



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102799085 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201210160293. 0

C07C 275/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 22

C07C 275/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 275/30 (2006. 01)

2011-115863 2011. 05. 24 JP

C07C 275/40 (2006. 01)

2012-100964 2012. 04. 26 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

(56) 对比文件

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

CN 1722004 A, 2006. 01. 18, 说明书摘要, 权利要求 17-20, 说明书 15-20 页.

(72) 发明人 田中正人 野中正树

US 4444863 A, 1984. 04. 24, 说明书摘要, 说明书的 7-8 栏.

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

US 4444863 A, 1984. 04. 24, 说明书摘要, 说明书的 7-8 栏.

11398

CN 1410836 A, 2003. 04. 16, 全文.

代理人 魏启学

WO 2005114331 A, 2005. 12. 01, 全文.

(51) Int. Cl.

审查员 国红

G03G 5/147 (2006. 01)

G03G 5/07 (2006. 01)

G03G 21/18 (2006. 01)

G03G 15/00 (2006. 01)

C07C 275/32 (2006. 01)

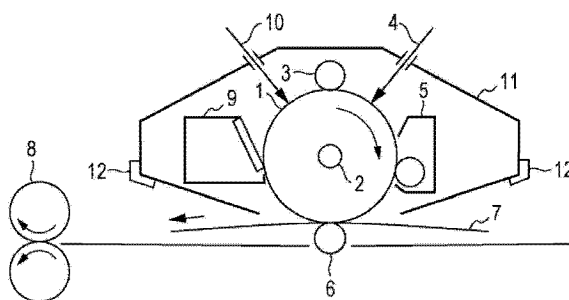
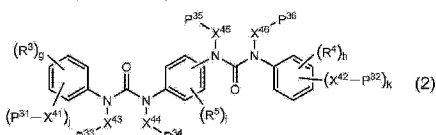
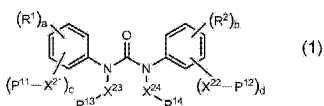
权利要求书3页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

电子照相感光构件、处理盒、电子照相设备、
电子照相感光构件的生产方法和脲化合物

(57) 摘要

本发明涉及电子照相感光构件、处理盒、电子照相设备、电子照相感光构件的生产方法和脲化合物。一种电子照相感光构件和各自包括所述电子照相感光构件的处理盒和电子照相设备, 所述电子照相感光构件包括通过固化具有链聚合性官能团的电荷输送物质和由下式 (1) 或 (2) 表示的脲化合物而形成的最外表面层。



1. 一种电子照相感光构件,包括:

支承体,

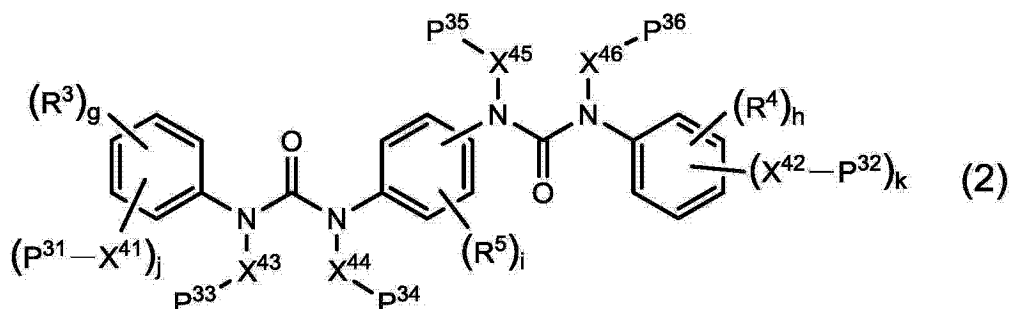
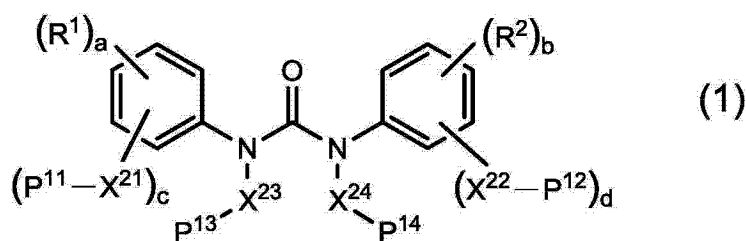
设置在所述支承体上的感光层,

其中,所述电子照相感光构件包括表面层,所述表面层包含通过聚合以下组合物获得的聚合物,所述组合物包括:

具有至少一个链聚合性官能团的电荷输送物质,和

脲化合物,

其中,所述脲化合物为选自由由下式(1)表示的化合物和由下式(2)表示的化合物组成的组中的至少一种化合物;和



其中,式(1)和(2)中,

R¹至R⁵各自独立地表示未取代或取代的烷基、未取代或取代的烷氧基、二烷基氨基或卤素原子,

X²¹至X²⁴和X⁴¹至X⁴⁶各自独立地表示亚烷基,

P¹¹至P¹⁴和P³¹至P³⁶各自独立地表示氢原子、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,

存在P¹¹至P¹⁴的至少之一,并且P¹¹至P¹⁴的至少之一为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,

存在P³¹至P³⁶的至少之一,并且P³¹至P³⁶的至少之一为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,

a、b、g和h各自独立地表示选自0至5的整数,

i表示选自0至4的整数,和

c、d、j和k各自独立地表示0或1。

2. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件,

其中,式(1)和(2)中,

R¹至R⁵各自独立地表示烷基、烷氧基取代的烷基、卤素取代的烷基、烷氧基、烷氧基取代的烷氧基或卤素取代的烷氧基。

3. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件,

其中,式(1)和(2)中,a、b、g和h为0。

4. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件,

其中,式(1)和(2)中,

X^{21} 至 X^{24} 的至少之一为亚乙基或亚正丙基, 和

X^{41} 至 X^{46} 的至少之一为亚乙基或亚正丙基。

5. 根据权利要求 1 所述的电子照相感光构件,
其中, 式 (1) 和 (2) 中,

c、d、j 和 k 为 0。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的电子照相感光构件,
所述电荷输送物质的链聚合性官能团包含丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。

7. 根据权利要求 1 所述的电子照相感光构件,
所述电荷输送物质在同一分子中包括两个以上的链聚合性官能团。

8. 一种处理盒, 其可拆卸地安装至电子照相设备的主体, 其中所述处理盒一体化地支承:

根据权利要求 1 所述的电子照相感光构件, 和
选自自由充电装置、显影装置、转印装置和清洁装置组成的组中的至少一种装置。

9. 一种电子照相设备, 其包括:

根据权利要求 1 所述的电子照相感光构件;

充电装置;

曝光装置;

显影装置; 和

转印装置。

10. 一种根据权利要求 1 所述的电子照相感光构件的生产方法,
其中所述方法包括以下步骤:

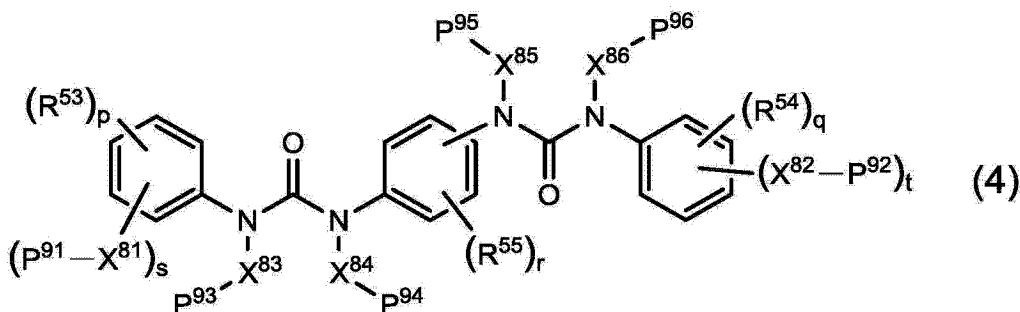
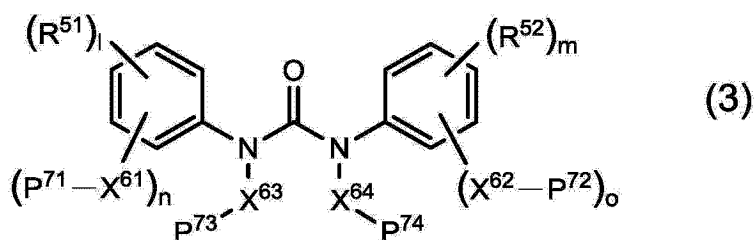
通过使用包含所述电荷输送物质和所述脲化合物的表面层涂布液来形成表面层用涂层, 和

通过聚合所述涂层中的所述电荷输送物质和所述脲化合物来形成所述表面层。

11. 根据权利要求 10 所述的电子照相感光构件的生产方法,

其中所述电荷输送物质和所述脲化合物的聚合通过向所述涂层照射电子射线来进行。

12. 一种脲化合物, 其由下式 (3) 或 (4) 表示; 和



其中,式 (3) 或 (4) 中,

R^{51} 至 R^{55} 各自独立地表示烷基、烷氧基取代的烷基、卤素取代的烷基、烷氧基、烷氧基取代的烷氧基、卤素取代的烷氧基、二烷基氨基或卤素原子,

X^{61} 至 X^{64} 和 X^{81} 至 X^{86} 各自独立地表示亚烷基,

P^{71} 至 P^{74} 和 P^{91} 至 P^{96} 各自独立地表示氢原子、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,

存在 P^{71} 至 P^{74} 的至少之一,并且 P^{71} 至 P^{74} 的至少之一为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,

存在 P^{91} 至 P^{96} 的至少之一,并且 P^{91} 至 P^{96} 的至少之一为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,

l 、 m 、 p 和 q 各自独立地表示选自 0 至 5 的整数,

r 表示选自 0 至 4 的整数,和

n 、 o 、 s 和 t 各自独立地表示 0 或 1。

13. 根据权利要求 12 所述的脲化合物,

其中,式 (3) 和 (4) 中,

l 、 m 、 p 、 q 和 r 为 0。

14. 根据权利要求 12 所述的脲化合物,

其中,式 (3) 和 (4) 中,

X^{61} 至 X^{64} 的至少之一为亚乙基或亚正丙基,和 X^{81} 至 X^{86} 的至少之一为亚乙基或亚正丙基。

15. 根据权利要求 12 所述的脲化合物,

其中,式 (3) 和 (4) 中,

n 、 o 、 s 和 t 为 0。

电子照相感光构件、处理盒、电子照相设备、电子照相感光构件的生产方法和脲化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及电子照相感光构件，电子照相感光构件的生产方法，和各自包括所述电子照相感光构件的处理盒和电子照相设备。本发明还涉及脲化合物。

背景技术

[0002] 安装于电子照相设备的电子照相感光构件的实例为包含有机光导电性物质（电荷产生物质）的有机电子照相感光构件（下文中简称为“电子照相感光构件”）。已广泛地研究电子照相感光构件。特别地，为了使电子照相感光构件长寿命化和高图像品质化的目的，进行尝试以改进电子照相感光构件的耐久性。

[0003] 改进电子照相感光构件的耐久性可以是改进机械耐久性如耐磨耗性和耐擦伤性，改进重复充放电期间的电位稳定性或者防止由放电生成物导致的图像缺失。为了获得具有优良图像稳定性的电子照相感光构件，存在同时满足改进机械耐久性和电位稳定性以及防止图像缺失的电子照相感光构件的需求。

[0004] 日本专利特开 2000-066425 公开了一种使用聚合物提供表面层的技术，所述聚合物通过聚合具有两个以上的链聚合性官能团的电荷输送物质而产生。该技术能够改进电子照相感光构件的机械耐久性（耐磨耗性）和电位稳定性。然而，日本专利特开 2000-066425 公开的具有高耐磨耗性的电子照相感光构件趋于具有其上沉积的放电生成物（臭氧和氮氧化物）以及高温高湿环境下引起图像缺失。

[0005] 图像缺失可以通过使用包含添加剂的电子照相感光构件来降低。日本专利特开 63-097959 提出将脲化合物添加至感光层以防止由于活性气体导致的电子照相感光构件的劣化。

[0006] 存在使用链聚合性添加剂维持表面层的高的机械耐久性的另一种技术，所述表面层包含通过聚合具有链聚合性官能团的电荷输送物质产生的聚合物（固化性树脂）。更具体地，各种链聚合性硅氧烷化合物用于改进电子照相感光构件表面的清洁。日本专利特开 2005-115353 提出添加具有二甲基硅氧烷结构作为重复单元的反应性硅酮化合物的方法。日本专利特开 2006-047949 提出一种将具有自由基反应性的丙烯酰基改性的聚有机硅氧烷分散至自由基聚合性单体中的方法。

[0007] 然而，本发明人发现日本专利特开 63-097959 中描述的脲化合物具有不足的图像缺失防止效果并趋于降低电位稳定性。日本专利特开 2005-115353 中描述的反应性硅酮化合物趋于导致由于二甲基硅氧烷结构与具有芳基的电荷输送物质之间的不足的亲合性引起的膜缺陷。虽然二甲基硅氧烷结构改进电子照相感光构件的表面的清洁，但日本专利特开 2006-047949 中描述的丙烯酰基改性的聚有机硅氧烷不充分地防止图像缺失和趋于降低电位稳定性。

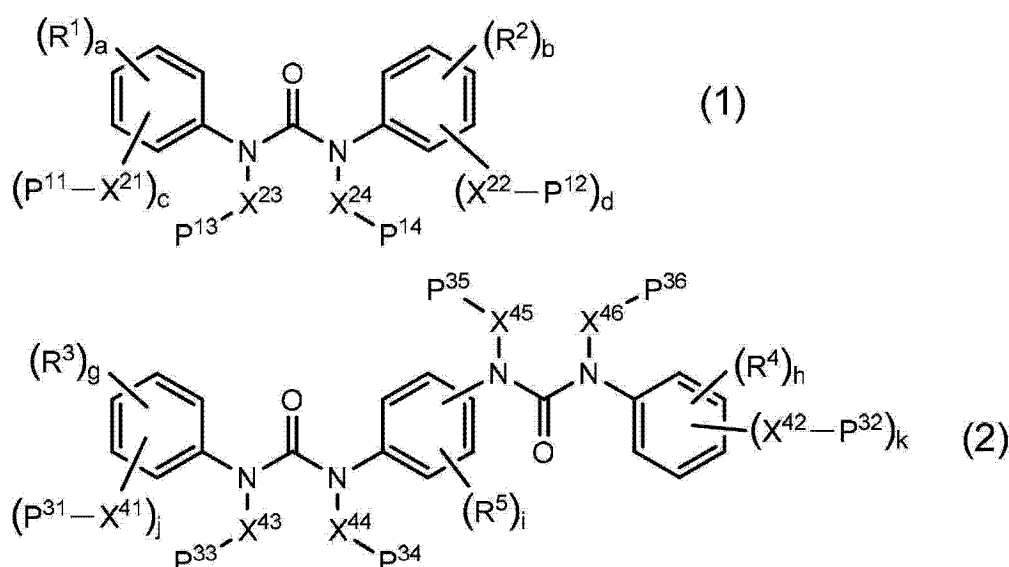
发明内容

[0008] 本发明提供一种具有以下表面层的电子照相感光构件,所述表面层包含通过聚合具有链聚合性官能团的电荷输送物质生产的聚合物。所述电子照相感光构件具有优良的机械耐久性和电位稳定性(防止电位波动)和减少图像缺失。本发明还提供各自包括所述电子照相感光构件的处理盒和电子照相设备。本发明还提供一种电子照相感光构件的生产方法。本发明还提供一种脲化合物,其能够防止由活性物质例如臭氧、氮氧化物(NO_x)和硝酸导致的劣化。

[0009] 这些能够通过本发明实现。

[0010] 本发明涉及一种包括支承体和设置在所述支承体上的感光层的电子照相感光构件。所述电子照相感光构件具有表面层,所述表面层包含通过聚合包含具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物的组合物来生产的聚合物。所述脲化合物为由下式(1)表示的化合物和由下式(2)表示的化合物中的至少一种。

[0011]



[0012] 所述式(1)和(2)中, R¹至R⁵各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、二烷基氨基或卤素原子。X²¹至X²⁴和X⁴¹至X⁴⁶各自独立地表示亚烷基。P¹¹至P¹⁴和P³¹至P³⁶各自独立地表示氢原子、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,和P¹¹至P¹⁴的至少之一和P³¹至P³⁶的至少之一各自独立地表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。a、b、g和h各自独立地表示选自0至5的整数,和i表示选自0至4的整数。c、d、j和k各自独立地表示0或1。

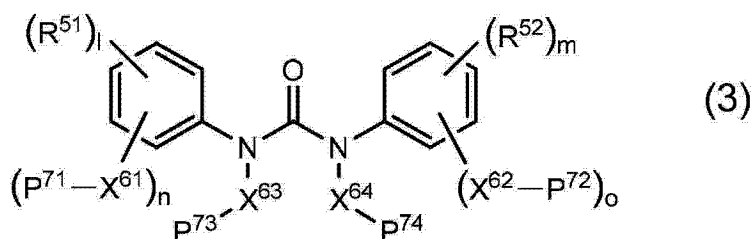
[0013] 本发明还提供可拆卸地安装至电子照相设备的主体的处理盒。所述处理盒一体化地支承所述电子照相感光构件和选自由 充电装置、显影装置、转印装置和清洁装置组成的组中的至少一种装置。

[0014] 本发明还提供一种电子照相设备,其包括所述电子照相感光构件、充电装置、曝光装置、显影装置和转印装置。

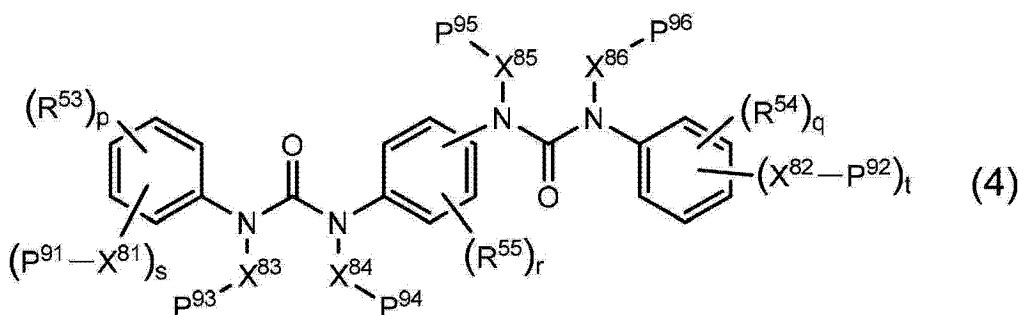
[0015] 本发明还提供一种电子照相感光构件的生产方法,其包括通过使用包含电荷输送物质和脲化合物的表面层涂布液形成涂层,和通过聚合包含于所述涂层中的所述电荷输送物质和所述脲化合物形成所述表面层。

[0016] 本发明还提供一种由下式(3)或(4)表示的脲化合物。

[0017]



(3)



(4)

[0018] 在式 (3) 或 (4) 中, R^{51} 至 R^{55} 各自独立地表示烷基、烷氧基取代的烷基、卤素取代的烷基、烷氧基、烷氧基取代的烷氧基、卤素取代的烷氧基、二烷基氨基或卤素原子。 X^{61} 至 X^{64} 和 X^{81} 至 X^{86} 各自独立地表示亚烷基。 P^{71} 至 P^{74} 和 P^{91} 至 P^{96} 各自独立地表示氢原子、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基, 和 P^{71} 至 P^{74} 的至少之一和 P^{91} 至 P^{96} 的至少之一各自独立地表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。 l 、 m 、 p 和 q 各自独立地表示选自 0 至 5 的整数, r 表示选自 0 至 4 的整数, 和 n 、 o 、 s 和 t 各自独立地表示 0 或 1。

[0019] 本发明能够提供一种具有以下表面层的电子照相感光构件, 所述表面层包含通过聚合具有链聚合性官能团的电荷输送物质生产的聚合物。所述电子照相感光构件具有优良的电位稳定性和减少图像缺失。本发明还能够提供各自包括所述电子照相感光构件的处理盒和电子照相设备。本发明还能够提供一种电子照相感光构件的生产方法。本发明还能够提供一种脲化合物, 其能够防止由活性物质例如臭氧、氮氧化物 (NO_x) 和硝酸导致的劣化。

[0020] 参照附图本发明的进一步特征将从以下示例性实施方案的描述中变得显而易见。

附图说明

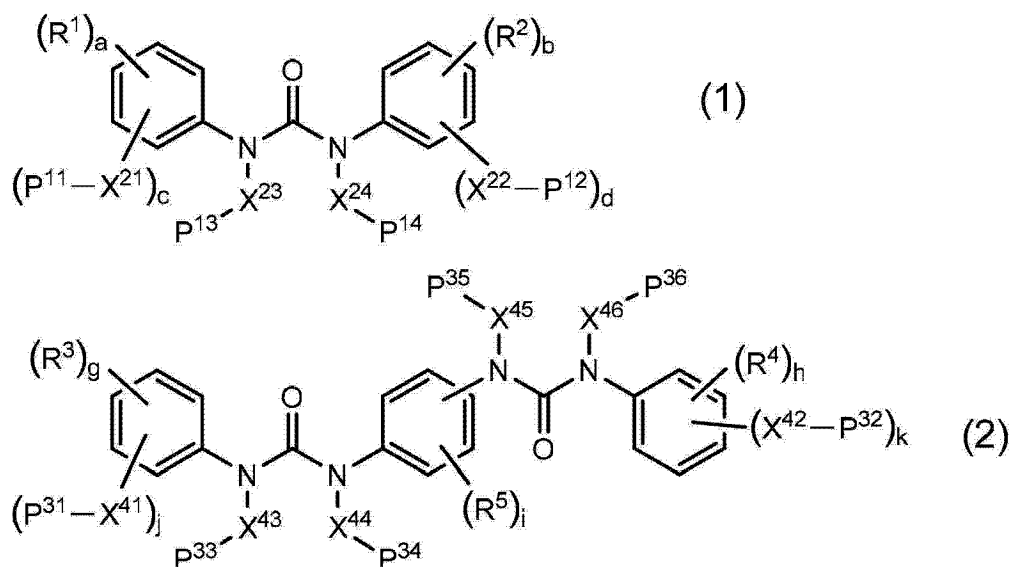
[0021] 图 1 为用于根据本发明实施方案的电子照相感光构件的生产中的电子束照射设备的示意图。

[0022] 图 2 为包括具有根据本发明实施方案的电子照相感光构件的处理盒的电子照相设备的示意图。

具体实施方式

[0023] 如上所述, 根据本发明实施方案的电子照相感光构件包括支承体 (导电性支承体) 和设置在所述支承体上的感光层。所述电子照相感光构件具有表面层, 所述表面层包含通过聚合包含具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物的组合物来生产的聚合物 (固化性树脂)。所述脲化合物为由下式 (1) 表示的化合物和由下式 (2) 表示的化合物中的至少一种。

[0024]



[0025] 所述式 (1) 和 (2) 中, R^1 至 R^5 各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、二烷基氨基或卤素原子。 X^{21} 至 X^{24} 和 X^{41} 至 X^{46} 各自独立地表示亚烷基。 P^{11} 至 P^{14} 和 P^{31} 至 P^{36} 各自独立地表示氢原子、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基, 和 P^{11} 至 P^{14} 的至少之一和 P^{31} 至 P^{36} 的至少之一各自独立地表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。 a 、 b 、 g 和 h 各自独立地表示选自 0 至 5 的整数, i 表示选自 0 至 4 的整数, 和 c 、 d 、 j 和 k 各自独立地表示 0 或 1。

[0026] 根据本发明的电子照相感光构件具有优良的机械耐久性和电位稳定性, 以及减少图像缺失。本发明人认为其原因如下。

[0027] 技术文献表明沉积在电子照相感光构件表面上的放电生成物 (臭氧和氮氧化物) 在潮湿环境中与水反应从而产生硝酸并导致图像缺失 (Sharp Technical Journal No. 101, August, 2010, "Fukushakigazofuryo no teiryotekinahyokahoho no kakuritsu (Establishment of quantitative evaluation method of image defects in copying machine)"). 沉积在电子照相感光构件表面上的硝酸对电子照相感光构件中的电荷输送物质起作用, 从而产生相对长寿命的离子对, 其改变表面层的表面电阻率。这会导致在图像形成部分和非图像形成部分之间的边界处的不足的亮区电位, 由此导致图像形成部分的低的光学浓度 (模糊图像或没有图像), 这被称为图像缺失。

[0028] 根据本发明实施方案的脲化合物具有与其脲部位邻接的芳基和在氮原子上的亚烷基或烷基。与脲部位邻接的芳基而不是电荷输送物质的芳基优先与源自放电生成物的硝酸形成具有相对短寿命的离子对。这会降低表面层的表面电阻率的变化, 以及在图像形成部分和非图像形成部分之间的边界处提供充分的亮区电位。这将防止图像形成部分的光学浓度降低和减少图像缺失。

[0029] 根据本发明实施方案的具有上述结构 (具有与脲部位邻接的芳基和在氮原子上的亚烷基或烷基的结构) 的脲化合物不显著地抑制聚合 (链聚合)。因此, 根据本发明实施方案的脲化合物的丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基能够与具有链聚合性官能团的电荷输送物质有效地聚合, 从而形成具有高聚合度的聚合物。

[0030] 因为该特性, 利用根据本发明实施方案的脲化合物生产的电子照相感光构件能够

具有优良的机械耐久性和电位稳定性和减少图像缺失。

[0031] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件包括支承体和设置在所述支承体上的感光层。

[0032] 所述感光层可为包含电荷产生物质和电荷输送物质的单层感光层,或包括包含电荷产生物质的电荷产生层和包含电荷输送物质的电荷输送层的多层(功能分离)的感光层。根据本发明的电子照相感光构件可以具有多层感光层。电荷输送层也可以具有多层结构。所述电荷输送层可以用保护层覆盖。

[0033] 因此,根据本发明实施方案的电子照相感光构件的表面层可以为电荷输送层或保护层。

[0034] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件的表面层包含通过聚合包含具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物的组合物而生产的聚合物。所述脲化合物为由式(1)表示的化合物和由式(2)表示的化合物中的至少一种。

[0035] 所述聚合物通过聚合电荷输送物质的链聚合性官能团与脲化合物的链聚合性官能团(丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基)来生产。

[0036] 所述式(1)和(2)中取代或未取代的烷基的实例包括但不限于,未取代的烷基例如甲基、乙基、丙基和丁基,烷氧基取代的烷基例如甲氧基甲基和乙氧基甲基,和卤素取代的烷基例如三氟甲基和三氯甲基。取代或未取代的烷氧基的实例包括但不限于,未取代的烷氧基例如甲氧基、乙氧基和丙氧基,烷氧基取代的烷氧基例如甲氧甲氧基和乙氧甲氧基,和卤素取代的烷氧基例如三氟甲氧基和三氯甲氧基。二烷基氨基的实例包括但不限于,二甲氨基和二乙氨基。亚烷基的实例包括但不限于亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基。

[0037] 在根据本发明实施方案的脲化合物的式(1)和(2)中的a、b、g、h和i可以为0。

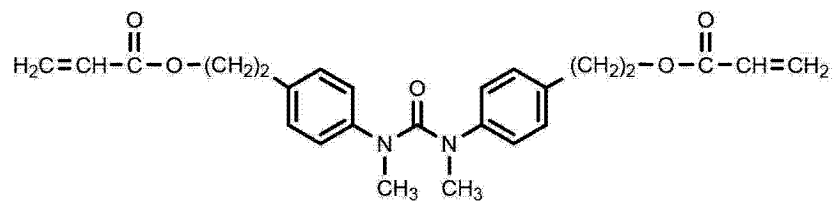
[0038] 在根据本发明实施方案的脲化合物的式(1)和(2)中的c、d、j和k可以为0。

[0039] 当在根据本发明实施方案的脲化合物的式(1)和(2)中的 X^{21} 至 X^{24} 和 X^{41} 至 X^{46} 的至少之一为亚乙基或亚正丙基时,可以促进聚合反应。

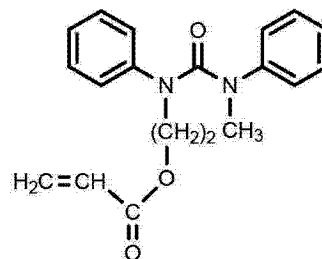
[0040] 以下为由式(1)表示的化合物和由式(2)表示的化合物的具体实例。本发明不限于这些实例。

[0041]

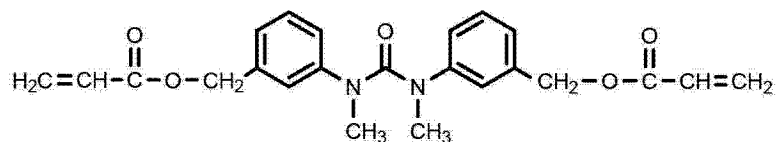
(1-1)



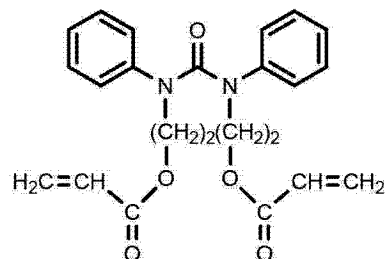
(1-2)



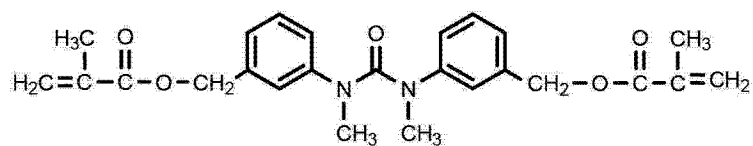
(1-3)



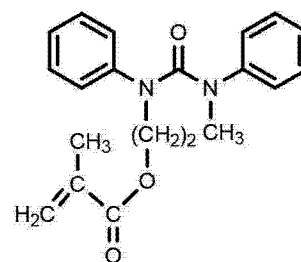
(1-4)



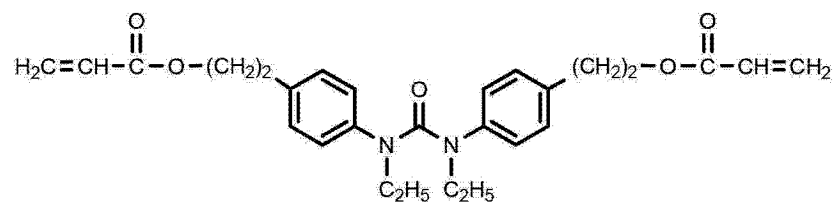
(1-5)



(1-6)

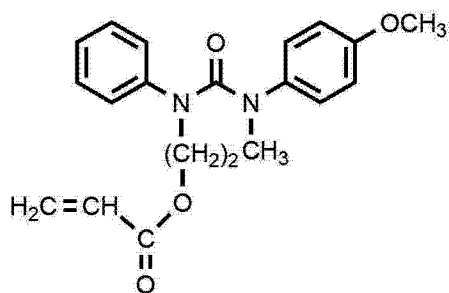


(1-7)

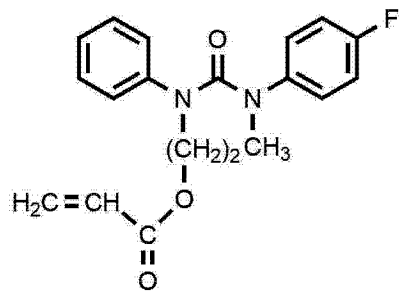


[0042]

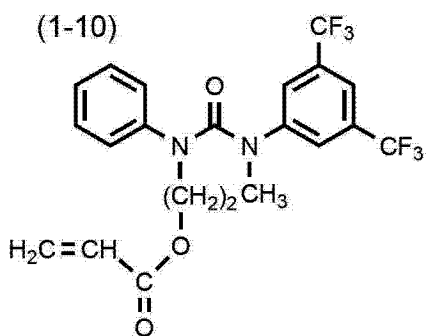
(1-8)



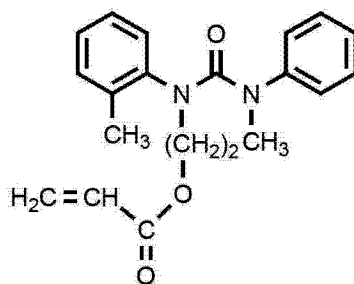
(1-9)



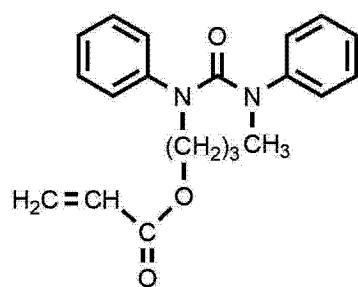
(1-10)



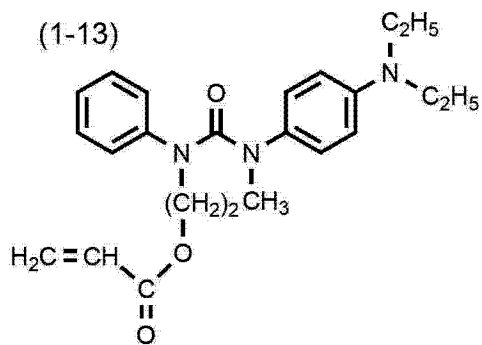
(1-11)



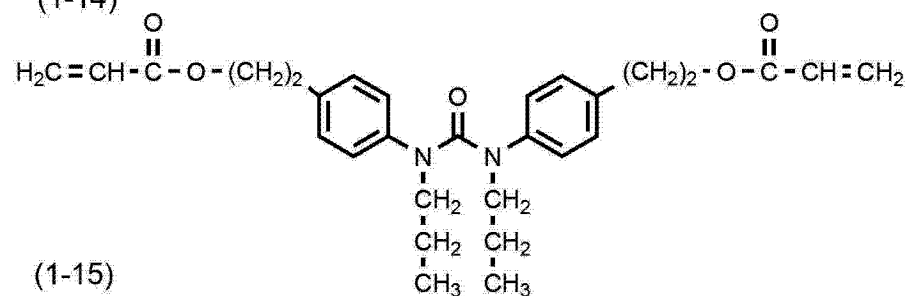
(1-12)



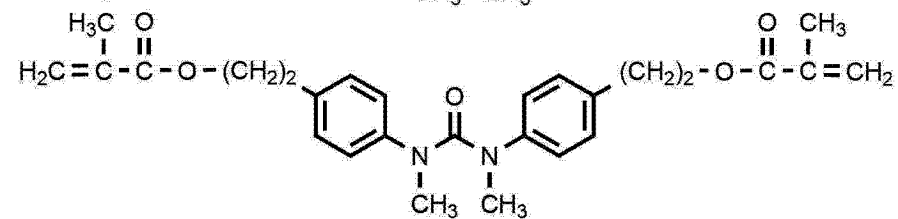
(1-13)



(1-14)

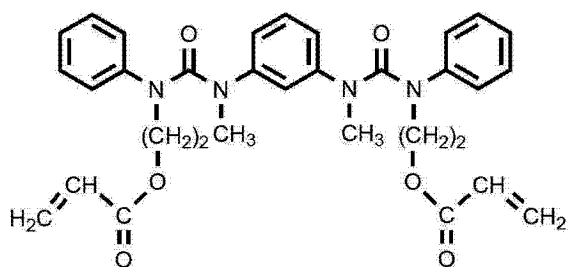


(1-15)

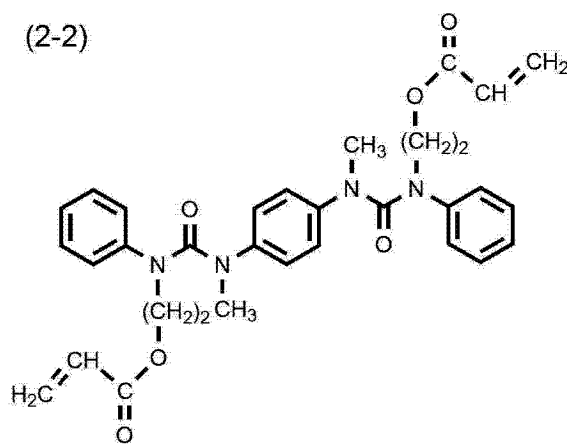


[0043]

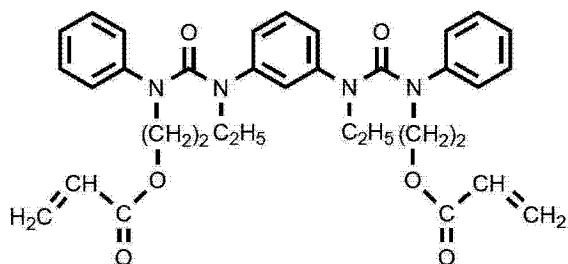
(2-1)



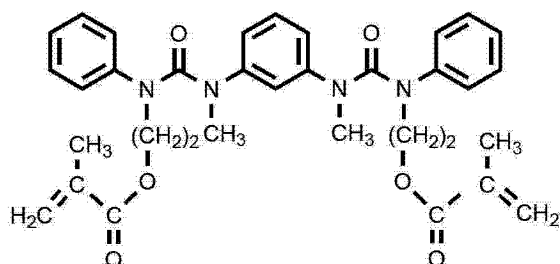
(2-2)



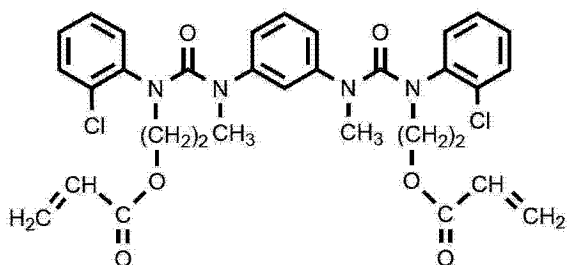
(2-3)



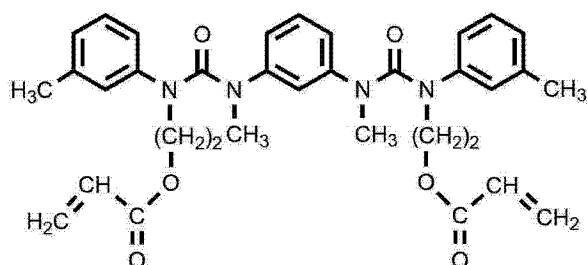
(2-4)



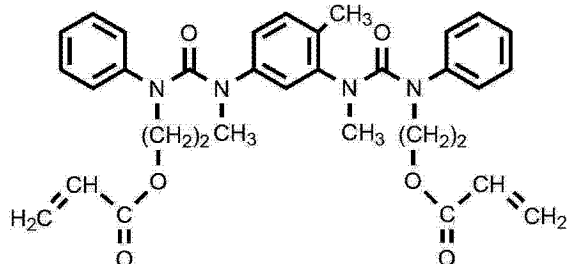
(2-5)



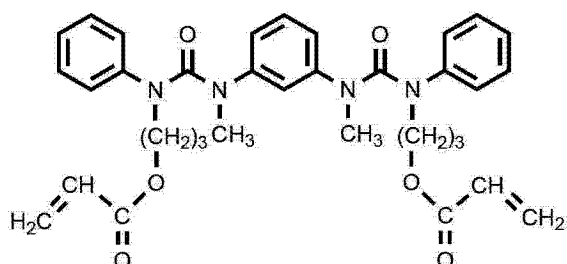
(2-6)



(2-7)

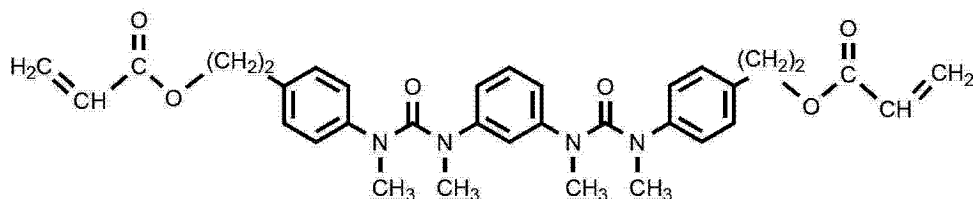


(2-8)

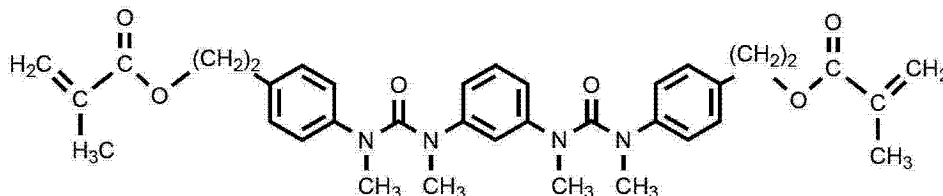


[0044]

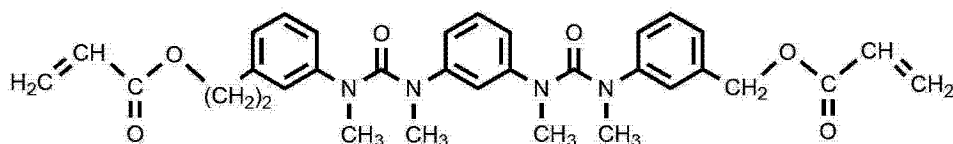
(2-9)



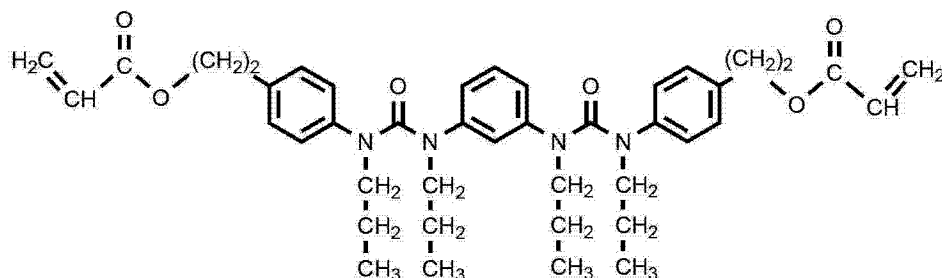
(2-10)



(2-11)



(2-12)



[0045] 在本发明中,在这些示例性化合物中,可以使用由式 (1-1)、(1-3)、(1-5)、(1-15)、(2-1)、(2-4)、(2-8)、(2-9)、(2-10) 和 (2-11) 表示的化合物。

[0046] 脲化合物可以通过具有羟基的脲化合物与丙烯酰化剂 (acrylating agent) 例如烯丙酰氯或甲基烯丙酰氯的酯化来合成。

[0047] 具有羟基的脲化合物可以通过以下生产:在具有羟基的苯胺衍生物和脲之间进行缩合反应从而形成具有羟基的脲衍生物,用四氢吡喃基醚保护脲衍生物的羟基,进行脲位置的 NH 的 NH-烷基化,和使脲衍生物脱保护。具有羟基的脲化合物还可以通过以下生产:以与上述相同的方式保护通过具有羟基的苯胺衍生物和异氰酸苯酯衍生物或苯二异氰酸酯衍生物之间的加成反应产生的脲化合物的羟基,进行脲位置的 NH 的 NH-烷基化,和使脲衍生物脱保护。

[0048] 根据本发明实施方案的表面层中脲化合物的量优选为表面层涂布液的总固体质量的 1 质量 % 以上至 60 质量 % 以下,更优选 5 质量 % 以上至 40 质量 % 以下。满足这些范围导致优良的图像缺失防止效果和高的电位稳定性。

[0049] 在根据本发明实施方案的电子照相感光构件中,当具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物总计具有三个以上链聚合性官能团 (丙烯酰氧

基和 / 或甲基丙烯酰氧基) 时, 能够提高机械耐久性。

[0050] 电荷输送物质和具有此类结构的脲化合物的聚合能够形成立方网络结构 (三维网络结构)。此类网络结构赋予表面层以充分的机械耐久性。

[0051] 表面层包含具有链聚合性官能团的电荷输送物质。

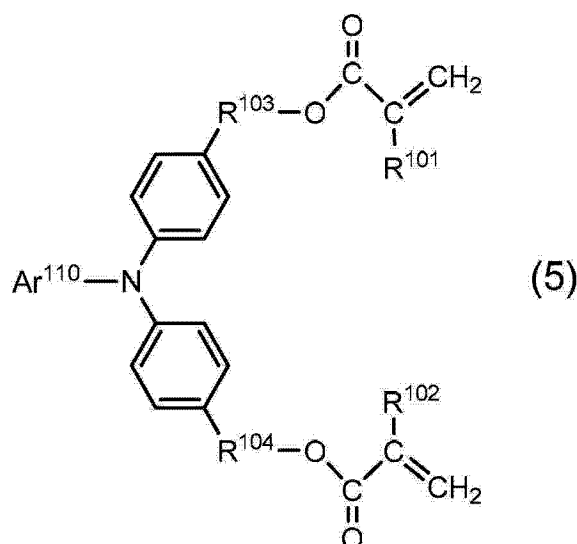
[0052] 在本文使用的术语 “ 聚合 (链聚合) ” 是指其中聚合反应通过自由基或离子中间体进行的不饱和聚合、开环聚合或异构化聚合。在本文使用的术语 “ 链聚合性官能团 ” 是指在此类聚合反应中可获得的官能团。日本专利特开 2006-010816 公开了此类链聚合性官能团的具体实例。用于本发明的链聚合性官能团可以为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。具有丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基的脲化合物具有良好的亲合性。

[0053] 当具有链聚合性官能团的电荷输送物质每分子具有两个以上链聚合性官能团时, 可以形成令人满意的三维网络结构。在电荷输送物质可以与多官能单体 (每分子具有两个以上链聚合性官能团和不具有电荷输送能力的化合物) 组合使用以增加机械强度的情况下, 电荷输送物质可以每分子仅具有一个链聚合性官能团。

[0054] 具有链聚合性官能团的电荷输送物质为具有电荷输送能力的化合物。所述电荷输送物质通常具有芳基或杂芳基。电荷输送物质的实例包括但不限于, 噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、三芳基胺衍生物、9-(对二乙氨基苯乙烯基) 蒽、1, 1- 双-(4- 联苯基氨基苯基) 丙烷、苯乙烯基蒽、苯乙烯基吡唑啉、苯基脲、噻唑衍生物、三唑衍生物、吩嗪衍生物、吡啶衍生物、苯并呋喃衍生物、苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物和 N- 苯基咪唑衍生物。

[0055] 用于本发明的具有链聚合性官能团的电荷输送物质可以在日本专利特开 2000-066425、2000-206715 和 2000-206716 中找到。由下式 (5) 表示的化合物的使用可以导致高的机械耐久性和电位稳定性。

[0056]



[0057] 在 (5) 中, Ar^{110} 表示烷基和 / 或任选具有烷氧基的芳基。 R^{101} 和 R^{102} 各自独立地表示氢原子或甲基。 R^{103} 和 R^{104} 各自独立地表示具有 1-4 个碳原子的亚烷基。芳基的实例包括但不限于, 苯基、联苯基和茚基。烷基的实例包括但不限于, 甲基、乙基、丙基和丁基。烷氧基的实例包括但不限于, 甲氧基和乙氧基。

[0058] 具有链聚合性官能团的电荷输送物质的量可以为表面层涂布液的总固体质量的 40 质量 % 以上至 95 质量 % 以下。满足该范围导致充分的电位稳定性。

[0059] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件的表面层可以包含各种添加剂。添加剂的实例包括但不限于,抗降解剂如抗氧化剂和紫外线吸收剂,润滑剂如聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂细颗粒和碳氟化合物和聚合控制剂如聚合引发剂和聚合终止剂。

[0060] 在根据本发明实施方案的电子照相感光构件中,在当保护层为表面层时表面层形成于电荷输送层上和当电荷输送层为表面层时表面层形成于电荷产生层上。通过利用表面层涂布液形成涂层并聚合在所述涂层中含有的电荷输送物质和脲化合物来形成表面层,所述表面层涂布液包含在溶剂中溶解的具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物。

[0061] 表面层涂布液的溶剂的实例包括但不限于,醇溶剂如甲醇、乙醇和丙醇,酮溶剂如丙酮、甲基乙基酮和环己酮,酯溶剂如醋酸乙酯和醋酸丁酯,醚溶剂如四氢呋喃和二噁烷,卤素溶剂如 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4- 七氟环戊烷、二氯甲烷、二氯乙烷和氯苯,芳族溶剂如苯、甲苯和二甲苯,以及溶纤剂溶剂如甲基溶纤剂和乙基溶纤剂。可单独或组合使用这些溶剂。

[0062] 以下将描述根据本发明实施方案的电子照相感光构件的结构。

[0063] 支承体

[0064] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件的支承体可以为导电性的(导电性支承体)。例如,支承体由金属或合金例如铝、铜、铬、镍、锌或不锈钢制成。所述支承体可以为用金属如铝或铜或者导电性材料如氧化铟或氧化锡制成的薄膜覆盖的聚酯或聚碳酸酯绝缘基体。支承体可以包含分散在树脂中的导电性颗粒如炭黑、氧化锡颗粒或氧化钛颗粒。支承体还可以为包含导电性粘结剂树脂的塑料。支承体可以为圆筒状或片状。为了防止干涉条纹的发生,支承体可以具有粗糙表面。更具体地,支承体可以进行切削、表面粗糙化或耐酸铝处理(alumite treatment)。

[0065] 在根据本发明实施方案的电子照相感光构件中,包含导电性颗粒和树脂的导电层可形成于支承体上。导电层可以通过将包含导电性颗粒和树脂的导电层涂布液施涂至支承体并干燥所述涂布液来形成。导电层包括含有导电性颗粒的粉末。导电性颗粒的实例包括但不限于,炭黑,乙炔黑,金属如铝、锌、铜、铬、镍和银的粉末,合金粉末,以及金属氧化物如氧化锡和氧化铟锡(ITO)的粉末。

[0066] 在导电层中使用的树脂的实例包括但不限于,丙烯酸类树脂、醇酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、丁醛树脂、聚缩醛树脂、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯和三聚氰胺树脂。

[0067] 在导电层涂布液中使用的溶剂的实例包括但不限于,醚溶剂,醇溶剂,酮溶剂和芳烃溶剂。导电层的厚度优选为 0.2 μm 以上至 40 μm 以下,更优选 5 μm 以上至 40 μm 以下。

[0068] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件可在支承体或导电层和感光层(电荷产生层)之间包括中间层。所述中间层可通过将包含树脂的中间层涂布液施涂至支承体或导电层并干燥或硬化所述涂布液来形成。

[0069] 在中间层中使用的树脂的实例包括但不限于,聚(乙烯醇)树脂、聚-N-乙烯基咪唑树脂、聚(环氧乙烷)树脂、乙基纤维素、乙烯-丙烯酸共聚物、酪蛋白、聚酰胺树脂、N-甲氧基甲基化 6 尼龙、共聚尼龙、胶和明胶。中间层可包含上述导电性颗粒。中间层的厚度优选为 0.05 μm 以上至 40 μm 以下,更优选在 0.4 至 20 μm 范围内。中间层可包含半导体性颗粒、电子输送物质或电子接受物质。

[0070] 感光层

[0071] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件包括在支承体上的感光层（电荷产生层和电荷输送层）、导电层或中间层。

[0072] 根据本发明实施方案的电子照相感光构件的电荷产生物质的实例包括但不限于，吡喃鎓、噻喃鎓染料、酞菁化合物、三苯并 [cd, j k] 芘 -5, 10- 二酮颜料、二苯并芘醌颜料、皮蒽酮颜料、偶氮颜料、靛蓝颜料、喹吖啶酮颜料和奎诺菁 (quinocyanine) 颜料。

[0073] 电荷产生层可通过施涂电荷产生层涂布液并干燥所述涂布液而形成。电荷产生层涂布液通过将电荷产生物质与粘结剂树脂和溶剂一起分散而制备。电荷产生层还可以是电荷产生物质的蒸镀膜。

[0074] 根据本发明实施方案的多层感光层的电荷产生层的粘结剂树脂的实例包括但不限于，乙烯基化合物如苯乙烯、醋酸乙烯酯和氯乙烯的聚合物和共聚物，聚（乙烯醇）树脂，聚（乙烯醇缩醛）树脂，聚（乙烯醇缩苯甲醛）树脂 (poly(vinyl benzal)resin)，聚碳酸酯树脂，聚酯树脂，聚砒树脂，聚苯醚，聚氨酯树脂，纤维素树脂，酚醛树脂，三聚氰胺树脂，硅树脂和环氧树脂。可单独或作为混合物或共聚物组合使用它们。

[0075] 电荷产生层中，粘结剂树脂与电荷产生物质的比基于质量可以为 0.3 以上至 2 以下。可利用均质器、超声波、球磨机、砂磨机、磨碎机或碾磨机 (rolling mill) 来进行分散。电荷产生层的厚度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上至 $5\mu\text{m}$ 以下，更优选 $0.1\mu\text{m}$ 以上至 $1\mu\text{m}$ 以下。如有必要，电荷产生层可包含增强剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂和 / 或增塑剂。

[0076] 在多层感光层的电荷输送层为表面层的情况下，电荷输送层包含通过将包含具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物的组合物聚合而生产的聚合物。具有链聚合性官能团的电荷输送物质和脲化合物如上所述。在在电荷输送层上形成的保护层为表面层的情况下，电荷输送层可以通过将包含电荷输送物质和粘结剂树脂的电荷输送层涂布液施涂至电荷产生层并干燥所述涂布液来形成。

[0077] 在该情况下，电荷输送物质的实例包括但不限于，吡啶啉化合物、噁啶化合物、三芳烷化合物、三芳基胺化合物、咪唑化合物、芪化合物和脲化合物。

[0078] 电荷输送层中使用的粘结剂树脂与在电荷产生层中使用的树脂相同，例如聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、多芳基化合物树脂、聚砒树脂或聚苯乙烯树脂。在表面层为保护层的情况下，电荷输送物质与电荷输送层的比例优选 30 质量 % 以上至 70 质量 % 以下，更优选 40 质量 % 以上至 60 质量 % 以下。

[0079] 电荷输送层的厚度优选在 1 至 $50\mu\text{m}$ ，更优选 10 至 $30\mu\text{m}$ 的范围内。

[0080] 在表面层为保护层的情况下，如上所述，保护层包含通过将包含具有链聚合性官能团的电荷输送物质和具有链聚合性官能团的脲化合物的组合物聚合而生产的聚合物。

[0081] 在表面层为电荷输送层或保护层的情况下，表面层可以包含电荷输送物质以及所述聚合物。当电荷输送物质构成表面层的总质量的 10 质量 % 以下时，可以改进电子照相感光构件的机械耐久性和电位稳定性。

[0082] 这些涂布液可通过浸涂、喷涂、珠涂 (bead coating)、刮涂、束流涂布 (beam coating) 或旋涂来施涂。

[0083] 在单层感光层的情况下，根据本发明实施方案的表面层可以形成于在所述支承体上设置的包含电荷产生物质和电荷输送物质的单层感光层上形成。

[0084] 为了改进电子照相感光构件表面的清洁，电子照相感光构件的表面层可以进行表

面粗糙化。表面粗糙化可以通过用抛光片擦拭最外表面层的方法或将模具的凹凸形状转印至表面层的方法来进行。

[0085] 具有链聚合性官能团的电荷输送物质和脲化合物可以为利用热、光（例如，紫外线）或放射线（例如电子射线）可聚合的。如果需要，聚合引发剂可以用于所述聚合。特别地，利用放射线例如电子射线的聚合不必须使用聚合引发剂。

[0086] 利用电子射线的聚合可产生具有非常高密度的三维网状结构并获得优良的电位稳定性。因为短且有效的聚合，因此利用电子射线的聚合具有高生产性。此外，因为电子射线的传输可以容易地控制，因此即使在厚膜中或即使当屏蔽物质例如添加剂存在于表面层中时，也不显著地抑制聚合。然而，在特定类型的链聚合性官能团或中心骨架的情况下，聚合可忽略地进行。在该情况下，聚合引发剂可在不影响聚合的界限内使用。电子射线的加速器可以为扫描型、电子帘型、宽束型、脉冲型或层流型（laminar type）。

[0087] 以下是电子射线照射的条件。在本发明实施方案中，加速电压优选为 120kV 以下，更优选 80kV 以下。电子射线的吸收剂量优选在 1×10^3 至 1×10^5 Gy，更优选 5×10^3 至 5×10^4 Gy 的范围内。在吸收剂量为 1×10^3 Gy 以上至 1×10^5 Gy 以下的情况下，电子照相感光构件可以具有优良的机械耐久性和电位稳定性。

[0088] 图 1 为用于根据本发明实施方案的电子照相感光构件生产的电子束照射设备的示意图。本实施方案中的电子束照射设备包括电子射线发生器 110，照射室 120 和照射窗 130。

[0089] 电子射线发生器 110 包括用于产生电子射线的端部（terminal）112 和用于在真空中（加速空间）中加速由端部 112 产生的电子射线的加速管 114。电子射线发生器 110 的内部用扩散泵（未示出）保持在 10^{-4} 至 10^{-6} Pa 范围内的压力下。端部 112 包括用于发射热电子的线状细丝 112a，用于支承细丝 112a 的壳体 112b 和用于控制由细丝 112a 发射的热电子的栅格 112c。

[0090] 电子射线发生器 110 包括用于加热细丝 112a 从而产生热电子的加热用电源（未示出），用于在细丝 112a 和栅格 112c 之间施加电压的控制直流电源（未示出）和用于在栅格 112c 和设置于照射窗 130 中的窗箔 132 之间施加电压的加速直流电源（未示出）。

[0091] 照射室 120 包括其中圆柱形靶体（电子照相感光构件）101 的表面用电子射线照射的照射空间 122。为了防止氧气抑制电子照相感光构件表面层的聚合，照射室 120 内部具有惰性气体气氛。惰性气体的实例包括但不限于，氮气、氩气和氦气。将圆柱形靶体 101 在照射室 120 中沿箭头 A 的方向例如用输送器输送。当圆柱形靶体 101 通过照射窗 130 用电子射线照射时，圆柱形靶体 101 沿箭头 B 的方向旋转。

[0092] 照射窗 130 包括由金属箔制成的窗箔 132 和用于冷却和支承窗箔 132 的窗框架结构 134。电子射线通过窗箔 132 进入照射室 120。来自加热电源的电流通过并加热细丝 112a，使细丝 112a 发射热电子。通过栅格 112c 的热电子被有效地提取作为电子射线。通过栅格 112c 的电子射线通过利用加速直流电源在栅格 112c 和窗箔 132 之间施加的加速电压在加速管 114 中的加速空间中加速。电子射线通过窗箔 132 并到达在照射室 120 中在照射窗 130 下方的圆柱形靶体 101。通常，束电流可以通过设置加热用电源和加速直流电源在预定值下并调节控制直流电源来控制。根据本发明的实施方案，在惰性气氛中的电子射线照射之后可以在惰性气氛中加热。

[0093] 以下将描述根据本发明实施方案的电子照相设备。

[0094] 图 2 示出包括包含根据本发明实施方案的电子照相感光构件的处理盒的电子照相设备。

[0095] 在图 2 中,根据本发明实施方案的鼓型电子照相感光构件 1 以预定圆周速度(处理速度)沿箭头方向围绕轴 2 旋转。在旋转期间,电子照相感光构件 1 的表面通过充电装置(一次充电装置)3 以预定电位均匀地带正电或负电。然后电子照相感光构件 1 用从曝光装置(未示出)如狭缝曝光装置或激光束扫描曝光装置,响应于预期图像信息的时间系列的电子数字图像信号发射的调整强度的曝光光 4 来照射。以这种方式,相应于预期图像信息的静电潜像被连续地形成于电子照相感光构件 1 的表面上。

[0096] 然后将静电潜像用显影装置 5 中的调色剂进行正常或反转显影以便作为调色剂图像可见。电子照相感光构件 1 上的调色剂图像通过转印装置 6 被连续地转印到转印材料 7。与电子照相感光构件 1 的旋转同步地从给纸部(未示出)取出的转印材料 7 在电子照相感光构件 1 和转印装置 6 之间供给。用偏压电源(未示出)将具有与调色剂的电荷极性相反的极性的偏压施加到转印装置 6。转印装置可以是包括一次转印构件、中间转印构件和二次转印构件的中间转印装置。

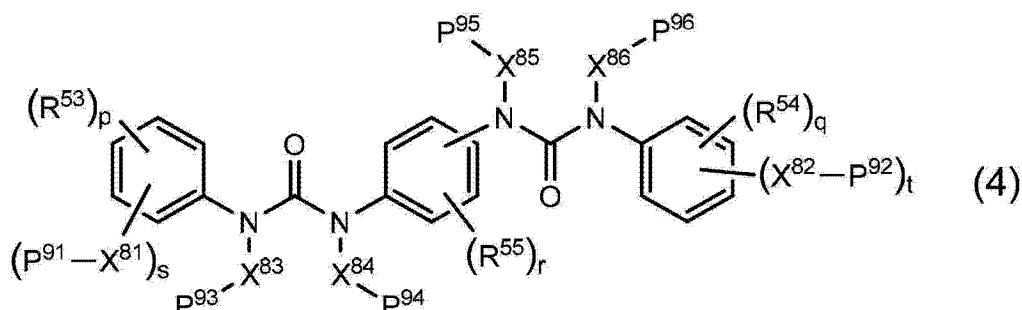
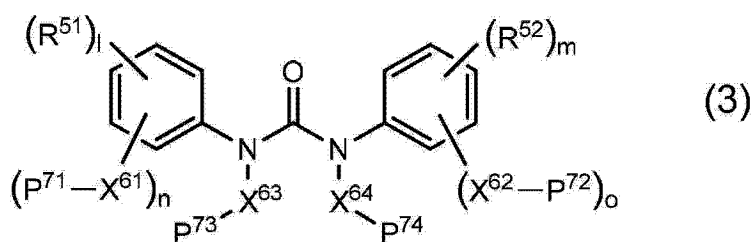
[0097] 然后使转印材料 7 从电子照相感光构件分离并被输送到定影装置 8。在调色剂图像被定影后,转印材料 7 作为图像形成制品(例如打印件或复印件)从电子照相设备输出。

[0098] 调色剂图像被转印后在电子照相感光构件 1 表面上的沉积物例如残余调色剂用清洁装置 9 除去。残余调色剂可用显影装置 5 回收。在用来自预曝光装置(未示出)的预曝光光 10 除电后,将电子照相感光构件 1 再次用于图像形成。在充电装置 3 为接触充电装置,如充电辊的情况中,无需预曝光。

[0099] 可将选自电子照相感光构件 1、充电装置 3、显影装置 5、转印装置 6 和清洁装置 9 的多个组件容纳于容器以提供处理盒。处理盒可以可拆卸地安装到电子照相设备,如复印机或激光束打印机的主体。例如,选自由充电装置 3、显影装置 5、转印装置 6 和清洁装置 9 组成的组中的至少一个装置可与电子照相感光构件 1 一体化地支承以提供处理盒 11,所述处理盒 11 通过导向单元 12 如轨道可拆卸地安装到电子照相设备的主体。

[0100] 根据本发明的实施方案,能够防止由活性物质例如臭氧、氮氧化物(NO_x)和硝酸引起的劣化的脲化合物由下式(3)或(4)表示。

[0101]



[0102] 在式 (3) 或 (4) 中, R^{51} 至 R^{55} 各自独立地表示烷基、烷氧基取代的烷基、卤素取代的烷基、烷氧基、烷氧基取代的烷氧基、卤素取代的烷氧基、二烷基氨基或卤素原子。 X^{61} 至 X^{64} 和 X^{81} 至 X^{86} 各自独立地表示亚烷基。 P^{71} 至 P^{74} 和 P^{91} 至 P^{96} 各自独立地表示氢原子、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基, 和 P^{71} 至 P^{74} 的至少之一和 P^{91} 至 P^{96} 的至少之一各自独立地表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。 l 、 m 、 p 和 q 各自独立地表示选自 0 至 5 的整数, r 表示选自 0 至 4 的整数, 和 n 、 o 、 s 和 t 各自独立地表示 0 或 1。

[0103] 根据本发明实施方案的脲化合物的式 (3) 和 (4) 中的 l 、 m 、 p 、 q 和 r 可以为 0。

[0104] 根据本发明实施方案的脲化合物的式 (3) 和 (4) 中的 n 、 o 、 s 和 t 可以为 0。

[0105] 根据本发明实施方案的脲化合物的式 (3) 和 (4) 中的 X^{61} 至 X^{64} 和 X^{81} 至 X^{86} 的至少之一可以为亚乙基或亚正丙基。

[0106] 更具体地, 根据本发明实施方案的脲化合物可以为化合物 (1-1) 至 (1-15) 和 (2-1) 至 (2-12) 中任意之一。

[0107] 以下将描述根据本发明实施方案的脲化合物的生产例。在所述生产例中, “%” 是指 “质量 %”, 和 “份” 是指 “质量份”。质谱采用 Trace DSQ-MAS S 光谱仪 (由 Thermo Electron Co., Ltd. 制造) 进行。红外光谱 (IR) 测量采用 FT/IR-420 (由 JASCO Corp. 制造) 进行。核磁共振 (NMR) 光谱采用 R-90 (由 Hitachi, Ltd. 制造) 测量。

[0108] 生产例 1

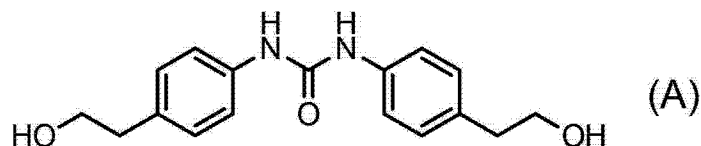
[0109] 示例性化合物 (1-1) 的制造

[0110] 合成由下式 (A) 表示的化合物 (1, 3-双[4-(2-羟基-乙基)-苯基]-脲)。将 506.2 份 3 当量盐酸水溶液缓慢地逐滴添加至三颈烧瓶中的 200.0 份 2-(4-氨基苯基) 乙醇然后搅拌 30 分钟。将 58.4 份脲和 220 份离子交换水添加至所述混合物, 然后将其回流 10 小时。冷却后, 利用过滤器收集沉淀的晶体。将所述晶体用 1300 份离子交换水分散和清洗, 接着用过滤器收集。将所述晶体用 1000 份乙醇分散和清洗, 用过滤器收集, 和在减压下在 30℃ 下干燥, 从而产生 171.1 份作为淡粉色晶体的由下式 (A) 表示的化合物。以下是产物的 IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0111] IR(cm^{-1} , KBr) : 3378, 3309, 1638, 1554, 1237, 1054, 1017

[0112] ^1H -NMR (ppm, DMSO-d_6) : δ =

- [0113] 8.39 (s, 2H, NH)
 [0114] 7.25 (d, 4H, J=8.6Hz)
 [0115] 7.08 (d, 4H, J=8.6Hz)
 [0116] 4.95 (brs, 2H, OH)
 [0117] 3.55 (t, 4H, J=7.0Hz)
 [0118] 2.63 (t, 4H, J=7.0Hz)。
 [0119]

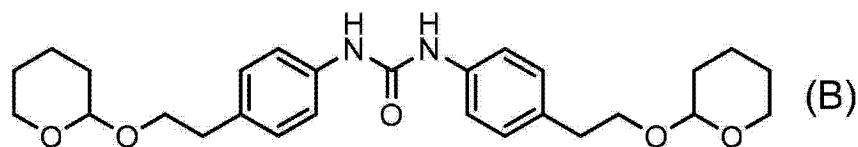


[0120] 从由式 (A) 表示的化合物合成由下式 (B) 表示的化合物 (1,3-双{4-[2-四氢-吡喃-2-基氧基]-乙基}-苯基)-脲)。将 149.5 份由式 (A) 表示的化合物溶解于三颈烧瓶中的 1500 份 N,N-二甲基甲酰胺中。将 1.9 份对甲苯磺酸一水合物添加至该溶液,将其冷却至 15℃。将 168 份 3,4-二氢-2H-吡喃缓慢地逐滴添加至该溶液,然后将其在 80℃至 85℃的温度范围内搅拌 2 小时。冷却后,将 2000 份水添加至该溶液,用 1000 份乙酸乙酯进行萃取两次。将两种萃取物组合,将其用 500 份水分散并清洗,接着分离。用 500 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗后,将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。将剩余物通过氧化铝柱(溶剂:甲苯和四氢呋喃的混合物),并在减压下蒸发溶剂。将所得晶体在 50℃至 60℃的温度范围内用 80% 甲醇水溶液分散和清洗,用过滤器收集,和在减压下在 30℃下干燥,从而产生 201.6 份作为乳白色晶体的由下式 (B) 表示的化合物。以下是产物的 IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0121] IR(cm^{-1} , KBr): 3390, 2948, 1710, 1595, 1538, 1514, 1115

[0122] ^1H -NMR(ppm, CDCl_3): δ =

- [0123] 7.24 (d, 4H, J=8.6Hz)
 [0124] 7.11 (d, 4H, J=8.6Hz)
 [0125] 6.91 (s, 2H, NH)
 [0126] 4.60 (brs, 2H)
 [0127] 4.0-3.4 (m, 8H)
 [0128] 2.83 (t, 4H, J=6.9Hz)
 [0129] 1.7-1.4 (m, 12H)。
 [0130]



[0131] 从由式 (B) 表示的化合物合成由下式 (C) 表示的化合物 (1,3-双[4-(2-羟基-乙基)-苯基]-1,3-二甲基-脲)。将三颈烧瓶中在氮气气氛中的 29.8 份 60% 氢化钠和 800 份干燥 N,N-二甲基甲酰胺用冰水冷却。将溶解于干燥 N,N-二甲基甲酰胺的 159.0 份由式 (B) 表示的化合物的溶液逐滴添加,同时将该溶液温度控制在 4℃至 7℃的范围内。搅拌 30 分钟后,将 144.5 份甲基碘逐滴添加同时将该溶液温度控制在 4℃至 11℃的范围内。停止冷

却后,将产物在室温下搅拌 1.5 小时。将 2500 份水添加至该产物,用 1000 份乙酸乙酯进行萃取 3 次。将三次的萃取物组合,并用 500 份水清洗两次。将所得的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。将 1000 份甲醇和 200 份四氢呋喃和然后的 12.8 份对甲苯磺酸一水合物添加至剩余物中,并在室温下搅拌 5 小时。将 1000 份水添加至该产物,用 2000 份乙酸乙酯进行萃取。将萃取物用 300 份 5% 碳酸氢钠水溶液分散和清洗、分离,用 500 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗、分离。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱(溶剂:甲苯和四氢呋喃的混合物)纯化剩余物,并在减压下蒸发溶剂。将所得晶体用正庚烷分散并清洗,用过滤器收集,在减压下在 30℃ 下干燥,从而产生 51.6 份由作为浅乳白色晶体的下式 (C) 表示的化合物。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0132] MS(直接证明(Direct Prove)):328.14

[0133] 计算的萃取物质量(Calculated Exact Mass):328.18

[0134] IR(cm^{-1} , KBr):3406, 2868, 1622, 1599, 1514, 1376, 1055, 568

[0135] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): δ =

[0136] 6.89(d, 4H, $J=8.6\text{Hz}$)

[0137] 6.71(d, 4H, $J=8.6\text{Hz}$)

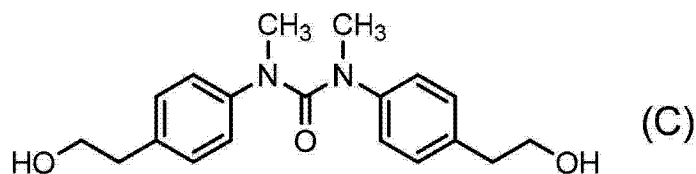
[0138] 3.74(t, 4H, $J=6.3\text{Hz}$)

[0139] 3.19(s, 6H, N-Me)

[0140] 2.70(t, 4H, $J=6.3\text{Hz}$)

[0141] 2.09(s, 2H, OH)。

[0142]



[0143] 从由式 (C) 表示的化合物合成示例性化合物 (1-1)。将 48.6 份三乙胺添加至三颈烧瓶中的 41.5 份由式 (C) 表示的化合物和 800 份干燥的四氢呋喃,然后将其用冰水冷却。将 34.3 份丙烯酰氯缓慢地逐滴添加同时将该溶液温度控制在 3℃ 至 12℃ 的范围内。停止冷却后,将产物在室温下搅拌 2 小时。将 400 份 10% 氢氧化钠水溶液添加至该产物。搅拌后,用 400 份乙酸乙酯进行萃取两次。将两次萃取物组合并用 400 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。将剩余物溶解于 500 份甲苯中。将 2 份活性炭添加至该溶液。在室温下搅拌 30 分钟,过滤该溶液。将液滤的溶剂在减压下蒸发。用硅胶柱(溶剂:甲苯和乙酸乙酯的混合物)纯化剩余物,并将溶剂在减压下蒸发,从而产生 44.6 份作为黄色粘稠液体的示例性化合物 (1-1)。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0144] MS(直接证明):436.26

[0145] 计算的萃取物质量:436.20

[0146] IR(cm^{-1} , 纯的(Neat)):2956, 1724, 1656, 1516, 1356, 1189, 987, 811

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): δ =

[0148] 6.89 (d, 4H, J=8.6Hz)

[0149] 6.71 (d, 4H, J=8.6Hz)

[0150] 6.6-5.7 (m, 6H)

[0151] 4.24 (t, 4H, J=7.0Hz)

[0152] 3.15 (s, 6H, N-Me)

[0153] 2.82 (t, 4H, J=7.0Hz)。

[0154] 生产例 2

[0155] 示例性化合物 (1-2) 的制造

[0156] 合成由下式 (D) 表示的化合物 (1-(2-羟基乙基)-3-甲基-1,3-二苯基脲)。将溶解于 20 份四氢呋喃中的 4.8 份异氰尿酸苯酯的溶液缓慢地逐滴添加至三颈烧瓶中的 5.5 份 N-(2-羟基乙基)苯胺和 20 份四氢呋喃同时搅拌。将该溶液在室温下搅拌 2 小时和回流 1 小时。将溶剂在减压下蒸发,并将挥发性组分在 80℃下在 500Pa 的减压下蒸发,从而产生 10.4 份乳白色晶体。将 4.3 份乳白色晶体溶解于三颈烧瓶中的 40 份干燥的四氢呋喃。将 0.03 份对甲苯磺酸一水合物添加至该溶液,然后向其中缓慢地逐滴添加 2.1 份 3,4-二氢-2H-吡喃。然后将该溶液在 60℃下搅拌 3 小时。冷却后,将 100 份水添加至该溶液,用 50 份乙酸乙酯进行萃取 3 次。将三次的萃取物组合,并用 80 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并将溶剂在减压下蒸发,从而产生 5.6 份棕色粘稠液体。

[0157] 将在三颈烧瓶中在氮气气氛中的 0.7 份 60% 氢化钠和 10 份干燥的 N,N-二甲基甲酰胺用冰水冷却。逐滴添加溶解于 15 份干燥的 N,N-二甲基甲酰胺中的 5.5 份棕色粘稠液体的溶液,同时将该溶液温度控制在 2℃至 7℃的范围内。搅拌 30 分钟后,逐滴添加 3.4 份甲基碘,同时将该溶液温度控制在 3℃至 11℃的范围内。停止冷却后,将产物在室温下搅拌 1.5 小时。将 50 份水添加至该产物,用 30 份乙酸乙酯进行萃取 3 次。将三次的萃取物组合,用 50 份水清洗 2 次,将所得的有机层通过硫酸镁干燥。将溶剂在减压下蒸发,从而产生 5.4 份橙色粘稠液体。将 25 份甲醇和 0.19 份对甲苯磺酸一水合物添加至 5.3 份橙色粘稠液体中并回流 3 小时。将 100 份水添加至该产物,用 100 份乙酸乙酯进行萃取。将萃取物用 20 份 5% 碳酸氢钠水溶液分散和清洗并分离。用 20 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗后,将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱纯化剩余物(溶剂:甲苯和乙酸乙酯的混合物),并在减压下蒸发溶剂。将所得晶体用正庚烷分散并清洗,用过滤器收集,并在减压下在 30℃下干燥,从而产生 2.6 份作为白色晶体的由下式 (D) 表示的化合物 (D)。以下为产物的 IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0158] IR(cm^{-1} , KBr): 3438, 2942, 1626, 1497, 1350, 1029, 754, 694

[0159] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): δ =

[0160] 7.1-6.9 (m, 6H)

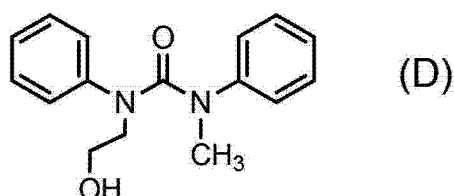
[0161] 6.8-6.6 (m, 4H)

[0162] 4.41 (t, 1H, J=4.1Hz, OH)

[0163] 3.9-3.6 (m, 4H)

[0164] 3.19 (s, 3H, N-Me)。

[0165]



[0166] 从由式 (D) 表示的化合物合成示例性化合物 (1-2)。三颈烧瓶装入有 2.5 份由式 (D) 表示的化合物和 25 份干燥的四氢呋喃。将 1.4 份三乙胺添加至该混合物, 然后将其用冰水冷却。将 1.0 份丙烯酰氯缓慢地逐滴添加同时将该溶液温度控制在 3℃ 至 15℃ 的范围内。停止冷却后, 将产物在室温下搅拌 2 小时。将 25 份 10% 氢氧化钠水溶液添加至该产物。搅拌后, 用 80 份乙酸乙酯进行萃取 2 次。将两次萃取物组合并用 40 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱纯化剩余物 (溶剂: 甲苯和乙酸乙酯的混合物), 并将溶剂在减压下蒸发, 从而产生 2.6 份作为浅黄色液体的示例性化合物 (1-2)。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0167] MS (直接证明): 324.12

[0168] 计算的萃取物质量: 324.15

[0169] IR (cm⁻¹, 纯的): 2954, 1725, 1658, 1652, 1596, 1496, 1188, 754, 694

[0170] ¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ =

[0171] 7.0-6.8 (m, 6H)

[0172] 6.8-6.6 (m, 4H)

[0173] 6.3-6.0 (m, 2H)

[0174] 5.9-5.7 (m, 1H)

[0175] 4.41 (t, 2H, J=5.5Hz)

[0176] 3.88 (t, 2H, J=5.5Hz)

[0177] 3.17 (s, 3H, N-Me)。

[0178] 生产例 3

[0179] 示例性化合物 (1-3) 的制造

[0180] 合成由下式 (E) 表示的化合物 (1,3-双(3-羟基甲基-苯基)-脲)。将 162 份 3 当量盐酸水溶液缓慢地逐滴添加至三颈烧瓶中的 50.0 份 3-氨基苄醇中然后搅拌 30 分钟。将 16.3 份脲和 65 份离子交换水添加至所述混合物, 然后将其回流 10 小时。冷却后, 利用过滤器收集沉淀的晶体。将所述晶体用 400 份离子交换水分散和清洗和接着用过滤器收集。将所述晶体用 400 份乙醇分散和清洗, 用过滤器收集, 和在减压下在 30℃ 下干燥, 从而产生 33.7 份作为白色晶体的由下式 (E) 表示的化合物。以下为 NMR 数据。

[0181] ¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆): δ =

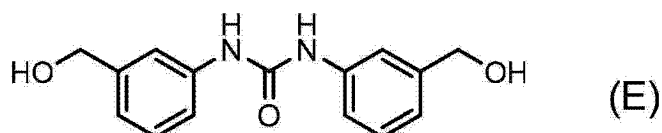
[0182] 8.56 (s, 2H, NH)

[0183] 7.5-6.8 (m, 8H)

[0184] 5.12 (t, 2H, J=5.8Hz, OH)

[0185] 4.46 (d, 4H, J=5.8Hz)。

[0186]



[0187] 从由式 (E) 表示的化合物合成由下式 (F) 表示的化合物 (1,3-双[3-(四氢吡喃-2-基氧基甲基)-苯基]-脲)。将 28.5 份由式 (E) 表示的化合物溶解于三颈烧瓶中的 300 份 N,N-二甲基甲酰胺中。将 0.4 份对甲苯磺酸一水合物添加至该溶液,然后将其加热至 80℃。将 35.2 份 3,4-二氢-2H-吡喃缓慢地逐滴添加至该溶液,然后将其在 80℃至 85℃的温度范围内搅拌 5 小时。冷却后,将 600 份水添加至该溶液,用 500 份乙酸乙酯进行萃取 2 次。将两次萃取物组合用 300 份水分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。将剩余物在乙酸乙酯中重结晶,并将所得晶体用在 50℃至 60℃的温度范围内的热水分散并清洗。将晶体用过滤器收集和在减压下在 30℃下干燥,从而产生 33.8 份作为白色晶体的由下式 (F) 表示的化合物。以下为产物的 IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0188] IR(cm^{-1} , KBr) :3325, 2952, 1656, 1567, 1034

[0189] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO-d_6) : δ =

[0190] 8.63 (s, 2H, NH)

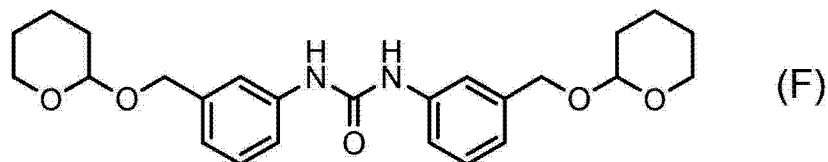
[0191] 7.5-6.9 (m, 8H)

[0192] 4.8-4.3 (m, 6H)

[0193] 4.0-3.3 (m, 4H)

[0194] 1.7-1.4 (Br, 12H)。

[0195]



[0196] 从由式 (F) 表示的化合物合成由下式 (G) 表示的化合物 (G) (1,3-双(3-羟基甲基-苯基)-1,3-二甲基-脲)。将在三颈烧瓶中在氮气气氛中的 7.2 份 60% 氢化钠和 360 份干燥的 N,N-二甲基甲酰胺用冰水冷却。将 36.0 份由式 (F) 表示的化合物添加至该混合物,同时将该溶液温度控制在 4℃至 7℃的范围内。然后将该混合物在室温下搅拌 30 分钟。然后将该混合物用冰水冷却,将 34.8 份甲基碘逐滴添加同时将该溶液温度控制在 4℃至 11℃的范围内。停止冷却后,将产物在室温下搅拌 1 小时。将 750 份水添加至该产物,用 300 份乙酸乙酯进行萃取 3 次。将三次萃取物组合,和用 200 份水清洗 2 次。将所得的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。将 400 份乙醇和 2.1 份对甲苯磺酸一水合物添加至剩余物中并回流 3.5 小时。在减压下蒸发溶剂。添加 900 份乙酸乙酯和 180 份 5% 碳酸氢钠水溶液,并进行萃取。将萃取物用 100 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥,并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱(溶剂:甲苯和四氢呋喃的混合物)纯化剩余物,并在减压下蒸发溶剂。将所得晶体用正庚烷分散并清洗,用过滤器收集,和在减压下在 30℃下干燥,从而产生 19.4 份作为白色晶体的由下式 (G) 表示的化合物。以下为产物的 IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0197] IR(cm^{-1} , KBr) :3394, 2855, 1666, 1634, 1602, 1439, 1372, 700

[0198] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) : $\delta =$

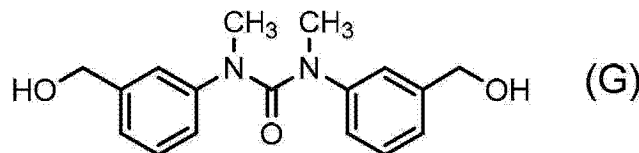
[0199] 7. 1-6. 6 (m, 8H)

[0200] 4. 43 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{-OH}$)

[0201] 3. 22 (s, 6H, N-Me)

[0202] 2. 60 (brs, 2H, OH)。

[0203]



[0204] 从由式 (G) 表示的化合物合成示例性化合物 (1-3)。三颈烧瓶装入有 19.0 份由式 (G) 表示的化合物和 600 份干燥的四氢呋喃。将 21.1 份三乙胺添加至该混合物中, 然后将其用冰水冷却。将 17.2 份丙烯酰氯缓慢地逐滴添加同时将该溶液温度控制在 4°C 至 15°C 的范围内。停止冷却后, 将产物在室温下搅拌 2 小时。将 150 份 10% 氢氧化钠水溶液添加至该产物。搅拌后, 用 200 份乙酸乙酯进行萃取 2 次。将两次萃取物组合并用 200 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发溶剂。将剩余物溶解于 200 份甲苯中。将一部分活性炭添加至该溶液。在室温下搅拌 30 分钟后, 过滤该溶液。将滤液的溶剂在减压下蒸发。用硅胶柱 (溶剂甲苯和乙酸乙酯的混合物) 纯化剩余物, 并将溶剂在减压下蒸发, 从而产生 15.7 份作为浅黄色粘稠液体的示例性化合物 (1-3)。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0205] MS (直接证明) : 408. 03

[0206] 计算的萃取物质量 : 408. 17

[0207] IR (cm^{-1} , 纯的) : 2958, 1725, 1659, 1407, 1354, 1187, 698

[0208] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) : $\delta =$

[0209] 7. 0-6. 7 (m, 8H)

[0210] 6. 4-5. 8 (m, 6H)

[0211] 4. 98 (s, 4H)

[0212] 3. 20 (s, 6H, N-Me)。

[0213] 生产例 4

[0214] 示例性化合物 (2-1) 的合成

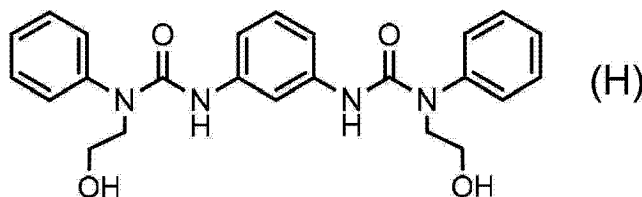
[0215] 合成由下式 (H) 表示的化合物 (1-(2-羟基乙基)-3-{3-[3-(2-羟基乙基)-3-苯基酰脲]-苯基}-1-苯基脲)。将溶解于 50 份四氢呋喃中的 5.0 份 1, 3-苯二异氰酸酯的溶液缓慢地逐滴添加至三颈烧瓶中的 21.4 份 N-(2-羟基乙基) 苯胺和 110 份四氢呋喃同时搅拌。将所得溶液回流 2 小时, 并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱 (溶剂: 甲苯和四氢呋喃的混合物) 纯化剩余物, 并在减压下蒸发溶剂。将所得晶体用甲苯分散并清洗, 用过滤器收集, 和在减压下在 30°C 下干燥, 从而产生 11.7 份作为白色晶体的由下式 (H) 表示的化合物。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0216] MS (直接证明) : 434. 16

[0217] 计算的萃取物质量 : 434. 20

[0218] IR (cm^{-1} , KBr) : 3432, 3318, 1674, 1642, 1530, 1488, 1420, 1292, 1209, 1051, 700

- [0219] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO) : $\delta =$
 [0220] 7.84 (s, 2H, NH)
 [0221] 7.41 (t, 3H, $J=7.7\text{Hz}$)
 [0222] 7.34-7.25 (m, 7H)
 [0223] 7.04-7.00 (m, 3H)
 [0224] 4.90 (t, 2H, $J=5.0\text{Hz}$, OH)
 [0225] 3.71 (t, 4H, $J=6.1\text{Hz}$)
 [0226] 3.53 (q, 4H)
 [0227]



[0228] 从由式 (H) 表示的化合物合成由下式 (I) 表示的化合物 (1-(2-羟基乙基)-3-{3-[3-(2-羟基乙基)-1-甲基-3-苯基酰脲]-苯基}-3-甲基-1-苯基脲)。三颈烧瓶装入有 10.5 份由式 (H) 表示的化合物, 100 份干燥的四氢呋喃和 0.5 份对甲苯磺酸一水合物。将 6.1 份 3,4-二氢-2H-吡喃缓慢地逐滴添加至该混合物, 然后将其搅拌 5 小时。将 200 份水添加至反应液中, 用 80 份乙酸乙酯进行萃取 3 次。将三次萃取物组合, 用 40 份 5% 碳酸氢钠水溶液分散和清洗, 并将所得分离的有机层用 60 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并将溶剂在减压下蒸发, 从而产生 16.0 份黄色粘稠液体。

[0229] 将在三颈烧瓶中在氮气气氛中的 2.1 份 60% 氢化钠和 10 份干燥的 N,N-二甲基甲酰胺用冰水冷却。将溶解于 50 份干燥的 N,N-二甲基甲酰胺中的 16.0 份黄色粘稠液体的溶液逐滴添加同时将 该溶液温度控制在 2°C 至 12°C 的范围内。搅拌 30 分钟后, 将 10.3 份甲基碘逐滴添加同时将该溶液温度控制在 2°C 至 12°C 的范围内。停止冷却后, 将产物在室温下搅拌 1 小时。将 100 份水添加至该产物, 用 70 份乙酸乙酯进行萃取 3 次。将三次萃取物组合, 并用 50 份水清洗 2 次, 以及将所得的有机层通过硫酸镁干燥。将溶剂在减压下蒸发, 从而产生 16.2 份黄色粘稠液体。将 80 份乙醇和 0.3 份对甲苯磺酸一水合物添加至 16.2 份黄色粘稠液体并回流 7 小时。40 份 5% 碳酸氢钠水溶液添加至该产物, 用 150 份乙酸乙酯进行萃取。将萃取物用 40 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱 (溶剂: 甲苯和四氢呋喃的混合物) 纯化剩余物, 并在减压下蒸发溶剂。将所得晶体用正己烷分散并清洗, 用过滤器收集, 在减压下在 30°C 下干燥, 从而产生 7.4 份作为白色晶体的由下式 (I) 表示的化合物。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

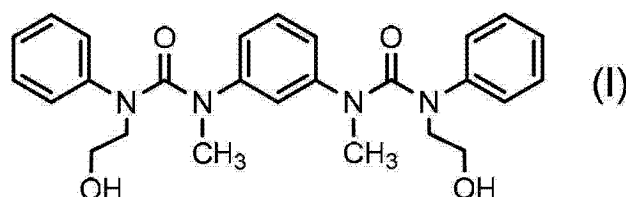
- [0230] MS (直接证明) : 462.37
 [0231] 计算的萃取物质量 : 462.23
 [0232] IR (cm^{-1} , KBr) : 3408, 2931, 1619, 1593, 1385, 1067, 696
 [0233] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, DMSO) : $\delta =$
 [0234] 7.04-6.19 (m, 14H)

[0235] 4. 67 (br, 2H, OH)

[0236] 3. 51 (brs, 8H)

[0237] 2. 8 (s, 6H, N-Me)

[0238]



[0239] 从由式 (I) 表示的化合物合成示例性化合物 (2-1)。三颈烧瓶装入有 6.2 份由式 (I) 表示的化合物和 120 份干燥的四氢呋喃。将 6.8 份三乙胺添加至该混合物, 然后将其用冰水冷却。将 4.9 份丙烯酰氯缓慢地逐滴添加同时将该溶液温度控制在 3℃ 至 11℃ 的范围内。停止冷却后, 将产物在室温下搅拌 1 小时然后在 35℃ 搅拌 1 小时。将 100 份 1% 氢氧化钠水溶液添加至该产物。搅拌后, 用 100 份乙酸乙酯进行萃取两次。将两次萃取物组合并用 80 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱 (溶剂: 甲苯和乙酸乙酯的混合物) 纯化剩余物, 将溶剂在减压下蒸发, 从而产生浅黄色晶体。将晶体在甲苯和己烷的混合溶剂中重结晶, 从而产生 2.8 份作为白色晶体的示例性化合物 (2-1)。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0240] MS (直接证明): 570. 02

[0241] 计算的萃取物质量: 570. 25

[0242] IR (cm⁻¹, 纯的): 1736, 1652, 1376, 1207, 985, 762, 696

[0243] ¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ =

[0244] 6. 99-5. 69 (m, 20H)

[0245] 4. 36 (t, 4H, J=5. 6Hz)

[0246] 3. 81 (t, 4H, J=5. 6Hz)

[0247] 2. 91 (s, 6H, N-Me)。

[0248] 生产例 5

[0249] 示例性化合物 (2-4) 的合成

[0250] 从由式 (I) 表示的化合物合成示例性化合物 (2-4)。三颈烧瓶装入有 1.0 份由式 (I) 表示的化合物和 20 份干燥的四氢呋喃。将 1.1 份三乙胺添加至该混合物, 然后将其用冰水冷却。将 0.9 份甲基丙烯酰氯缓慢地逐滴添加同时将该溶液温度控制在 1℃ 至 5℃ 的范围内。停止冷却后, 将产物在室温下搅拌 3 小时。将 10 份 10% 氢氧化钠水溶液添加至该产物。搅拌后, 用 30 份乙酸乙酯进行萃取两次。将两次萃取物组合并用 20 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱 (溶剂: 正己烷和乙酸乙酯的混合物) 纯化剩余物, 将溶剂在减压下蒸发, 从而产生浅黄色晶体。将该晶体在甲苯和正己烷的混合溶剂中再结晶, 从而产生 0.6 份作为白色晶体的示例性化合物 (2-4)。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0251] MS (直接证明): 598. 32

[0252] 计算的萃取物质量: 598. 28

[0253] IR (cm⁻¹, 纯的): 2954, 1732, 1719, 1649, 1597, 1367, 1166, 764, 698

[0254] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) : δ =

[0255] 6. 99–5. 89 (m, 16H)

[0256] 5. 49 (t, 4H, $J=1. 7\text{Hz}$)

[0257] 4. 34 (t, 4H, $J=5. 6\text{Hz}$)

[0258] 3. 83 (t, 4H, $J=5. 6\text{Hz}$)

[0259] 2. 90 (s, 6H, N-Me)

[0260] 1. 85 (s, 6H)

[0261] 生产例 6

[0262] 示例性化合物 (1-15) 的合成

[0263] 从由式 (C) 表示的化合物合成示例性化合物 (1-15)。将 7. 7 份三乙胺添加至三颈烧瓶中的 5. 0 份由式 (C) 表示的化合物和 100 份干燥的四氢呋喃, 然后将其用冰水冷却。将 6. 4 份甲基丙烯酰氯缓慢地逐滴添加同时将该溶液温度控制在 4°C 至 10°C 的范围内。停止冷却后, 将产物在室温下搅拌 4 小时。将 50 份 10% 氢氧化钠 水溶液添加至该产物。搅拌后, 用 50 份乙酸乙酯进行萃取两次。将两次萃取物组合并用 60 份饱和氯化钠水溶液分散和清洗。将所得分离的有机层通过硫酸镁干燥, 并在减压下蒸发溶剂。用硅胶柱 (溶剂: 正己烷和乙酸乙酯的混合物) 纯化剩余物, 并将溶剂在减压下蒸发, 从而产生浅黄色晶体。将该晶体在正己烷中重结晶, 从而产生 3. 1 份作为白色晶体的示例性化合物 (1-15)。以下为质谱测量、IR 光谱的特征峰和 NMR 数据。

[0264] MS (直接证明) : 464. 33

[0265] 计算的萃取物质量 : 464. 23

[0266] IR (cm^{-1} , 纯的) : 2960, 1710, 1663, 1517, 1357, 1324, 1160

[0267] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) : δ =

[0268] 6. 90 (d, 4H, $J=8. 5\text{Hz}$)

[0269] 6. 70 (d, 4H, $J=8. 5\text{Hz}$)

[0270] 6. 09 (Brs, 2H)

[0271] 5. 55 (t, 2H, $J=1. 5\text{Hz}$)

[0272] 4. 22 (t, 4H, $J=7. 0\text{Hz}$)

[0273] 3. 15 (s, 6H, N-Me)

[0274] 2. 82 (t, 4H, $J=7. 0\text{Hz}$)

[0275] 1. 94 (s, 6H)。

[0276] 实施例

[0277] 在以下实施例和比较例中将进一步描述本发明。实施例中的术语“份”指“质量份”。实施例和比较例中的膜厚度采用涡电流测厚仪 (商品名 : Fischerscope, 有 Fischer Instruments K. K. 制造) 测量或由通过比重换算的每单位面积质量来计算。

[0278] 实施例 1

[0279] 使用直径为 30mm、长度为 357. 5mm 和厚度为 1mm 的铝圆筒 作为支承体 (导电性支承体)。

[0280] 将 50 份用包含 10% 氧化铈的氧化锡覆盖的氧化钛颗粒 (商品名 : ECT-62, 由 Titan Kogyo, Ltd. 制造)、25 份可溶性酚醛树脂 (商品名 : Phenolite J-325, 由 Dainippon Ink

and Chemicals, Inc., 固成分 70 质量 %)、20 份甲基溶纤剂、5 份甲醇和 0.002 份硅油 (平均分子量为 3000 的聚二甲基硅氧烷 - 聚氧化烯共聚物) 用使用直径为 0.8mm 的玻璃珠的砂磨机分散两小时, 从而制备导电层涂布液。

[0281] 将导电层涂布液通过浸涂施涂至支承体并在 140℃ 下干燥 30 分钟, 从而形成厚度为 15 μm 的导电层。

[0282] 将 2.5 份尼龙 6-66-610-12 四元聚合物树脂 (商品名: CM8000, 由 Toray Industries, Inc. 制造) 和 7.5 份 N-甲氧基甲基化 6 尼龙树脂 (商品名: Toresin EF-30T, 由 Nagase ChemteX Corp. 制造) 溶解于 100 份甲醇和 90 份丁醇的混合溶剂中, 从而制备中间层涂布液。

[0283] 将中间层涂布液通过浸涂施涂至导电层并在 100℃ 下干燥 10 分钟, 从而形成厚度为 0.7 μm 的中间层。

[0284] 制备 11 份羟基镓酞菁晶体 (电荷产生物质)。所述晶体在 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X-射线衍射中在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.4° 和 28.2° 处具有强峰。将 5 份聚 (乙烯醇缩丁醛) 树脂 (商品名: S-LecBX-1, 由 Sekisui Chemical Co., Ltd. 制造) 和 130 份环己酮的混合物在用 18℃ 下的冷却水冷却混合物的同时与 500 份直径为 1mm 的玻璃珠在 1800rpm 下分散两小时。分散后, 用 300 份乙酸乙酯和 160 份环己酮稀释混合物, 从而制备电荷产生层涂布液。

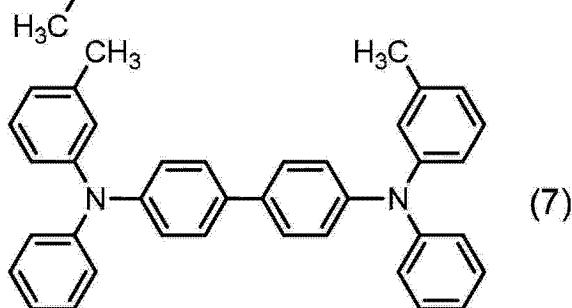
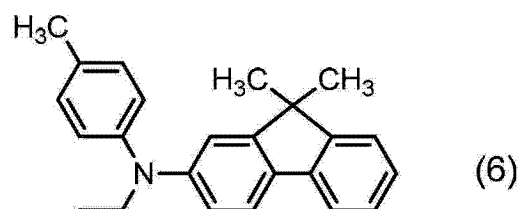
[0285] 当用由 Horiba, Ltd. 制造的离心粒度分析仪 (商品名: CAPA-700) 测量时 (其原理基于液相沉淀), 电荷产生层涂布液中的羟基镓酞菁晶体的平均粒度 (中值) 为 0.18 μm 。

[0286] 将电荷产生层涂布液通过浸涂涂布于中间层并在 110℃ 下干燥 10 分钟以形成厚度为 0.17 μm 的电荷产生层。

[0287] 将 5 份由下式 (6) 表示的化合物 (电荷输送物质)、5 份由下式 (7) 表示的化合物 (电荷输送物质) 和 10 份聚碳酸酯树脂 (商品名: Lupilon Z400, 由 Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. 制造) 溶解于 70 份一氯苯和 30 份二甲氧基甲烷的混合溶剂中以制备电荷输送层涂布液。

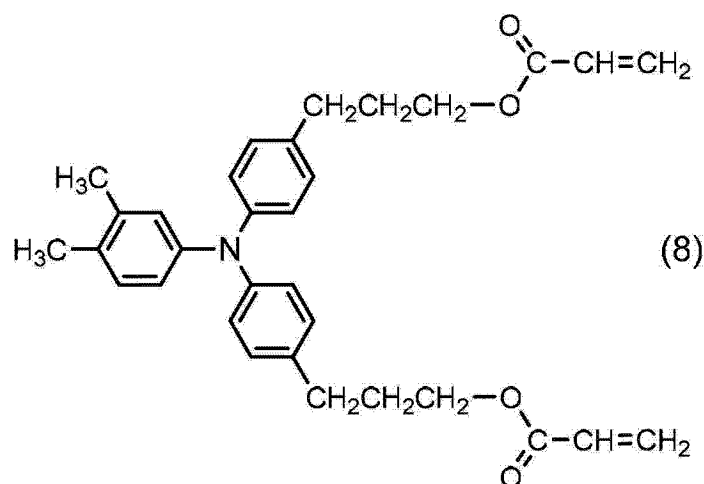
[0288] 将电荷输送层涂布液通过浸涂施涂至电荷产生层并在 100℃ 下干燥 30 分钟以形成厚度为 18 μm 的电荷输送层。

[0289]



[0290] 将 90 份由下式 (8) 表示的化合物和 10 份示例性化合物 (1-1) 溶解于 100 份正丙醇中。将 100 份 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4- 七氟环戊烷 (商品名: Zeorora H, 由 Zeon Corp. 制造) 添加至该溶液, 从而制备保护层涂布液。

[0291]



[0292] 将保护层涂布液通过浸涂施涂至电荷输送层, 并将所得涂层在 50℃ 下热处理五分钟。然后在氮气气氛中、在 80kV 的加速电压以及 19000Gy 的吸收剂量下用电子射线照射涂层 1.6 秒。然后在氮气气氛中在 125℃ 下热处理涂层 30 秒。从电子射线照射到 30 秒热处理的过程在 19ppm 的氧浓度下进行。然后在空气中在 110℃ 下热处理涂层 20 分钟, 从而形成厚度为 5 μm 的保护层。

[0293] 以这样的方式, 生产电子照相感光构件。所述电子照相感光构件包括支承体、导电层、中间层、电荷产生层、电荷输送层和保护层。保护层为表面层。

[0294] 实施例 2

[0295] 除了使用示例性化合物 (1-2) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外, 以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0296] 实施例 3

[0297] 除了使用示例性化合物 (1-3) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以

外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0298] 实施例 4

[0299] 除了使用示例性化合物 (2-1) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备 保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0300] 实施例 5

[0301] 除了使用包含 95 份由式 (8) 表示的化合物和 5 份示例性化合物 (1-1) 的保护层涂布液来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0302] 实施例 6

[0303] 除了使用包含 80 份由式 (8) 表示的化合物和 20 份示例性化合物 (1-1) 的保护层涂布液来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

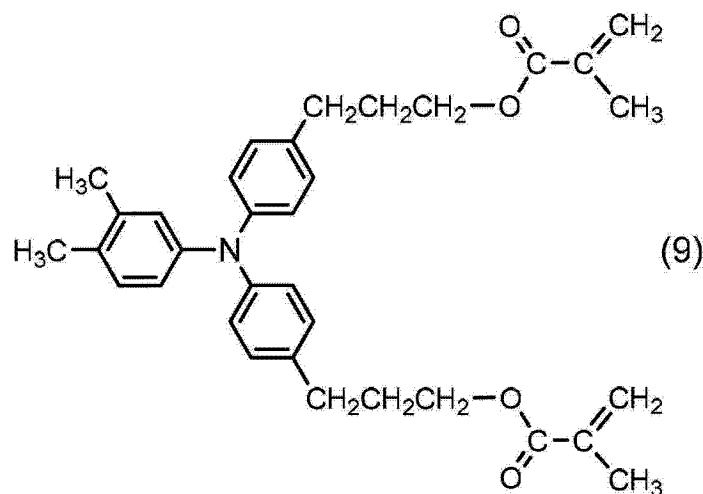
[0304] 实施例 7

[0305] 除了使用包含 60 份由式 (8) 表示的化合物和 40 份示例性化合物 (1-1) 的保护层涂布液来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0306] 实施例 8

[0307] 除了使用示例性化合物 (1-15) 代替示例性化合物 (1-1) 和由下式 (9) 表示的化合物代替由式 (8) 表示的化合物来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0308]



[0309] 实施例 9

[0310] 除了使用示例性化合物 (2-1) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 5 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0311] 实施例 10

[0312] 除了使用示例性化合物 (2-1) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 6 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0313] 实施例 11

[0314] 除了使用示例性化合物 (2-1) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 7 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0315] 实施例 12

[0316] 除了使用示例性化合物 (2-4) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以

外,以与实施例 11 相同的方式生产电子照相感光构件。

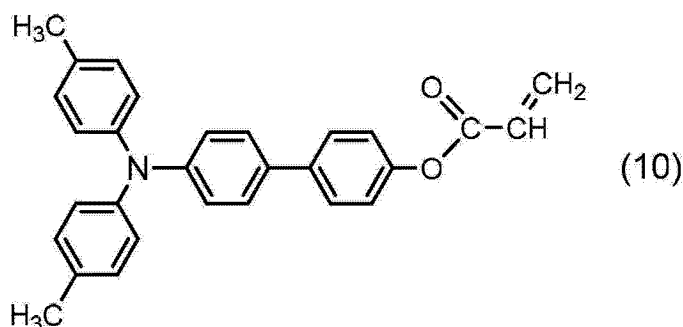
[0317] 实施例 13

[0318] 除了使用由式 (9) 表示的化合物代替由式 (8) 表示的化合物来制备保护层涂布液以外,以与实施例 12 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0319] 实施例 14

[0320] 除了通过将 45 份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (商品名:TMPTA,由 Daicel-Cytec Co., Ltd. 制造) (具有丙烯酰基作为聚合性官能团和没有电荷输送结构的化合物), 45 份由下式 (10) 表示的化合物, 和 10 份示例性化合物 (1-1) 溶解于 25 份正丙醇中并添加 25 份 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4- 七氟环戊烷 (商品名:Zeorora H, 由 Zeon Corp. 制造) 至该溶液来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0321]



[0322] 实施例 15

[0323] 除了使用示例性化合物 (2-1) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 14 相同的方式生产电子照相感光构件。

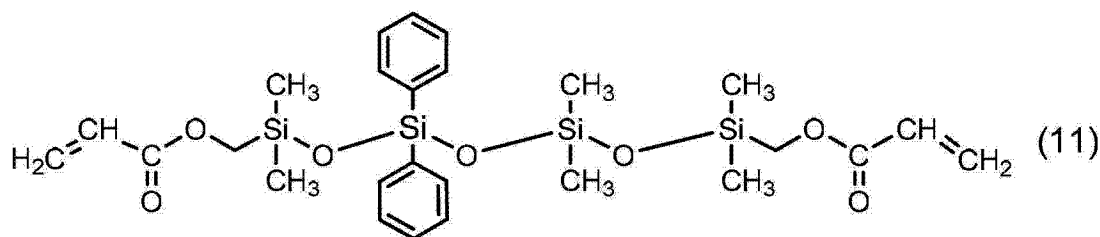
[0324] 比较例 1

[0325] 除了不使用示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0326] 比较例 2

[0327] 除了使用由下式 (11) 表示的化合物代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

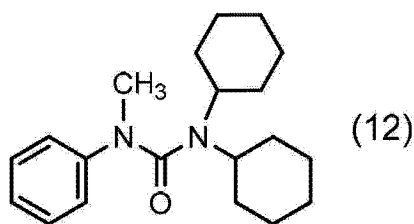
[0328]



[0329] 比较例 3

[0330] 除了使用由下式 (12) 表示的化合物 (12) 代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外,以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

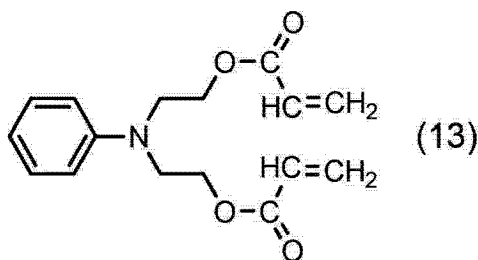
[0331]



[0332] 比较例 4

[0333] 除了使用由下式 (13) 表示的化合物代替示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外, 以与实施例 1 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0334]



[0335] 比较例 5

[0336] 除了不使用示例性化合物 (1-1) 来制备保护层涂布液以外, 以与实施例 14 相同的方式生产电子照相感光构件。

[0337] 评价方法

[0338] 以下述方式评价根据实施例 1 至 15 和比较例 1 至 5 的电子照相感光构件。关于亮区电位变化量, 评价电子照相感光构件的电位稳定性。关于电子照相感光构件重复使用后的图像品质, 评价图像缺失。

[0339] 亮区电位的变化量

[0340] 使用改造后以使电晕充电器可以连接到外部电源的电子照相复印机 GP-405 (由 CANON KABUSHIKI KAISHA 制造)。进一步改造 GP-405 以使电晕充电器可以安装到鼓盒 (drum cartridge)。使用电子照相复印机 GP-55 (由 CANON KABUSHIKI KAISHA 制造) 用充电器作为电晕充电器。将电子照相感光构件安装到鼓盒, 所述鼓盒安装到改造的 GP-405。电位特性和图像品质如下所述评价。用于电子照相感光构件的加热器 (鼓式加热器 (盒式加热器)) 在评价期间处于 OFF 位置。

[0341] 通过从电子照相复印机的主体除去显影装置并在显影位置处固定电位测量探针 (型号 6000B-8, 由 Trek Japan 制造) 来测量电子照相感光构件的表面电位。转印单元不与电子照相感光构件接触, 和在测量表面电位时不供给纸张。

[0342] 充电器与外部电源连接。用高压电源控制器 (型号 610C, 由 Trek Inc. 制造) 控制电源, 以使放电电流为 500 μ A。控制恒定电流控制高压舱栅格 (constant-current control scorotron grid) 施加的电压和曝光条件以使电子照相感光构件具有 -650 (V) 的初始暗区电位 (Vd) 和 -200 (V) 的初始亮区电位 (V1)。

[0343] 将电子照相感光构件安装在复印机中。在 30°C 的温度和 80%RH 的湿度下在 1000 张 A4- 尺寸的相纸 (portrait paper) 上打印图像比 (image ratio) 为 5% 的图像。其后, 测量亮区电位 (V1), 并计算相对于初始亮区电位的电位变化 $\Delta V1$ 。表 1 示出结果。

[0344] 电子照相感光构件重复使用后的图像品质

[0345] 在评价电位变化后,将电子照相感光构件再次安装于复印机中。在 9000 张 A4- 尺寸相纸 (总计 10,000 张) 上打印图像比为 5% 的图像后,停止向复印机供电,并使复印机暂停 72 小时。72 小时后,再次向复印机供电。将格子图像 (4 行,40 空格) 和由字母表中字母 E 构成的字符图像 (E 字符图像) (字体:Times,6- 点 (point)) 打印在 A4- 尺寸相纸上。

[0346] 同样地,打印另外的 40,000 (总计 50,000) 和 50,000 (总计 100,000) 张纸,停止向复印机供电,并使复印机暂停 72 小时。在各情况中,72 小时后,再次向复印机供电,并将格子图像和 E 字符图像打印在 A4- 尺寸相纸上。

[0347] 根据以下标准评定打印图像的等级。级别 5、4 和 3 具有本发明的优点,级别 5 为优良。级别 1 和 2 缺乏本发明的优点。表 1 示出结果。

[0348] 水平 5:格子图像和 E 字符图像二者均没有图像缺陷。

[0349] 水平 4:格子图像部分模糊,但 E 字符图像没有图像缺陷。

[0350] 水平 3:格子图像部分模糊,E 字符图像部分变淡 (thin)。

[0351] 水平 2:格子图像部分消失,E 字符图像在整个表面变淡。

[0352] 水平 1:格子图像在整个表面消失,E 字符图像在整个表面变淡。

[0353] 表 1

[0354]

	供纸耐久性评价			
	在 1000 张纸上 打印后的亮区 电位变化(V)	在 10000 张纸 上打印后的图 像水平	在 50000 张纸 上打印后的图 像水平	在 100000 张 纸上打印后的 图像水平
实施例 1	25	5	5	3
实施例 2	25	5	5	4
实施例 3	25	5	5	3
实施例 4	25	5	5	4
实施例 5	25	5	4	3
实施例 6	25	5	5	3
实施例 7	30	5	5	4
实施例 8	25	5	5	3
实施例 9	25	5	4	4
实施例 10	25	5	5	4
实施例 11	30	5	5	4
实施例 12	25	5	5	4
实施例 13	20	5	5	4
实施例 14	50	5	4	3
实施例 15	50	5	5	4
比较例 1	25	2	1	1
比较例 2	55	3	1	1
比较例 3	80	2	2	1
比较例 4	90	2	2	1
比较例 5	60	2	1	1

[0355] 虽然已参考示例性实施方案描述了本发明,但应理解本发明并不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求书的范围符合最宽泛的解释以涵盖所有此类改进以及等同结构和功能。

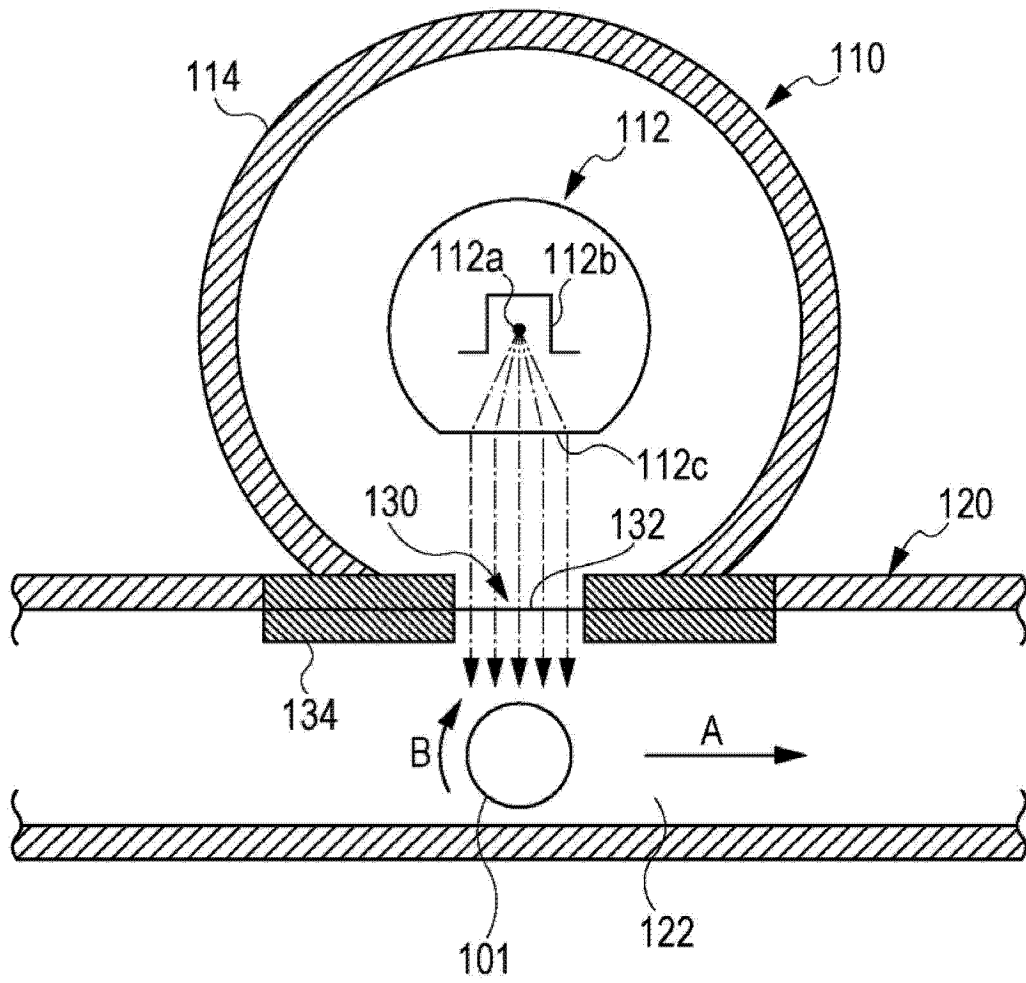


图 1

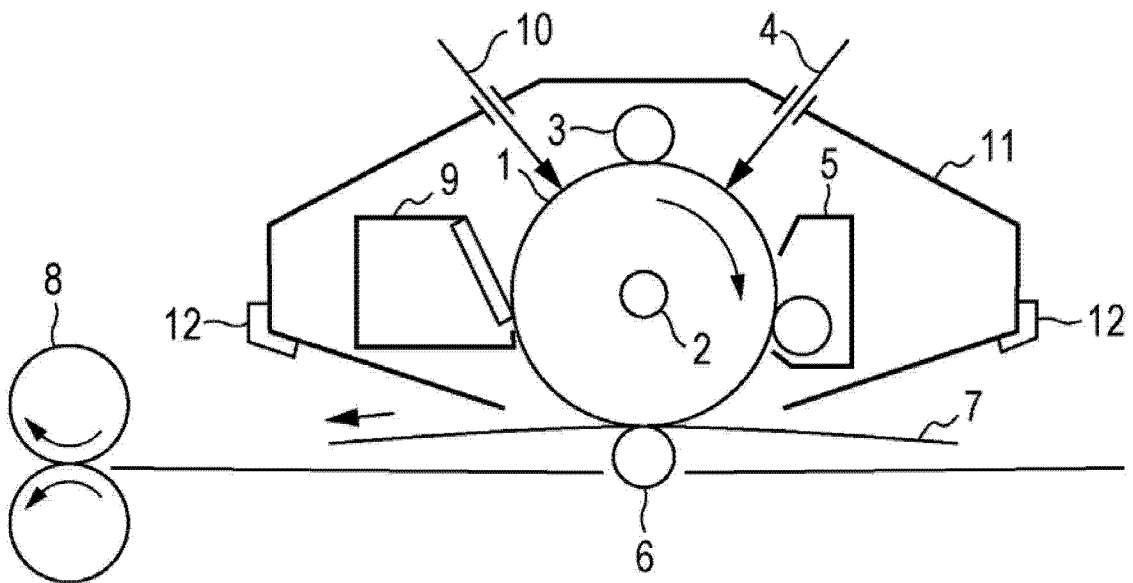


图 2