



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월28일

(11) 등록번호 10-1589787

(24) 등록일자 2016년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 5/00 (2006.01) C07C 211/43 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0137034

(22) 출원일자 2012년11월29일

심사청구일자 2013년11월29일

(65) 공개번호 10-2013-0061095

(43) 공개일자 2013년06월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-262020 2011년11월30일 일본(JP)

JP-P-2012-244472 2012년11월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP05224439 A*

JP06001923 A*

JP06073303 A

US20090061340 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

(72) 발명자

다나카 마사토

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

가와하라 마사타카

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 16 항

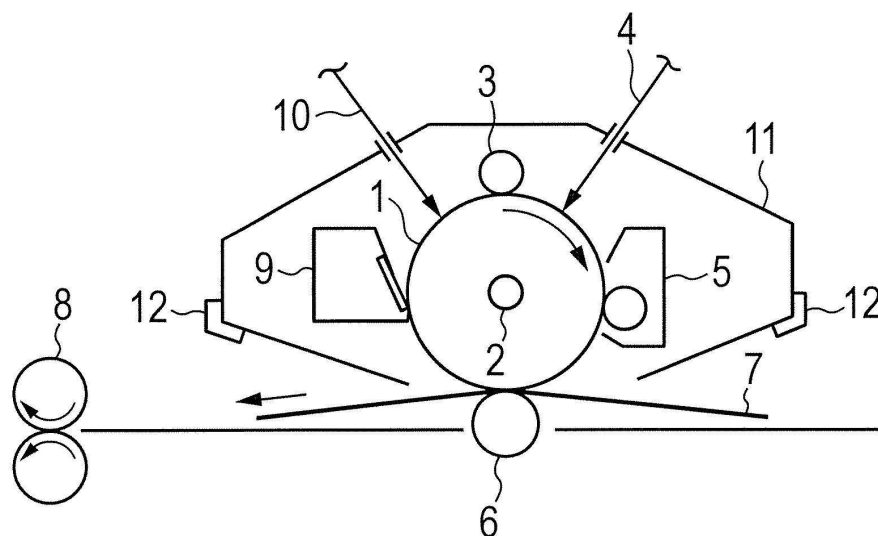
심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 **갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법, 및 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법을 이용한 전자 사진 감광체의 제조 방법**

(57) 요약

상은 상습 환경 뿐만 아니라, 특히 가혹한 조건으로서의 저온 저습 환경 하에서도 고스트 현상으로 인한 화상 결함이 적은 화상을 출력할 수 있고 감도가 개선된 전자사진 감광체의 제조 방법을 제공한다. 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법은 용제에 첨가된 갈륨 프탈로시아닌 및 특정 아민 화합물을 밀링 처리하여 갈륨 프탈로시아닌의 결정 변형을 수행하는 것을 포함한다. 또한, 갈륨 프탈로시아닌 결정은 전자사진 감광체의 감광층에서 사용된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

와타리구치 가나메

일본 도쿄도 오오타꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

무라카미 다케시

일본 도쿄도 오오타꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

요시다 아키라

일본 도쿄도 오오타꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

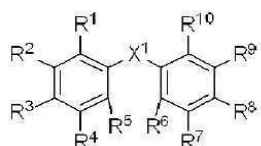
명세서

청구범위

청구항 1

용제에 첨가된 갈륨 프탈로시아닌 및 하기 화학식 1로 표현되는 아민 화합물을 밀링 처리하여 갈륨 프탈로시아닌 결정 변환을 수행하는 것을 포함하는 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

[화학식 1]



화학식 1에서,

R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 아릴옥시카르보닐기, 치환되거나 또는 비치환된 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 치환되거나 또는 비치환된 알콕시기, 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환체를 갖는 아미노기, 및 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기 중 하나를 나타내되, 단 R^1 내지 R^{10} 중 하나 이상은 치환되거나 또는 비치환된 아릴기로 치환된 아미노기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기, 및 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기 중 하나를 나타내고,

X^1 은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타냄.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R^1 내지 R^{10} 중 하나 이상이 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기를 나타내는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기 내의 치환되거나 또는 비치환된 알킬기가 알콕시기로 치환된 알킬기, 아릴기로 치환된 알킬기, 및 비치환된 알킬기 중 하나를 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기가 디알킬아미노기를 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

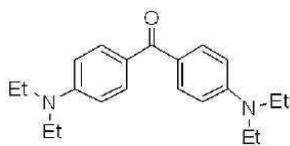
청구항 5

제4항에 있어서, 상기 디알킬아미노기가 디메틸아미노기 및 디에틸아미노기 중 하나를 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 아민 화합물이 하기 화학식 2로 표현되는 아민 화합물을 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

[화학식 2]



화학식 2에서, Et는 에틸기를 나타냄.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 R^1 내지 R^{10} 중 하나 이상이 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기를 나타내는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

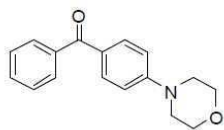
청구항 8

제7항에 있어서, 상기 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기가 모르폴리노기 및 1-피페리디노기 중 하나를 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 아민 화합물이 하기 화학식 3으로 표현되는 아민 화합물을 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

[화학식 3]



청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 갈륨 프탈로시아닌 및 화학식 1로 표현되는 아민 화합물을 상기 용제에 첨가한 후 밀링 처리되는 갈륨 프탈로시아닌이, 애시드 패이스팅 법(acid pasting method)으로 처리된 저결정성의 히드록시갈륨 프탈로시아닌을 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 갈륨 프탈로시아닌 결정이 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정이 $\text{CuK}\alpha$ X-선 회절에서, 브래그 각(Bragg angle) $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 7.4° 및 28.3° 에서의 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용제가 아미드계 용제 및 술폰시드계 용제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 종류를 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 용제가 N,N-디메틸포름아미드 및 디메틸 술폰시드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 종류를 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정 변환에 의해 얻어진 갈륨 프탈로시아닌은, 상기 화학식 1로 표현되는 아민 화합물을 결정 내에 함유하는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정인, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법.

청구항 16

지지체, 및 상기 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하며, 상기 감광층은 갈륨 프탈로시아닌 결정을 함유하는 전자사진 감광체의 제조 방법이며,

상기 감광층을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해서 얻은 갈륨 프탈로시아닌 결정으로 제조하는 것을 포함하는, 전자사진 감광체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법, 및 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법을 이용한 전자사진 감광체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상적으로, 프탈로시아닌계 안료는 전자사진 감광체, 태양 전지, 센서 등 뿐만 아니라 착색을 위한 그의 응용에서 사용되는 전자 재료로서 관심을 받고 있으며, 연구되고 있다.

[0003] 전자사진 감광체용의 화상 노광 유닛으로서 빈번하게 사용되고 있는 반도체 레이저의 진동 파장은 현재 650 내지 820 nm와 같은 장파장이다. 따라서, 이러한 장파장의 광에 높은 감도를 갖는 전자사진 감광체가 개발되고 있다.

[0004] 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 그의 다양한 결정 형태가 보고되어 있다.

[0005] 프탈로시아닌 안료를 사용하는 전자사진 감광체는 우수한 감도 특성을 갖는다. 그러나, 전자사진 감광체는 하기 문제를 포함한다. 생성된 광전하(photocarrier)가 전자사진 감광체의 감광층 상에 남기 쉽고, 고스트 현상과 같은 전위 변화를 유발하는 일종의 메모리로서 작용하기 쉽다.

[0006] 다음이 또한 발견되었다. 갈륨 프탈로시아닌 각각이 전자사진 감광체에서 사용되는 경우, 갈륨 프탈로시아닌의 결정 형태가 동일할 때 조차도, 사용되는 원료 및 용제와 같은 제조 방법, 및 반응 온도 및 첨가 비율과 같은 제조 조건에서의 차이에 따라서 전자사진 감광체의 전자사진 특성이 상당히 변화된다. 특히, 생성된 전자사진 감광체는 감도 및 대전성이 서로 상당히 차이가 난다.

[0007] 일본 특허 출원 공개 제2001-40237호에는 프탈로시아닌 안료를 위한 애시드 패이스팅(acid pasting) 프로세스시 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.

[0008] 또한, 일본 특허 출원 공개 제2006-72304호에는 하기가 보고되어 있다. 안료 및 특정 유기 전자 수용체를 습식 분쇄 처리할 경우, 유기 전자 수용체가 결정 변형과 함께 동시에 결정의 표면에 혼입되어, 전자사진 특성이 개선된다고 보고되어 있다. 그러나, 특정 유기 전자 수용체가 결정의 표면에 혼입되는 경우조차, 동일한 유기 전자 수용체를 전하 발생층용 코팅 액체에 첨가하는 소위 분산 시의 첨가와 구성성분 및 효과가 동일하다.

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

발명의 내용

해결하려는 과제

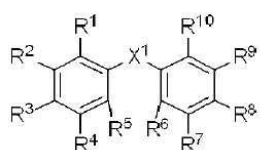
[0010] 최근, 감도의 추가적인 개선 및 고스트 현상으로 인한 화상 품질의 파괴의 경감이 인쇄 속도의 증가 및 인쇄된 화상의 품질 개선과 관련하여 바람직하다. 그러나, 다음의 문제점으로 인해서, 감도의 추가적인 개선과 화상 품질의 개선 사이에서 상용성을 성취하기 어렵다. 감도를 개선하려는 시도를 할 경우, 고스트 현상이 악화된다.

[0011] 상기에 비추어, 본 발명은 이러한 문제를 해결할 수 있는 전하 발생 물질로서 우수한 특성을 갖는 갈륨 프탈로시아닌 결정을 제공하는 것에 관한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상온 상습 환경 뿐만 아니라, 특히 가혹한 조건으로서의 저온 저습 환경 하에서도 고스트 현상으로 인한 화상 결함이 적은 화상을 출력할 수 있고 감도가 추가로 개선된 전자사진 감광체의 제조 방법을 제공하는 것에 관한 것이다.

[0013] 본 발명은 용제에 첨가된 갈륨 프탈로시아닌 및 하기 화학식 1로 표현되는 아민 화합물을 밀링 처리하여 갈륨 프탈로시아닌의 결정 변형을 수행하는 것을 포함하는, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법을 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 아릴옥시카르보닐기, 치환되거나 또는 비치환된 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 치환되거나 또는 비치환된 알콕시기, 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환체를 갖는 아미노기, 및 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기 중 하나를 나타내되, 단 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 치환되거나 또는 비치환된 아릴기로 치환된 아미노기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기, 및 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기 중 하나를 나타내고; X^1 은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타낸다.

[0017] 본 발명은 또한 감광층을 상기에 기재된 제조 방법에 의해서 얻은 갈륨 프탈로시아닌 결정으로 제조하는 것을 포함하는, 지지체, 및 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하며, 감광층은 갈륨 프탈로시아닌 결정을 함유하는 전자사진 감광체의 제조 방법을 제공한다.

[0018] [효과]

[0019] 본 발명에 따르면, 전하 발생 물질로서 우수한 특성을 갖는 갈륨 프탈로시아닌 결정을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명에 따르면, 상온 상습 환경 뿐만 아니라, 특히 가혹한 조건으로서의 저온 저습 환경 하에서도 고스트 현상으로 인한 화상 결함이 적은 화상을 출력할 수 있고 감도가 추가로 개선된 전자사진 감광체의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 추가의 양태는 첨부된 도면을 참고로 하기 예시적인 실시양태의 기재로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 전자사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지가 제공된 전자사진 장치의 도식적인 구성의 예를 나타내는 도면이다.

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

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

도 4는 실시예 1-7에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴이다.

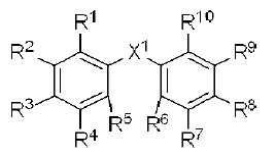
도 5는 감도 및 잔류 전위에 대한 전자사진 감광체의 평가에 관련된 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 갈륨 프탈로시아닌 결정의 제조 방법은 용제에 첨가된 갈륨 프탈로시아닌 및 하기 화학식 1로 표현되

는 아민 화합물을 밀링 처리하여 갈륨 프탈로시아닌의 결정 변형을 수행하는 것을 포함한다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 화학식 1에서,

[0027] R^1 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 아릴옥시카르보닐기, 치환되거나 또는 비치환된 아실기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기, 치환되거나 또는 비치환된 알콕시기, 치환되거나 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환체를 갖는 아미노기, 및 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기 중 하나를 나타내되, 단 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 치환되거나 또는 비치환된 아릴기로 치환된 아미노기, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기, 및 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기 중 하나를 나타내고;

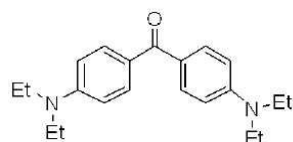
[0028] X^1 은 카르보닐기 및 디카르보닐기 중 하나를 나타낸다.

[0029] 또한, 화학식 1에서 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 바람직하게는 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기를 나타낸다. 이러한 기 중에서, 치환되거나 또는 비치환된 알킬기로 치환된 아미노기 내의 치환되거나 또는 비치환된 알킬기가 알콕시기로 치환된 알킬기, 아릴기로 치환된 알킬기, 또는 비치환된 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0030] 또한, 화학식 1에서 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 바람직하게는 디알킬아미노기를 나타낸다. 이러한 기 중에서, 디메틸아미노기 또는 디에틸아미노기가 보다 바람직하다.

[0031] 또한, 고스트 현상으로 인한 화상 결합에 대한 효과를 억제하는 관점에서 특히 바람직한 아민 화합물은 하기 화학식 2로 표현되는 아민 화합물이다.

[0032] [화학식 2]



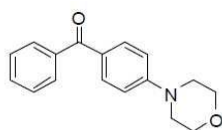
[0033]

[0034] 화학식 2에서, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0035] 또한, 화학식 1에서 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 하나는 바람직하게는 치환되거나 또는 비치환된 환형 아미노기를 나타낸다. 이러한 기 중에서, 모르폴리노기 또는 1-피페리디노기가 보다 바람직하다.

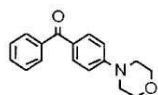
[0036] 또한, 감도에 대한 효과 개선의 관점에서 특히 바람직한 아민 화합물은 하기 화학식 3으로 표현되는 아민 화합물이다.

[0037] [화학식 3]

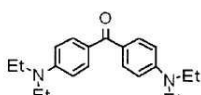


[0038]

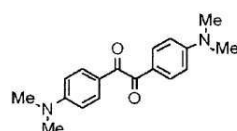
[0039] 이하에서, 본 발명에서 사용되는 아민 화합물의 바람직한 특정 예(예시적인 화합물)를 기재하지만, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다.



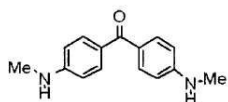
예시적인 화합물 (1)



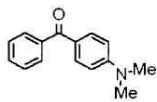
예시적인 화합물 (2)



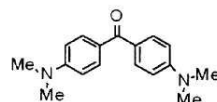
예시적인 화합물 (3)



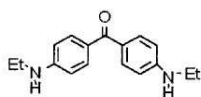
예시적인 화합물 (4)



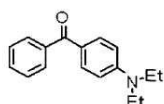
예시적인 화합물 (5)



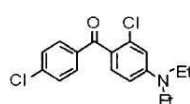
예시적인 화합물 (6)



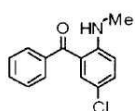
예시적인 화합물 (7)



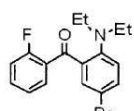
예시적인 화합물 (8)



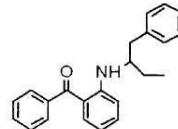
예시적인 화합물 (9)



예시적인 화합물 (10)

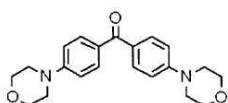


예시적인 화합물 (11)

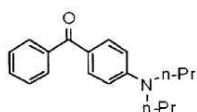


예시적인 화합물 (12)

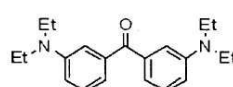
[0040]



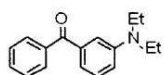
예시적인 화합물 (13)



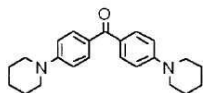
예시적인 화합물 (14)



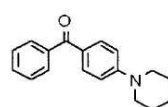
예시적인 화합물 (15)



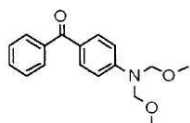
예시적인 화합물 (16)



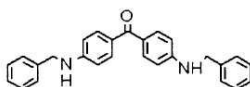
예시적인 화합물 (17)



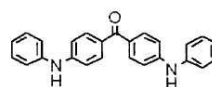
예시적인 화합물 (18)



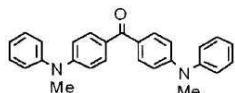
예시적인 화합물 (19)



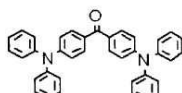
예시적인 화합물 (20)



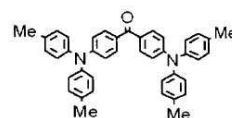
예시적인 화합물 (21)



예시적인 화합물 (22)



예시적인 화합물 (23)



예시적인 화합물 (24)

[0041]

[0042]

예시적인 화합물에서, Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내고, n-Pr은 프로필기(n-프로필기)를 나타낸다.

[0043]

본 발명에서 사용되는 아민 화합물의 합성 방법의 예를 하기에 기재하며, 이것은 시판 제품으로서 입수가능하다.

[0044]

아미노벤조페논을 원료로서 사용하고, 아미노벤조페논과 할라이드 간의 치환 반응에 의해서 아미노기에 치환체

를 도입할 수 있다. 이러한 반응 중에서, 금속 촉매를 사용하는 아미노벤조페논과 방향족 할라이드 간의 반응이 아릴기-치환된 아민 화합물의 합성에 유용한 방법이다. 또한, 환원성 아민화를 사용하는 반응이 알킬기-치환된 아민 화합물의 합성에 유용한 방법이다.

[0045] 이하에서, 예시적인 화합물 (24)의 구체적인 합성 실시예를 기재한다.

[0046] 하기에 나타난 용어 "부(들)"는 "질량부(들)"를 의미한다. 또한, 적외선(IR) 흡수 스펙트럼은 푸리에(Fourier) 변환 적외선 스펙트로미터(상표명: FT/IR-420, 자스코 코퍼레이션(JASCO Corporation)에서 제조)를 사용하여 측정하였다. 또한, 핵자기공명(NMR) 스펙트럼은 핵자기공명 장치(상표명: EX-400, 제올 레조넌스 인크.(JEOL RESONANCE Inc.)에서 제조)를 사용하여 측정하였다.

[0047] (합성 실시예)

[0048] 예시적인 화합물 (24)의 합성

[0049] 4,4'-디아미노벤조페논 5.0 부, 요오도톨루엔 25.7 부, 구리 분말 9.0 부, 및 탄산칼륨 9.8 부를 N,N-디메틸아세트아미드 50 부를 함유하는 3-구 플라스크에 첨가하고, 이어서, 혼합물을 20시간 동안 환류시켰다. 그 후, 고체 성분을 여과로 제거하였다. 감압 하에서 증발시켜 용매를 제거하고, 이어서, 잔류물을 실리카겔 컬럼(용매로서 톨루엔 사용)으로 정제하였다. 이에 따라서, 예시적인 화합물 (24) 8.1 부를 얻었다

[0050] 측정에 의해서 얻은 IR 흡수 스펙트럼 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특성 피크를 하기에 기재한다.

[0051] $\text{IR}(\text{cm}^{-1}, \text{KBr})$: 1646, 1594, 1508, 1318, 1277, 및 1174

[0052] $^1\text{H-NMR}(\text{ppm}, \text{CDCl}_3, 40^\circ\text{C})$: δ =7.63(d, 4H), 7.11(d, 8H), 7.04(d, 8H), 6.93(d, 4H), 및 2.33(s, 12H)

[0053] 본 발명의 용제 중에서 화학식 1과 함께 밀링 처리되는 갈륨 프탈로시아닌은 예를 들어, 그의 분자 내의 갈륨 원자에 중방향 리간드로서 할로젠 원자, 히드록시기 또는 알콕시기를 갖는 갈륨 프탈로시아닌이다. 갈륨 프탈로시아닌은 그의 프탈로시아닌 고리 내에 할로젠 원자와 같은 치환체를 가질 수 있다.

[0054] 이러한 갈륨 프탈로시아닌 중에서, 각각 우수한 감도를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌(갈륨 원자는 중방향 리간드로서 히드록시기를 가짐), 브로모갈륨 프탈로시아닌(갈륨 원자는 중방향 리간드로서 브롬 원자를 가짐), 요오도갈륨 프탈로시아닌(갈륨 원자는 중방향 리간드로서 요오드 원자를 가짐)이 바람직하다.

[0055] 또한, 본 발명에서 효과적으로 작용하기 때문에, 애시드 페이스팅 방법에 의해서 처리된 저 결정성의 히드록시갈륨 프탈로시아닌이 바람직하다.

[0056] 또한, 본 발명의 제조 방법에 의해서 얻은 갈륨 프탈로시아닌 결정은 바람직하게는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정인데, 이는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정이 전하 발생 물질로서 우수한 특성을 갖기 때문이다. 이러한 결정 중에서, $\text{CuK}\alpha$ X-선 회절에서, 브래그 각 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 에서 7.4° 및 28.3° 에서의 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정이 특히 바람직하다.

[0057] 본 발명에서 용제 중에서 수행되는 밀링 처리 프로세스를 기재한다.

[0058] 여기서 수행된 밀링 처리는 예를 들어, 유리 비드, 스틸 비드, 및 알루미늄 불과 같은 분산제와 함께 샌드 밀 및 볼 밀과 같은 밀링 장치를 사용하여 수행되는 처리이다. 밀링 시간은 바람직하게는 약 4 내지 60시간이다. 특히 바람직한 방법은 다음에 기재된 바와 같다. 샘플을 4 내지 8시간 마다 취하고, 결정의 브래그 각을 확인한다. 밀링 처리에서 사용되는 분산제의 양은 바람직하게는 질량을 기준으로 갈륨 프탈로시아닌 양의 10 내지 50배이다.

[0059] 용제의 사용은 바람직하게는 질량을 기준으로 갈륨 프탈로시아닌의 5 내지 30배이다. 화학식 1로 표현되는 아민 화합물의 사용은 바람직하게는 질량을 기준으로 갈륨 프탈로시아닌의 0.1 내지 10배이다.

[0060] 또한, 사용되는 용제의 예에는 아미드계 용제, 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N-메틸프로피오아미드, 및 N-메틸-2-피롤리돈; 할로젠계 용제, 예컨대 클로로포름; 에테르계 용제, 예컨대 테트라히드로푸란; 및 술폰시드계 용제, 예컨대 디메틸 술폰시드가 포함된다.

[0061] 이들 중에서, 본 발명의 효과의 관점에서 아미드계 용제 및 술폰시드계 용제로부터 선택되는 적어도 한 종류가 바람직하다. 또한, N,N-디메틸포름아미드 및 디메틸 술폰시드 용제로부터 선택되는 적어도 한 종류가 특히 바

람직하다.

- [0062] 본 발명에서, 본 발명에 의해서 얻은 갈륨 프탈로시아닌 결정이 결정 내에 화학식 1로 표현되는 아민 화합물을 함유하고 있는지의 여부는 생성된 갈륨 프탈로시아닌 결정의 X-선 회절 측정 및 NMR 측정에 대한 데이터를 분석함으로써 결정하였다.
- [0063] 본 발명의 프탈로시아닌 결정의 X-선 회절 측정 및 NMR 측정은 하기 조건 하에서 수행하였다.
- [0064] (분말 X-선 회절 측정)
- [0065] 사용된 측정 장치: 리가쿠 코퍼레이션(Rigaku Corporation)에서 제조된 X-선 회절분석기 RINT-TTRII
- [0066] X-선 튜브 전구: Cu
- [0067] 튜브 전압: 50 KV
- [0068] 튜브 전류: 300 mA
- [0069] 주사 방법: $2\theta/\theta$ 주사
- [0070] 주사 속도: 4.0° /분
- [0071] 샘플링 간격: 0.02°
- [0072] 시작 각(2θ): 5.0°
- [0073] 종결 각(2θ): 40.0°
- [0074] 부착: 표준 샘플 홀더
- [0075] 필터: 사용하지 않음
- [0076] 입사 모노크롬(incident monochrome): 사용함
- [0077] 카운터 모노크로미터(counter monochromator): 사용하지 않음
- [0078] 발산 슬릿: 개방
- [0079] 발산 중방향 제한 슬릿: 10.00 mm
- [0080] 스캐터링 슬릿: 개방
- [0081] 광 수용 슬릿: 개방
- [0082] 플랫(flat) 모노크로미터: 사용함
- [0083] 카운터: 신틸레이션 카운터(scintillation counter)
- [0084] (NMR 측정)
- [0085] 사용된 측정 장치: 부루커(BRUKER)에서 판매되는 애반스(AVANCE) III 500
- [0086] 용매: 중수소로 치환된 황산(D_2SO_4)
- [0087] 본 발명에서 얻은 갈륨 프탈로시아닌 결정은 광전도체로서의 기능이 우수하여, 태양 전지, 센서, 스위칭 부재 등 뿐만 아니라 전자사진 감광체에 적용될 수 있다.
- [0088] 다음으로, 본 발명에서 얻은 갈륨 프탈로시아닌 결정을 전자사진 감광체에서 전하 발생 물질로서 적용하는 것을 기재한다.
- [0089] 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.
- [0090] 본 발명에서 사용되는 지지체는 바람직하게는 전기-전도성을 갖는 지지체(전기-전도성 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, 산

화인등, 산화주석, 또는 산화인등-산화주석 합금 층을 갖는 플라스틱(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 아크릴 수지, 및 폴리플루오로에틸렌); 플라스틱 또는 상기에 언급된 지지체를 전기-전도성 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 전기-전도성 입자로 함침함으로써 얻은 지지체; 전기-전도성 중합체를 포함하는 플라스틱 등이다.

[0091] 본 발명에서, 장벽 기능 및 접착 기능을 갖는 언더코트층(때때로 "장벽층" 또는 "중간층"으로서 지칭됨)이 지지체와 감광층 사이에 제공될 수 있다.

[0092] 언더코트층을 위한 물질로서, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 옥사이드, 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 카제인, 폴리아미드(예를 들어, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 공중합체 나일론, 및 N-알콕시메틸 나일론), 폴리우레탄, 아교, 산화알루미늄, 젤라틴 등이 사용될 수 있다. 언더코트층의 두께는 0.1 내지 10 μm , 바람직하게는 0.5 내지 5 μm 이다.

[0093] 단층 감광층을 형성할 경우, 본 발명에 따른 갈륨 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.

[0094] 적층된 감광층을 형성할 경우, 본 발명에 따른 갈륨 프탈로시아닌 결정을 결합제 수지 용액 중에서 분산시켜 얻은 전하 발생층용 코팅 액체를 적용하고; 생성된 적용된 필름을 건조함으로써 전하 발생층을 형성할 수 있다. 대안적으로, 증착에 의해서 전하 발생층을 형성할 수 있다.

[0095] 전하 수송 물질 및 결합제 수지를 용제 중에서 용해시켜서 얻은 전하 수송층용 코팅 용액을 적용하고; 생성된 적용된 필름을 건조함으로써 전하 수송층을 형성할 수 있다.

[0096] 전하 수송 물질의 예에는 트리아릴아민계 화합물, 히드라존계 화합물, 스티벤계 화합물, 피라졸린계 화합물, 옥사졸계 화합물, 티아졸계 화합물, 및 트리아릴메탄계 화합물이 포함된다.

[0097] 각 층에 사용되는 결합 수지의 예에는 폴리에스테르, 아크릴 수지, 폴리비닐카르바졸, 페녹시 수지, 폴리카르보네이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리스티렌, 폴리비닐 아세테이트, 폴리술폰, 폴리아릴레이트, 비닐리덴 클로라이드, 아크릴로니트릴 공중합체, 및 폴리비닐 벤잘과 같은 수지가 포함된다.

[0098] 침지 방법, 분무 코팅 방법, 스핀너 코팅 방법, 비드 코팅 방법, 블레이드 코팅 방법, 및 빔 코팅 방법과 같은 적용 방법을 감광층을 적용하는 방법으로서 사용할 수 있다.

[0099] 감광층이 단층 유형일 경우, 그의 두께는 바람직하게는 5 내지 40 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 30 μm 이다.

[0100] 감광층이 적층된 유형일 경우, 전하 발생층의 두께는 바람직하게는 0.01 내지 10 μm , 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 μm 이다. 또한, 전하 수송층의 두께는 바람직하게는 5 내지 40 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 30 μm 이다.

[0101] 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.

[0102] 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.

[0103] 본 발명에 따른 갈륨 프탈로시아닌 결정이 전하 발생 물질로서 사용되는 경우, 사용 전에 이 물질은 임의의 다른 전하 발생 물질과 혼합될 수 있다. 이 경우, 갈륨 프탈로시아닌 결정의 함량은 모든 전하 발생 물질에 대해서 바람직하게는 50 질량% 이상이다.

[0104] 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 용제 중에 용해시켜 얻은 보호층용 코팅 액체를 감광층 상에 적용하고; 생성된 적용된 필름을 건조함으로써 형성될 수 있다.

[0105] 보호층의 두께는 바람직하게는 0.05 내지 20 μm 이다.

- [0106] 전기-전도성 입자, UV 흡수제 등이 보호층 내에 혼입될 수 있다. 전기-전도성 입자의 예에는 산화금속 입자, 예컨대 산화주석 입자가 포함된다.
- [0107] 도 1은 본 발명의 전자사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지가 제공된 전자사진 장치의 도식적인 구성의 예를 도시하는 도면이다.
- [0108] 원통형(드럼형) 전자사진 감광체(1)는 축(2)에 대해서 화살표로 나타낸 방향으로 소정의 주연 속도(프로세스 속도)로 회전 구동한다.
- [0109] 전자사진 감광체(1)의 표면은 회전 프로세스 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 신호와 관련하여 강도가 변조된다.
- [0110] 전자사진 감광체(1)의 표면 상에 형성된 정전 잠상은 현상 유닛(5)에 저장된 토너로 현상된다(정규 현상 또는 반전 현상에 적용된다). 이에 따라서, 토너 상이 전자사진 감광체(1)의 표면 상에 형성된다. 전자사진 감광체(1)의 표면 상에 형성된 토너 상은 전사 유닛(6)에 의해서 전사재(7) 상에 전사된다. 이때, 토너가 보유한 전하에 대한 극성과 반대의 바이어스 전압이 바이어스 전력원(도시되지 않음)으로부터 전사 유닛(6)에 인가된다. 또한, 전사재(7)가 종이일 경우, 급지부(도시되지 않음)으로부터 전사재(7)가 취해지고, 이어서, 전자사진 감광체(1)가 회전하면서, 전자사진 감광체(1)와 전사 유닛(6) 사이의 갭으로 공급된다.
- [0111] 전자사진 감광체(1)로부터 토너 상이 전사된 전사재(7)는 전자사진 감광체(1)의 표면으로부터 분리된 후, 화상 정착 유닛(8)으로 이송되고, 여기에서, 전사재는 토너 상을 정착시키기 위해 처리된다. 따라서, 전사재는 화상 형성물(인쇄 또는 복사)로서 전자사진 장치의 외부로 출력된다.
- [0112] 토너 상이 전사재(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 클리너리스(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.
- [0113] 본 발명에서, 하기 구성을 채택할 수 있다. 전자 사진 감광체(1), 대전 유닛(3), 현상 유닛(5) 및 클리닝 유닛(9)과 같은 컴포넌트 중 여러 컴포넌트를 용기 내에 저장하고, 일체식으로 지지시켜 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 지지시켜서 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.
- [0114] 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.
- [0115] 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.
- [0116] 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 인스트루먼트즈(Fischer Instruments)에서 제조된 피셔스코프(Fischerscope))를 사용하여 측정하였거나, 또는 비중 변환에 의해서 단위 영역 당 질량으로부터 측정하였음을 인지해야 한다.
- [0117] (실시예 1-1)
- [0118] 일본 특허 출원 공개 제2011-94101호에서 기재된 합성 실시예 1에 이어서 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 0.5 부, 예시적인 화합물 (1)(제품 코드: 159400050, 아크로스 오가닉스(Acros Organics)에서 제조됨) 1.0 부, 및 N,N-디메틸포름아미드 10 부를, 직경이 각각 0.8 mm인 유리 비드 20

부와 함께 실온(23℃)에서 40시간 동안 불 밀 내에서 밀링 처리하였다. 이 분산물로부터 N,N-디메틸포름아미드를 사용하여 갈륨 프탈로시아닌 결정을 취하고, 여과한 후, 여과기 상의 잔류물을 테트라히드로푸란으로 충분히 세척하였다. 여과기 잔류물을 진공 건조하여 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.5 부를 산출하였다. 도 2는 생성된 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0119] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (1)이 결정 내에 0.31% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0120] (실시에 1-2)

[0121] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (1) 2.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.45 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2와 동일하였다.

[0122] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (1)이 결정 내에 0.82% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0123] (실시에 1-3)

[0124] 실시예 1-1에서, N,N-디메틸포름아미드 10 부를 디메틸 술폭시드 10 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.35 부를 얻었다. 도 3은 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0125] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (1)이 결정 내에 0.83% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0126] (실시에 1-4)

[0127] 실시예 1-1에서, N,N-디메틸포름아미드 10부를 N-메틸-2-피롤리돈 10 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.42 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 3과 동일하였다.

[0128] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (1)이 결정 내에 1.67% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0129] (실시에 1-5)

[0130] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (2) (제품 코드: B0139, 도쿄 케미컬 인더스트리 컴퍼니, 엘티디.(TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)에서 제조) 0.5 부로 변경하고, 밀링 처리 시간을 40 시간에서 55시간으로 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 3과 동일하였다.

[0131] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (2)가 결정 내에 0.16% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0132] (실시에 1-6)

[0133] 실시예 1-3에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (2) 0.5 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 2와 동일하였다.

[0134] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (2)가 결정 내에 0.30% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0135] (실시에 1-7)

[0136] 실시예 1-4에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (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.

[0137] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (2)가 결정 내에 0.49% 혼입되어 있음을 나타내었다.

[0138] (실시에 1-8)

[0139] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (3) (제품 코드: B1212, 도쿄 케미컬 인더스트리 컴퍼니, 엘티디.)에서 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 2와 동일하였다.

- [0140] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (3)이 결정 내에 2.09% 혼입되어 있음을 나타내었다.
- [0141] (실시예 1-9)
- [0142] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 예시적인 화합물 (4) (제품 코드: B1433, 도쿄 케미컬 인더스트리 컴퍼니, 엘티디.에서 제조) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.5 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2와 동일하였다.
- [0143] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (4)가 결정 내에 0.28% 혼입되어 있음을 나타내었다.
- [0144] (실시예 1-10)
- [0145] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 상기에 기재된 합성 실시예에서 얻은 예시적인 화합물 (24) 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.34 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2와 동일하였다.
- [0146] 또한, NMR 측정은 예시적인 화합물 (24)가 결정 내에 0.16% 혼입되어 있음을 나타내었다.
- [0147] (비교예 1-1)
- [0148] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.4 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2와 동일하였다.
- [0149] (비교예 1-2)
- [0150] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 4,4'-디메톡시벤조페논 1.0부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.38 부를 얻었다.
- [0151] (비교예 1-3)
- [0152] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 3,3'-디니트로벤조페논 1.0부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.4 부를 얻었다.
- [0153] (비교예 1-4)
- [0154] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 벤조페논 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.14 부를 얻었다.
- [0155] (비교예 1-5)
- [0156] 실시예 1-1에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 안트라퀴논 1.0 부로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1-1의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 및 안트라퀴논 결정의 혼합물 0.8 부를 얻었다.
- [0157] (비교예 1-6)
- [0158] 실시예 1-3에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-3의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.28 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 3과 동일하였다.
- [0159] (비교예 1-7)
- [0160] 실시예 1-4에서, 예시적인 화합물 (1) 1.0 부를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1-4의 것과 동일한 처리에 의해서 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정 0.39 부를 얻었다. 생성된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 분말 X-선 회절 패턴은 도 2와 동일하였다.
- [0161] (실시예 2-1)
- [0162] 산화주석으로 코팅된 황산바륨 입자(상표명: 패스트란(Passtran) PC1, 미즈이 마이닝 앤드 스멜팅 컴퍼니. 엘티디.(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, 엘티디.(Dow Corning Toray Co., Ltd.)에서 제조) 0.015 부, 실리콘 수지(상표명: 토스필(Tospearl) 120, 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.(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, 전기-전도성층용 액체 코팅이 제조되었다.

[0163] 전기-전도성층용 코팅 용액을 지지체로서의 알루미늄 실린더(직경이 24 mm임) 상에 침지에 의해서 적용하고, 이어서, 생성된 적용된 필름을 30분 동안 140℃에서 건조하였다. 따라서, 두께가 15 μm인 전기-전도성층을 형성하였다.

[0164] 다음으로, 공중합체 나일론 수지(상표명: 아밀란(Amilan) CM8000, 토레이 인더스트리즈, 인크.(Toray Industries, Inc.)에서 제조) 10 부 및 메톡시메틸화 6-나일론 수지(상표명: 토레신(Toresin) EF-30T, 나가세 캄텍스 코퍼레이션(Nagase ChemteX Corporation)에서 제조) 30 부를 메탄올 400 부와 n-부탄올 200 부의 혼합용제 중에 용해시켰다. 이에 따라서, 언더코트층용 코팅 액체가 제조되었다.

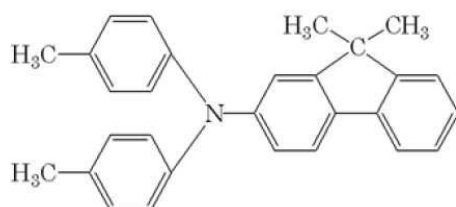
[0165] 언더코트층용 코팅 액체를 침지에 의해서 전기-전도성층 상에 적용하고, 이어서, 생성된 적용된 필름을 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 0.5 μm인 언더코트층이 형성되었다.

[0166] 다음으로, 실시예 1-1에서 얻은 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정(전하 발생 물질) 10 부, 폴리비닐 부티랄(상표명: S-LEC BX-1, 세키스이 케미컬 컴퍼니, 엘티디.(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)에서 제조) 5 부, 및 사이클로헥산온 250 부를 직경이 각각 1 mm인 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.

[0167] 전하 발생층용 코팅 용액을 침지에 의해서 언더코트층에 적용하고, 이어서, 생성된 적용된 필름을 10분 동안 100℃에서 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 0.16 μm인 전하 발생층이 형성되었다.

[0168] 다음으로, 하기 화학식 4로 표현되는 화합물(전하 수송 물질) 8 부 및 폴리카르보네이트(상표명: 이우필론(Iupilon), Z-200, 미즈비시 가스 케미컬 컴퍼니, 인크.(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.)에서 제조) 10 부를 모노클로로벤젠 70 부 중에 용해시켰다. 이에 따라서, 전하 수송층용 코팅 액체가 제조되었다.

[0169] [화학식 4]



[0170]

[0171] 전하 수송층용 코팅 액체를 침지에 의해서 전하 발생층 상에 적용하고, 이어서, 생성된 적용된 필름을 1시간 동안 110℃에서 건조하였다. 이에 따라서, 두께가 23 μm인 전하 수송층이 형성되었다.

[0172] 이에 따라서, 실시예 2-1의 원통형(드럼형) 전자사진 감광체가 제조되었다.

[0173] (실시예 2-2)

[0174] 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.

[0175] (실시예 2-3)

[0176] 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.

[0177] (실시예 2-4)

[0178] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-4에서

얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-4의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0179] (실시예 2-5)

[0180] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-5에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-5의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0181] (실시예 2-6)

[0182] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-6에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-6의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0183] (실시예 2-7)

[0184] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-7에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-7의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0185] (실시예 2-8)

[0186] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-8에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-8의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0187] (실시예 2-9)

[0188] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-9에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-9의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0189] (실시예 2-10)

[0190] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 실시예 1-10에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 실시예 2-10의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0191] (비교예 2-1)

[0192] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-1에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-1의 전자사진 감광체를 제조하였다

[0193] (비교예 2-2)

[0194] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-2에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-2의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0195] (비교예 2-3)

[0196] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-3에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-3의 전자사진 감광체를 제조하였다.

[0197] (비교예 2-4)

[0198] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-4에서 얻은 히드록시칼륨 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-4의 전자사진 감광체를 제조하였다.

- [0199] (비교예 2-5)
- [0200] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시알킬 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-5에서 얻은 혼합물로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-5의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0201] (비교예 2-6)
- [0202] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시알킬 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-6에서 얻은 히드록시알킬 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-6의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0203] (비교예 2-7)
- [0204] 실시예 2-1에서, 전하 발생층용 코팅 액체의 제조에 사용된 히드록시알킬 프탈로시아닌 결정을 비교예 1-7에서 얻은 히드록시알킬 프탈로시아닌 결정으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 2-1에서와 동일한 방식으로 비교예 2-7의 전자사진 감광체를 제조하였다.
- [0205] (실시예 2-1 내지 2-10 및 비교예 2-1 내지 2-7의 평가)
- [0206] 실시예 2-1 내지 2-10 및 비교예 2-1 내지 2-7의 전자사진 감광체를 광감도 특성 평가 및 고스트 화상 평가에 적용하였다.
- [0207] (광감도 특성 평가)
- [0208] 굴곡 NESA 유리를 이용하여 직접 전압 인가 방식의 전자사진 감광체 측정 장치로 상기에 기재된 바와 같이 제조된 전자사진 감광체의 광감도 특성을 측정하였다. 측정 순서는 전자사진 감광체를 커패시터로 간주하는 커패시터 모델의 순서임을 인지해야 한다. 이 측정은 도 5에 도시된 바와 같이 진행된다. 구체적으로는, 먼저, 전자사진 감광체의 이력을 제거하기 위해서, 노광 광(화상 노광 광) 및 예비-노광 광으로 전자사진 감광체를 조사하고, 10밀리초 후에, 소정의 인가 전압(V_a)을 전자사진 감광체에 인가하였다. 다음으로, 20밀리초 후에, 그의 전위(V_d+V_c)를 측정하고, 측정 후 전자사진 감광체의 전위를 접지하였다. 다음으로, 측정 장치에 삽입된 커패시터의 공유 전위(V_c)를 측정하고, 이 결과로부터 결정된 표면 전위(V_d)를 전자사진 감광체의 전위로서 정의하였다. V_d 가 -700 V에 도달하고 20밀리초 후에, 할로겐 광을 778 nm의 간섭 필터로 분산시켜서 얻은 778 nm의 노광 파장을 갖는 광으로 100밀리초 동안 전자사진 감광체를 조사하였고, 395밀리초 후에, 그 표면 전위를 측정하였다. 광감도($\Delta 500$)는 표면 전위가 노광(화상 노광)의 결과로서 -200 V에 도달할 때의 광량(cJ/m^2)으로부터 결정하였다. 또한, 조도가 1600 Lux인 할로겐 광(예비-노광 광)을 100밀리초 조사하고 500밀리초 후 표면 전위를 잔류 전위로서 정의하였다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0209] (고스트 화상 평가)
- [0210] 평가를 위한 전자사진 장치로서, 다음에 기재된 바와 같이 개조된 휴렛-팩커드 재팬, 엘티디.(Hewlett-Packard Japan, Ltd.)에서 제조된 레이저 빔 프린터(상표명: 컬러 레이저 젯(Color Laser Jet) CP3525dn)를 사용하였다. 즉, 예비-노광은 끄고, 대전 조건 및 화상 노광 값이 가변하여 작동하도록 프린터를 개조하였다. 또한, 제조된 전자사진 감광체를 청록색용 프로세스 카트리지에 상에 장착하고, 카트리지를 청록색 프로세스 카트리지를 스테이션에 설치할 경우, 임의의 다른 색상용 프로세스 카트리지를 프린터의 본체 상에 장착하지 않고 작동되도록 프린터를 개조하였다.
- [0211] 화상의 출력 시, 청록색용 프로세스 카트리지만을 본체에 설치하고, 청록색 토너로만 형성된 단색 화상을 출력하였다.
- [0212] 먼저, 온도가 23℃이고 상대 습도가 55%RH인 상온 상습 환경 하에서, 초기 단계에서 암부 전위 및 명부 전위가 각각 -500 V 및 -100 V이도록 대전 조건 및 화상 노광 값을 조정하였다. 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)을 현상 위치에 장착하고, 원통형 전자사진 감광체의 중앙 부분에서의 전위를 표면 전위차계(potentiometer)(상표명: 모델 344, 트렉 재팬에서 제조)를 사용하여 측정하였다.
- [0213] 그 후, 동일한 조건 하에서 고스트 화상 평가를 수행하였다. 그 후, 1,000장의 시트 통과 내구성 시험을 수행하였고, 내구성 시험 직후, 및 내구성 시험 15시간 후에 고스트 화상 평가를 수행하였다. 하기 표 2는 상온 상

습 환경 하에서의 평가 결과를 나타낸다.

- [0214] 다음으로, 전자사진 감광체를 온도가 15℃이고, 상대 습도가 10%RH인 저온 저습 환경 하에서, 평가를 위한 전자사진 장치와 함께 3일 동안 방치하였다. 그 후, 고스트 화상 평가를 수행하였다. 이어서, 동일한 조건 하에서 1,000장의 시트 통과 내구성 시험을 수행하였고, 내구성 시험 직후, 및 내구성 시험 15시간 후에 고스트 화상 평가를 수행하였다. 하기 표 2는 저온 저습 환경 하에서의 평가 결과를 함께 나타낸다.
- [0215] 시트 통과 내구성 시험은 인쇄 백분율 1%에서 E-문자 화상을 A4-크기의 일반 용지 상에 청록색 단독으로 인쇄하는 조건 하에서 수행하였음을 인지해야 한다.
- [0216] 또한, 고스트 화상 평가 방법을 하기에 기재한다.
- [0217] 총 8개의 고스트 화상 출력을 하기와 같은 순서로 하여 고스트 화상 평가를 수행하였다. 순수한 백색 화상을 첫번째 시트에 출력하였다. 그 후, 4종의 고스트 차트를 하나의 시트에 각각, 즉, 총 4장의 시트를 출력하였다. 다음으로, 순수한 검정색 화상을 하나의 시트에 출력하였다. 그 후, 4종의 고스트 차트를 하나의 시트에 각각, 즉, 총 4장의 시트에 다시 출력하였다. 순위로 분류되는 고스트 차트는 다음에 기재된 바와 같다. 한 면이 25 mm인 4개의 순수한 검정색 사각형을 화상 출발 위치(종이의 상단 10 mm)에서 30 mm 거리 범위의 순수한 백색 배경 내에서 동일한 간격으로 서로에 대해 평행하게 배열하였고, 프린트 화상 출발 위치로부터 30 mm를 초과하는 범위의 거리에서는 4종류의 하프톤(halftone) 인쇄 패턴을 출력하였다.
- [0218] 4 종류의 고스트 차트는 프린트 화상 출발 위치로부터 30 mm를 초과하는 범위의 거리에서 하프톤 패턴만 서로 상이한 차트이고, 하프톤 패턴은 하기 4종류이다.
- [0219] (1) 한 점이 다른 공간 마다 횡 방향으로(laterally)* 인쇄되는 프린트(레이저 노광) 패턴;
- [0220] (2) 두 점이 두 공간 마다 횡 방향으로* 인쇄되는 프린트(레이저 노광);
- [0221] (3) 두 점이 세 공간 마다 횡 방향으로* 인쇄되는 프린트(레이저 노광) 패턴; 및
- [0222] (4) 나이트(knight) 패턴(일본 체스에서의 나이트의 움직임과 같이 여섯개의 정사각형에 두 점을 인쇄하는 패턴)의 프린트(레이저 노광) 패턴.
- [0223] *: 용어 "횡방향으로"는 레이저 스캐너의 스캔 방향(출력 종이의 수평 방향)을 지칭한다.
- [0224] 고스트 화상을 하기에 기재된 바와 같은 순위로 분류하였다. 순위 4, 5 및 6 각각은 본 발명의 효과를 충분히 얻지 못했다고 판단됨을 인지해야 한다.
- [0225] 순위 1: 각각의 고스트 차트에서 어떤 고스트도 관찰되지 않음.
- [0226] 순위 2: 특정 고스트 차트에서 고스트가 약간 관찰됨.
- [0227] 순위 3: 각각의 고스트 차트에서 고스트가 약간 관찰됨.
- [0228] 순위 4: 특정 고스트 차트에서 고스트가 관찰됨.
- [0229] 순위 5: 각각의 고스트 차트에서 고스트가 관찰됨.
- [0230] 순위 6: 특정 고스트 차트에서 고스트가 명확하게 관찰됨.

표 1

광감도 특성 평가 결과

	광감도 특성	
	$\Delta 500$ (cJ/m ²)	잔류 전위 (- V)
실시예 2-1	0.18	10
실시예 2-2	0.19	10
실시예 2-3	0.15	27
실시예 2-4	0.18	29
실시예 2-5	0.17	32
실시예 2-6	0.17	36
실시예 2-7	0.19	37
실시예 2-8	0.19	20
실시예 2-9	0.19	26
실시예 2-10	0.19	25
비교예 2-1	0.21	39
비교예 2-2	0.21	27
비교예 2-3	0.20	19
비교예 2-4	0.20	20
비교예 2-5	0.41	26
비교예 2-6	0.20	39
비교예 2-7	0.20	49

[0231]

표 2

고스트 화상 평가 결과

	상온 상습 환경 하에서			저온 저습 환경 하에서		
	초기 단계	내구성 시험 직후	내구성 시험 15시간 후	초기 단계	내구성 시험 직후	내구성 시험 15시간 후
	고스트 순위	고스트 순위	고스트 순위	고스트 순위	고스트 순위	고스트 순위
실시예 2-1	2	3	2	2	3	3
실시예 2-2	2	3	2	2	3	2
실시예 2-3	2	3	2	2	3	2
실시예 2-4	2	3	3	3	3	3
실시예 2-5	1	2	2	1	2	2
실시예 2-6	1	2	2	2	2	2
실시예 2-7	2	2	2	2	3	3
실시예 2-8	2	3	2	2	3	3
실시예 2-9	2	3	3	2	3	3
실시예 2-10	2	2	1	1	2	2
비교예 2-1	4	5	4	5	6	5
비교예 2-2	3	4	4	4	5	5
비교예 2-3	5	6	5	6	6	6
비교예 2-4	3	4	4	4	5	4
비교예 2-5	불량한 감도로 인해서 평가 불가능					
비교예 2-6	4	6	6	5	6	6
비교예 2-7	4	5	5	5	6	6

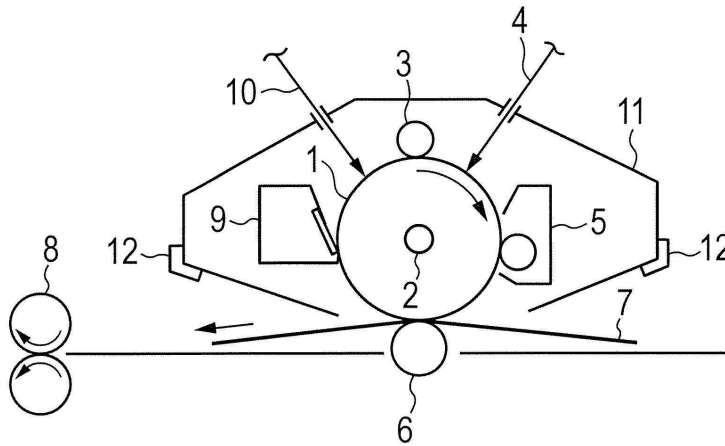
[0232]

[0233]

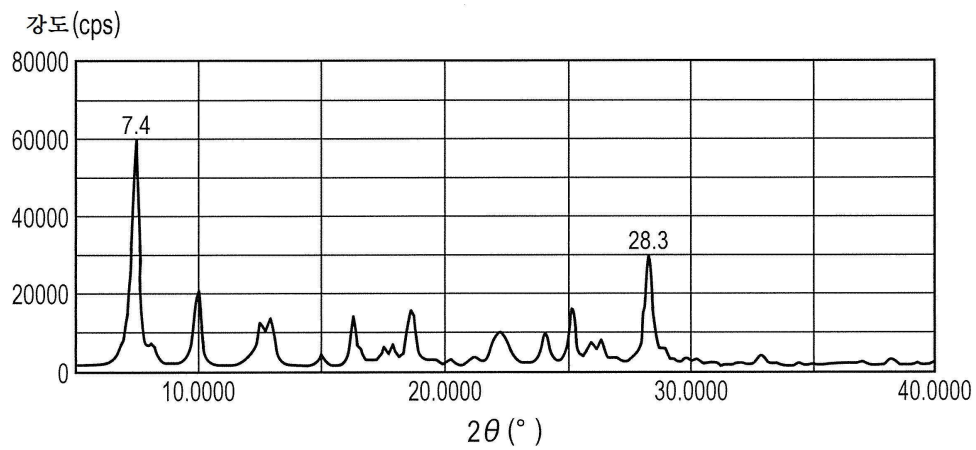
본 발명을 예시적인 실시양태를 참고로 기재하지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시양태로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 변형 및 등가의 구조 및 기능을 모두 포함하도록 가장 넓은 해석을 부여한다.

도면

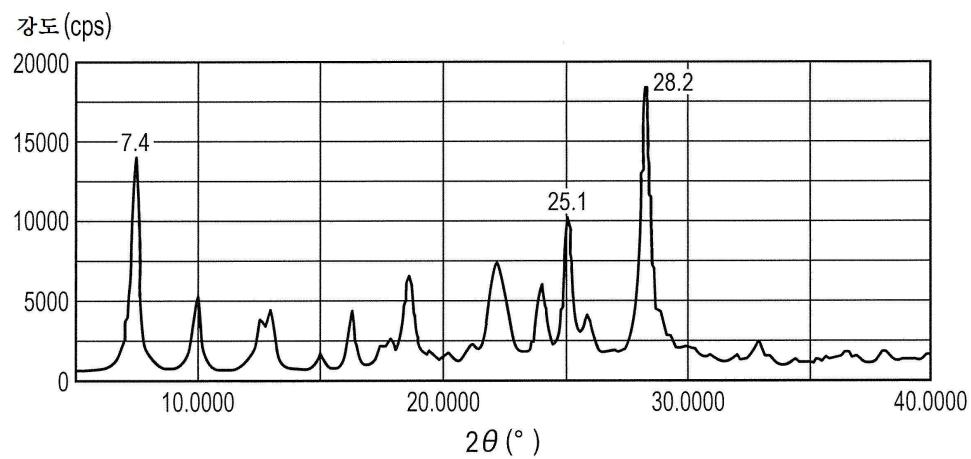
도면1



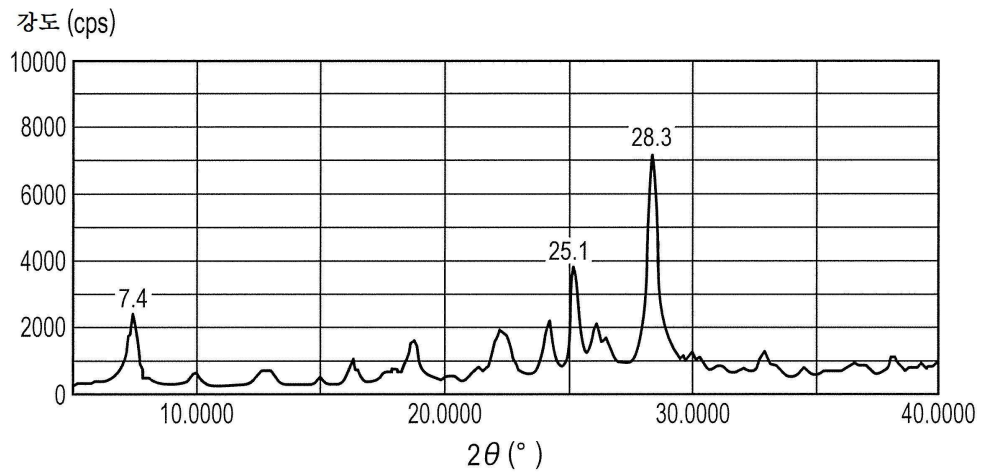
도면2



도면3



도면4



도면5

