 막 두께 10 μm 의 전하 수송층을 형성하였다. 또한, 전하 수송층 상에 반투명 금 전극을 증착하여 적층 감광체 No. 5 를 제조하였다.
- [0385] [감광체 실시예 5]
- [0386] 감광체 실시예 4 에서 사용된 전하 수송제를 이용하는 것 대신에 합성 실시예 2 에서 수득된 식 (18) 의 인돌 유도체 (예시 화합물 5) 를 이용하는 것 외에는, 감광체 실시예 4 와 동일 방식으로 적층 감광체 No. 6 을 제조하였다.
- [0387] [감광체 실시예 6]
- [0388] 감광체 실시예 4 에서 사용된 전하 수송제를 이용하는 것 대신에 합성 실시예 3 에서 수득된 식 (19) 의 인돌 유도체 (예시 화합물 22) 를 이용하는 것 외에는, 감광체 실시예 4 와 동일 방식으로 적층 감광체 No. 7 을 제조하였다.
- [0389] [감광체 비교예 2]
- [0390] 감광체 실시예 4 에서 사용된 전하 수송제를 이용하는 것 대신에 합성 실시예 1 에서의 원료로서 사용된 N-페닐 치환 인돌 화합물 (비교 화합물 1) 을 이용하는 것 외에는, 감광체 실시예 4 와 동일 방식으로 적층 감광체 No. 8 을 제조하였다.
- [0391] [드리프트 이동도의 평가]
- [0392] 감광체 실시예 4 내지 6 및 감광체 비교예 2 에서 제조된 감광체를 그의 드리프트 이동도에 대해 측정하였다. 측정은 비행시간 (Time-of-flight) 법에 의해 $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 에서 실시했다. 결과는 표 2 에 나타낸 바와 같았다.

표 2

[0393] 실시예 및 비교예	감광체 No.	드리프트 이동도 [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]
실시예 4	5	1.8×10^{-5}
실시예 5	6	2.0×10^{-5}
실시예 6	7	3.3×10^{-5}
비교예 2	8	6.4×10^{-6}

[0394] 상기 표로부터, 본 발명의 일반식 (1) 으로 나타내는 인돌 유도체는 높은 캐리어 이동도를 가진다는 것을 알게

된다.

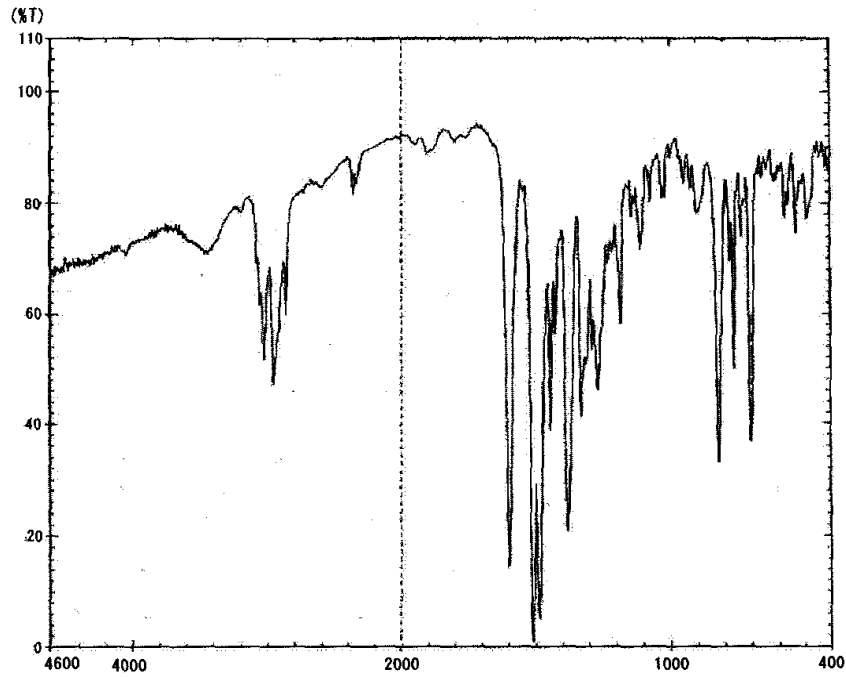
산업상 이용가능성

[0395]

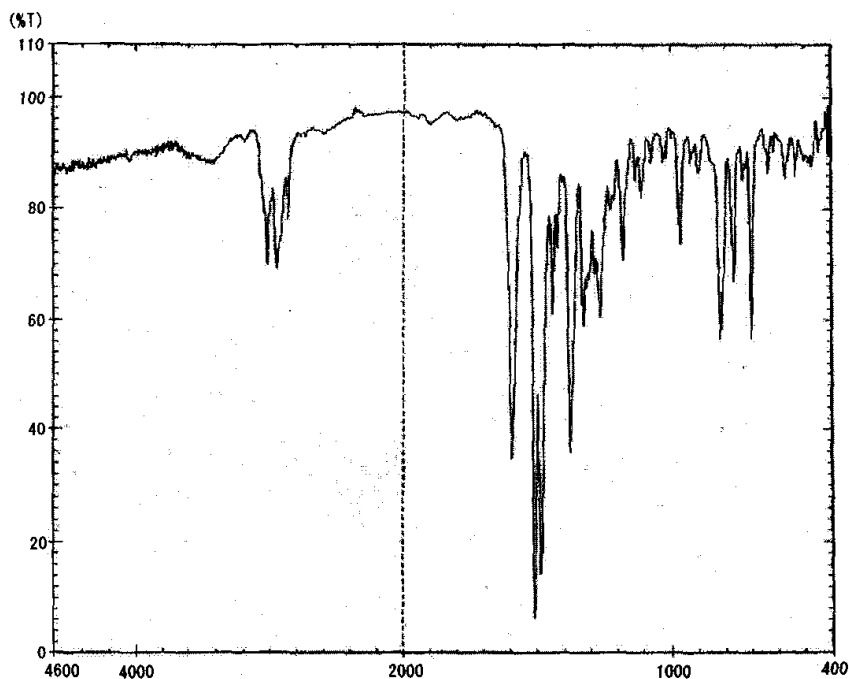
본 발명의 인돌 유도체는 높은 캐리어 이동도 및 전하 수송체로서 사용하기에 우수한 특성을 가진다. 이들을 전하 수송체로서 이용하여 전자사진용 유기 감광체를 제조할 경우, 따라서, 고감도이고 낮은 잔류 전위를 특징으로 하는 바람직한 전자사진 특성이 획득될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

