

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 487/22 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

G03G 15/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02105870.9

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100384848C

[22] 申请日 2002.4.12 [21] 申请号 02105870.9

[30] 优先权

[32] 2001.4.12 [33] JP [31] 114345/2001

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田中正人

[56] 参考文献

JP5-333575A 1993.12.17

审查员 彭 斌

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

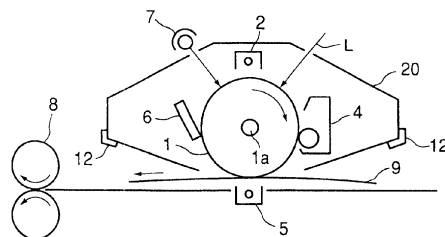
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 15 页

[54] 发明名称

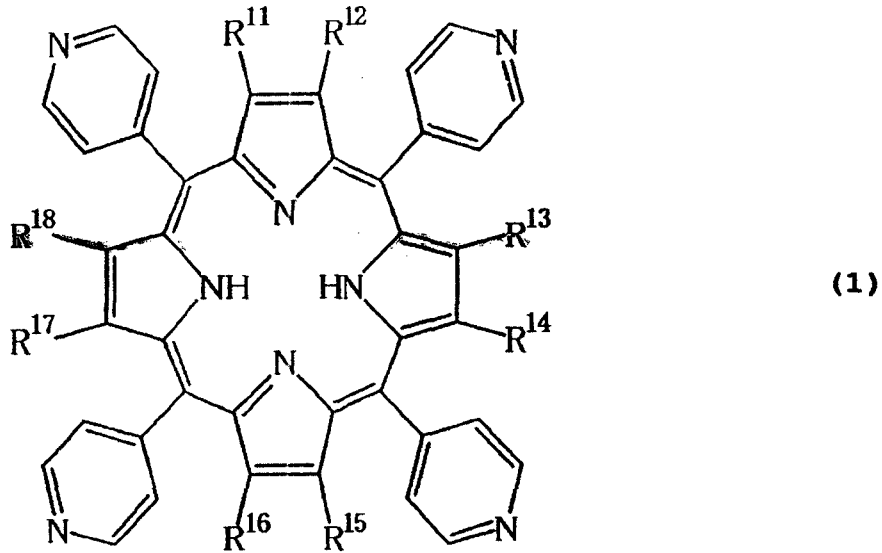
卟啉化合物及利用它的电子照相感光单元、
照相版盒及设备

[57] 摘要

通过在感光层中加入特定的卟啉化合物，提供了一种对波长 380 - 500 纳米范围的短半导体激光灵敏的电子照相感光单元。该卟啉化合物的特征在于各吡啉基团具有杂环取代基，优选为 4 个杂环取代基。该卟啉化合物包括 5, 10, 15, 20 - 四吡啉基 - 21H, 23H - 卟啉根合 - 锌化合物，它具有以 CuK_α 特征 X 射线衍射图中某些峰为特征的一种新晶形。



1、一种电子照相感光单元，包括一个支撑及设置在该支撑上的感光层，其中该感光层含有结构由下式(1)表示的5,10,15,20-四-(4-吡啶基)-21H,23H-卟啉化合物，且该卟啉化合物具有以在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 8.2° 、 19.7° 、 20.8° 、及 25.9° 处的峰为特征的晶形；



其中 R^{11} 至 R^{18} 独立表示氢原子。

2、按照权利要求 1 的感光单元，适合曝光于由半导体激光器发出的波长在 380-500 纳米范围的激光下，用于潜像形成。

3、按照权利要求 1 的感光单元，适合曝光于由半导体激光器发出的波长在 400-450 纳米范围的激光下，用于潜像形成。

4、一种照相版盒，包括权利要求 1-3 中任一项的电子照相感光单元，和至少一个选自充电装置、显影装置和清洗装置的装置，并与该电子照相感光单元整体地支撑一起，形成一个构件，它对电子照相设备是可拆卸安装的。

5、按照权利要求 4 的照相版盒，其中该电子照相设备包括一个振动波长在 380-500 纳米范围的半导体激光器作为曝光装置，和该感光单元适应曝光于来自半导体激光器的激光下，用于潜像形成。

6、按照权利要求 5 的照相版盒，其中该半导体激光器具有的振动

波长在 400-450 纳米范围。

7、一种电子照相设备，包括权利要求 1-3 中任一项的电子照相感光单元，充电装置，曝光装置，显影装置以及传输装置。

8、按照权利要求 7 的电子照相设备，其中该曝光装置包括一种具有振动波长在 380-500 纳米范围的半导体激光器。

9、按照权利要求 8 的电子照相设备，其中该半导体激光器具有的振动波长在 400-450 纳米范围。

卟啉化合物及利用它的电子照相感光 单元、照相版盒及设备

发明领域及相关技术

本发明涉及一种卟啉化合物，包括具有一种新晶形的卟啉根合-锌（porphyrinato-zinc）化合物，一种利用该卟啉化合物的电子照相感光单元，一种照相版盒（process-cartridge）及一种包括该感光单元的电子照相设备。

目前用作电子照相设备的曝光源的激光器主要是具有振动波长约800纳米或680纳米的半导体激光器。

近年来，已经提出了达到较高分辨率的各种方法，以便符合对产出较高质量图像的不断增长的需求。实现高分辨率的激光波长也受到关注，较短激光振荡波长可使激光光点直径更小，有利于形成高分辨率的静电潜像。

对于获得较短激光振荡波长，已经提出有各种建议。

一种建议是利用二次谐波生成（SHG）使激光波长缩短一半（JP-A 9-275242、JP-A 9-189930及JP-A 5-313033）。按照这些建议，可采用在技术已确定并能输出高功率的GaAs激光器及YAG激光器，作为主光源，从而能够实现较长的寿命或较大的输出功率。

另一建议是利用宽隙半导体，它可使设备尺寸比利用二次谐波生成的设备更小。对于利用ZnSe半导体（JP-A 7-321409及JP-A 6-334272）和GaN半导体（JP-A 8-88441及JP-A 7-335975）的激光器，由于其发光效率高，已有很多研究。

这种半导体激光器已经引起在设备结构、晶体生长条件、电极等方面最佳化的困难，而且由于晶体缺陷出现等原因，在室温下的长期振动已经受到限制，而室温对商业化是基本的要求。

但是，随着基片技术等革新，据报导，Nichia Kagaku Kogyo K.

K.公司于1997年10月,对GaN半导体激光器(在50℃下)连续振荡达到了1150小时,其商业化成功在即。

另一方面,对于装备常规激光器的电子照相设备中所用的电子照相感光单元,已经使用了具有宽的吸收谱带及表现出的实际灵敏度特性在约700-800纳米的电荷产生材料,作为具体实例,包括非金属酞菁,铜酞菁以及含氧钛(oxytitanium)酞菁。

但是,对于长波长激光器,这种电荷产生物质没有足够的约400-500纳米的吸收谱带,或即使有,在稳定呈现足够灵敏度方面也因其强波长相关性,而遭遇困难。

JP-A 9-240051披露了一种电子照相感光单元,为单层型感光层或叠层型感光层,包括利用电荷产生材料的电荷产生层,电荷产生材料包括一种 α 型含氧钛酞菁,作为适于400-500纳米激光的电子照相感光单元。但是,按照我们的研究,使用这种电荷产生材料,不仅灵敏度低,而且还因其对约400纳米光存储容量非常大的特征,同时造成电子照相感光单元在重复使用中电位波动大的问题。

至于卟啉化合物,JP-A 63-106662披露了一种电子照相感光单元,在其电荷产生层中利用了一种5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉化合物,但没有成功达到工业级的灵敏度特性。

此外,JP-A 5-333575提到了四吡啶基卟啉作为N型导电颜料的实例,其与酞菁化合物结合使用,构成电荷产生材料,但没有关于四吡啶基卟啉的具体进一步说明。

对于参考文献,卟啉化合物的合成已有报道,例如:1) H. Fisher及W. Glein, ANN. Chem., 521, 157 (1936); 2) R. Rothmund, J. Amer. Chem. Soc., 58, 525 (1936); 3) A. Adler, F. Longo, F. Kampas and J. Kim., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2442 (1970); 和4) A. Shamin, P. Worthington及P. Hambright, J. Chem. Soc. Pak., 3 (1), p. 1-3(1981)。

发明综述

本发明的目的在于提供一种卟啉化合物，其适用于作为电子照相感光单元中的电荷产生材料。

本发明更具体的目的在于提供一种四吡啶基卟啉化合物，尤其是四吡啶基卟啉根合-锌化合物，它具有一种新的晶形。

本发明的另一目的在于提供一种电子照相感光单元，其通过利用该四吡啶基卟啉化合物，使它在波长 380-500 纳米范围表现出灵敏度高。

本发明进一步的目的在于提供一种照相版盒及一种装备有该电子照相感光单元的电子照相设备。

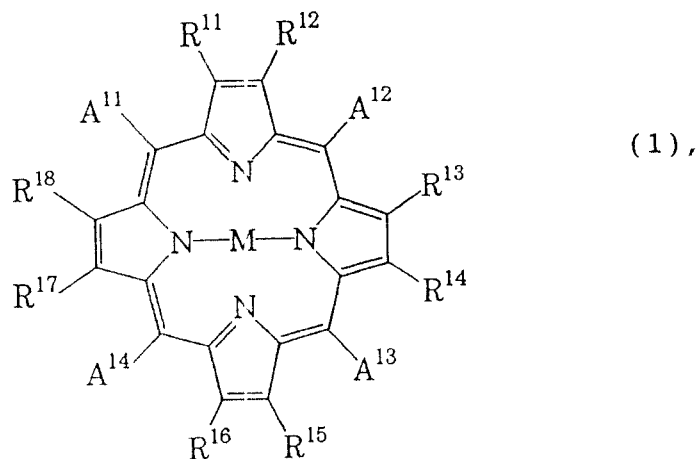
按照本发明，这里提供了一种 5, 10, 15, 20-四吡啶基-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物，它具有选自如下 (a)、(b) 及 (c) 的晶形：在 CuK α 特征 X 射线衍射图中分别为

(a) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9.4° 、 14.2° 及 22.2° 处的峰为特征的一种晶形，

(b) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.0° 、 10.5° 及 22.4° 处的峰为特征的一种晶形，及

(c) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.4° 、 10.2° 及 18.3° 处的峰为特征的一种晶形。

按照本发明的另一方面，这里提供了一种电子照相感光单元，包括一个支撑、一层铺设在该支撑上的感光层，其中该感光层含有一种卟啉化合物，其结构由下式 (1) 表示：



其中M表示氢原子或能有轴向配体的金属；R¹¹及R¹⁸独立表示氢原子、能有取代基的烷基、能有取代基的芳环、能有取代基的氨基、能有取代基的硫原子、烷氧基、卤素原子、硝基或氰基；及A¹¹至A¹⁴独立表示氢原子、能有取代基的烷基、能有取代基的芳环或能有取代基的杂环，其附带条件为A¹¹至A¹⁴中至少一个是能有取代基的杂环基团。

本发明还提供了一种照相版盒及一种装备有上述电子照相感光单元的电子照相设备。

本发明的这些及其它目的、特征及优点，在结合附图讨论以下本发明的优选实施方案的说明后，会变得更明显。

附图简要说明

图1是装备有本发明感光单元的电子照相设备的示意图。

图2及3分别为装备有本发明包括感光单元的照相版盒的电子照相设备的示意图。

图4是装备有包括本发明感光单元的第一照相版盒以及还有第二照相版盒的电子照相设备示意图。

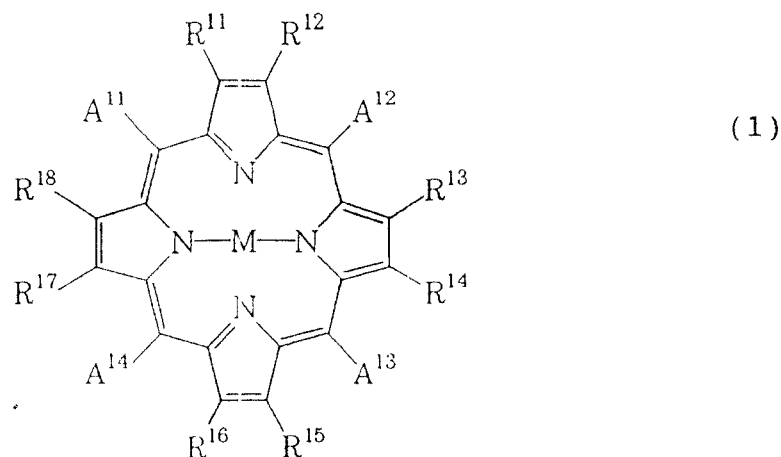
图5至13分别为在合成实施例3-11中获得的5,10,15,20-四(4-吡啶基)-21H,23H-卟啉结晶的CuK_α特征X射线衍射图。

图14至16分别为在实施例1-1至1-3中获得的5,10,15,20-四(4-吡啶基)-21H,23H-卟啉结晶的CuK_α特征X射线衍射图。

图17是在对照实施例2中所用5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉结晶的CuK_α特征X射线衍射图。

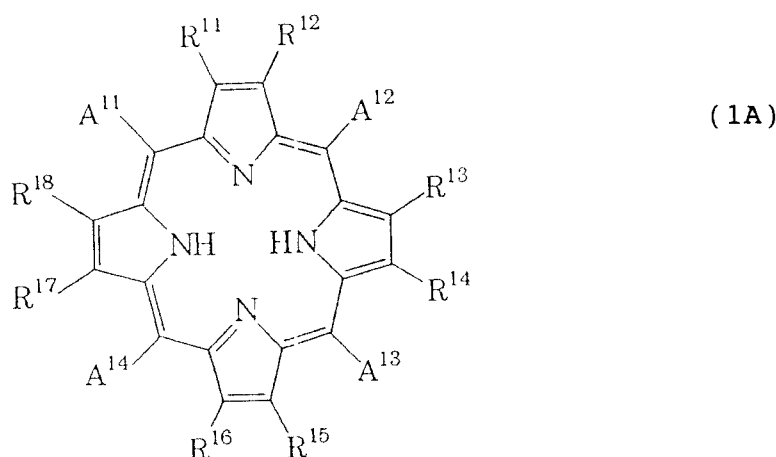
发明详述

本发明在电子照相感光单元中所用的卟啉化合物具有如下式(1)表示的结构：



上式中，M表示氢原子或能有轴向配体的金属，轴向配体即在垂直于或相交于卟啉环平面方向的可与金属M配位的一种配体。

在M是氢原子时，式(1)可被简化为如下所示的式(1A)：



能有轴向配体的金属M的实例可包括：Mg、Zn、Ni、Cu、V、Ti、Ga、Sn、In、Al、Mn、Fe、Co、Pb、Ge及Mo，而此轴向配体的实例可包括：卤原子、氧原子、羟基、烷氧基、氨基及烷氨基。

R^{11} 至 R^{18} 独立表示氢原子、能有取代基的烷基、能有取代基的芳环、烷氧基、卤原子、硝基或氰基。

此外， A^{11} 至 A^{14} 独立表示氢原子、能有取代基的烷基、能有取代基的芳环，或能有取代基的杂环，其附带条件为 A^{11} 至 A^{14} 中至少有一个

是能有取代基的杂环基团。

烷基的实例可包括：甲基、乙基、丙基及丁基。芳环的实例可包括：苯环、萘环及蒽环。烷氧基的实例可包括：甲氧基及乙氧基。卤原子的实例可包括：氟、氯、溴及碘。杂环的实例可包括：吡啶环、噻吩环、咪唑环、吡嗪环、三嗪环、吡啶环、香豆素环、茚环、苯并呋喃环、呋喃环及吡喃环。

任选具有的取代基的实例可包括：烷基，诸如甲基、乙基、丙基及丁基；烷氧基，诸如甲氧基及乙氧基；烷氨基基团，诸如甲氨基、二甲氨基及二乙氨基；芳氨基基团，诸如苯基氨基及二苯基氨基；卤原子，诸如氟、氯及溴；羟基，硝基，氰基；及卤代甲基基团，诸如三氟甲基。

在上述式(1)所示的卟啉化合物中，优选使用5, 10, 15, 20-四吡啶基-21H, 23H-卟啉化合物。其相当于各 A^{11} 至 A^{14} 是吡啶基的情况。尤其优选使用的是在各吡啶基为4-吡啶基情况下所获得的5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物。

在该5, 10, 15, 20-四吡啶基-21H, 23H-卟啉化合物中，优选使用5, 10, 15, 20-四吡啶基-21H, 23H-卟啉化合物，其晶形以在 CuK_{α} 特征X射线衍射图中于布拉格 2θ 角为 $20.0 \pm 1.0^\circ$ 处呈现的峰为特征，包括：各自在 CuK_{α} 特征X射线衍射图中，5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物，其晶形以在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 8.2° 、 19.7° 、 20.8° 及 25.9° 处呈现的峰为特征；5, 10, 15, 20-四(3-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物，其晶形以布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 7.1° 、 8.4° 、 15.6° 、 19.5° 、 21.7° 、 22.4° 及 23.8° 处呈现的峰为特征；及5, 10, 15, 20-四(2-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物，其晶形以在布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 20.4° 处呈现的峰为特征。其中，5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物，其晶形以在 CuK_{α} 特征X射线衍射图中于布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)为 8.2° 、 19.7° 、 20.8° 及 25.9° 处的峰为特征(在此称作结晶E)是尤其优选的。

此外，在5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物中，

5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物是优选的。尤其优选的是, 使用具有选自如下晶形的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物, 它们分别在 CuK α 特征 X 射线衍射图上:

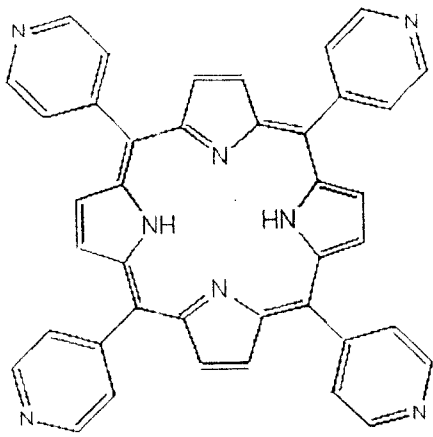
(a) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9.4° 、 14.2° 及 22.2° 处的峰为特征的一种晶形(这里称为结晶 A),

(b) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.0° 、 10.5° 及 22.4° 处的峰为特征的一种晶形(结晶 B),

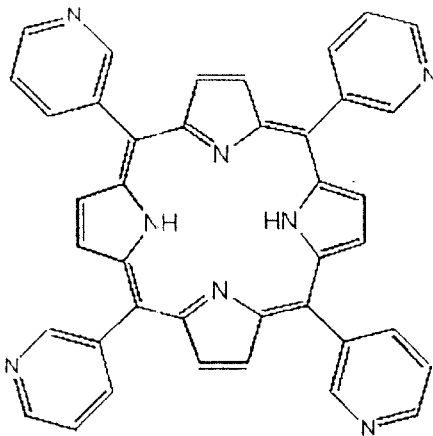
(c) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.4° 、 10.2° 及 18.3° 处的峰为特征的一种晶形(结晶 C), 及

(d) 以在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9.1° 、 10.6° 、 11.2° 及 14.5° 处的峰为特征的一种晶形(结晶 D)。

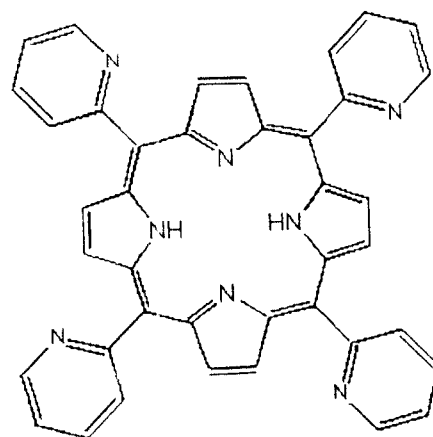
在下文中, 列举了一些本发明电子照相感光单元中所用卟啉化合物的结构式, 但它们并非全部的。



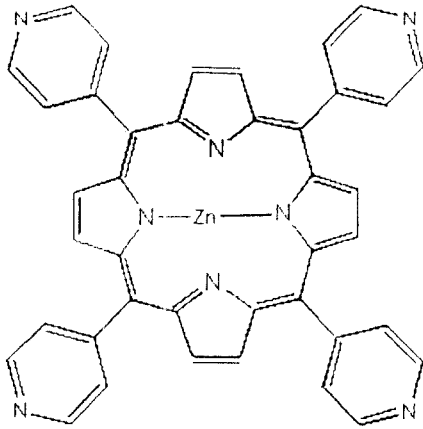
(1-1)



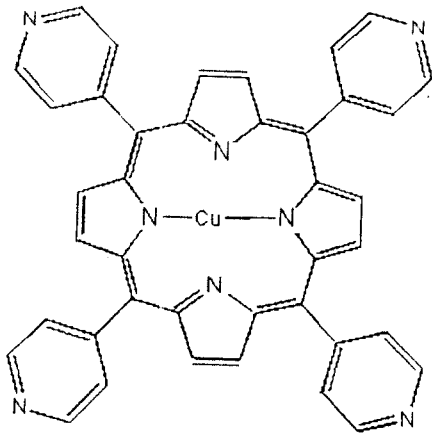
(1-2)



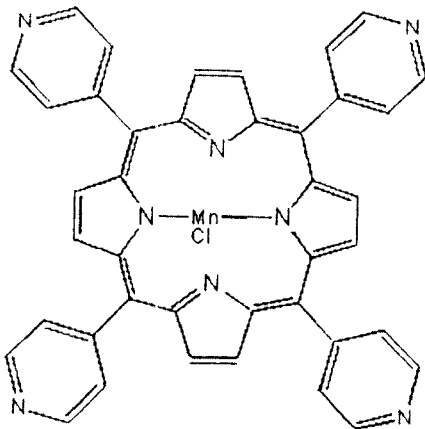
(1-3)



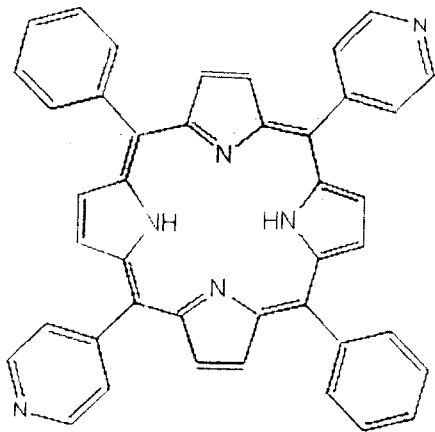
(1 - 4)



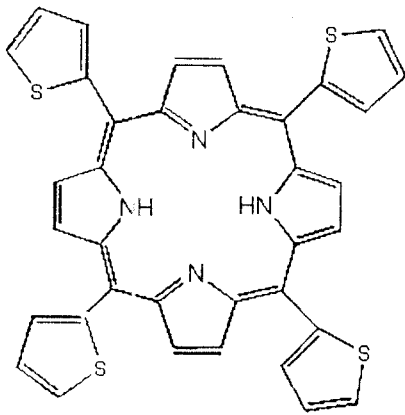
(1 - 5)



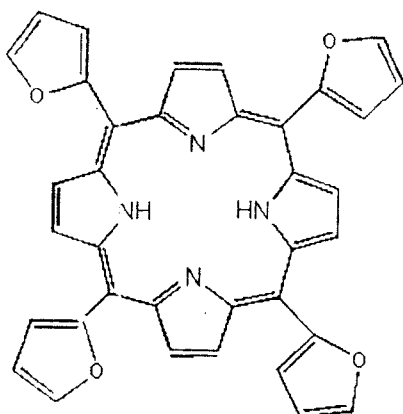
(1 - 6)



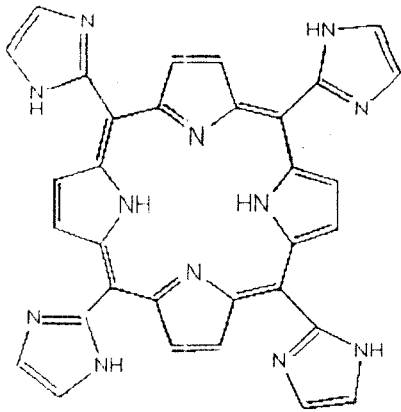
(1 - 7)



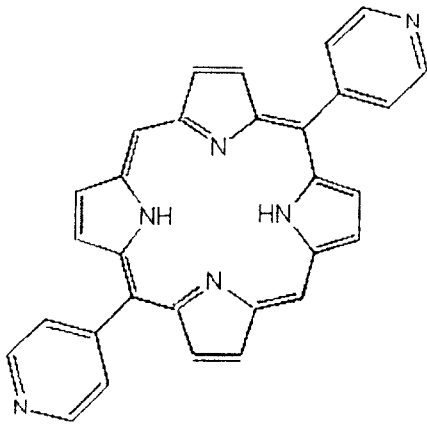
(1 - 8)



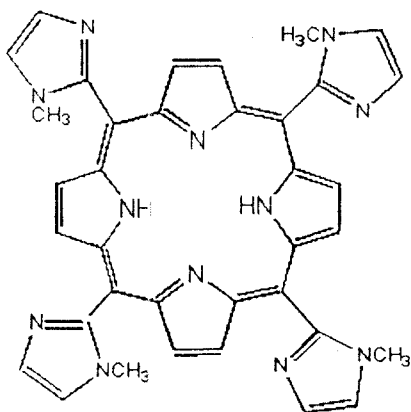
(1 - 9)



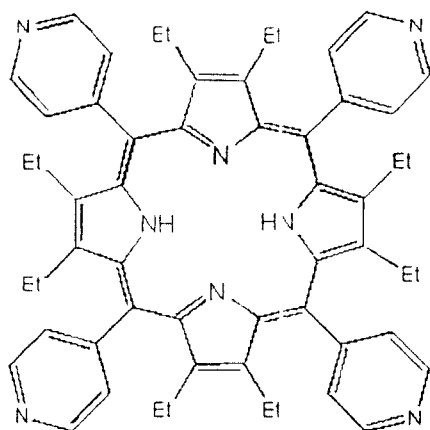
(1-10)



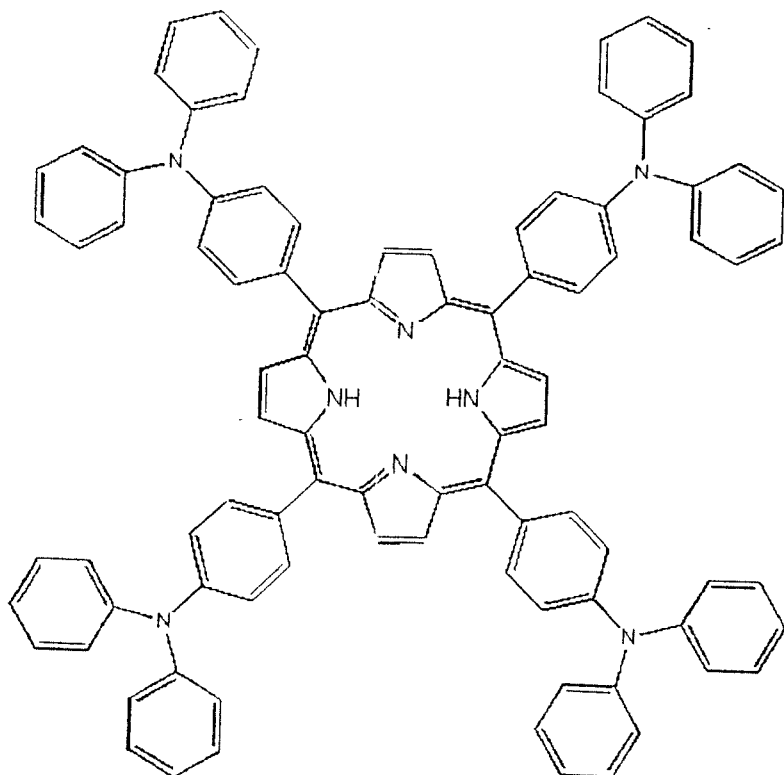
(1-11)



(1-12)



(1-13)



(1-14)

对无金属的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物与锌化合物诸如氯化锌进行加热反应, 获得 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物, 在砂磨机、油漆振荡器等中, 用玻璃珠与所获得的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物一起进行干研磨, 使之转化为无定形, 然后在卤化物溶剂诸如二氯甲烷或氯仿存在下对其进行研磨或搅拌, 可形成具有以 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线图中布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9.4° 、 14.2° 和 22.2° 处的峰为特征的晶形(结晶 A)的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物。

对无金属的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物与锌化合物诸如氯化锌进行加热反应, 获得 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物, 在砂磨机、油漆振荡器等中, 用玻璃珠与所获得的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物一起进行干研磨, 使之转化为无定形, 然后在酰胺溶剂诸如 N, N-二甲基甲酰胺或 N-甲基吡咯烷酮存在下进行研磨或搅拌, 可形成具有以 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线图中布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.0° 、 10.5° 、 17.8° 和 22.4° 处的峰为特征的晶形(结晶 B)的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物。

对无金属的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉化合物与锌化合物诸如氯化锌进行加热反应, 获得 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物, 在砂磨机、油漆振荡器等中, 用玻璃珠与所获得的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物一起进行干研磨, 使之转化为无定形, 然后在醇溶剂诸如甲醇、乙醇或丙醇存在下进行研磨或搅拌, 可形成具有以 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线图中布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.4° 、 10.2° 及 18.3° 处的峰为特征的晶形(结晶 C)的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物。

这里, “研磨”是指与分散介质诸如玻璃珠、钢微球或氧化铝球一起进行磨细处理, “搅拌”是指不用这种分散介质进行的搅拌。

下文将描述应用卟啉化合物作为本发明电子照相感光单元中电荷产生材料。

按照本发明的电子照相感光单元，可为层状结构，包括单感光层，其含有在导电支撑上形成的电荷产生材料和电荷迁移材料，或者另外一种层状的感光层，其包括含有电荷产生材料的电荷产生层和含有电荷迁移材料的电荷迁移层，该电荷迁移层是连续形成在支撑上的。此电荷产生层及电荷迁移层的层合顺序可以互换。

该支撑可包括任何显示导电性的材料，其实例可包括：金属，诸如铝及不锈钢。此外，也可能使用一种涂布有真空沉积的铝膜、铝合金膜、氧化铟膜、氧化锡膜或铟氧化锡膜的塑料（诸如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、丙烯酸树脂或聚氟化乙烯）基片；被同时涂上一层导电微粒层（例如铝、二氧化钛、氧化锡、氧化锌、炭黑或银）和适宜的粘合剂树脂的塑料基片或上述支撑材料；浸渍有导电微粒的塑料或纸支撑；或包括导电聚合物的塑料支撑。该支撑可采用圆筒形、或扁平、弯曲形或卷绕的片材或带子的形式。尤其适合使用一种圆筒形铝支撑，是由于机械强度、电子照相性能及成本的缘故。对粗铝管可照原样或处理之后使用，包括物理处理，诸如搪磨，及化学处理，诸如阳极氧化或酸处理。

在支撑及感光层之间，可能设置一层底漆层或底涂层，该底涂层具有屏障功能及胶粘剂功能。底涂层可包括例如一种材料，诸如聚乙烯醇、聚环氧乙烷、乙基纤维素、甲基纤维素、酪蛋白、聚酰胺（诸如尼龙6、尼龙66、尼龙610、共聚物尼龙或N-烷氧甲基化尼龙）、聚氨酯、胶液、氧化铝或凝胶。可将这些材料溶解或分散于适宜溶剂中，以涂布至支撑上，从而形成厚度优选为0.1-10微米，更优选0.5-5微米的薄膜。

所述单一感光层可采用如下的方法形成：使具有式(1)所示结构的作为电荷产生材料的卟啉化合物与在适宜的粘合剂树脂溶液中的电荷迁移材料进行混合，形成一种混合物液体，再将这种混合物液体涂布到支撑上，可任选通过如上所述的底涂层，然后加以干燥。

对于形成如上所述的层状感光层的情况，电荷产生层可适当地通过以下方法形成：使式(1)所示卟啉化合物分散于适宜的粘合剂溶液中，形成一种分散液体，并涂布该分散液体，然后进行干燥。但是，该电荷产生层也可采用卟啉化合物汽相沉积的方法形成。

所述电荷迁移层可采用如下方法形成：将电荷迁移材料及粘合剂树脂溶解于溶剂中形成涂料，然后涂布该涂料并加以干燥。电荷迁移材料的实例可包括：三芳基胺化合物、脞化合物、1, 2-二苯乙烯化合物、二氢吡唑化合物、噁唑化合物、噻唑化合物及三芳基甲烷化合物。

用于构成上述感光层或其组成层的粘合剂树脂的实例可包括：聚酯、丙烯酸树脂、聚乙烯吡唑、苯氧基树脂、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚砜、聚芳基化物、聚偏二氯乙烯、丙烯腈共聚物，及聚乙烯缩苯醛(polyvinylbenzal)。

感光层的涂敷可通过涂布方法完成，诸如浸涂、喷涂、旋涂、滴涂(bead coating)、刮涂及电子束涂(beam coating)。

单层感光层的厚度可为5-40微米，优选10-30微米。在这种层状感光层中，电荷产生层厚度可为0.01-10微米，优选0.05-5微米，电荷迁移层厚度可为5-40微米，优选10-30微米。

电荷产生层可优选包含20-90重量%，更优选50-80重量%的电荷产生材料。电荷迁移层可优选包含20-80重量%，更优选30-70重量%的电荷迁移材料。

单层感光层可相对于总重量优选分别含3-30重量%的电荷产生材料和30-70重量%的电荷迁移材料。

只要需要，可将式(1)的卟啉化合物用在与另一种电荷产生材料的混合物中。在此情况下，该卟啉化合物可优选构成总电荷产生材料的至少50重量%。

感光层还可按照需要涂上一层保护层。这种保护层可采用在感光层上涂布一种适宜溶剂的树脂溶液，然后加以干燥的方法形成，所述树脂有诸如聚乙烯醇缩丁醛、聚酯、聚碳酸酯树脂(如聚碳酸酯Z或改

性聚碳酸酯)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳基化物、聚氨酯、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物或苯乙烯-丙烯腈共聚物。该保护层可优选形成的厚度为 0.05-20 微米。该保护层可包含导电微粒、紫外线吸收剂和/或抗磨剂。该导电微粒可包括例如金属氧化物微粒,如氧化锡。抗磨剂可包括例如含氟树脂、氧化铝或二氧化硅。

此后,将描述该电子照相设备的结构与操作的一些实施方案,包括按照本发明的电子照相感光单元。

参照图 1,驱动按照本发明的鼓形感光单元 1,使之沿转轴 1a 按箭头指示方向以预定圆周速度转动。转动期间,感光单元 1 的外周表面通过处于预定正或负电位的充电装置 2,被均匀充电,然后利用一种成影象曝光装置(未示出)使之曝露于光图像 L 下(如通过裂口曝露或激光束扫描曝露),从而连续在感光单元 1 的外表面上形成相应于曝光图像的静电潜像。接着通过显影设备 4 用一种调色剂显影静电潜像,以在感光单元 1 上形成一种调色图像。该调色图像通过电晕传输装置 5 被传送至记录材料 9 上,此记录材料通过一个纸供给单元(未示出)与感光单元 1 同步转动被传送到感光单元 1 和传输装置 5 之间的位置上。然后,携带所接受的调色图像的记录材料 9 与该感光单元表面分离,并被引导至一个图像定影装置 8 处,以定影调色图像。接着,包括定影的调色图像的所得照片或拷贝被输出电子照相的设备。在图像传输之后,感光单元 1 的表面经清洗装置 6 清洗,脱出残余调色剂,然后通过预曝光装置 7 脱除电荷,再循环用于重复成象。

图 2 表示电子照相设备的另一实施方案,其中在容器 20 内放置了至少一个感光单元 1、一个充电装置 2 以及一个显影装置 4,以构成照相版盒,对电子照相设备的主组件,该照相版盒是沿导向装置 12 诸如导轨(设置在主组件上)可拆卸安装或可插入的。在此实施方案中,可以省去容器 20 内配置的清洗装置 6,或将其设置在容器 20 的外部。

另一方面,如图 3 和 4 所示,可能使用一个接触充电单元 10,并使提供有电压的接触充电单元 10 与感光单元 1 连接,对该感光单元充电。(这种模式可称为“接触充电”模式)。在图 3 和 4 所示的设备中,

感光单元 1 上的调色图像也通过接触充电单元 23 的作用被传送至记录材料 9 上。更具体地说，促使已提供有电压的接触充电单元 23 连接到记录材料 9 上，以使感光单元 1 上的调色图像传送至记录材料 9 上。

此外，在图 4 所示的装置中，在第一容器 21 内放置至少感光单元 1 和接触充电单元 10，以形成第一照相版盒，和在第二容器 22 内放置至少一个显影装置 4，以形成第二照相版盒，这样第一及第二照相版盒对设备的主组件是可拆卸安装的。容器 21 内可设或不设清洗装置 6。

在电子照相设备被用作为复印机或打印机时，可使曝光光图像 L 作为来自原物的反射光或通过原物的透射光来给出，或通过将读自原物的数据转化为信号并根据此信号借助半导体激光电子束等实行扫描。

按照本发明的电子照相感光单元可适用于具有短振动波长 380-500 纳米的半导体激光器，优选 400-450 纳米的半导体激光器。

顺便一提，具有新晶形的卟啉根合-锌化合物，呈现出极好的光电导体功能，其不仅可用于如上所述的电子照相感光单元，而且适用于太阳能电池、传感器、开关装置等。

以下将根据实施例对本发明进行更具体地描述，其不应被看成是对本发明范围的限制。在以下描述中，用于描述相对量的“份数”是按重量计的。

这里提及用于确定相关化合物晶形的 X 射线衍射数据，是基于 X 射线衍射术采用 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X-射线测定的数据，其条件如下：

设备：全自动 X 射线衍射设备（“MXP18”，由 MAC Science K. K. 公司提供）

X 射线管(靶)：	Cu
管电压：	50 千伏
管电流：	300 毫安
扫描方法：	2 θ / θ 扫描
扫描速度：	2 $^\circ$ /分

采样间隔： 0.020°
 起始角度(2θ)： 5°
 停止角度(2θ)： 40°
 发散狭缝： 0.5°
 散射狭缝： 0.5°
 接收狭缝： 0.3 毫米
 弯曲单色仪： 使用。

此外，这里所述 IR(红外光谱)数据是基于采用“FT/IR-420”(商品名，Nippon Bunko K.K.公司制造)测定的，元素分析数据是基于采用“FLASH EA1112”(商品名，由 Thermo Quest Co.公司制造)测定的。

在下述合成实施例 1-11 中，均参照 A. Shamin, P. Worthington 和 P. Hambright, J. Chem. Soc. Pak. 3 (1), p. 1-3 (1981) 等的报导，制备了各种卟啉化合物。

< 合成实施例 1 >

在回流下通过二个滴液漏斗对盛于三颈烧瓶内的 150 份丙酸一点一点地滴加 4 份吡啶-4-醛和 2.8 份吡咯。滴加之后，进一步回流该体系 30 分钟。在减压下馏出溶剂，并将残留物 and 对其添加的少量三乙胺一起通过一个硅胶柱，用氯仿作为洗脱液对其提纯，以获得 1.1 份的 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉，其元素分析和 IR 数据表示于下：

	测定	计算
C (%)	75.7	77.7
H (%)	4.5	4.2
N (%)	17.7	18.1

IR (KBr)峰：3467、1593、1400、1068、970 cm^{-1} 。

< 合成实施例 2 >

将 1 份 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉及 1 份氯化锌加至 100 份 N,N-二甲基甲酰胺中，并使该混合物回流 1 小时。在减压下馏出溶剂，将残留物通过一个铝柱用氯仿作为洗脱液加以提纯，以

获得 1 份 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌化合物, 其元素分析和 IR 数据表示于下:

	测定	计算
C (%)	66.1	70.4
H (%)	4.0	3.6
N (%)	15.6	16.4

IR (KBr)峰: 1595、993 cm^{-1} 。

<合成实施例 3>

将 5 份合成实施例 1 所得的卟啉化合物于 5 $^{\circ}\text{C}$ 下溶解于 150 份浓硫酸中, 并在搅拌下将该溶液滴加至 750 份冰水中, 造成重结晶, 并对其进行过滤, 在去离子水内对分散相洗涤四次, 然后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下对其真空干燥, 获得 3.5 份 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉结晶(称作结晶 E)。结晶 E 呈现与合成实施例 1 化合物相同的 IR 数据, 其 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线衍射图图 5 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) 为 8.2 $^{\circ}$ 、19.6 $^{\circ}$ 、20.7 $^{\circ}$ 及 25.9 $^{\circ}$ 处显示峰。

<合成实施例 4>

将 0.5 份由合成实施例 3 获得的结晶 E 和 15 份四氢呋喃及 15 份 1 毫米直径玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后过滤回收及干燥, 以获得一种也为结晶 E 类型的产品, 其 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线衍射图图 6 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) 为 8.2 $^{\circ}$ 、19.6 $^{\circ}$ 、20.7 $^{\circ}$ 及 25.9 $^{\circ}$ 处显示峰。

<合成实施例 5>

将 0.5 份由合成实施例 3 获得的结晶 E 和 15 份氯仿及 15 份 1 毫米直径玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后过滤回收及干燥, 获得一种也为结晶 E 类型的产品, 其 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线衍射图图 7 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) 为 8.2 $^{\circ}$ 、19.6 $^{\circ}$ 、20.7 $^{\circ}$ 及 25.9 $^{\circ}$ 处显示峰。

<合成实施例 6>

将 0.5 份由合成实施例 3 获得的结晶 E 和 15 份 N,N-二甲基甲酰胺及 15 份 1 毫米直径玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后过滤回收及干燥, 获得一种也为结晶 E 类型的产品, 其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 8 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 8.2° 、 19.6° 、 20.7° 及 25.9° 处显示峰。

<合成实施例 7>

将 0.5 份由合成实施例 3 获得的结晶 E 和 15 份直径 1 毫米玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后通过水法超声波处理(即在水介质中的超声波分散)、过滤回收及加以干燥, 获得一种也为结晶 E 类型的产品, 其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 5 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9° 、 19.8° 、 20.7° 及 25.9° 处显示峰。

<合成实施例 8>

将 0.5 份由合成实施例 3 获得的结晶 E 和 15 份甲醇及 15 份 1 毫米直径玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后过滤回收及干燥, 获得一种也为结晶 E 类型的产品, 其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 10 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 8.2° 、 19.7° 、 20.8° 及 25.9° 处显示峰。

<合成实施例 9>

将 0.5 份由合成实施例 6 获得的结晶 E 和 15 份直径 1 毫米玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后通过水法超声波处理、过滤回收及干燥, 获得一种也为结晶 E 类型的产品, 其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 11 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 8.3° 、 19.7° 、 20.7° 及 25.8° 处显示峰。

<合成实施例 10>

将 0.5 份由合成实施例 2 中获得的 卟啉根合-锌化合物与 15 份 1 毫米直径玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时, 然后通过水法超声波处理、过滤回收及干燥, 获得一种无定形 5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H 卟啉根合-锌化合物, 其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 12 没有清晰峰显示。

<合成实施例 11>

将 0.5 份由合成实施例 10 获得的卟啉根合-锌化合物和 15 份四氢呋喃及 15 份直径 1 毫米玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时，然后过滤回收及干燥，获得一种也为结晶 D 类型的产品，其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 13 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9.1° 、 10.5° 、 11.2° 及 14.5° 处显示峰。

(实施例 1-1)

将 0.5 份由合成实施例 10 获得的卟啉根合-锌化合物和 15 份氯仿及 15 份直径 1 毫米玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时，然后通过过滤回收及干燥，获得一种结晶 A 类型的产品，其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 14 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 9.4° 、 14.2° 及 22.2° 处显示峰。

(实施例 1-2)

将 0.5 份由合成实施例 10 获得的卟啉根合-锌化合物和 15 份 N,N-二甲基甲酰胺及 15 份直径 1 毫米玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时，然后通过过滤回收及干燥，获得一种结晶 B 类型的产品，其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 15 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.0° 、 10.5° 、 17.8° 及 22.4° 处显示峰。

(实施例 1-3)

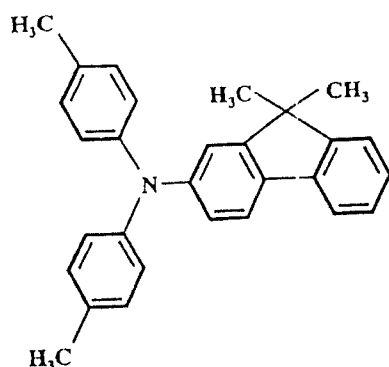
将 0.5 份由合成实施例 10 获得的卟啉根合-锌化合物和 15 份甲醇及 15 份直径 1 毫米玻璃珠一起置于油漆振荡器中分散 24 小时，然后通过过滤回收及干燥，获得一种为结晶 C 类型的产品，其 CuK α 特征 X 射线衍射图图 16 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 7.4° 、 10.2° 及 18.3° 处显示峰。

(实施例 2-1)

将 5 份甲氧基甲基化尼龙(平均分子量=32000)及 10 份醇可溶共聚尼龙(平均分子量=29000)溶于 95 份甲醇中，获得一种涂料液，用一绕线棒(wire bar)将该涂料液涂布至 15 厘米 x 20 厘米的铝片上，并加以干燥，形成一层 0.5 微米厚度的底涂层。

然后，将 4 份由合成实施例 3 获得的结晶 E(5, 10, 15, 20-四(4-吡啶基)-21H, 23H-卟啉根合-锌结晶)加至在 100 份环己酮中有 2 份聚乙烯醇缩丁醛树脂(“BX-1”，由 Sekisui Kagaku Kogyo K.K. 公司制造)的溶液中，在油漆振荡器中分散该混合物 3 小时，然后用 150 份醋酸乙酯加以稀释，获得一种分散液，然后用绕线棒将此分散液涂布于该底涂层上，并加以干燥，形成 0.2 微米厚度的电荷产生层。

然后，将 5 份下式所示的三苯基化合物：



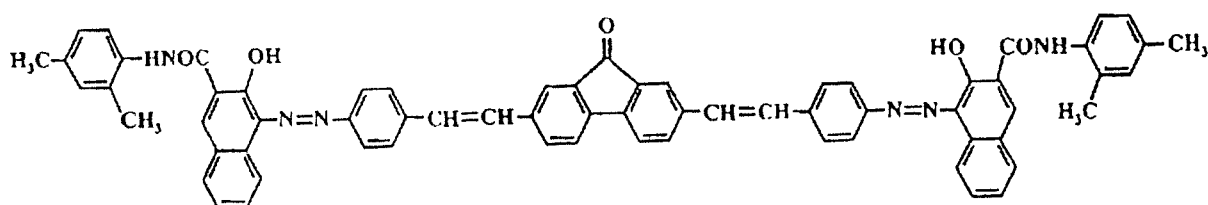
和 5 份聚碳酸酯树脂(“IUPILON Z200”，由 Mitsubishi Engineering-Plastics K.K. 公司制造)溶于 35 份氯苯中，获得一种涂料液，将该涂料液用绕线棒涂布于该电荷产生层上，并加以干燥，形成 20 微米厚度的电荷迁移层，从而获得了一种电子照相感光单元。

(实施例 2-2 至 2-12)

用和实施例 2-1 同样的方法，制备 11 个感光单元，但不同的是利用了表 1 所示实施例或合成实施例中制备的卟啉化合物或结晶，作为电荷产生材料代替结晶 E 出现在下文中。

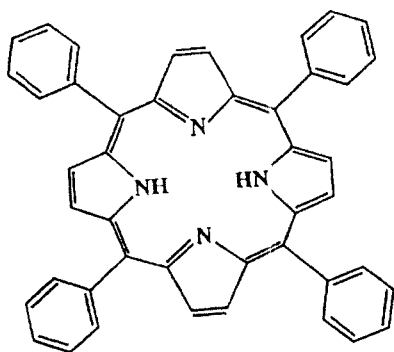
(对照实施例 2-1)

按实施例 2-1 同样的方法，但不同的是利用了具有如下所示结构的对照偶氮化合物 A:



(对照实施例 2-2)

按实施例 2-1 同样的方法, 制备一种感光单元作为电荷产生材料代替结晶 E, 但不同的是利用了对照卟啉化合物 B (即 5, 10, 15, 20-四苯基-21H, 23H-卟啉), 此对照卟啉化合物 B 是按合成实施例 1 同样的方法获得的, 但不同的是利用了苯甲醛代替吡啶-4-醛, 其 $\text{CuK}\alpha$ 特征 X 射线衍射图图 17 在布拉格角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 为 8.6° 、 14.7° 、 17.4° 处显示峰, 其结构如下。



[灵敏度测试]

对上述实施例及对照实施例中制备的各感光单元均进行如下灵敏度测试。

在测试中, 对各感光单元充电至初始表面电位-700 伏特, 并将其曝露于波长 403 纳米的单色光下, 该单色光通过把来自卤素灯的光线传送通过一个干涉滤光器而获得并被透射通过一个设置在与该感光单元接触位置的 10 cm^2 导电 NESA 玻璃片 (为了使感光单元产生表面电位和测定感光单元曝光后的表面电位), 由此测定表面电位降低一半 (-350 伏特) 所需的半衰曝光能量 $E_{1/2}$ ($\mu \text{ J/cm}^2$)。

测定结果示于下表 1 中。

表 1

实施例	卟啉化合物		在 403 纳米下的半衰能量 $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
	实施例	结晶	
2-1	合成 3	E	2.36
2-2	合成 4	E	1.27
2-3	合成 5	E	1.69
2-4	合成 6	E	1.19
2-5	合成 7	E	0.86
2-6	合成 8	E	1.23
2-7	合成 9	E	1.01
2-9 (对照)	合成 11	D	14.9
2-10	1-1	A	6.23
2-11	1-2	B	8.52
2-12	1-3	C	8.59
2-1 (对照)	对照化合物 A*1	-	94
2-2 (对照)	对照化合物 B*2	-	*3

* 1: 偶氮化合物

* 2: 无金属四苯基卟啉化合物

* 3: $E_{1/2}$ 的测定不可能, 因为曝光基本上没有使表面电位下降。

(实施例 3 -1)

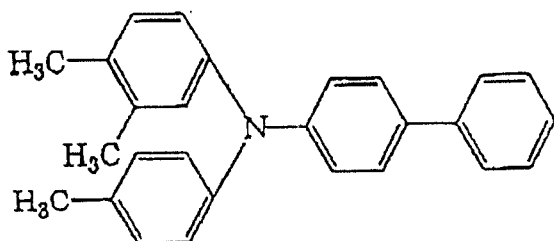
制备一种导电性的涂料, 采用方法: 将 50 份涂布了含 10%-氧化锡的氧化锡的二氧化钛粉末、25 份甲阶酚醛树脂型的酚醛树脂、20 份甲基纤维素、5 份甲醇及 0.002 份硅油(聚二甲基硅氧烷-聚氧化烯共聚物, 平均分子量=3000)的混合物与 1.2 毫米直径玻璃珠一起置于砂磨机中分散 2 小时。

用上述制备的导电涂料, 通过浸涂方法将其涂布至 62 毫米直径的铝圆筒上, 并于 140℃ 下干燥 30 分, 形成一层 16 微米厚的导电层。

采用浸涂方法, 将 5 份 6-66-61-12 季聚酰胺共聚物树脂在与 70 份甲醇和 25 份丁醇的混合溶剂中形成的溶液涂布至该导电层上, 并加以干燥, 形成 0.6 微米厚度的底涂层。

然后，将 2.5 份在合成实施例 7 中制备的结晶 E 及 1 份聚乙烯醇缩丁醛树脂（“ESLEC BX-1”，由 Sekisui Kagaku Kogyo K. K. 公司制造）加至 50 份环己酮中，并使该混合物和 1.2 毫米直径的玻璃珠在砂磨机中分散 6 小时，然后用 40 份环己酮及 60 份醋酸乙酯加以稀释，获得一种涂料，再将此涂料浸涂至底涂层上，并在 130℃ 下干燥 20 分钟，形成一层 0.20 微米厚度的电荷产生层。

然后，将 8 份由实施例 2-1 中所用的三苯胺化合物及 1 份如下式所示的三苯胺化合物：



与聚碳酸酯树脂（“IUPILON Z400”，Mitsubishi Engineering-Plastics K. K. 公司制造）一起溶解于 70 份氯苯及 30 份甲缩醛的混合溶剂中，形成一种涂料，将此涂料浸涂在该电荷产生层上，并于 110℃ 下干燥 1 小时，形成一层 17 微米厚的电荷迁移层，从而获得一种电子照相感光单元。

在用具有振动波长 405 纳米的紫色半导体激光器（“VIOLET LASER DIODE”，由 Nichia Kagaku Kogyo K. K. 公司制造）与相关光学系统一起替代改型该激光器装置之后，将由此制备的感光单元插入能商业供应的激光束打印机（“COLOR LASER SHOT-LBP 2360”，Canon K. K. 公司制造）中，用于进行成象。结果，获得了具有高分辨率及良好分级特征的图像。

如上所述，按照本发明将具有专门结构的卟啉化合物加入感光层中，构成一种电子照相感光单元，当与包括具有短振动波长 380-500 纳米的半导体激光器的曝光体系结合使用时，这种电子照相感光单元呈现出极好的灵敏度。这里还提供了一种照相版盒及一种包括这种感光单元的电子照相设备。

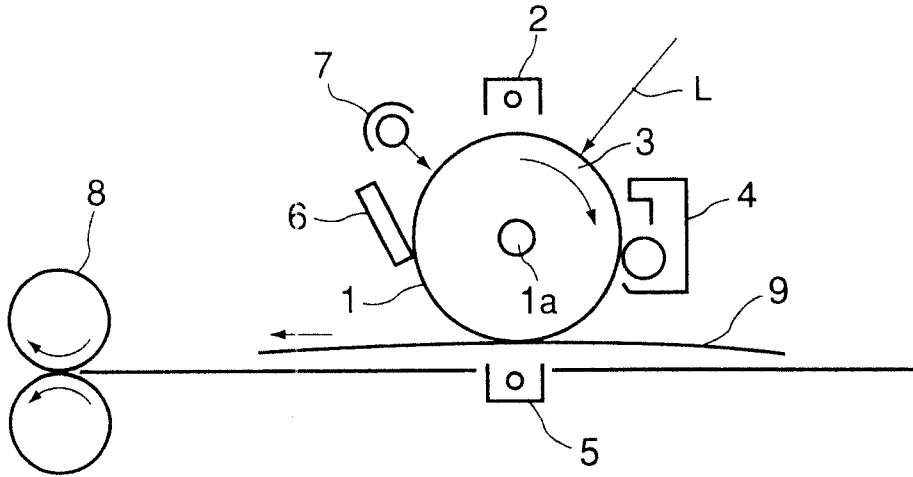


图 1

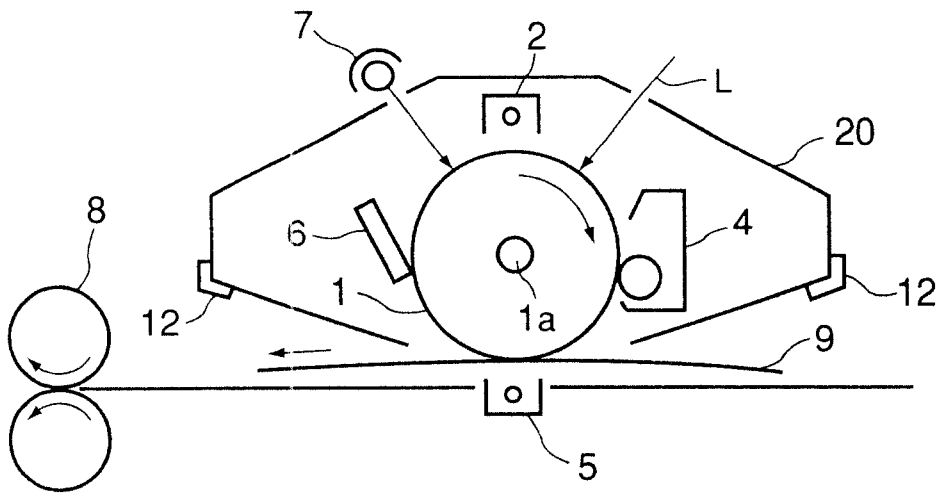


图 2

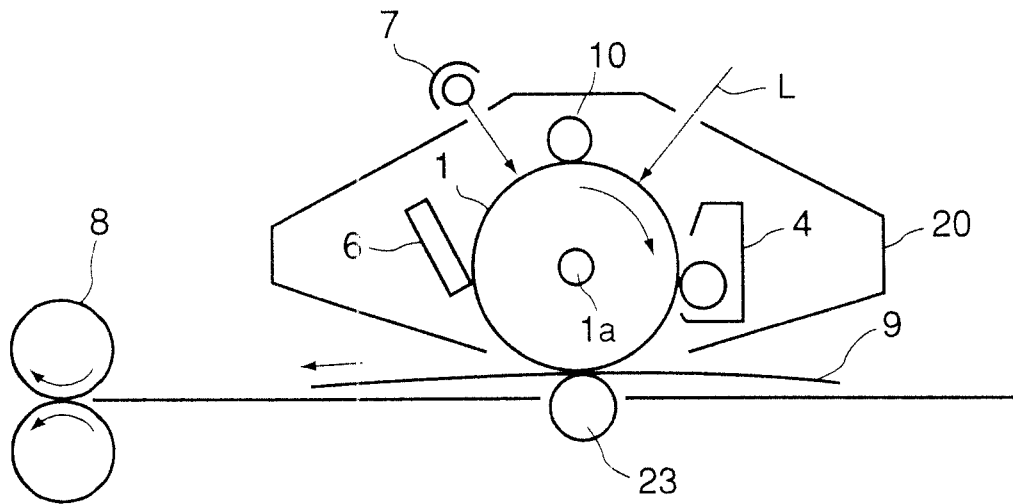


图 3

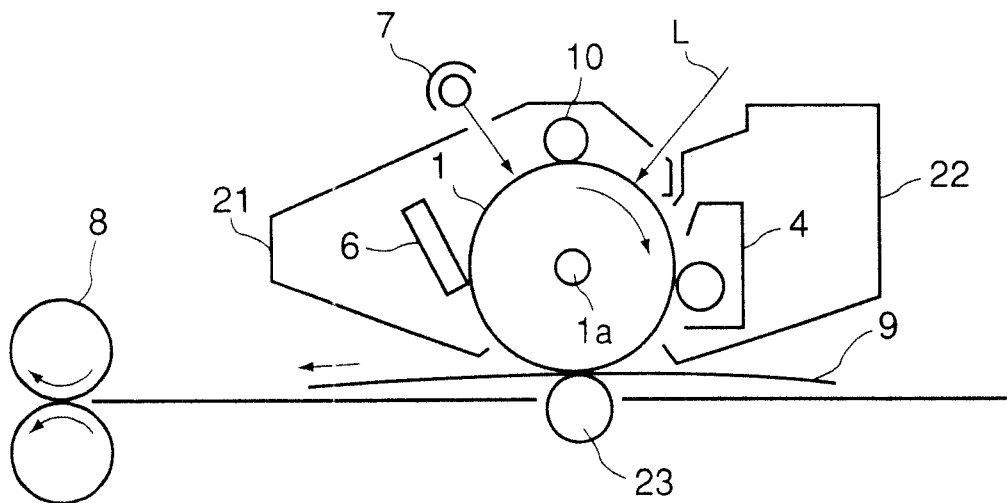


图 4

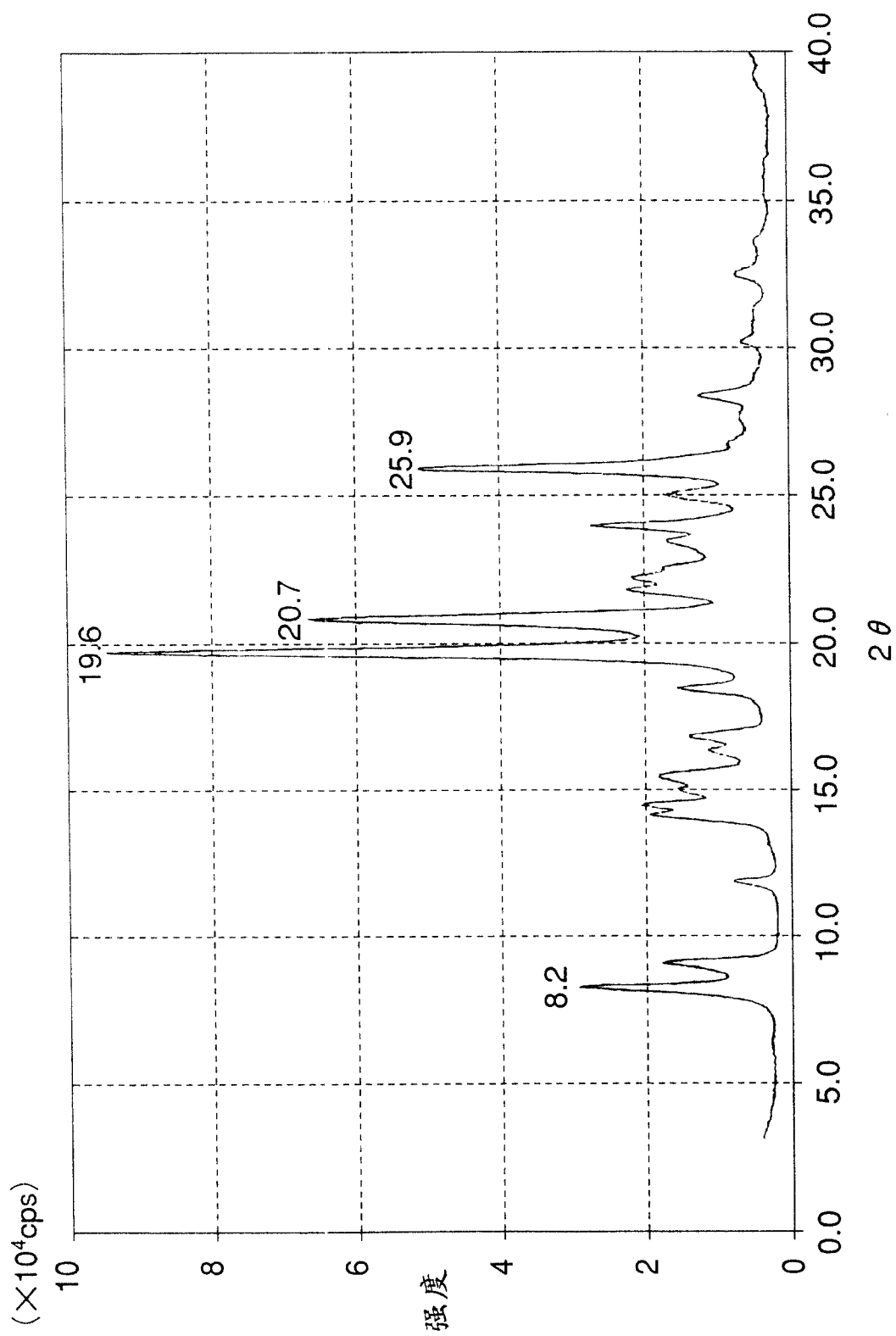


图 5

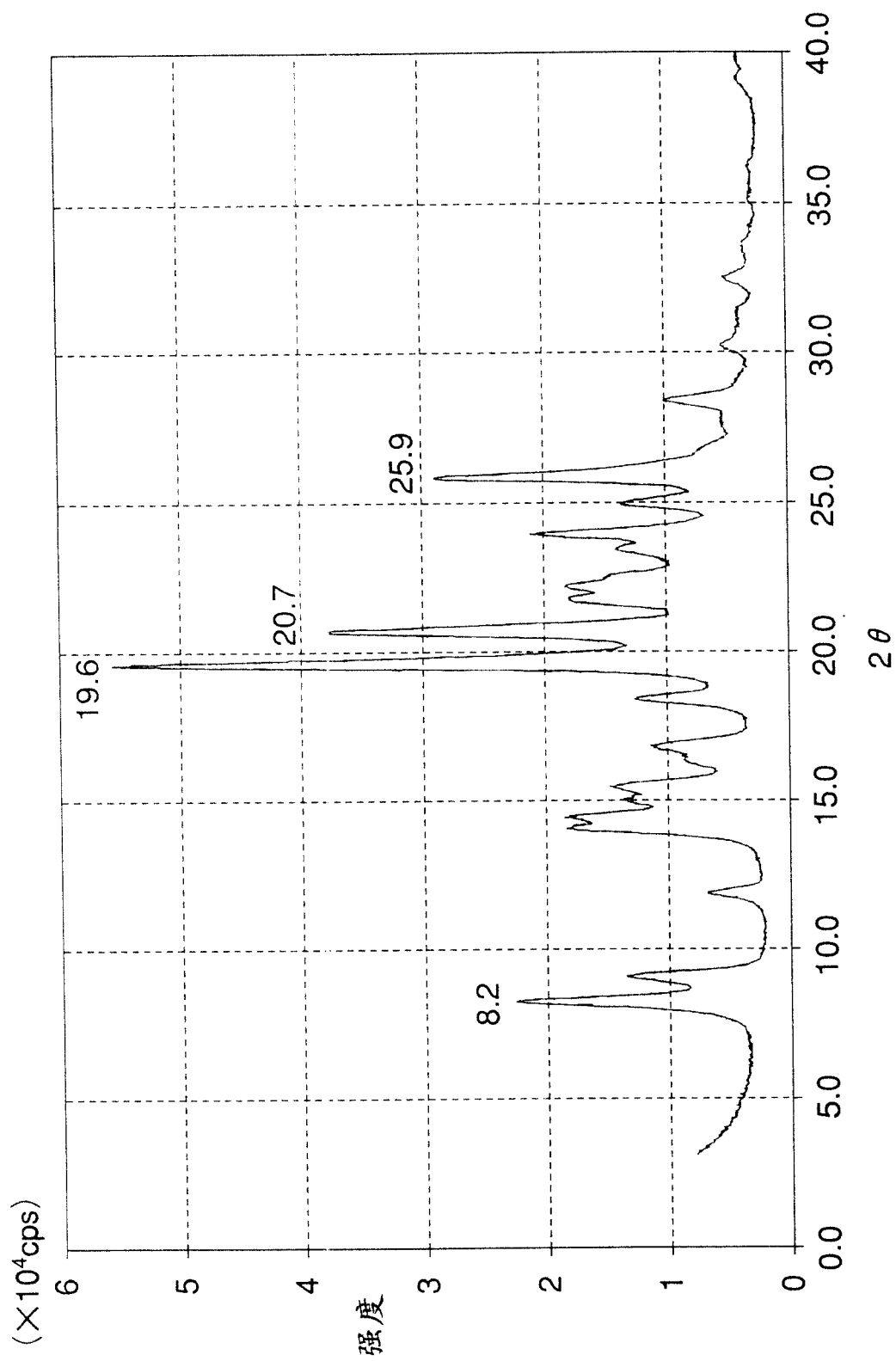


图 6

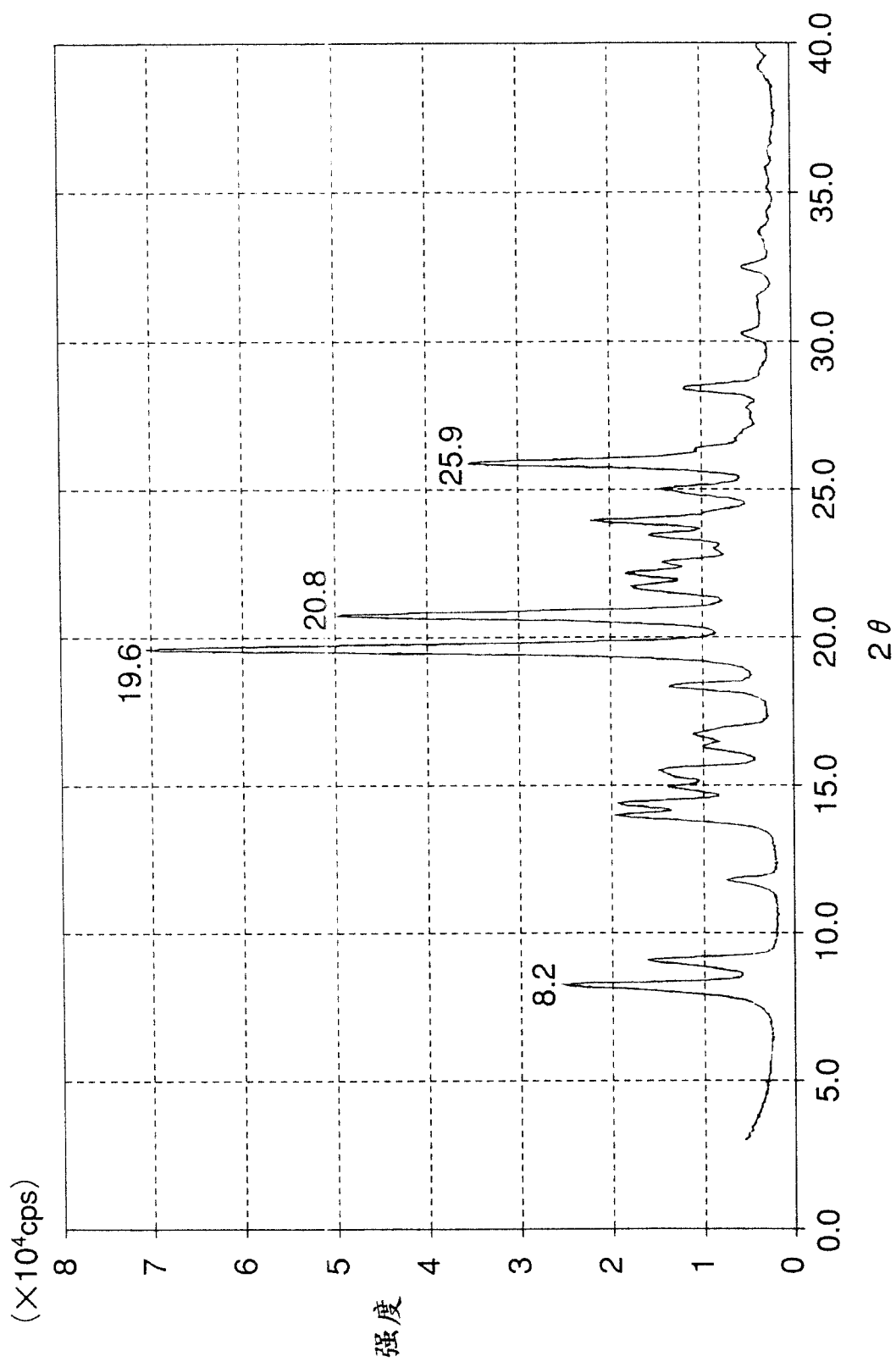


图 7

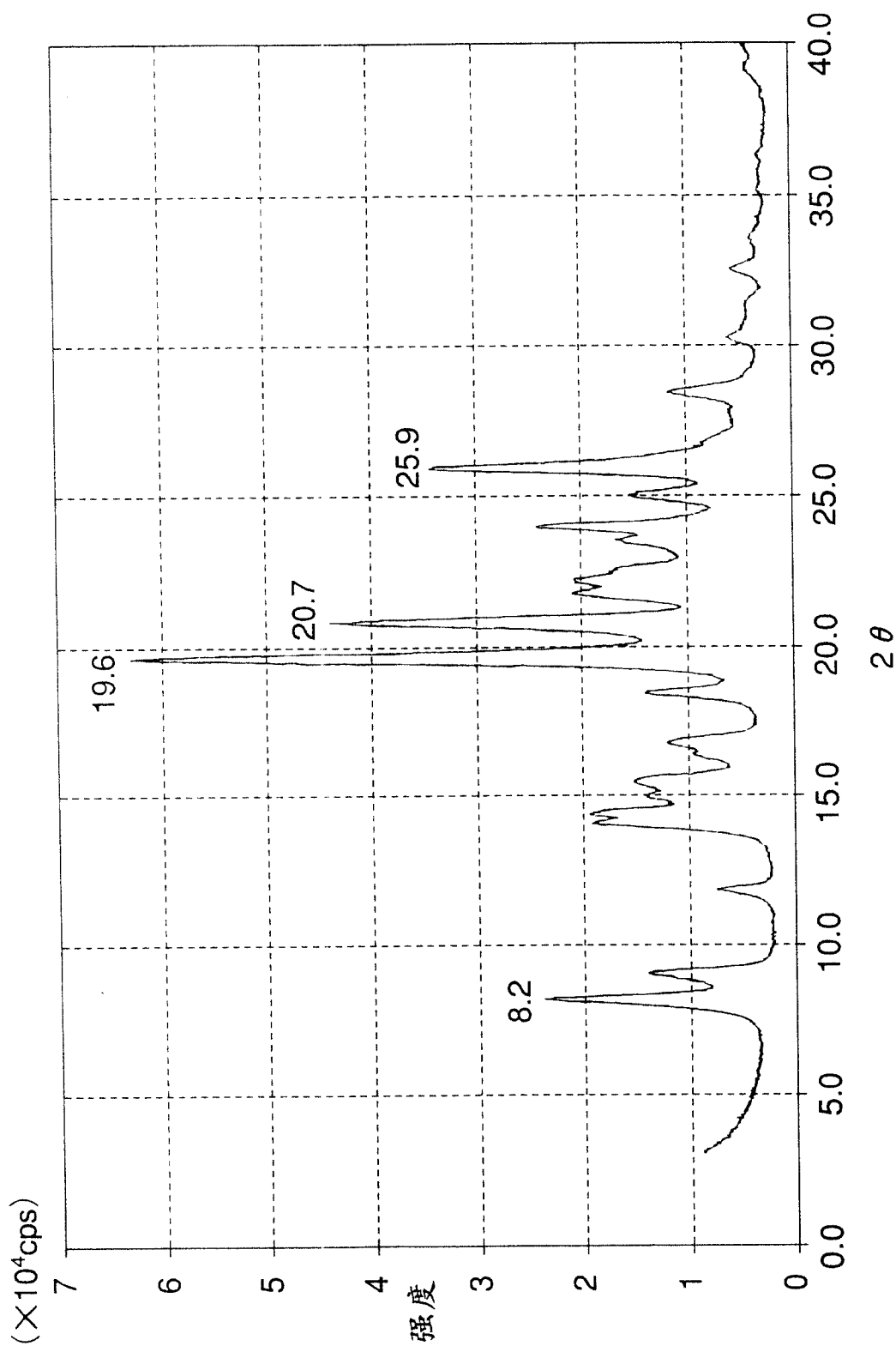


图 8

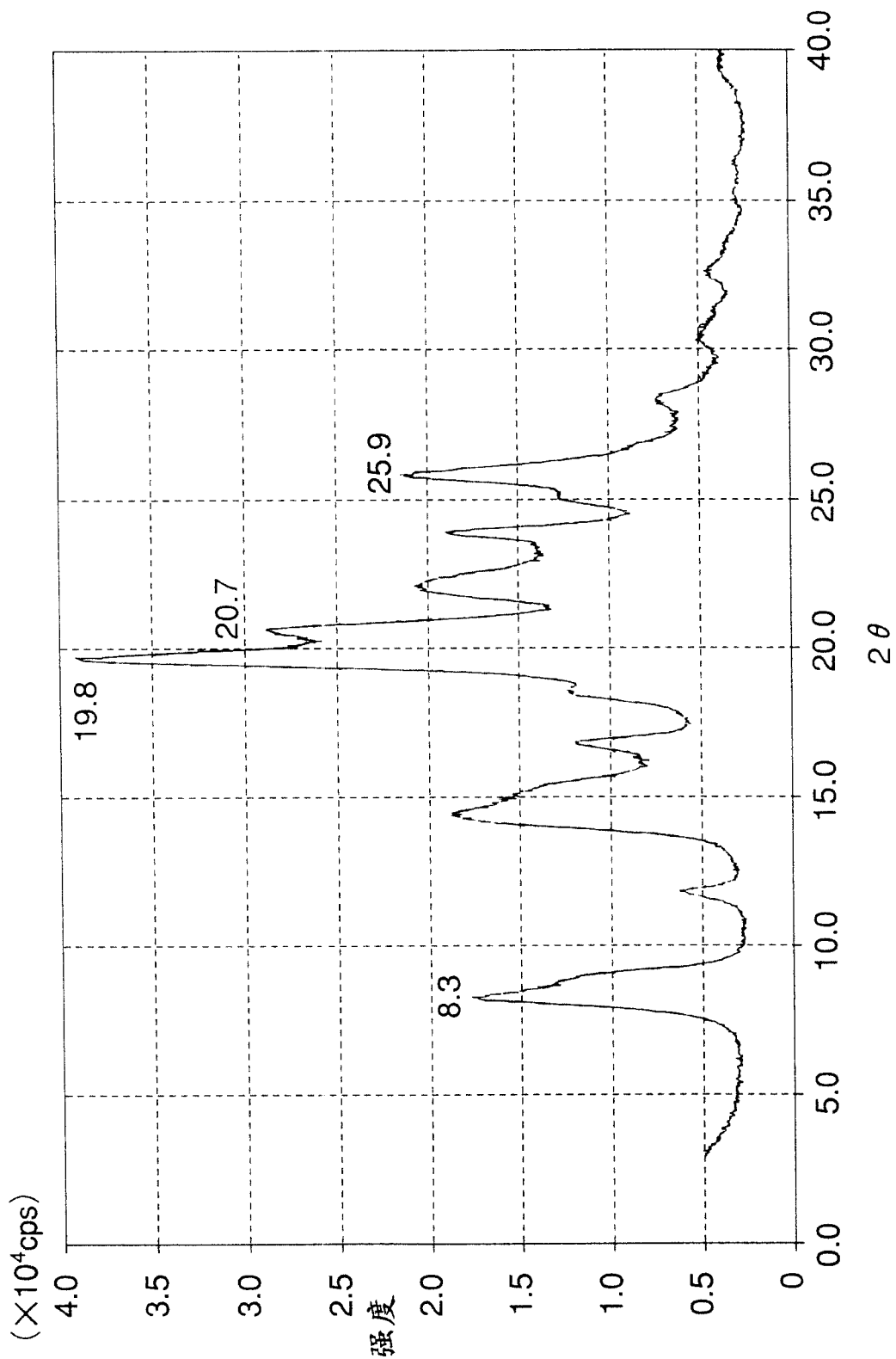


图 9

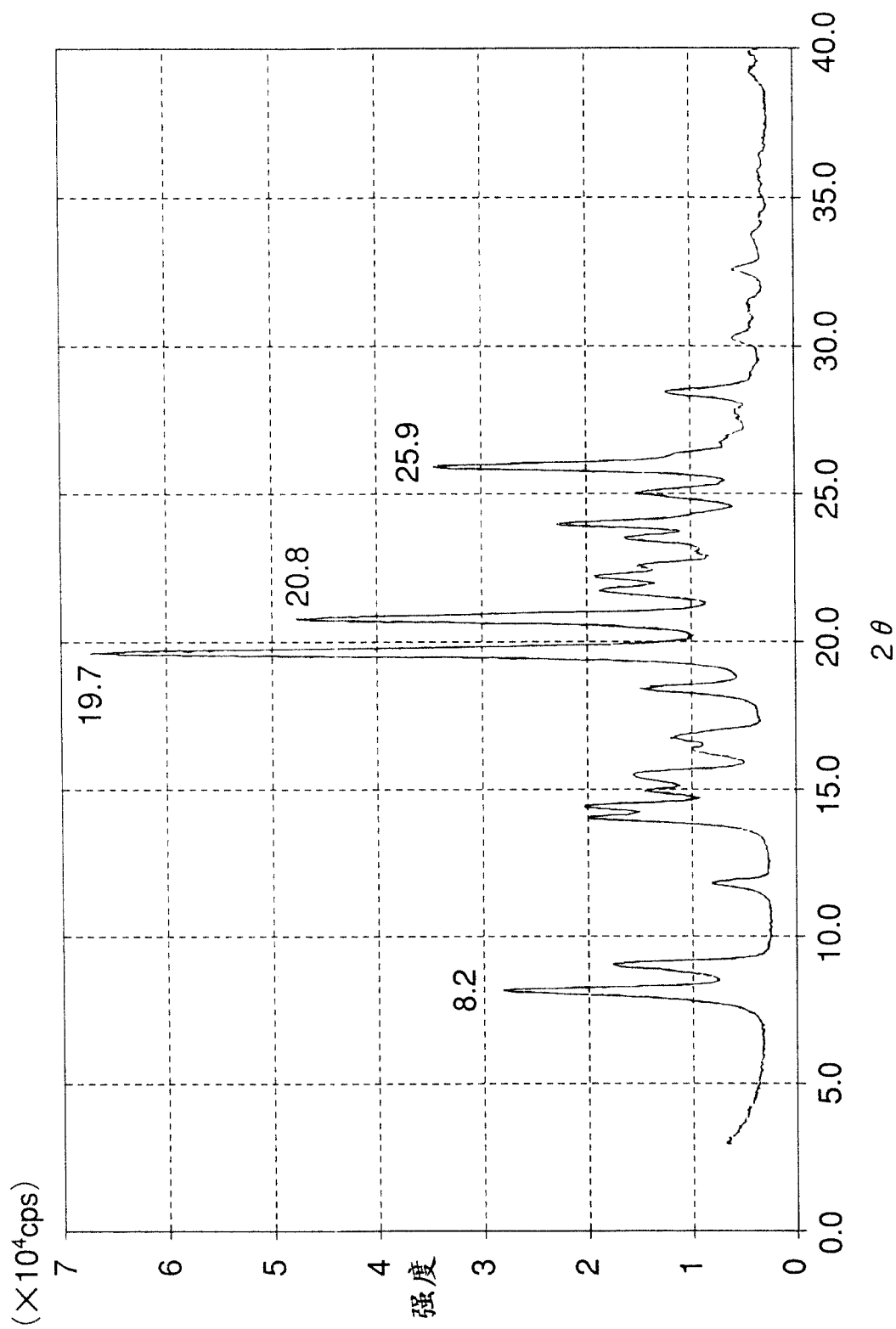


图 10

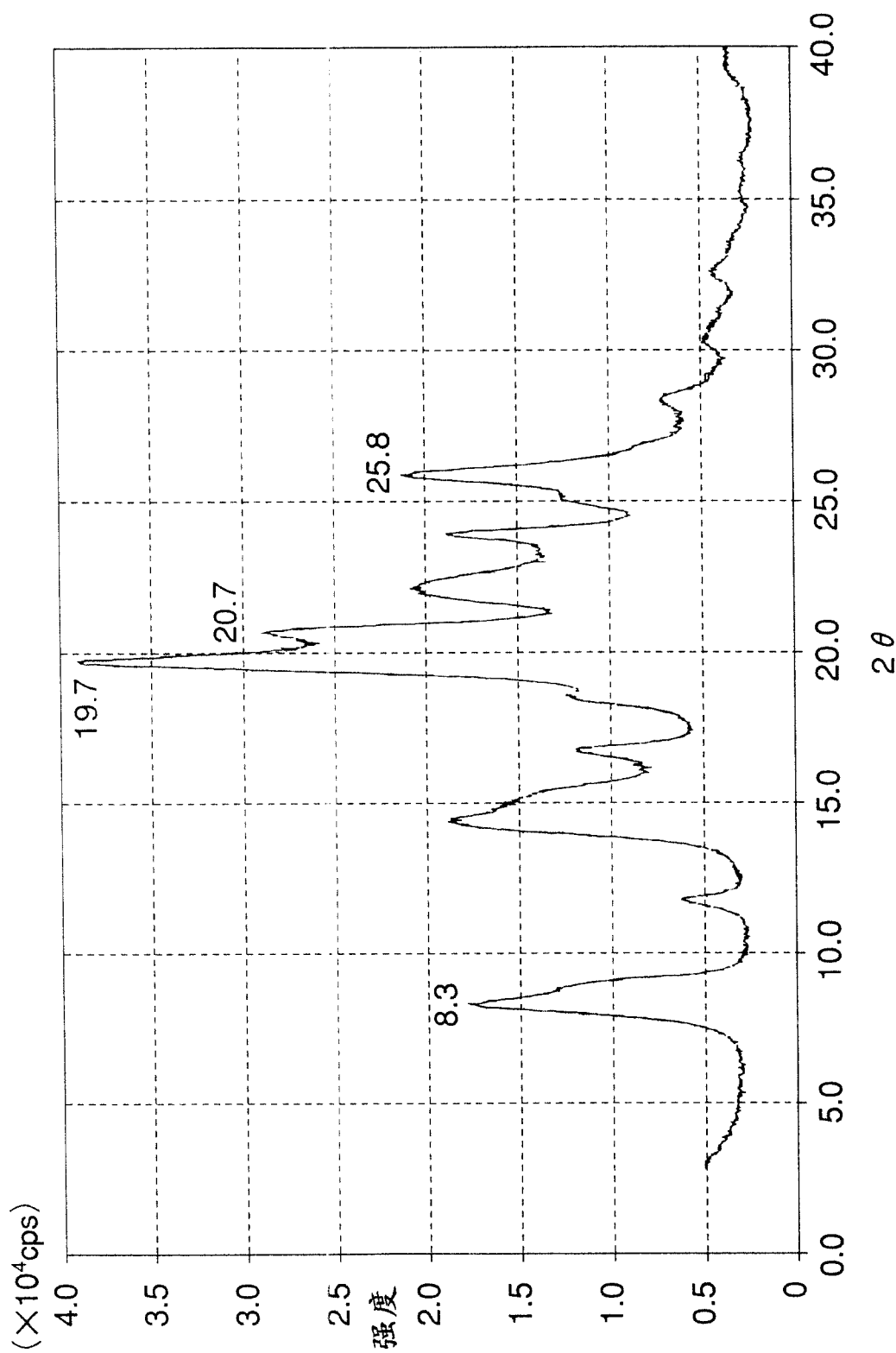


图 11

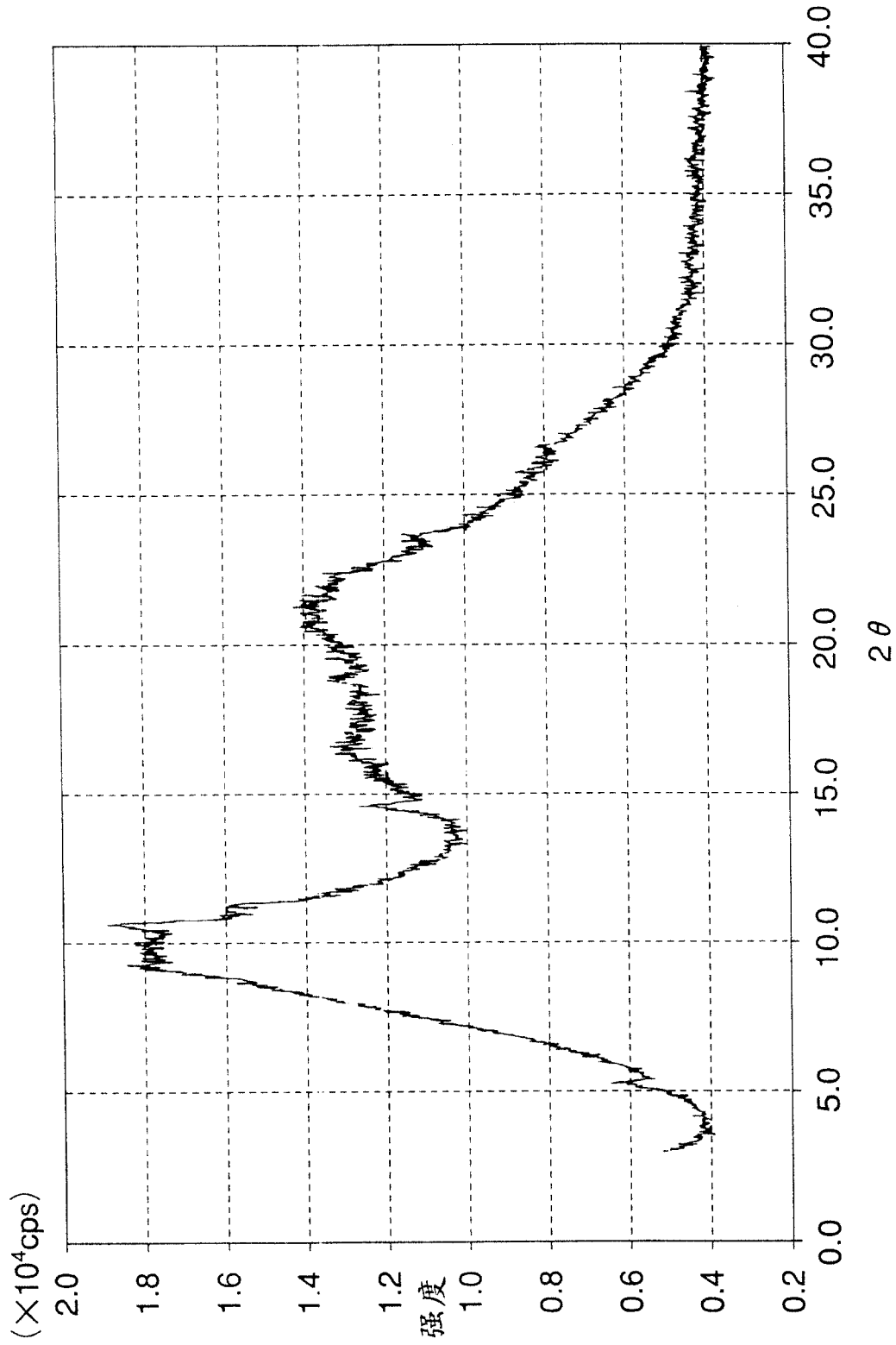


图 12

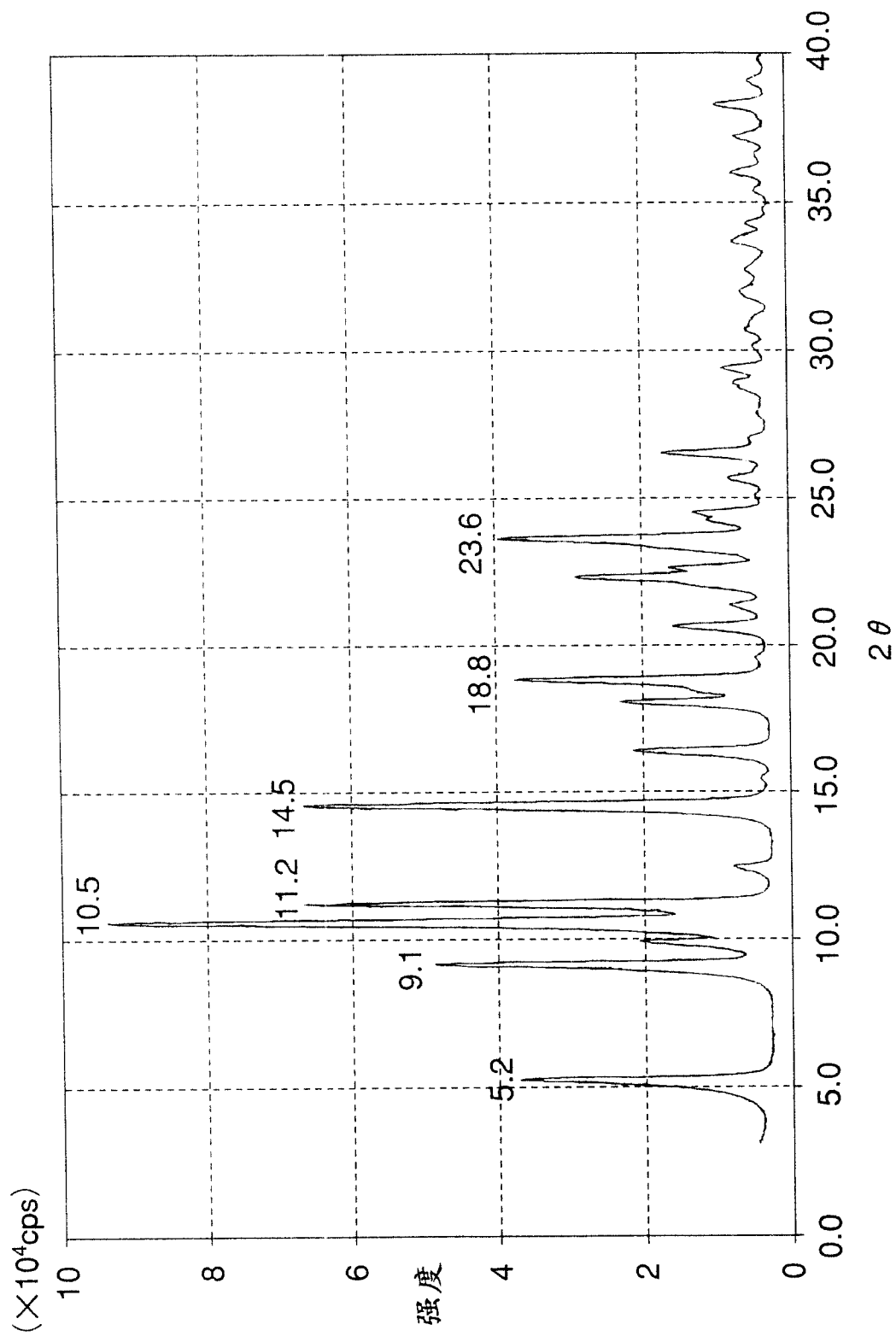


图 13

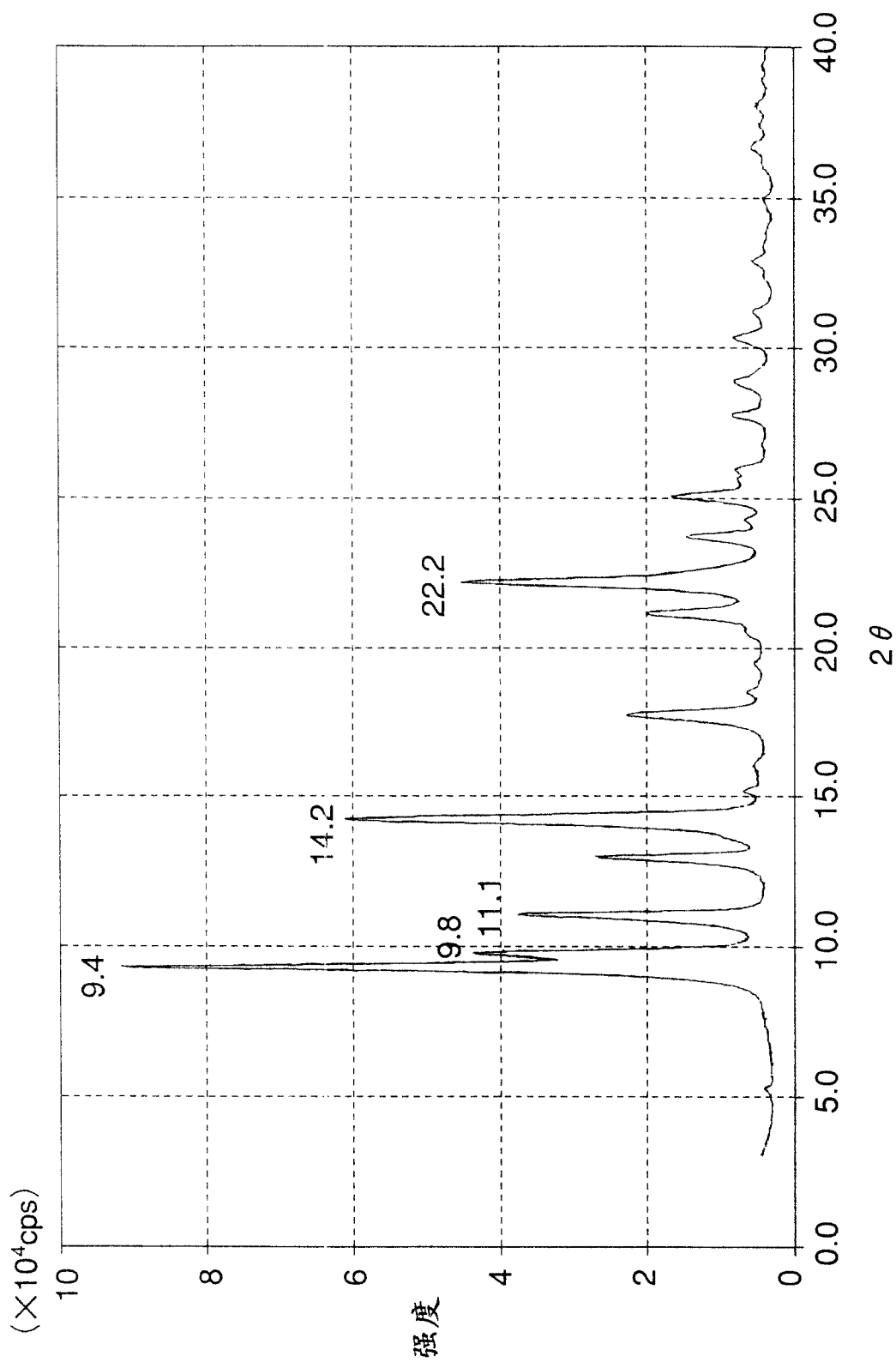


图 14

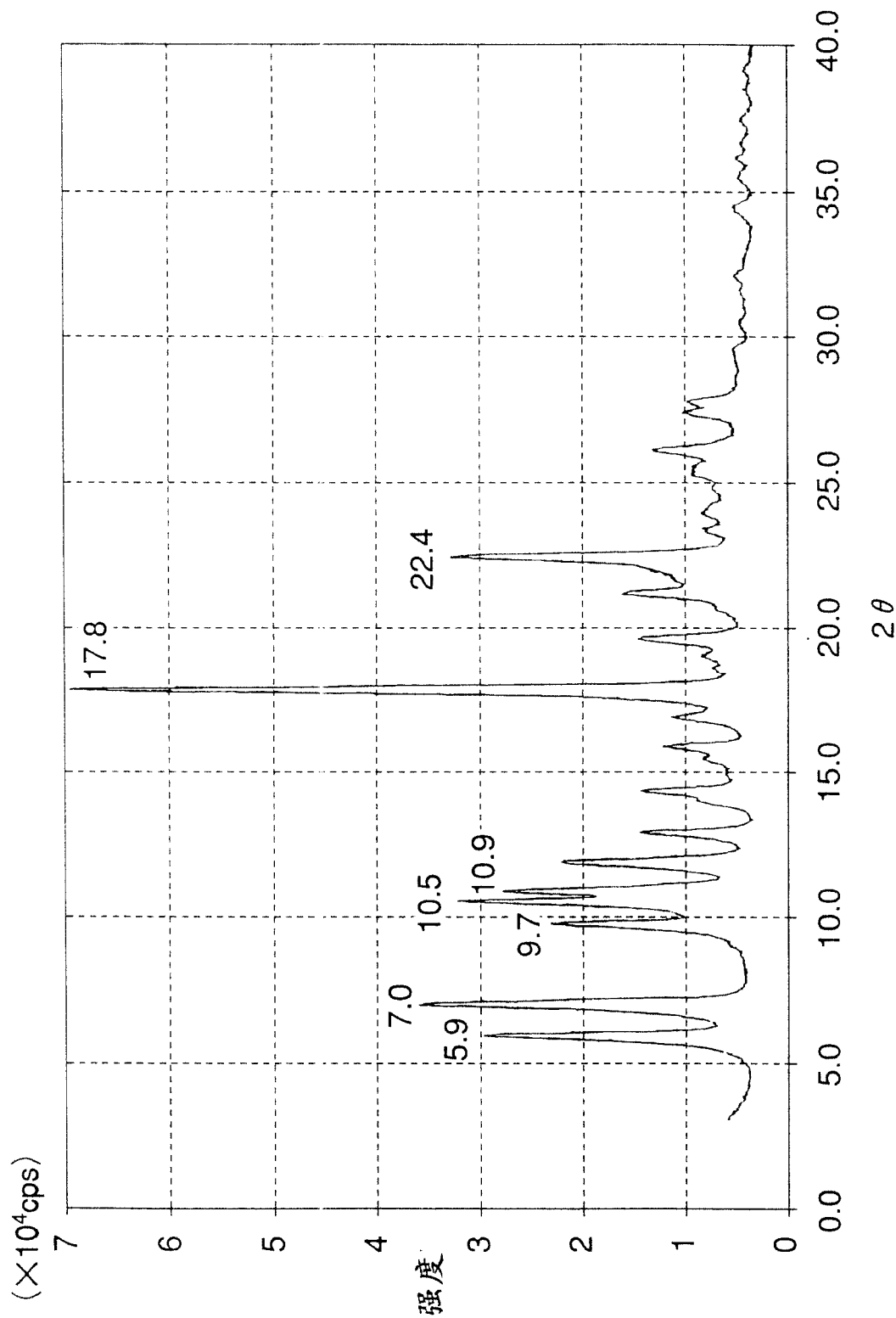


图 15

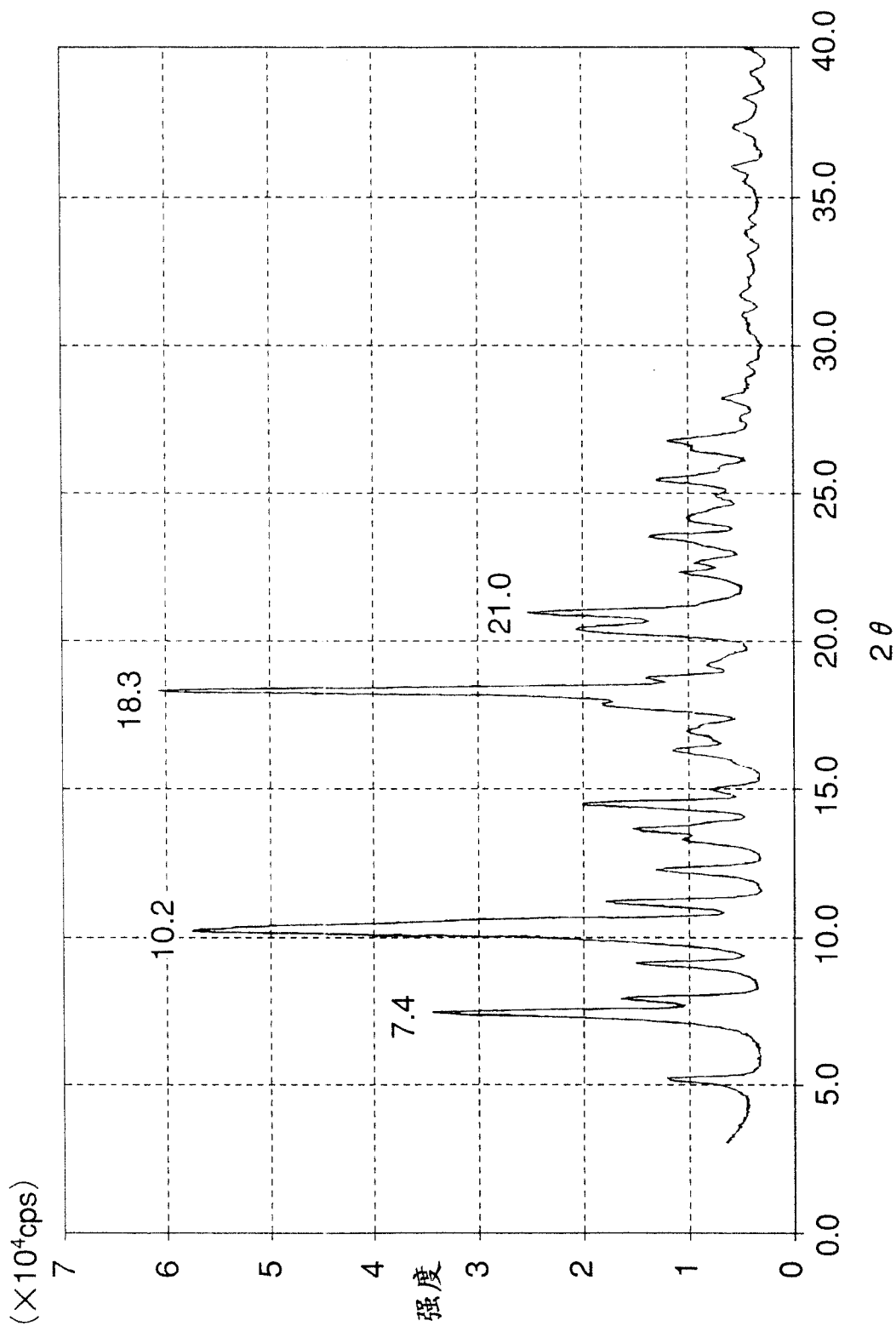


图 16

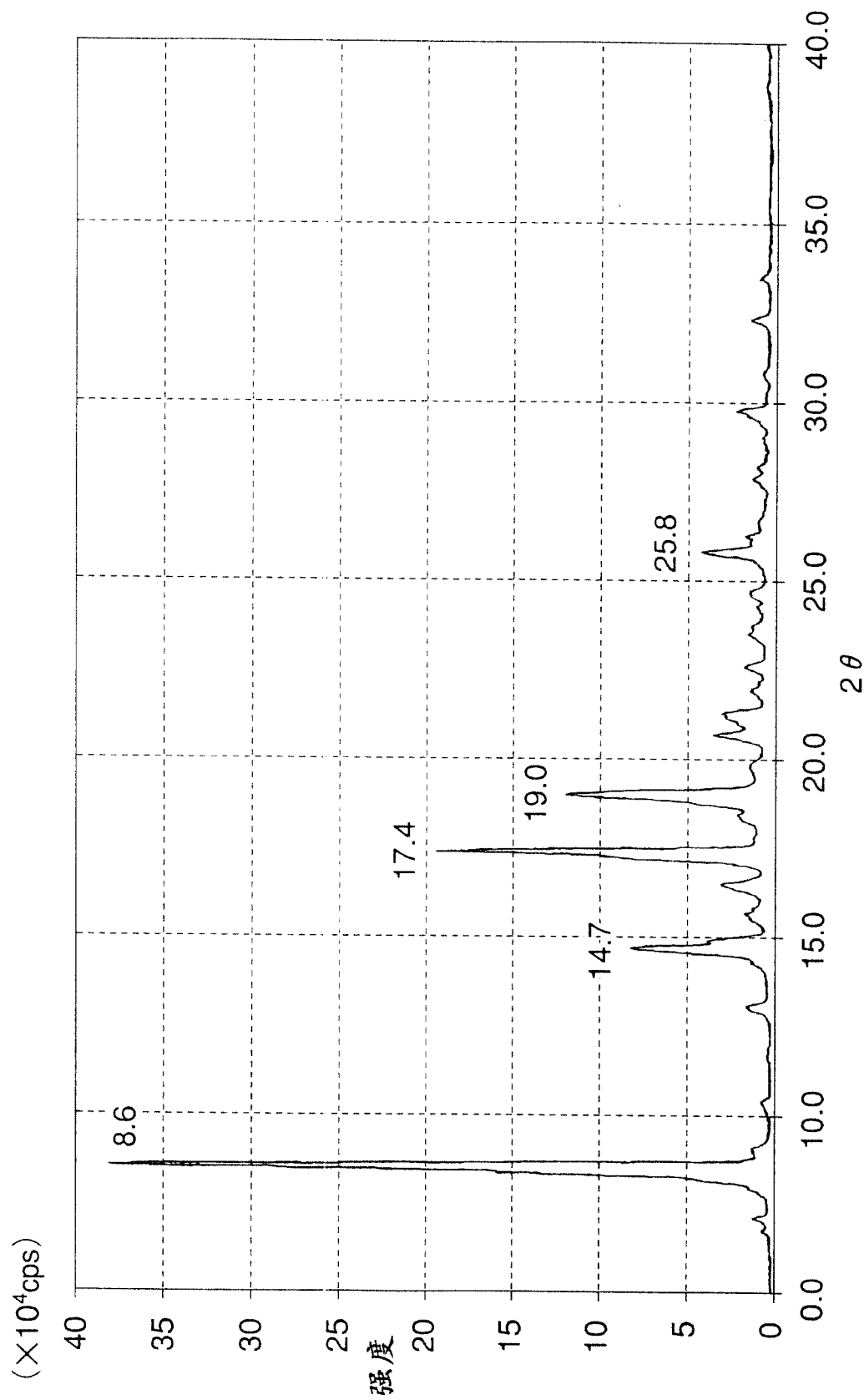


图 17