



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월01일

(11) 등록번호 10-1573567

(24) 등록일자 2015년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03G 5/06 (2006.01) C09B 67/50 (2006.01)
G03G 15/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0136792

(22) 출원일자 2012년11월29일

심사청구일자 2013년11월29일

(65) 공개번호 10-2013-0061084

(43) 공개일자 2013년06월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-262020 2011년11월30일 일본(JP)

JP-P-2012-244475 2012년11월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US20090061340 A1*

JP2001040237 A*

KR1020070068249 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고

(72) 발명자

가와하라 마사타카

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

다나카 마사토

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박충범

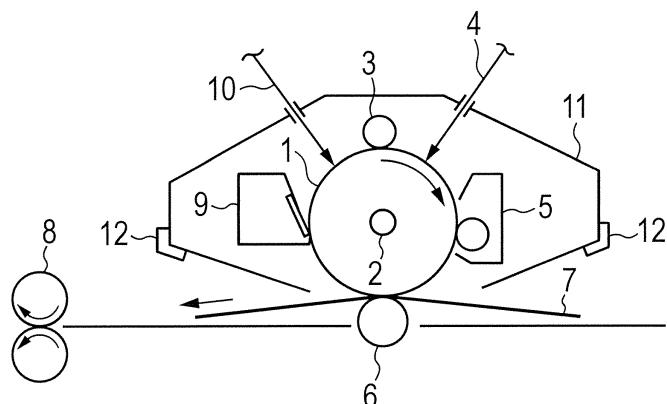
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 전자사진 감광체, 프탈로시아닌 결정의 제조 방법, 전자사진 감광체의 제조 방법, 프로세스 카트리지, 전자사진 장치, 및 프탈로시아닌 결정

(57) 요약

본 발명은, 지지체, 및 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자사진 감광체를 제공하며, 감광층은 하기 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 포함한다: $8.9 \leq \delta P \leq 10.7$ (A) 및 $-3.2 \leq L \leq -1.5$ (B) (식 (A)에서, δP 는 한센 용해도 파라미터의 극성 항을 나타내고, 식 (B)에서, L은 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로 얻은 LUMO(최저준위 비점유 분자 궤도)의 에너지 준위(eV)를 나타냄).

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

와타리구치 가나메

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

무라카미 다케시

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

요시다 아키라

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

명세서**청구범위****청구항 1**

삭제

청구항 2

삭제

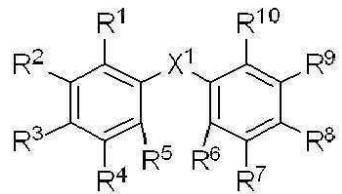
청구항 3

지지체; 및

상기 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하며,

상기 감광층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물이 결정 내에 함유된 프탈로시아닌 결정을 포함하는, 전자사진 감광체.

[화학식 1]



화학식 1에서,

R¹ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 할로겐 원자, 아릴옥시카르보닐기, 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기이고;

치환된 알킬기의 치환체, 및 치환된 아릴옥시기의 치환체는 각각 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 알콕시기이고;

R¹ 내지 R¹⁰ 중 하나 이상은 히드록시기이고;X¹은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타낸다.**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 프탈로시아닌 결정은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정인, 전자사진 감광체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정은, CuK α X-선 회절에서, 7.4° 및 28.3°의 브래그 각도(Bragg angles) 2 θ ± 0.2°에서 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정인, 전자사진 감광체.**청구항 6**

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

프로세스 카트리지이며,

제3항에 기재된 전자사진 감광체; 및

상기 전자사진 감광체의 표면을 대전시키기 위한 대전 유닛과; 상기 전자사진 감광체의 표면 상에 형성된 정전 잠상을 토너로 현상하여 토너 화상을 형성하기 위한 현상 유닛과; 전사 재료 상에 토너 화상을 전사한 후, 상기 전자사진 감광체의 표면 상에서 토너를 제거하기 위한 클리닝 유닛(cleaning unit)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유닛을 포함하며,

상기 전자사진 감광체 및 상기 하나 이상의 유닛은 일체식으로 지지되어 있으며,

상기 프로세스 카트리지는 전자사진 장치의 본체에 탈착가능하게 탑재될 수 있는, 프로세스 카트리지.

청구항 13

제3항에 기재된 전자사진 감광체;

상기 전자사진 감광체의 표면을 대전시키기 위한 대전 유닛;

상기 전자사진 감광체의 대전된 표면을 화상 노광 광으로 조사하여 정전 잠상을 형성하기 위한 화상 노광 유닛;

상기 전자사진 감광체의 표면 상에 형성된 정전 잠상을 토너로 현상하여 토너 화상을 형성하기 위한 현상 유닛;
및

상기 전자사진 감광체의 표면 상에 형성된 토너 화상을 전사 재료 상에 전사하기 위한 전사 유닛을 포함하는,
전자사진 장치.

청구항 14

삭제

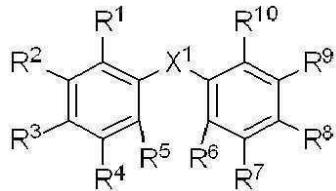
청구항 15

삭제

청구항 16

하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 결정 내에 포함하는, 프탈로시아닌 결정.

[화학식 1]



화학식 1에서,

R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 할로겐 원자, 아릴옥시카르보닐기, 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 또는 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기이고;

치환된 알킬기의 치환체, 및 치환된 아릴옥시기의 치환체는 각각 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 알콕시기이고;

R^1 내지 R^{10} 중 하나 이상은 히드록시기이고;

X^1 은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타낸다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자사진 감광체, 프탈로시아닌 결정의 제조 방법, 전자사진 감광체의 제조 방법, 프로세스 카트리지, 전자사진 장치, 및 프탈로시아닌 결정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 사진 장치를 위한 화상 노광 유닛으로서 빈번하게 사용되고 있는 반도체 레이저의 진동 파장은 현재 650 내지 820nm와 같은 장파장이다. 따라서, 장파장의 광에 높은 감도를 갖는 전자사진 감광체가 개발되고 있다.

[0003] 이러한 장파장 영역의 파장을 갖는 광에 높은 감도를 갖는 전하-발생 물질로서 프탈로시아닌 안료가 효과적이다. 특히, 옥시티나늄 프탈로시아닌 및 갈륨 프탈로시아닌은 우수한 감도 특성을 가지며, 지금까지 이의 다양한 결정 형태가 보고되어 있다.

[0004] 프탈로시아닌 안료를 사용하는 전자사진 감광체는 우수한 감도 특성을 갖는다. 그러나, 생성된 광전하 (photocarrier)가 전자사진 감광체의 감광층 상에 남기 쉽다. 따라서, 전자사진 감광체는 하기 문제를 포함한다. 즉, 일종의 메모리로서 단기간 전기 전위 변화가 발생하고, 이것은 고스트 화상과 같은 화상 결함을 유발하기 쉽고, 반복 사용과 관련된 장기간 전기 전위 변화를 유발하기 쉽다.

[0005] 일본 특허 출원 공개 제2001-40237호에는 프탈로시아닌 안료를 위한 산 통과 공정시 특정 유기 전자 수용체를 첨가하는 것이 감도 효과에 영향을 미친다고 보고되어 있다. 그러나, 이러한 접근은 하기의 우려 및 문제를 포함한다. 첨가제가 화학적으로 변화하여 첨가제를 목적하는 결정 형태로 변형시키는 것이 어려울 수 있다.

[0006] 또한, 일본 특허 출원 공개 제2006-72304호에는 하기가 보고되어 있다. 안료 및 특정 유기 전자 수용체를 습식 분쇄 처리에 적용할 경우, 유기 전자 수용체가 결정 변형과 함께 동시에 결정의 표면에 혼입되어, 전자사진 특성이 개선된다고 보고되어 있다.

[0007] 그러나, 이러한 접근법으로 얻은 프탈로시아닌 결정은 그 내부에 유기 전자 수용체를 함유하지 않고, 수용체는 단지 결정과 혼합된 상태 또는 단지 그의 표면에 부착된 상태이다. 따라서, 이러한 접근은 전하-발생층용 코팅 액체의 제조 시에 특정 유기 전자 수용체를 첨가하는 소위 분산 시 첨가와 구성 및 효과가 동일하다.

[0008] 또한, 일본 특허 출원 공개 제2007-138153호에는 불소화 방향족 화합물이 프탈로시아닌 결정에 혼입되어 있는 것이 개시되어 있으며, 일본 특허 출원 공개 제2007-332052호에는 아미노 화합물이 프탈로시아닌 결정에 혼입되어 있는 것이 개시되어 있다.

[0009] 상기에 기재된 바와 같이, 전자사진 감광체에 대한 다양한 개선이 시도되고 있다.

[0010] 그러나, 최근, 화상 품질의 추가적인 개선과 관련하여, 다양한 환경 하에서 감광체의 전위 변화로 인한 화상 밀도 변화의 경감이 요구되고 있다. 본 발명의 발명자들이 수행한 연구는, 일본 특허 출원 공개 제2001-40237호, 제2006-72304호, 제2007-138153호 및 제2007-332052호에 각각 기재된 기술은 저온 저습 환경 하에서의 반복 사용 시 전위 변화의 억제의 관점에서 개선의 여지가 있다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기의 내용에 비추어서, 본 발명은 이러한 문제를 해결하고, 상온 상습 환경 뿐만 아니라, 특히 가혹한 조건으로서의 저온 저습 환경 하에서도 연속 인쇄의 시작에서부터 끝까지 화상 밀도가 적은 정도로 변하는 화상을 출력할 수 있는 전자사진 감광체, 전자사진 감광체의 제조 방법, 및 각각 전자사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지 및 전자사진 장치를 제공하는 것에 관한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 특정 물성을 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 함유하는 프탈로시아닌 결정 및 결정의 제조 방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 발명자들이 수행한 연구는 한센 용해도 파라미터(Hansen Solubility Parameter)의 극성 항 및 LUMO의 에너지 준위가 특정 범위에 포함되도록 제어된 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 사용할 경우 저온 저습 환경 하에서 전자사진 감광체의 반복 사용 시의 전위 변화의 억제에 우수한 효과를 나타내는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 지지체; 및 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하며, 감광층은 하기 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 포함하는, 전자사진 감광체를 제공한다.

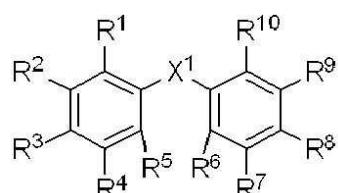
[0015] $8.9 \leq \delta P \leq 10.7$ (A)

[0016] $-3.2 \leq L \leq -1.5$ (B)

[0017] 식 (A)에서, δP 는 한센 용해도 파라미터의 극성 항을 나타내고, 식 (B)에서, L은 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로 얻은 LUMO[최저준위 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital)]의 에너지 준위(eV)를 나타낸다.

[0018] 본 발명은 또한 지지체; 및 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하며, 감광층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 포함하는, 전자사진 감광체를 제공한다.

[0019] [화학식 1]



[0020] [0021] 화학식 1에서, R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 할로겐 원자, 아릴옥시카르보닐기, 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 치환되거나 또는 비치환된 알콕시기, 또는 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기이고;

[0022] 치환된 알킬기의 치환체, 치환된 알콕시기의 치환체, 및 치환된 아릴옥시기의 치환체는 각각 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 알콕시기이고;

[0023] R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 히드록시기 또는 알콕시기이고;

[0024] X^1 은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타낸다.

[0025] 본 발명은 또한 용매에 첨가된 프탈로시아닌 결정, 및 하기 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 밀링 처리하는

단계를 포함하는 프탈로시아닌 결정의 제조 방법을 제공한다.

[0026] $8.9 \leq \delta P \leq 10.7$ (A)

[0027] $-3.2 \leq L \leq -1.5$ (B)

[0028] 식 (A)에서, δP 는 한센 용해도 파라미터의 극성 항을 나타내고, 식 (B)에서, L 은 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로 얻은 LUMO(최저준위 비점유 분자 궤도)의 에너지 준위(eV)를 나타낸다.

[0029] 본 발명은 또한 상기에 기재된 제조 방법에 의해서 프탈로시아닌 결정을 제조하는 단계; 및 제조된 프탈로시아닌 결정으로 감광층을 형성하는 단계를 포함하는, 지지체, 및 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자사진 감광체의 제조 방법을 제공한다.

[0030] 본 발명은 또한 상기에 기재된 전자사진 감광체; 및 전자사진 감광체의 표면을 대전시키기 위한 대전 유닛, 전자사진 감광체의 표면 상에 형성된 정전 잠상을 토너로 현상하여 토너 화상을 형성하기 위한 현상 유닛, 및 전자재료 상에 토너 화상을 전사한 후, 전자사진 감광체의 표면 상에서 토너를 제거하기 위한 클리닝 유닛으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유닛을 포함하며, 전자사진 감광체 및 적어도 하나의 유닛은 일체식으로 지지되어 있으며, 전자사진 장치의 본체에 탈착가능하게 탑재될 수 있는 프로세스 카트리지를 제공한다.

[0031] 본 발명은 또한 상기에 기재된 전자사진 감광체; 전자사진 감광체의 표면을 대전시키기 위한 대전 유닛; 전자사진 감광체의 대전 표면을 화상 노광 광으로 조사하여 정전 잠상을 형성하기 위한 화상 노광 유닛; 전자사진 감광체의 표면 상에 형성된 정전 잠상을 토너로 현상하여 토너 화상을 형성하기 위한 현상 유닛; 및 전자사진 감광체의 표면 상에 형성된 토너 화상을 전사 재료 상에 전사하기 위한 전사 유닛을 포함하는 전자사진 장치를 제공한다.

[0032] 본 발명은 또한 하기 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 포함하는 프탈로시아닌 결정을 제공한다.

[0033] $8.9 \leq \delta P \leq 10.7$ (A)

[0034] $-3.2 \leq L \leq -1.5$ (B)

[0035] 식 (A)에서, δP 는 한센 용해도 파라미터의 극성 항을 나타내고, 식 (B)에서, L 은 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로 얻은 LUMO(최저준위 비점유 분자 궤도)의 에너지 준위(eV)를 나타낸다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 상온 상습 환경 뿐만 아니라, 특히 가혹한 조건으로서의 저온 저습 환경 하에서도 연속 인쇄의 시작에서부터 끝까지 화상 밀도가 적은 정도로 변하는 화상을 출력할 수 있는 전자사진 감광체, 전자사진 감광체의 제조 방법, 및 각각 전자사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지 및 전자사진 장치를 제공한다.

[0037] 또한, 본 발명에 따르면, 전하-발생 물질로서 우수한 특징을 갖는 프탈로시아닌 결정을 제공한다.

[0038] 본 발명의 추가적인 특징은 첨부된 도면을 참고로 하기 예시적인 실시형태의 기재로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 전자사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지가 제공된 전자사진 장치의 도식적인 구성의 예를 나타내는 도면이다.

도 2a는 실시예 1-1에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 2b는 실시예 1-1에서 사용된 예시적인 화합물 (A-1)의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 3a는 실시예 1-3에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 3b는 실시예 1-4에서 얻는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 4는 비교예 1-3에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 5a는 비교예 1-5에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 함유하는 혼합물의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 5b는 비교예 1-5에서 사용된 2-모르폴리노안트라퀴논의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 6a는 비교예 1-6에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 함유하는 혼합물의 분말 X-선 회절 패턴이다.

도 6b는 비교예 1 내지 6에서 사용된 안트라퀴논의 분말 X-선 회절 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040]

상기에 기재된 바와 같이, 본 발명의 전자사진 감광체는 지지체; 및 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하며, 감광층은 하기 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 포함하는, 전자사진 감광체이다.

[0041]

$$8.9 \leq \delta P \leq 10.7 \quad (A)$$

[0042]

$$-3.2 \leq L \leq -1.5 \quad (B)$$

[0043]

(식 (A)에서, δP 는 한센 용해도 파라미터의 극성 항을 나타내고, 식 (B)에서, L 은 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로 얻은 LUMO(최저준위 비점유 분자 궤도)의 에너지 준위(eV)를 나타냄)

[0044]

본 발명의 발명자들은 화학식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 포함하는 전자사진 감광체가 이의 반복 사용과 관련된 장기간 전위 변화에 대해서 우수한 특성을 나타내는 이유에 대해서 다음에 기재된 바와 같이 고려한다. 한센 용해도 파라미터의 극성 항 δP 는 분자에 대한 분자의 쌍극자 힘의 효과를 나타내며, LUMO의 에너지 준위는 전자가 수용되는 용이성의 지표를 나타낸다. 상기의 내용으로부터, 식 (A)를 충족하는 상태로 결정 내에 혼입된 화합물이 식 (B)로 표현되는 물성을 충족하는 경우, 전자의 흐름이 개선되어, 프탈로시아닌 결정 주위에 존재하는 체류 전하의 증가를 방지하는 것으로 추정된다.

[0045]

한센 용해도 파라미터는 문헌 [Hansen, Charles (2007). Hansen Solubility Parameters: A user's handbook, Second Edition. Boca Raton, Fla: CRC Press. ISBN 9780849372483]에 상세하게 기재되어 있다.

[0046]

본 출원에서, HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice) 소프트웨어를 사용하여 한센 용해도 파라미터를 측정하였다.

[0047]

또한, 일종의 밀도 함수 이론으로서의 B3LYP를 LUMO의 에너지 계산을 위해서 사용하였고, 에너지는 6-31G 수준에서 구조 최적화 계산을 통해서 안정한 구조를 결정함으로써 얻었다.

[0048]

B3LYP는 에이. 디. 베케(A. D. Becke)의 문헌 [J. Chem. Phys. 98, 5648(1993)], 씨. 리(C. Lee), 더블유. 양(W. Yang) 및 알. 지, 파르(R. G. Parr)의 문헌 [Phys. Rev. B37, 785(1988)] 및 비. 미엘리치(B. Miehlich), 에이. 사빈(A. Savin), 에이치. 스톨(H. Stoll) 및 에이치. 프레우스(H. Preuss)의 문헌 [Chem. Phys. Lett. 157, 200(1989)]에 상세하게 기재되어 있다.

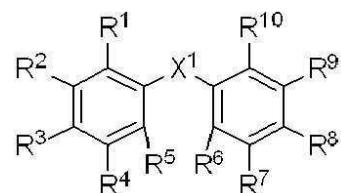
[0049]

히드록시기 또는 알콕시기를 갖는 축합 다환식 화합물, 히드록시기 또는 알콕시기를 갖는 폴리페닐 화합물, 및 히드록시기 또는 알콕시기를 갖는 방향족 케톤 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 종류가 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물로서 적합하게 활용될 수 있다.

[0050]

또한, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물이 본 출원에서 적합하게 활용될 수 있다.

[화학식 1]

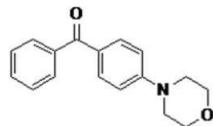


[0052]

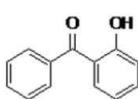
(화학식 1에서, R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 할로겐 원자, 아릴옥시카르보닐기, 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 치환되거나 또는 비치환된 알콕시기, 또는 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기이고; 치환된 알킬기의 치환체, 치환된 알콕시기의 치환체, 및 치환된 아릴옥시기의 치환체는 각각 할

로겐 원자, 히드록시기, 또는 알콕시기이고; R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 히드록시기 또는 알콕시기이고; X^1 은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타냄)

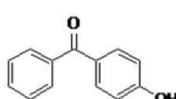
[0054] 식 (A) 및 (B)를 총족하는 화합물의 구체적인 예(예시적인 화합물)가 하기에 도시되어 있으며, 이들의 물성 값의 계산 결과가 하기 표 1에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다.



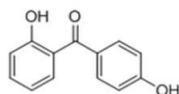
예시적인 화합물 (A-1)



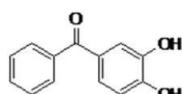
예시적인 화합물 (A-2)



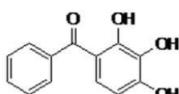
예시적인 화합물 (A-3)



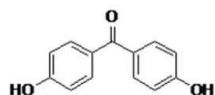
예시적인 화합물 (A-4)



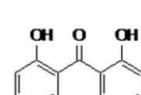
예시적인 화합물 (A-5)



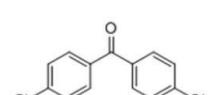
예시적인 화합물 (A-6)



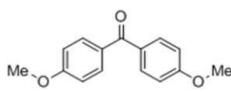
예시적인 화합물 (A-7)



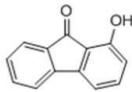
예시적인 화합물 (A-8)



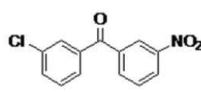
예시적인 화합물 (A-9)



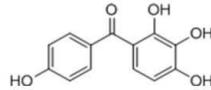
예시적인 화합물 (A-10)



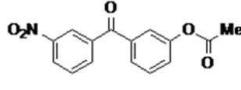
예시적인 화합물 (A-11)



예시적인 화합물 (A-12)



예시적인 화합물 (A-13)



예시적인 화합물 (A-14)

[0056]

[0057] 예시적인 화합물에서, Me는 메틸기를 나타낸다.

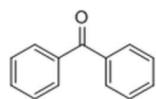
표 1

	δP 에 대한 계산치	LUMO에 대한 계산치
예시적인 화합물 (A-1)	9.4	-1.6
예시적인 화합물 (A-2)	9.1	-1.6
예시적인 화합물 (A-3)	8.9	-1.8
예시적인 화합물 (A-4)	10.5	-1.5
예시적인 화합물 (A-5)	10.6	-1.8
예시적인 화합물 (A-6)	10.0	-1.6
예시적인 화합물 (A-7)	10.2	-1.7
예시적인 화합물 (A-8)	10.7	-2.0
예시적인 화합물 (A-9)	9.1	-2.0
예시적인 화합물 (A-10)	9.5	-1.5
예시적인 화합물 (A-11)	10.3	-2.3
예시적인 화합물 (A-12)	10.7	-3.2
예시적인 화합물 (A-13)	10.7	-2.1
예시적인 화합물 (A-14)	9.3	-3.0

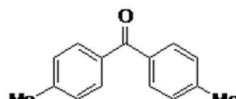
[0058]

[0059]

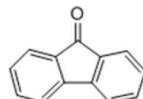
또한, 식 (A) 또는 (B)를 충족하지 않는 화합물의 구체적인 예(예시적인 화합물)가 하기에 도시되어 있고, 이들의 물성 값의 계산 결과가 하기 표 2 및 표 3에 기재되어 있다.



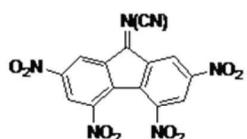
예시적인 화합물 (B-1)



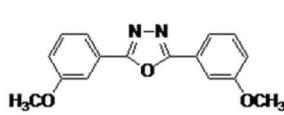
예시적인 화합물 (B-2)



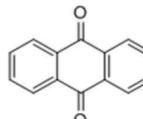
예시적인 화합물 (B-3)



예시적인 화합물 (B-4)

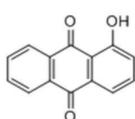


예시적인 화합물 (B-5)

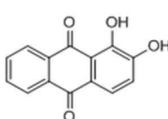


예시적인 화합물 (B-6)

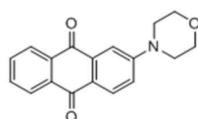
[0060]



예시적인 화합물 (B-7)



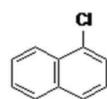
예시적인 화합물 (B-8)



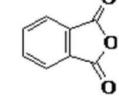
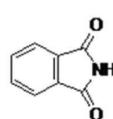
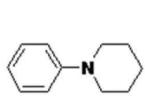
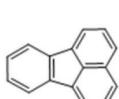
예시적인 화합물 (B-9)



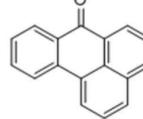
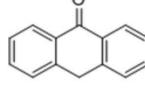
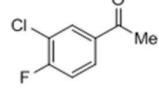
예시적인 화합물 (B-10) 예시적인 화합물 (B-11) 예시적인 화합물 (B-12) 예시적인 화합물 (B-13)



예시적인 화합물 (B-14) 예시적인 화합물 (B-15) 예시적인 화합물 (B-16) 예시적인 화합물 (B-17)



예시적인 화합물 (B-18) 예시적인 화합물 (B-19) 예시적인 화합물 (B-20) 예시적인 화합물 (B-21)

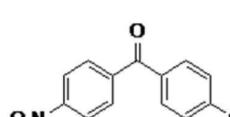


[0062]

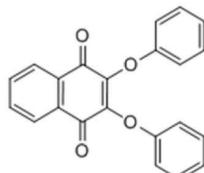
표 2

	δP에 대한 계산치
예시적인 실시예 (B-1)	6.7
예시적인 실시예 (B-2)	8.0
예시적인 실시예 (B-3)	8.2
예시적인 실시예 (B-4)	2.2
예시적인 실시예 (B-5)	8.5
예시적인 실시예 (B-6)	12.3
예시적인 실시예 (B-7)	14.3
예시적인 실시예 (B-8)	13.4
예시적인 실시예 (B-9)	13.2
예시적인 실시예 (B-10)	14.8
예시적인 실시예 (B-11)	19.7
예시적인 실시예 (B-12)	6.5
예시적인 실시예 (B-13)	4.2
예시적인 실시예 (B-14)	3.2
예시적인 실시예 (B-15)	4.4
예시적인 실시예 (B-16)	3.5
예시적인 실시예 (B-17)	18.4
예시적인 실시예 (B-18)	14.4
예시적인 실시예 (B-19)	10.9
예시적인 실시예 (B-20)	7.4
예시적인 실시예 (B-21)	5.6

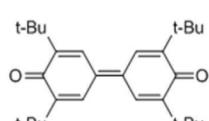
[0063]



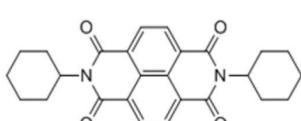
예시적인 화합물 (C-1)



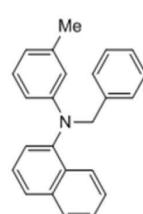
예시적인 화합물 (C-2)



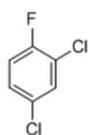
예시적인 화합물 (C-3)



예시적인 화합물 (C-4)



예시적인 화합물 (C-5)



예시적인 화합물 (C-6)



예시적인 화합물 (C-7)

[0065]

표 3

	LUMO에 대한 계산치
예시적인 실시예 (C-1)	-3.4
예시적인 실시예 (C-2)	-3.4
예시적인 실시예 (C-3)	-3.7
예시적인 실시예 (C-4)	-3.6
예시적인 실시예 (C-5)	-1.2
예시적인 실시예 (C-6)	-1.2
예시적인 실시예 (C-7)	2.4

[0066]

[0067] 프탈로시아닌 안료의 예에는 비금속 프탈로시아닌 및 금속 프탈로시아닌이 포함된다. 이러한 프탈로시아닌 안료는 축방향 리간드 또는 치환체를 가질 수 있다.

[0068] 높은 감도를 갖기 때문에, 프탈로시아닌 안료, 옥시티타늄 프탈로시아닌 및 갈륨 프탈로시아닌이 바람직하다.

[0069] 본 발명의 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 구성하는 프탈로시아닌의 예에는 비금속 프탈로시아닌 및 금속 프탈로시아닌이 포함된다. 이러한 프탈로시아닌은 축방향 리간드 또는 치환체를 가질 수 있다. 이들의 예에는 갈륨 프탈로시아닌 분자 내의 갈륨 원자에 축방향 리간드로서 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 알콕시기를 갖는 프탈로시아닌이 포함된다. 프탈로시아닌은 이의 프탈로시아닌 고리 내에 할로겐 원자와 같은 치환체를 가질 수 있다.

[0070] 각각 우수한 감도를 갖는 갈륨 프탈로시아닌 결정, 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정(갈륨 원자는 축방향 리간드로서 히드록시기를 가짐), 브로모갈륨 프탈로시아닌 결정(갈륨 원자는 축방향 리간드로서 브롬 원자를 가짐), 요오도갈륨 프탈로시아닌 결정(갈륨 원자는 축방향 리간드로서 요오드를 가짐)이 본 발명에서 효과적으로 작용하기 때문에 바람직하다.

[0071] 또한, 갈륨 프탈로시아닌 결정 중에서, 다음 결정이 바람직하다:

[0072] CuK α X-선 회절에서, 7.4° , 27.4° , 및 28.3° 의 브래그 각도(Bragg angles) $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정;

[0073] CuK α X-선 회절에서, 7.4° , 16.6° , 21.8° , 25.5° , 및 28.3° 의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정;

[0074] CuK α X-선 회절에서, 7.4° , 27.1° , 및 28.4° 의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 브로모갈륨 프탈로시아닌 결정; 및

[0075] CuK α X-선 회절에서, 20.4° , 27.1° , 29.0° , 및 33.2° 의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 요오도갈륨 프탈로시아닌 결정.

[0076] 용어 "식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정"은, 결정이 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 혼입함을 의미한다. 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정의 제조 방법을 기재한다.

[0077] 바람직하게는, 산 통과 방법에 의해서 처리된 낮은 결정성의 프탈로시아닌을 습식 밀링 처리하여 이의 결정 변형을 수행하는 공정에서, 화학식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 첨가한 후 용매와 함께 밀링처리하여, 화학식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 얻는다.

[0078] 여기서 수행된 밀링 처리는 예를 들어, 유리 비드, 스틸 비드, 및 알루미나 비드와 같은 분산제와 함께 샌드 밀 및 볼 밀과 같은 밀링 장치를 사용하여 수행되는 처리이다. 밀링 시간은 바람직하게는 약 4 내지 48시간이다. 특히 바람직한 방법은 다음에 기재된 바와 같다. 샘플을 4 내지 8시간 마다 취하고, 결정의 브래그 각도를 확인한다. 밀링 처리에서 사용되는 분산제의 양은 바람직하게는 질량을 기준으로 프탈로시아닌 결정의 양의 10 내지 50배이다. 또한, 사용되는 용매의 예에는 아미드계 용매, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N-메틸프로피오아미드, 및 N-메틸-2-피롤리돈; 할로겐계 용매, 예컨대 클로로포름; 에테르계 용매, 예컨대 테트라히드로푸란; 및 솔록시드계 용매, 예컨대 디메틸 솔록시

드가 포함된다. 용매의 사용은 질량을 기준으로 바람직하게는 프탈로시아닌 결정의 양의 5 내지 30배이다. 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물의 사용은 질량을 기준으로 바람직하게는 프탈로시아닌 결정의 양의 0.1 내지 10 배이다.

[0079] 본 발명의 프탈로시아닌 결정이 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 지의 여부는 생성된 프탈로시아닌 결정의 열중량(TG) 측정, X-선 회절 측정, 및 NMR 측정에 대한 데이터를 분석하여 결정한다.

[0080] 예를 들어, 혼입될 화합물을 첨가한 계, 및 그 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 제조 방법에 의해서 얻은 프탈로시아닌 결정을 별도로 TG 측정하고, 혼입될 화합물을 첨가한 계에서 얻은 프탈로시아닌 결정의 TG 측정 결과가 개별 측정 결과를 단지 소정의 비율로 합한 것에 의해서 얻은 결과로서 해석될 수 있는 경우, 이 계는 결정과 화합물의 혼합물 또는 화합물이 단지 결정의 표면에 부착된 생성물로서 해석될 수 있다.

[0081] 다른 한편, 혼입될 화합물을 첨가한 계에서 얻은 프탈로시아닌 결정의 TG 측정 결과가 혼입될 화합물의 TG 측정 결과의 경우에서의 온도보다 높은 온도에서 중량 감소가 발생하는 경우, 혼입될 화합물이 결정 내에 혼입되어 있다고 판단될 수 있다.

[0082] 또한, 계의 X-선 회절의 결과가 단지 개별 측정 결과를 소정의 비율로 합한 것에 의해서 얻은 결과로서 해석될 수 있는 경우, 이 계는 결정과 화합물의 혼합물로서, 또는 화합물이 결정의 표면에 단지 부착된 생성물로서 해석될 수 있다.

[0083] 다른 한편, 혼입될 화합물의 어떤 X-선 회절도 존재하지 않거나, 또는 생성된 결정 형태가 변화되는 경우, 혼입될 화합물이 결정 내에 혼입되어 있다고 판단될 수 있다.

[0084] 또한, 혼입될 화합물을 용해시킬 수 있는 용매와의 밀링 처리 또는 밀링 후 세척 공정을 충분히 수행하는 경우, 혼입될 화합물이 NMR 측정에 감지되면, 혼입될 화합물이 결정 내에 혼입되어 있다고 판단될 수 있다.

[0085] 본 발명의 프탈로시아닌 결정의 TG 측정, X-선 회절 측정, 및 NMR 측정은 하기 조건 하에서 수행하였다.

[0086] (TG 측정)

[0087] 사용된 측정 장치: 세이코 인스트루먼츠 인코포레이티드(Seiko Instruments Inc.)에서 제조된 TG/DTA 동시 측정 장치(상표명: TG/DTA220U)

[0088] 분위기: 질소 유동 하에서($300\text{m}^3/\text{분}$)

[0089] 측정 범위: 35°C 내지 600°C

[0090] 온도 증가 속도: $10^\circ\text{C}/\text{분}$

[0091] (분말 X-선 회절 측정)

[0092] 사용된 측정 장치: 리가쿠 코퍼레이션(Rigaku Corporation)에서 제조된 X-선 회절분석기 RINT-TTRII

[0093] X-선 투브 전구: Cu

[0094] 투브 전압: 50KV

[0095] 투브 전류: 300mA

[0096] 주사 방법: $2\theta/\theta$ 주사

[0097] 주사 속도: $4.0^\circ/\text{분}$

[0098] 샘플링 간격: 0.02°

[0099] 시작 각(2θ): 5.0°

[0100] 종결 각(2θ): 40.0°

[0101] 부착: 표준 샘플 훌더

[0102] 필터: 사용하지 않음

[0103] 입사 모노크롬(Incident monochrom): 사용함

[0104] 카운터 모노크로미터(Counter monochromator): 사용하지 않음

- [0105] 발산 슬릿: 개방
- [0106] 발산 종방향 제한 슬릿: 10.00mm
- [0107] 스캐터링 슬릿: 개방
- [0108] 광 수용 슬릿: 개방
- [0109] 플랫(Flat) 모노크로미터: 사용함
- [0110] 카운터: 신틸레이션 카운터(scintillation counter)
- [0111] (NMR 측정)
- [0112] 사용된 측정 장치: 브루커(BRUKER)에서 판매되는 애반스(AVANCE) III 500
- [0113] 용매: 중수소로 치환된 황산(D_2SO_4)
- [0114] 본 발명의 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정은 광전도체로서의 기능이 우수하여, 태양 전지, 센서, 스위칭 부재 등 뿐만 아니라 전자사진 감광체에 적용될 수 있다.
- [0115] 다음으로, 본 발명의 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 전자사진 감광체에서 전하-발생 물질로서 적용하는 것을 기재한다.
- [0116] 감광층은 전하-발생 물질 및 전하-수송 물질을 함유하는 단층으로 형성된 감광층(단층 감광층), 및 전하-발생 물질을 함유하는 전하-발생층 및 전하-수송 물질을 함유하는 전하-수송층을 적층하여 얻어진 감광층(적층 감광층)으로 분류된다. 전하-발생층이 전하-수송층 상에 적층될 수 있고, 그 반대도 가능함을 인식해야 한다.
- [0117] 본 발명에서 사용되는 지지체는 바람직하게는 도전성을 갖는 지지체(도전성 지지체)이다. 지지체로서, 예를 들어 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리, 아연, 스테인레스, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 티타늄, 니켈, 인듐, 금 및 백금이 사용될 수 있다. 또한, 진공 증착에 의해서 필름 내에 형성된 알루미늄, 알루미늄 합금, 산화인듐, 산화주석, 또는 산화인듐-산화주석 합금 층을 갖는 플라스틱(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 아크릴 수지, 및 폴리플루오로에틸렌); 플라스틱 또는 상기에 언급된 지지체를 도전성 입자(예를 들어, 알루미늄 입자, 산화티타늄 입자, 산화주석 입자, 산화아연 입자, 카본 블랙 및 은 입자) 및 결합제 수지로 코팅함으로써 얻은 지지체; 플라스틱 또는 종이를 도전성 입자로 함침함으로써 얻은 지지체; 도전성 중합체를 포함하는 플라스틱 등이다.
- [0118] 본 발명에서, 장벽 기능 및 접착 기능을 갖는 언더코트층(때때로 "장벽층" 또는 "중간층"으로서 지칭됨)이 지지체와 감광층 사이에 제공될 수 있다.
- [0119] 언더코트층을 위한 물질로서, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 옥시드, 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 카제인, 폴리아미드(예를 들어, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 공중합체 나일론, 및 N-알콕시메틸화나일론), 폴리우레탄, 아교, 산화알루미늄, 젤라틴 등이 사용될 수 있다. 언더코트층의 두께는 0.1 내지 10μm, 바람직하게는 0.5 내지 5μm이다.
- [0120] 단층 감광층을 형성할 경우, 본 발명에 따른 프탈로시아닌 결정으로 제조된 전하-발생 물질 및 전하-수송 물질을 결합제 수지 용액 중에서 혼합하고; 혼합된 액체를 지지체 상에 도포하고; 생성된 도포된 필름을 건조함으로써 단층 감광층을 형성할 수 있다.
- [0121] 적층된 감광층을 형성할 경우, 본 발명에 따른 프탈로시아닌 결정을 결합제 수지 용액 중에서 분산시켜 얻은 전하-발생층용 코팅 액체를 도포하고; 생성된 도포된 필름을 건조함으로써 전하-발생층을 형성할 수 있다. 대안적으로, 증착에 의해서 전하-발생층을 형성할 수 있다.
- [0122] 전하-수송 물질 및 결합제 수지를 용매 중에서 용해시켜서 얻은 전하-수송층용 코팅 용액을 도포하고; 생성된 도포된 필름을 건조함으로써 전하-수송층을 형성할 수 있다.
- [0123] 전하-수송 물질의 예에는 트리아릴아민계 화합물, 히드라존계 화합물, 스틸벤계 화합물, 피라졸린계 화합물, 옥사졸계 화합물, 티아졸계 화합물, 및 트리아릴메탄계 화합물이 포함된다.
- [0124] 각 층에 사용되는 결합 수지의 예에는 폴리에스테르, 아크릴 수지, 폴리비닐카르바졸, 폐녹시 수지, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리스티렌, 폴리비닐 아세테이트, 폴리술폰, 폴리아릴레이트, 비닐리덴 클로라이드,

아크릴로니트릴 공중합체, 및 폴리비닐 벤잘과 같은 수지가 포함된다.

[0125] 침지 방법, 분무 코팅 방법, 스피너 코팅 방법, 비드 코팅 방법, 블레이드 코팅 방법, 및 빔 코팅 방법과 같은 도포 방법을 감광층을 도포하는 방법으로서 사용할 수 있다.

[0126] 감광층이 단층 유형일 경우, 이의 두께는 바람직하게는 5 내지 $40\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 10 내지 $30\mu\text{m}$ 이다.

[0127] 감광층이 적층된 유형일 경우, 전하-발생층의 두께는 바람직하게는 0.01 내지 $10\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 0.1 내지 $3\mu\text{m}$ 이다. 또한, 전하-수송층의 두께는 바람직하게는 5 내지 $40\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 10 내지 $30\mu\text{m}$ 이다.

[0128] 감광층이 적층된 유형일 경우, 전하-발생 물질의 함량은 전하-발생층의 총 질량에 대해서 바람직하게는 20 내지 90 질량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80 질량%이다. 또한, 전하-수송 물질의 함량은 전하-수송층의 총 질량에 대해서 바람직하게는 20 내지 80 질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 70 질량%이다.

[0129] 감광층이 단층 유형일 경우, 전하-발생 물질의 함량은 감광층의 총 질량에 대해서 바람직하게는 3 내지 30 질량%이다. 또한, 전하-수송 물질의 함량은 감광층의 총 질량에 대해서 바람직하게는 30 내지 70 질량%이다.

[0130] 본 발명에 따른 프탈로시아닌 결정이 전하-발생 물질로서 사용되는 경우, 사용 전에 이 물질은 임의의 다른 전하-발생 물질과 혼합될 수 있다. 이 경우, 프탈로시아닌 결정의 함량은 모든 전하-발생 물질에 대해서 바람직하게는 50 질량% 이상이다.

[0131] 필요할 경우, 보호층이 감광층 상에 제공될 수 있다. 보호층은 수지, 예컨대 폴리비닐 부티랄, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트(예를 들어, 폴리카르보네이트 Z 및 개질된 폴리카르보네이트), 나일론, 폴리이미드, 폴리아릴레이트, 폴리우레탄, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 유기 용매 중에 용해시켜 얻은 보호층용 코팅 액체를 감광층 상에 도포하고; 생성된 도포된 필름을 건조함으로써 형성될 수 있다.

[0132] 보호층의 두께는 바람직하게는 0.05 내지 $20\mu\text{m}$ 이다.

[0133] 도전성 입자, UV 흡수제 등이 보호층 내에 혼입될 수 있다. 도전성 입자의 예에는 산화금속 입자, 예컨대 산화주석 입자가 포함된다.

[0134] 도 1은 본 발명의 전자사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지가 제공된 전자사진 장치의 도식적인 구성의 예를 도시하는 도면이다.

[0135] 원통형(드럼형) 전자사진 감광체(1)는 축(2)에 대해서 화살표로 나타낸 방향으로 소정의 주연 속도(프로세스 속도)로 회전 구동한다.

[0136] 전자사진 감광체(1)의 표면은 회전 공정 동안 대전 유닛(3)에 의해서 소정의 양전위 또는 음전위로 대전된다. 다음으로, 전자사진 감광체(1)의 대전된 표면은 화상 노광 유닛(도시되지 않음)으로부터의 화상 노광 광(4)으로 조사된 후, 목적하는 화상 정보에 상응하는 정전 잠상이 형성된다. 화상 노광 광(4)은 예를 들어 슬릿 노광 및 레이저 빔 주사 노광과 같은 화상 노광 유닛으로부터 출력되는 광이며, 이 광은 대상 화상 정보의 시계열 전기 디지털 화상 신호에 따라 강도 변조된다.

[0137] 전자사진 감광체(1)의 표면 상에 형성된 정전 잠상은 현상 유닛(5)에 저장된 토너로 현상된다(정규 현상 또는 반전 현상된다). 이에 따라서, 토너 화상이 전자사진 감광체(1)의 표면 상에 형성된다. 전자사진 감광체(1)의 표면 상에 형성된 토너 화상은 전사 유닛(6)에 의해서 전사 재료(7) 상에 전사된다. 이 때에, 토너가 보유한 전하에 대한 극성과 반대의 바이어스 전압이 바이어스 전원(도시되지 않음)으로부터 전사 유닛(6)에 인가된다. 또한, 전사 재료(7)가 종이일 경우, 급지부(도시되지 않음)로부터 전사 재료(7)가 취해지고, 이어서, 전자사진 감광체(1)가 회전하면서, 전자사진 감광체(1)와 전사 유닛(6) 사이의 갭으로 공급된다.

[0138] 전자사진 감광체(1)로부터 토너 화상이 전사된 전사 재료(7)는 전자사진 감광체(1)의 표면으로부터 분리된 후, 화상 정착 유닛(8)으로 이송되고, 여기에서, 전사 재료는 토너 화상을 정착시키도록 처리된다. 따라서, 전사 재료는 화상 형성물(인쇄 또는 복사)로서 전자사진 장치의 외부로 출력된다.

[0139] 토너 화상이 전사 재료(7) 상에 전사된 후, 전자사진 감광체(1)의 표면은 클리닝 유닛(cleaning unit)(9)에 의해서 토너(전사 잔류 토너)와 같은 부착 물질이 제거되어, 클리닝된다. 최근에 클리너-리스(cleaner-less) 시스템이 개발되어, 전사 잔류 토너는 직접 현상기 등을 사용하여 제거될 수 있다. 또한, 전자사진 감광체(1)의 표면은 화상 형성을 위해 반복적으로 사용되기 전에, 예비-노광 유닛(도시되지 않음)으로부터의 예비-노광 광

(10)에 의해서 중화 처리된다. 대전 유닛(3)이 대전 롤러 등을 사용하는 접촉 대전 유닛일 경우, 예비-노광 유닛이 반드시 필요한 것은 아님을 주목해야 한다.

[0140] 본 발명에서, 하기 구성을 채택할 수 있다. 전자 사진 감광체(1), 대전 유닛(3), 현상 유닛(5) 및 클리닝 유닛(9)과 같은 성분 중 여러 성분을 용기 내에 저장하고, 일체식으로 지지하여 프로세스 카트리지를 형성한 후, 프로세스 카트리지를 전자사진 장치의 본체 상에 탈착가능하게 탑재할 수 있다. 예를 들어, 하기 구성을 채택할 수 있다. 대전 유닛(3), 현상 유닛(5) 및 클리닝 유닛(9)으로부터 선택되는 적어도 하나를 전자사진 감광체(1)와 함께 일체식으로 지지하여 카트리지를 제공한 후, 이 카트리지를, 전자사진 장치 본체의 레일과 같은 안내 유닛(guiding unit)(12)으로 전자사진 장치의 본체에 탈착가능하게 장착될 수 있는 프로세스 카트리지(11)로서 사용한다.

[0141] 전자사진 장치가 복사기 또는 프린터인 경우, 화상 노광 광(4)은 원본으로부터의 반사광 또는 투과광일 수 있다. 대안적으로, 광은 센서에 의한 원문 판독으로부터 변환된 신호에 따라서 수행되는 예를 들어, 레이저 빔으로의 주사, LED 어레이의 구동 또는 액정 셔터 어레이의 구동에 의해서 조사되는 광일 수 있다.

[0142] 본 발명의 전자사진 감광체(1)는 또한 레이저 빔 프린터, CRT 프린터, LED 프린터, FAX, 액정 프린터, 및 레이저 제판(laser plate making)과 같은 전자사진의 응용 분야에서 널리 적용될 수 있다.

실시예

[0144] 이하에서, 본 발명을 구체적인 예의 방식으로 보다 상세하게 기술하지만, 본 발명은 이들 실시예로 제한되지 않는다. 실시예 및 비교예의 전자사진 감광체 중 임의의 하나의 층 각각의 두께는 와전류 두께 측정기(피셔 인스 투르먼즈(Fischer Instruments)에서 제조된 피셔스코프(Fischerscope))를 사용하여 측정하였거나, 또는 비중 변환에 의해서 단위 영역 당 질량으로서 측정하였음을 인지해야 한다.

(실시예 1-1)

[0146] 일본 특허 출원 공개 제2011-94101호에서 기재된 합성 실시예 1에 이어서 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.5 부, 예시적인 화합물 (A-1)(제품 코드: 159400050, 아크로스 오가닉스(Acros Organics)에서 제조됨) 1.0 부, 및 N,N-디메틸포름아미드 10 부를, 직경이 각각 0.8mm인 유리 비드 20 부와 함께 실온(23°C)에서 40시간 동안 볼 밀 내에서 밀링 처리하였다. 이 분산물로부터 N,N-디메틸포름아미드를 사용하여 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 취하고, 여과한 후, 여과기 상의 잔류물을 테트라히드로 푸란으로 충분히 세척하였다. 여과기 잔류물을 진공 건조하여 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.45 부를 산출하였다. 도 2a는 제조된 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타내고, 도 2b는 여기서 사용된 예시적인 화합물 (A-1)의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0147] 또한, 하기 표 4는 제조된 결정 및 예시적인 화합물 (A-1)의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에 나타내 어진 바와 같이, 실시예 1-1에서 얻은 결정에서, 중량 감소 양은 500°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (A-1) 단독의 증발 온도(200°C 내지 305°C)보다 높은 것이며, 이는 예시적인 화합물 (A-1)이 실시예 1-1에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0148] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-1)이 결정 내에 0.31% 혼입되어 있음을 나타내었다.

(실시예 1-2)

[0150] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-1) 2.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.45 부를 얻었다. 제조된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0151] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 305°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (A-1) 단독의 증발 온도(200°C 내지 305°C)보다 높은 것이며, 이는 예시적인 화합물 (A-1)이 실시예 1-2에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0152] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-1)이 결정 내에 0.82% 혼입되어 있음을 나타내었다.

(실시예 1-3)

[0154] 실시예 1-1에서, N,N-디메틸포름아미드 10 부를 디메틸 술폴시드 10 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-

1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.35 부를 얻었다. 도 3a는 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0155] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-1)이 결정 내에 0.83% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0156] (실시예 1-4)

[0157] 실시예 1-1에서, N,N-디메틸포름아미드를 N-메틸-2-피롤리돈 10 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.42 부를 얻었다. 도 3b는 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0158] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-1)이 결정 내에 1.67% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0159] (실시예 1-5)

[0160] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-2)(제품 코드: H0470, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드(TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)에서 제조) 0.5 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.46 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0161] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-2)가 결정 내에 0.16% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0162] (실시예 1-6)

[0163] 실시예 1-3에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-2) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-3의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.37 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0164] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-2)가 결정 내에 0.30% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0165] (실시예 1-7)

[0166] 실시예 1-4에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-2) 0.5 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-4의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.46 부를 얻었다. 도 4는 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0167] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-2)가 결정 내에 0.49% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0168] (실시예 1-8)

[0169] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-7)(제품 코드: D0577, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.43 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0170] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-7)이 결정 내에 0.29% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0171] (실시예 1-9)

[0172] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-5)(제품 코드: D3347, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.43 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0173] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-5)가 결정 내에 0.30% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0174] (실시예 1-10)

[0175] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-4)(제품 코드: D0573, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.43 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0176] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-4)가 결정 내에 0.25% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0177] (실시예 1-11)

[0178] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-8)(제품 코드: D1099, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.43 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0179] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-8)이 결정 내에 0.29% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0180] (실시예 1-12)

[0181] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-6)(제품 코드: T0996, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.43 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0182] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-6)이 결정 내에 0.31% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0183] (실시예 1-13)

[0184] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-10)(제품 코드: D0765, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.38 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0185] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 테이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 450°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (A-10)의 증발에 의해서 유발된 중량 감소를 나타내는 170°C 내지 300°C 범위보다 높은 온도이며, 이것은 예시적인 화합물 (A-10)이 실시예 1-13에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0186] (실시예 1-14)

[0187] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-11)(제품 코드: 12124-1A, 도쿄 케미컬 인더스티리 컴퍼니 리미티드에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.38 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0188] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 테이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 450°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (A-11)의 증발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 140°C 내지 270°C 범위보다 높은 온도이며, 이것은 예시적인 화합물 (A-11)이 실시예 1-14에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0189] (실시예 1-15)

[0190] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-12)(제품 코드: 5091, 리케 메탈즈, 인코포레이티드(Rieke Metals, Inc.)에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.38 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0191] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 테이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 360°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (A-12)의 증발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 190°C 내지 280°C 범위보다 높은 온도이며, 이것은 예시적인 화합물 (A-12)이 실시예 1-15에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0192] (실시예 1-16)

[0193] 실시예 1-3에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (A-3) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-3의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.38 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈

롭 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0194] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (A-3)이 결정 내에 0.30% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0195] (비교예 1-1)

[0196] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 0.4 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0197] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 데이터의 일부를 나타낸다.

[0198] (비교예 1-2)

[0199] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (B-2) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 0.38 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0200] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 450°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (B-2)의 중발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 170°C 내지 300°C 범위보다 높은 온도이며, 이것은 예시적인 화합물 (B-2)가 비교예 1-2에서 얻은 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0201] (비교예 1-3)

[0202] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (C-1) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 0.4 부를 얻었다. 도 4는 생성된 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0203] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 360°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (C-1)의 중발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 220°C 내지 330°C 범위보다 높은 온도이며, 이것은 예시적인 화합물 (C-1)이 비교예 1-3에서 얻은 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0204] (비교예 1-4)

[0205] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (B-1) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 0.14 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2a와 동일하였다.

[0206] 또한, 하기 표 4는 생성된 결정의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 중량 감소 양은 360°C 이상의 범위에서 증가하고, 이것은 예시적인 화합물 (B-1)의 중발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 100°C 내지 226°C 범위보다 높은 온도이며, 이것은 예시적인 화합물 (B-1)이 비교예 1-4에서 얻은 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있음을 나타낸다.

[0207] (비교예 1-5)

[0208] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (B-9) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서, CuK α 특징 X-선 회절에서 7.4° 및 28.3°의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정, 및 CuK α 특징 X-선 회절에서 7.0°, 13.9°, 17.1°, 23.8°, 25.1°, 및 26.8°의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 2-모르폴리노안트라퀴논 결정의 혼합물 1.0 부를 얻었다. 도 5a는 생성된 혼합물의 분말 X-선 회절 패턴을 나타내고, 도 5b는 여기에서 첨가된 예시적인 화합물 (B-9)의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0209] 또한, 하기 표 4는 생성된 혼합물의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 예시적인 화합물 (B-9)의 중발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 200°C 내지 350°C 범위에서 중량 감소 양의 증가가 관찰되었지만, 더 높은 온도에서는 중량 감소 양의 증가가 관찰되지 않았다. 따라서, 이 혼합물은 예시적인 화합물 (B-9)가 히드록시갈롭 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있지 않은 단순한 혼합물인 것으로 판단할 수 있다. "히드록시갈롭 프탈로시아닌:예시적인 화합물 (B-9)"의 혼합비는 TG 데이터로부터 약 4:6으로 계산될 수 있다.

[0210] (비교예 1-6)

실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (B-7) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서, CuK α 특징 X-선 회절에서 7.4° 및 28.3° 의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 및 CuK α 특징 X-선 회절에서 11.5° , 14.4° , 23.1° , 25.2° , 및 26.5° 의 브래그 각도 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 피크를 갖는 예시적인 화합물 (B-7)의 결정의 혼합물 0.8 부를 얻었다. 도 6a은 생성된 혼합물의 분말 X-선 회절 패턴을 나타내고, 도 6b는 여기에 첨가된 예시적인 화합물 (B-7)의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

또한, 하기 표 4는 생성된 혼합물의 TG 데이터의 일부를 나타낸다. 그 일부에서 나타내어진 바와 같이, 예시적인 화합물 (B-7)의 증발로 인해서 유발되는 중량 감소를 나타내는 180°C 내지 280°C 에서 중량 감소 양의 증가가 관찰되었지만, 더 높은 온도에서는 중량 감소 양의 증가가 관찰되지 않았다. 따라서, 이 혼합물은 예시적인 화합물 (B-7)이 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 내에 혼입되어 있지 않은 단순한 혼합물인 것으로 판단할 수 있다. "히드록시갈륨 프탈로시아닌: 예시적인 화합물 (B-7)"의 혼합비는 TG 데이터로부터 약 4:6으로 계산될 수 있다.

[0213] (비교예 1-7)

실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (C-2) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 및 예시적인 화합물 (C-2)의 결정의 혼합물 0.41 부를 얻었다.

[0215] (비교예 1-8)

실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (C-3) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 및 예시적인 화합물 (C-3)의 결정의 혼합물 0.39 부를 얻었다.

[0217] (비교예 1-9)

실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (C-4) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 및 예시적인 화합물 (C-4)의 결정의 혼합물 0.40 부를 얻었다.

[0219] (비교예 1-10)

실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (A-1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (B-19) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 및 예시적인 화합물 (B-19)의 결정의 혼합물 0.42 부를 얻었다.

[0221] (실시예 2-1)

산화주석으로 코팅된 황산바륨 입자(상표명: 패스트란(Passtran) PC1, 미츠이 마이닝 앤드 스멜팅 컴퍼니 리미티드(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)에서 제조) 60 부, 산화티타늄 입자(상표명: 티타닉스(TITANIX) JR, 타이카 코퍼레이션(TAYCA CORPORATION)에서 제조) 15 부, 레졸 유형 페놀 수지(상표명: 페놀라이트(Phenolite) J-325, 디아이씨 코퍼레이션(DIC Corporation)에서 제조, 고형물 함량: 70 질량%) 43 부, 실리콘 오일(상표명: SH28PA, 다우 코닝 토레이 컴퍼니 리미티드(Dow Corning Toray Co., Ltd.)에서 제조) 0.015 부, 실리콘 수지(상표명: 토스펄(Tosppearl) 120, 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인코포레이티드(Momentive Performance Materials Inc.)에서 제조) 3.6 부, 2-메톡시-1-프로판올 50 부, 및 메탄올 50 부로 형성된 용액을 볼 밀 내에서 20시간 동안 분산 처리하였다. 이에 따라서, 도전성충용 액체 코팅이 제조되었다.

도전성충용 코팅 용액을 지지체로서의 알루미늄 실린더(직경이 24mm임) 상에 침지에 의해서 도포하고, 이어서, 생성된 도포된 필름을 30분 동안 140°C 에서 건조하였다. 따라서, 두께가 $15\mu\text{m}$ 인 도전성충을 형성하였다.

다음으로, 공중합체 나일론 수지(상표명: 아밀란(Amilan) CM8000, 토레이 인더스트리즈, 인코포레이티드(Toray Industries, Inc.)에서 제조) 10 부 및 메톡시메틸화 6-나일론 수지(상표명: 토레신(Toresin) EF-30T, 나가세 켐텍스 코퍼레이션(Nagase ChemteX Corporation)에서 제조) 30 부를 메탄올 400 부와 n-부탄올 200 부의 혼합용매 중에 용해시켰다. 이에 따라서, 언더코트충용 코팅 액체가 제조되었다.

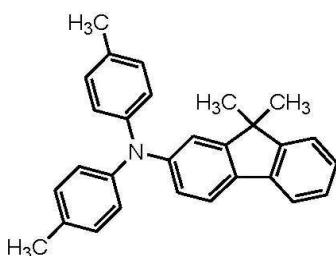
[0225] 언더코트층용 코팅 액체를 침지에 의해서 도전성층 상에 도포하고, 이어서, 생성된 도포된 필름을 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 $0.5\mu\text{m}$ 인 언더코트층이 형성되었다.

[0226] 다음으로, 실시예 1-1에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정(전하-발생 물질) 10 부, 폴리비닐 부티랄(상표명: S-LEC BX-1, 세키스이 케미컬 컴퍼니 리미티드(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)에서 제조) 5 부, 및 사이클로헥산온 250 부를 직경이 각각 1mm인 유리 비드를 사용하여 샌드 밀에 넣었고, 이어서, 1시간 동안 분산 처리하였다. 처리된 생성물을 에틸 아세테이트 250 부로 희석하였다. 이에 따라서, 전하-발생층용 코팅 용액이 제조되었다.

[0227] 전하-발생층용 코팅 용액을 침지에 의해서 언더코트층에 도포하고, 이어서, 생성된 도포된 필름을 10분 동안 100°C에서 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 $0.16\mu\text{m}$ 인 전하-발생층이 형성되었다.

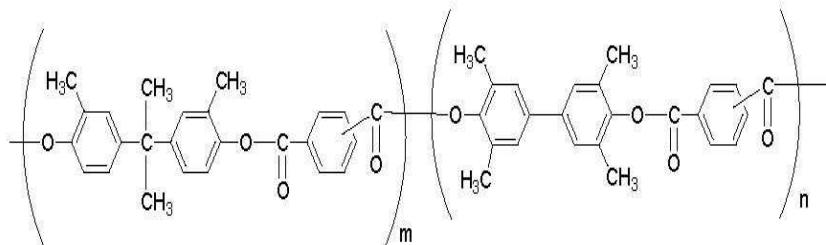
[0228] 다음으로, 하기 화학식 2로 표현되는 화합물(전하-수송 물질) 8 부 및 하기 화학식 3으로 표현되는 공중합 유형의 폴리아릴레이트 수지(공중합비 $m:n=7:3$, 중량평균 분자량: 130,000) 10 부를 모노클로로벤젠 70 부 중에 용해시켰다. 이에 따라서, 전하-수송층용 코팅 액체가 제조되었다.

[0229] [화학식 2]



[0230]

[화학식 3]



[0232]

[0233] 전하-수송층용 코팅 액체를 침지에 의해서 전하-발생층 상에 도포하고, 이어서, 생성된 도포된 필름을 1시간 동안 110°C에서 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 $23\mu\text{m}$ 인 전하-수송층이 형성되었다.

[0234] 이에 따라서, 실시예 2-1의 원통형(드럼형) 전자사진 감광체가 제조되었다.

[0235] (실시예 2-2)

[0236] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-2에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-2의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0237] (실시예 2-3)

[0238] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-3에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-3의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0239] (실시예 2-4)

[0240] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-4에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-4의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0241] (실시예 2-5)

[0242] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-5에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-5의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0243] (실시예 2-6)

[0244] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-6에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-6의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0245] (실시예 2-7)

[0246] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-7에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-7의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0247] (실시예 2-8)

[0248] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-8에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-8의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0249] (실시예 2-9)

[0250] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-9에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-9의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0251] (실시예 2-10)

[0252] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-10에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-10의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0253] (실시예 2-11)

[0254] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-11에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-11의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0255] (실시예 2-12)

[0256] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-12에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-12의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0257] (실시예 2-13)

[0258] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-13에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-13의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0259] (실시예 2-14)

[0260] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-14에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-14의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0261] (실시예 2-15)

[0262] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-15에서

얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-15의 전자사진 감광체를 제조하였다.

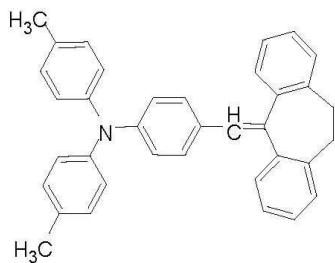
[0263] (실시예 2-16)

실시예 2-2에서와 동일한 방식으로, 도전성층, 언더코트층, 및 전하-발생층을 지지체 상에 형성하였다. 다음으로, 하기 화학식 4로 표현되는 화합물(전하-수송 물질) 10 부 및 화학식 3으로 표현되는 공중합 유형의 폴리아릴레이트 수지(공중합비 $m:n=7:3$, 중량평균 분자량: 130,000) 10 부를 모노클로로벤젠 100 부 중에 용해시켰다. 이에 따라서, 전하-수송층용 코팅 액체가 제조되었다.

[0265] 전하-수송층용 코팅 액체를 침지에 의해서 전하-발생층 상에 도포하고, 이어서, 생성된 도포된 필름을 30분 동안 150°C에서 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 15μm인 전하-수송층이 형성되었다.

[0266] 이에 따라서, 실시예 2-16의 전자사진 감광체가 제조되었다.

[0267] [화학식 4]



[0268]

(비교예 2-1)

실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-1에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-1의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0271] (비교예 2-2)

실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-2에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-2의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0273] (비교예 2-3)

실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-3에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-3의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0275] (비교예 2-4)

실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-4에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-4의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0277] (비교예 2-5)

실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-5에서 얻은 혼합물로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-5의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0279] (비교예 2-6)

실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-6에서 얻은 혼합물로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-6의 전자사진 감광체를 제조하였다.

- [0281] (비교예 2-7)
- [0282] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-7에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-7의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0283] (비교예 2-8)
- [0284] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-8에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-8의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0285] (비교예 2-9)
- [0286] 실시예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-9에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-9의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0287] (비교예 2-10)
- [0288] 비교예 2-1에서, 전하-발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-10에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 비교예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-10의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0289] (실시예 2-1 내지 2-16, 및 비교예 2-1 내지 2-10의 평가)
- [0290] 실시예 2-1 내지 2-16의 전자사진 감광체, 및 비교예 2-1 내지 2-10의 전자사진 감광체를 감광체의 반복 사용 후 전위 변화에 대해서 평가하였다.
- [0291] 평가를 위한 전자사진 장치로서 대전 조건 및 화상 노광량이 가변되어 작동하도록 개조된 휴렛-팩커드 재팬, 엘티디.(Hewlett-Packard Japan, Ltd.)에서 제조된 레이저 범 프린터(상표명: 컬러 레이저 젯(Color Laser Jet) CP3525dn)를 사용하였다. 또한, 제조된 전자사진 감광체를 청록색용 프로세스 카트리지 상에 장착하고, 카트리지를 청록색 프로세스 카트리지용 스테이션에 설치할 경우, 임의의 다른 색상용 프로세스 카트리지를 프린터의 본체 상에 장착하지 않고 작동되도록 프린터를 개조하였다.
- [0292] 화상의 출력 시, 청록색용 프로세스 카트리지만을 본체에 설치하고, 청록색 토너로만 형성된 단색 화상을 출력하였다.
- [0293] 평가를 위해서 전자사진 감광체를 전자사진 장치와 함께 온도가 15°C이고 상대 습도가 10%RH인 저온 저습 환경 하에 3일 동안 방치하였다. 그 후, 초기 단계에서 암부 전위 및 명부 전위가 각각 -500V 및 -100V이도록 대전 조건 및 화상 노광량을 조정하였다.
- [0294] 전위의 설정 시 드럼형 전자사진 감광체의 표면 전위를 다음에 기재된 바와 같이 측정하였다. 카트리지를 개조하고, 전위 프로브(상표명: 모델 6000B-8, 트렉 재팬(TREK JAPAN)에서 제조)를 현상 위치에 장착하고, 원통형 전자사진 감광체의 중앙 부분에서의 전위를 표면 전위차계(potentiometer)(상표명: 모델 344, 트렉 재팬에서 제조)를 사용하여 측정하였다.
- [0295] 그 후, 1,000장의 반복 사용 시험을 수행하였고, 1000장의 반복 사용 시험 직후에 전위를 측정하였다. 하기 표 5에 반복 사용 전후의 전위 변화의 양을 나타낸다.
- [0296] 반복 사용 시험은 인쇄 백분율 1%에서 E-문자 화상을 A4-크기의 일반 용지 상에 청록색 단독으로 인쇄하는 조건 하에서 수행하였음을 인지해야 한다.
- [0297] 하기 표 5에서 알 수 있는 바와 같이, 식 (A) 및 (B)를 충족하는 화합물을 결정 내에 함유하는 프탈로시아닌 결정을 포함하는 전자사진 감광체를 사용할 경우, 이러한 전자사진 감광체를 사용하지 않은 실시예의 것과 비교할 때, 이의 반복 사용과 관련된 장기간 전위 변화가 상당히 경감될 수 있다.

표 4

TG 측정 결과

	각 온도에서 잔류하는 질량%						
	40°C	100°C	200°C	360°C	450°C	500°C	560°C
실시예 1-1	99.9%	99.8%	99.3%	95.8%	95.5%	94.7%	89.7%
실시예 1-2	100.1%	100.0%	99.4%	94.9%	88.2%	78.4%	61.1%
실시예 1-13	100.1%	100.0%	99.4%	95.9%	95.7%	94.5%	90.2%
실시예 1-14	100.3%	100.2%	99.5%	95.8%	95.0%	94.2%	88.5%
실시예 1-15	99.8%	99.7%	99.2%	95.8%	95.2%	94.3%	88.7%
비교예 1-1	100.1%	100.0%	99.7%	96.8%	96.6%	95.7%	92.7%
비교예 1-2	100.1%	100.0%	99.4%	95.9%	95.7%	94.5%	90.2%
비교예 1-3	100.3%	100.2%	99.3%	95.2%	94.8%	93.4%	86.9%
비교예 1-4	100.2%	99.6%	97.0%	93.5%	93.0%	91.4%	86.5%
비교예 1-5	100.0%	100.0%	99.9%	40.2%	39.7%	38.2%	36.9%
비교예 1-6	100.0%	100.0%	97.3%	96.8%	38.6%	37.2%	36.9%
예시적인 화합물 (A-1)	100.0%	99.9%	99.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

[0298]

표 5

전위 변화의 측정 결과

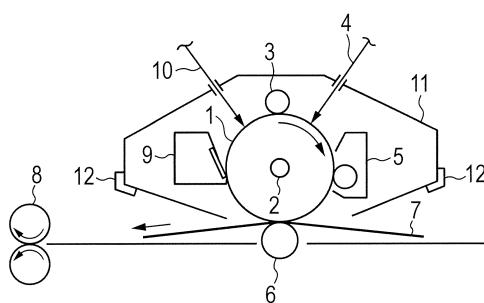
	반복 사용 전후의 전위 변화의 양 (V)
실시예 2-1	24
실시예 2-2	20
실시예 2-3	20
실시예 2-4	16
실시예 2-5	29
실시예 2-6	25
실시예 2-7	21
실시예 2-8	24
실시예 2-9	25
실시예 2-10	28
실시예 2-11	22
실시예 2-12	25
실시예 2-13	30
실시예 2-14	18
실시예 2-15	35
실시예 2-16	25
비교예 2-1	50
비교예 2-2	46
비교예 2-3	56
비교예 2-4	49
비교예 2-5	불충분한 감도로 인해서 평가할 수 없음
비교예 2-6	불충분한 감도로 인해서 평가할 수 없음
비교예 2-7	52
비교예 2-8	50
비교예 2-9	45
비교예 2-10	48

[0299]

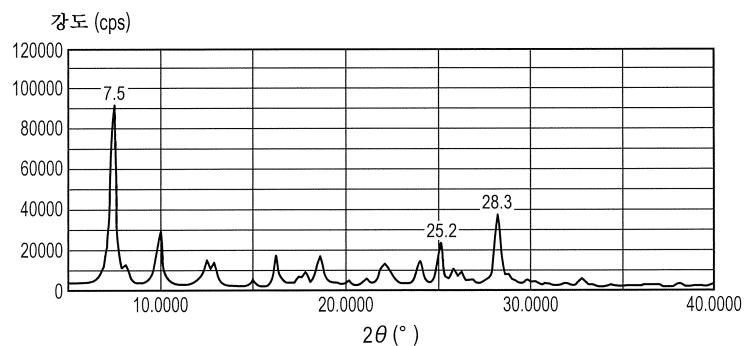
[0300] 본 발명을 예시적인 실시형태를 참고로 기재하지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시형태로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 변형 및 등가의 구조 및 기능을 모두 포함하도록 가장 넓은 해석을 부여한다.

도면

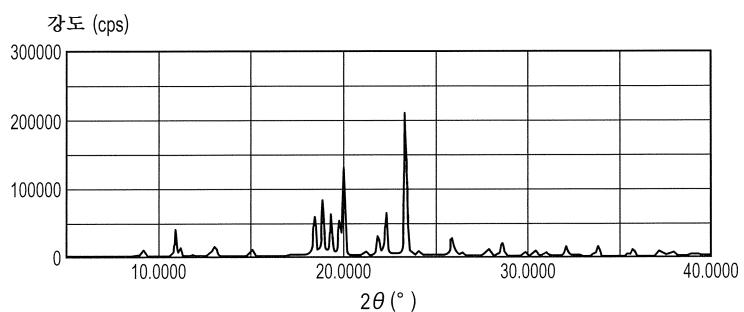
도면1



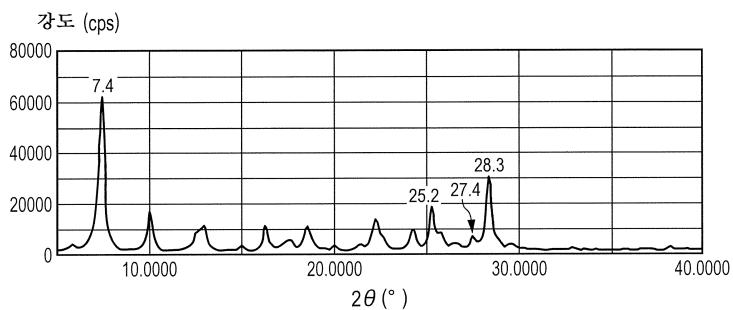
도면2a



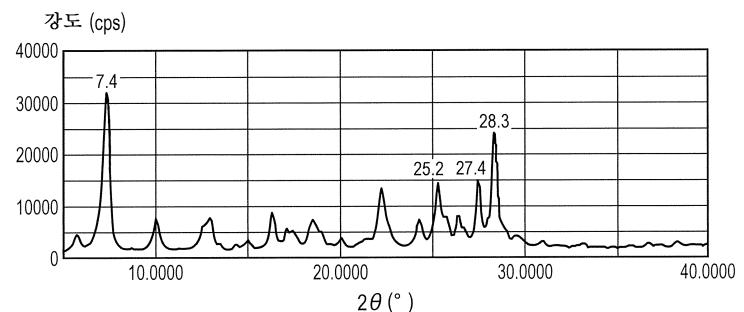
도면2b



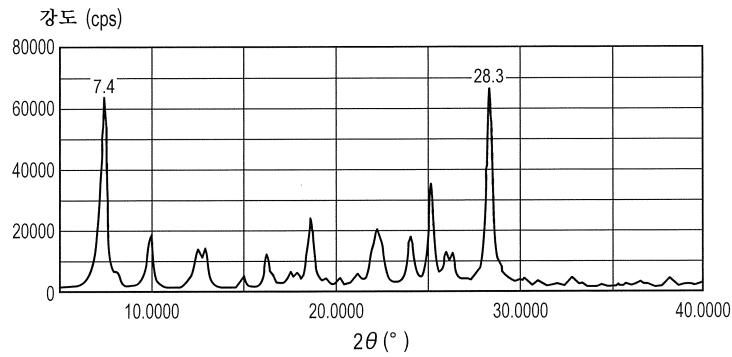
도면3a



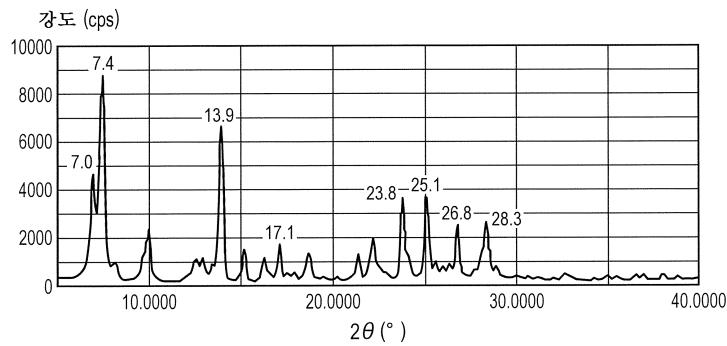
도면3b



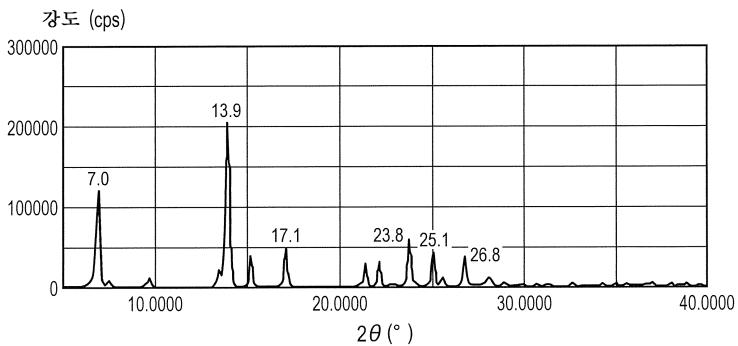
도면4



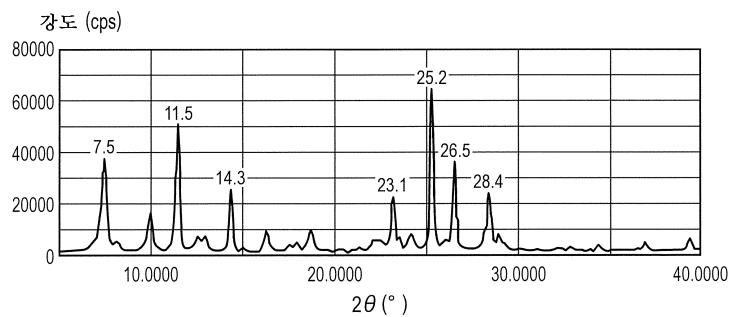
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

