

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4604106号  
(P4604106)

(45) 発行日 平成22年12月22日(2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>C09B 47/00</b> (2006.01)	C09B 47/00		
<b>C09B 67/48</b> (2006.01)	C09B 67/48	CSPZ	
<b>C09B 67/50</b> (2006.01)	C09B 67/50	Z	
<b>C07D 487/22</b> (2006.01)	C07D 487/22		
<b>G03G 5/06</b> (2006.01)	G03G 5/06	371	
請求項の数 4 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2008-97111 (P2008-97111)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成20年4月3日(2008.4.3)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(62) 分割の表示	特願2002-99999 (P2002-99999) の分割	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
原出願日	平成14年4月2日(2002.4.2)	(72) 発明者	田中 正人 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
(65) 公開番号	特開2008-189937 (P2008-189937A)	審査官	福永 千尋
(43) 公開日	平成20年8月21日(2008.8.21)		
審査請求日	平成20年4月3日(2008.4.3)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-114345 (P2001-114345)		
(32) 優先日	平成13年4月12日(2001.4.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a)、(b)および(c)からなる群より選択される1つの結晶形を有することを特徴とする5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶。

(a) CuK 特性X線回折におけるブラッグ角(2 ± 0.2°)の9.4°、14.2°および22.2°にピークを有する結晶形

(b) CuK 特性X線回折におけるブラッグ角(2 ± 0.2°)の7.0°、10.5°、17.8°および22.4°にピークを有する結晶形

(c) CuK 特性X線回折におけるブラッグ角(2 ± 0.2°)の7.4°、10.2°および18.3°にピークを有する結晶形 10

【請求項2】

前記(a)の結晶形を有する請求項1に記載の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶。

【請求項3】

前記(b)の結晶形を有する請求項1に記載の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶。

【請求項4】

前記(c)の結晶形を有する請求項1に記載の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な結晶形を有するポルフィリナト亜鉛化合物の結晶に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、レーザープリンターなどに代表されるレーザーを露光手段の光源として使用している電子写真装置において使用されているレーザーは、800nm付近あるいは680nm付近に発振波長を有する半導体レーザーが主流である。

## 【0003】

近年、出力画像の高画質化に対するニーズの高まりから、高解像度化に向けた様々なアプローチがなされている。レーザーの波長もこの高解像度化に深く関わっており、特開平9-240051号公報にも記載されているように、レーザーの発振波長が短くなるほど、レーザーのスポット径を細くすることが可能となり、高解像度の静電潜像の形成が可能となる。

## 【0004】

レーザー発振波長の短波長化には、いくつかの手法が挙げられる。

1つは、非線形光学材料を利用し、第2高調波発生(SHG)を用いてレーザー光の波長を2分の1にするものである(特開平9-275242号公報、特開平9-189930号公報および特開平5-313033号公報など)。この系は、一次光源として、既に技術が確立し高出力可能なGaAs系レーザーやYAGレーザーを使用することができるため、長寿命化や大出力化が可能である。

## 【0005】

もう1つは、ワイドギャップ半導体を用いるもので、SHG利用のデバイスと比べ、装置の小型化が可能である。ZnSe系半導体(特開平7-321409号公報および特開平6-334272号公報など)や、GaN系半導体(特開平8-088441号公報および特開平7-335975号公報など)を用いたレーザーが、その発光効率の高さから、以前から多くの研究の対象となっている。

## 【0006】

しかし、これらの半導体レーザーは、素子構造、結晶成長条件、電極などの最適化が難しく、結晶中の欠陥などにより、実用化に必須である室温での長時間発振が困難であった。

## 【0007】

しかし、基盤などの技術革新が進み、1997年10月には日亜化学工業から、GaN系半導体を用いたレーザーで1150時間連続発振(50条件)が報告されるなど、実用化が目前に迫っている状態である。

## 【0008】

一方、従来のレーザーを用いた電子写真装置に使用される電子写真感光体では、700~800nm付近の波長域に大きな吸収帯を持ち、実用的な感度特性を発現する電荷発生物質が用いられてきた。具体的には、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニンおよびオキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、および、一部のアゾ顔料などである。

## 【0009】

しかし、従来のこうした長波長レーザー用の電荷発生物質は、400~500nm付近には十分な吸収帯が無かったり、有っても波長依存性が強く安定して十分な感度を得ることが難しかったりした。

## 【0010】

特開平9-240051号公報には、400~500nmのレーザーに適した電子写真感光体として、型オキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生物質として用いた単層型感光層、または、電荷発生層を最表面層とした積層型感光層を有する電子写真感光体が開

10

20

30

40

50

示されているが、本発明者らの検討によれば、この電荷発生物質を用いた場合、感度が悪い上に、特に400nm付近の光に対するメモリーが非常に大きいため、繰り返し使用した際の電子写真感光体の電位変動が大きいという問題があることが判った。

【0011】

ポルフィリン化合物としては、特開昭63-106662号公報に5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン化合物を電荷発生層に用いた電子写真感光体が開示されているが、実用的な感度特性を得るにいたっていない。

【0012】

また、特開平5-333575号公報には、N型導電性顔料の例として、テトラピリジルポルフィリンが挙げられているが、本発明のポルフィリン化合物およびポルフィリン化合物を用いた電子写真感光体についての報告は見受けられない。

10

【0013】

なお、ポルフィリン化合物の合成方法は、A. Shamin, P. Worthington and P. Hambright, J. Chem. Soc. Pak. 3(1), p 1-3 (1981) などに開示されている。

【特許文献1】特開平9-240051号公報

【特許文献2】特開平9-275242号公報

【特許文献3】特開平9-189930号公報

【特許文献4】特開平5-313033号公報

【特許文献5】特開平7-321409号公報

20

【特許文献6】特開平6-334272号公報

【特許文献7】特開平8-088441号公報

【特許文献8】特開平7-335975号公報

【特許文献9】特開昭63-106662号公報

【特許文献10】特開平5-333575号公報

【非特許文献1】A. Shamin, P. Worthington and P. Hambright, J. Chem. Soc. Pak. 3(1), p 1-3 (1981)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

30

本発明の目的は、新規な結晶形の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛化合物の結晶を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

すなわち、本発明は、下記(a)、(b)および(c)からなる群より選択される1つの結晶形を有することを特徴とする5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶である。

(a) CuK 特性X線回折におけるブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )の $9.4^\circ$ 、 $14.2^\circ$ および $22.2^\circ$ にピークを有する結晶形

(b) CuK 特性X線回折におけるブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )の $7.0^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $17.8^\circ$ および $22.4^\circ$ にピークを有する結晶形

40

(c) CuK 特性X線回折におけるブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ および $18.3^\circ$ にピークを有する結晶形

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、発振波長が380~500nmの範囲にある半導体レーザーを有する露光手段を採用した系でも、優れた感度特性を有する電子写真感光体を得ることができる新規な結晶形の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛化合物の結晶を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

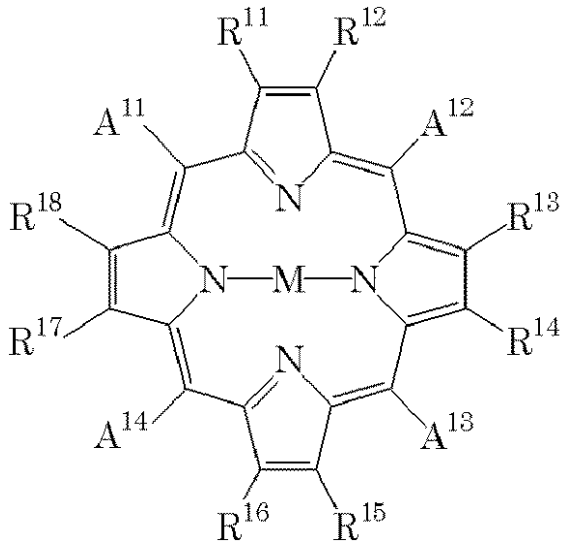
## 【 0 0 1 7 】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

ポルフィリン化合物の構造は、下記式(1)のように示される。

## 【 0 0 1 8 】

## 【化1】



10

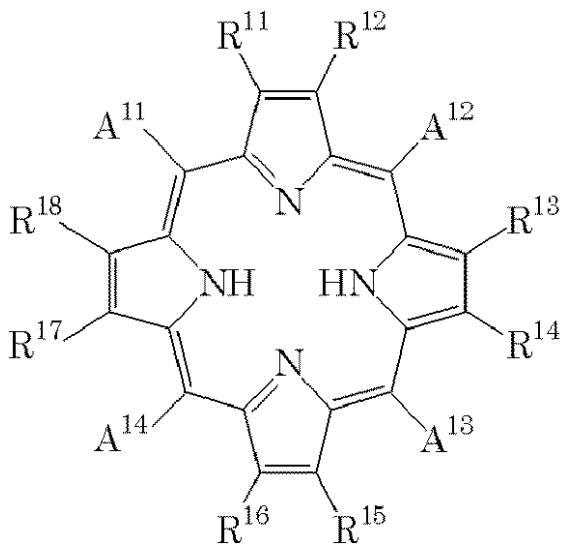
## 【 0 0 1 9 】

上記式(1)中、Mは、水素原子または軸配位子を有してもよい金属を示す。

なお、Mが水素原子の場合、上記式(1)で示される構造は、下記式(1)'で示される構造となる。

## 【 0 0 2 0 】

## 【化2】



20

30

## 【 0 0 2 1 】

軸配位子を有してもよい金属としては、Mg、Zn、Ni、Cu、V、Ti、Ga、Sn、In、Al、Mn、Fe、Co、Pb、GeおよびMoなどの金属が挙げられ、軸配位子としてはハロゲン原子、酸素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基およびアルキルアミノ基などが挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

また、R<sup>11</sup> ~ R<sup>18</sup>は、それぞれ、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい芳香環、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい硫黄原子、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。

## 【 0 0 2 3 】

また、A<sup>11</sup> ~ A<sup>14</sup>は、それぞれ、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置

40

50

換基を有してもよい芳香環または置換基を有してもよい複素環を示し、ただし、少なくとも1つは置換基を有してもよい複素環を示す。

【0024】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などが挙げられ、芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環およびアントラセン環などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基およびエトキシ基などが挙げられ、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、複素環としては、ピリジン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、クマリン環、フルオレン環、ベンゾフラン環、フラン環およびピラン環などが挙げられる。

10

【0025】

上記表現の有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などのアルキル基、メトキシ基およびエトキシ基などのアルコキシ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基およびジエチルアミノ基などのアルキルアミノ基、フェニルアミノ基およびジフェニルアミノ基などのアリールアミノ基、フッ素原子、塩素原子および臭素原子などのハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、およびトリフルオロメチルなどのハロメチル基などが挙げられる。

【0026】

上記式(1)で示される構造を有するポルフィリン化合物の中でも、上記A<sup>11</sup>~A<sup>14</sup>の総てがピリジル基の、5, 10, 15, 20-テトラピリジル-21H, 23H-ポルフィリン化合物が好ましい。

20

【0027】

その中でも、ピリジル基の総てが4-ピリジル基の、5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン化合物が好ましい。

【0028】

また、上記5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン化合物の中でも、5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物が好ましい。

【0029】

その中でも、本発明の、CuK特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\pm$ 0.2°)の9.4°、14.2°および22.2°にピークを有する結晶形の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶(結晶A)、CuK特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\pm$ 0.2°)の7.0°、10.5°、17.8°および22.4°にピークを有する結晶形の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶(結晶B)、および、CuK特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\pm$ 0.2°)の7.4°、10.2°および18.3°にピークを有する結晶形の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶(結晶C)が好ましい。

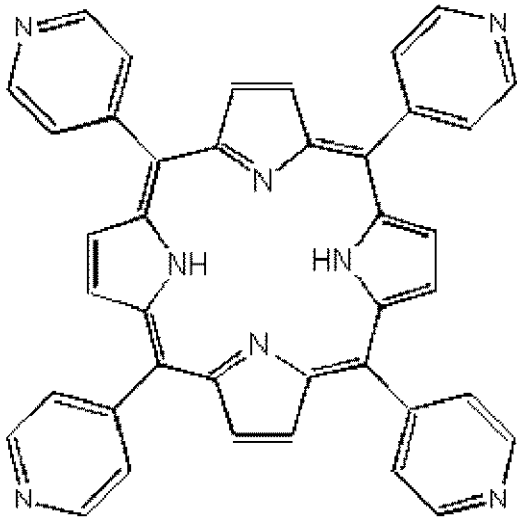
30

以下に、ポルフィリン化合物の例を挙げる。

【0030】

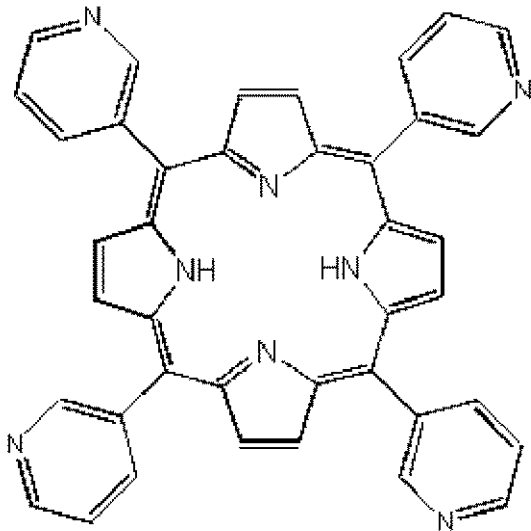
40

【化 3】



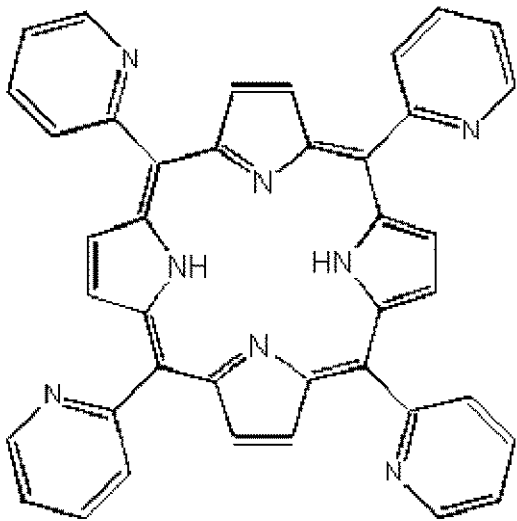
(1 - 1)

10



(1 - 2)

20



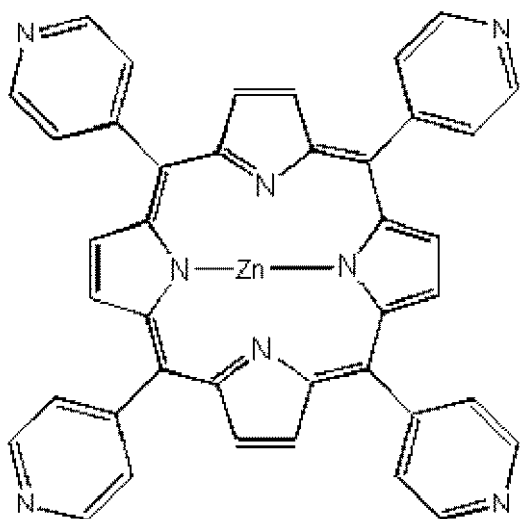
(1 - 3)

30

40

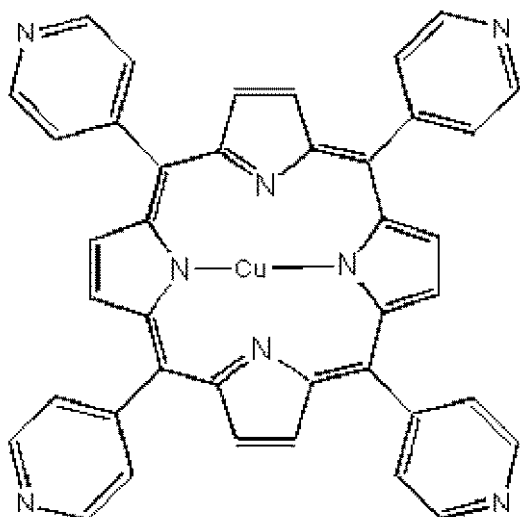
【 0 0 3 1 】

【化 4】



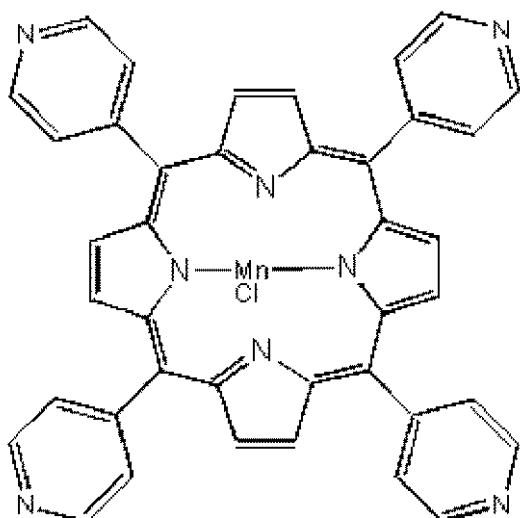
(1 - 4)

10



(1 - 5)

20



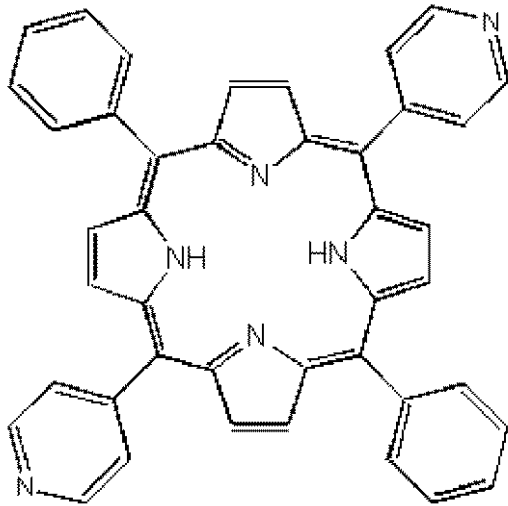
(1 - 6)

30

40

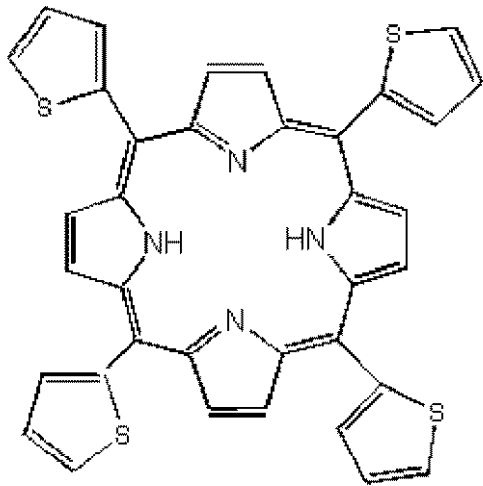
【 0 0 3 2 】

【化 5】



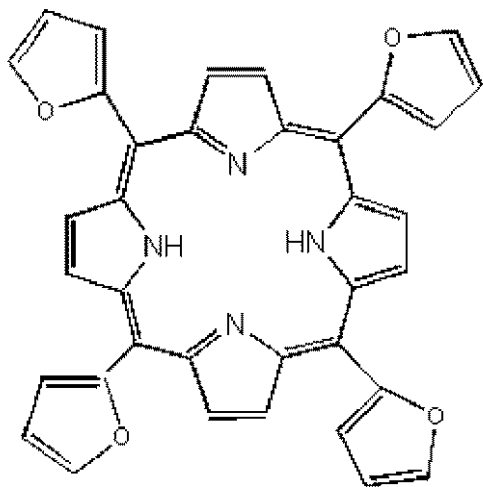
(1 - 7)

10



(1 - 8)

20



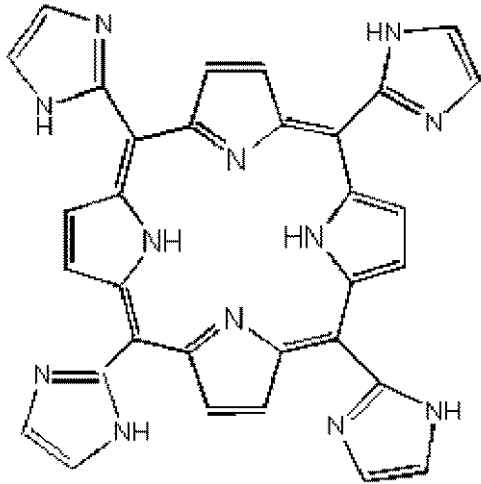
(1 - 9)

30

40

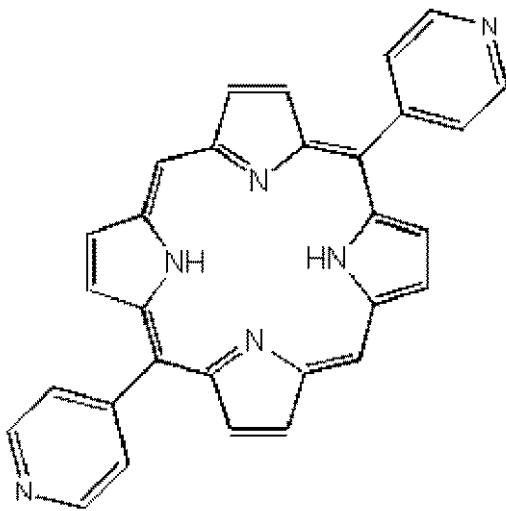
【 0 0 3 3 】

【化 6】



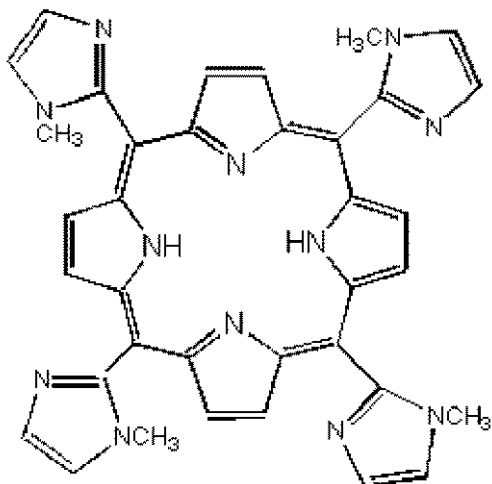
(1 - 1 0)

10



(1 - 1 1)

20



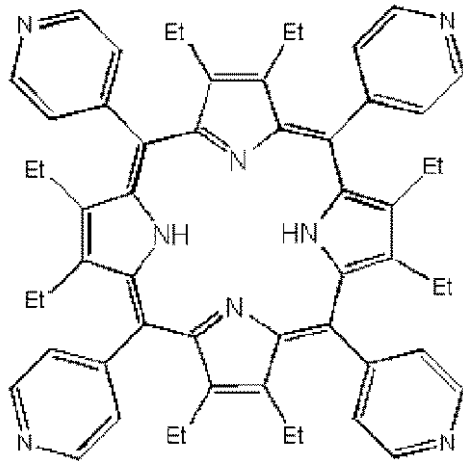
(1 - 1 2)

30

40

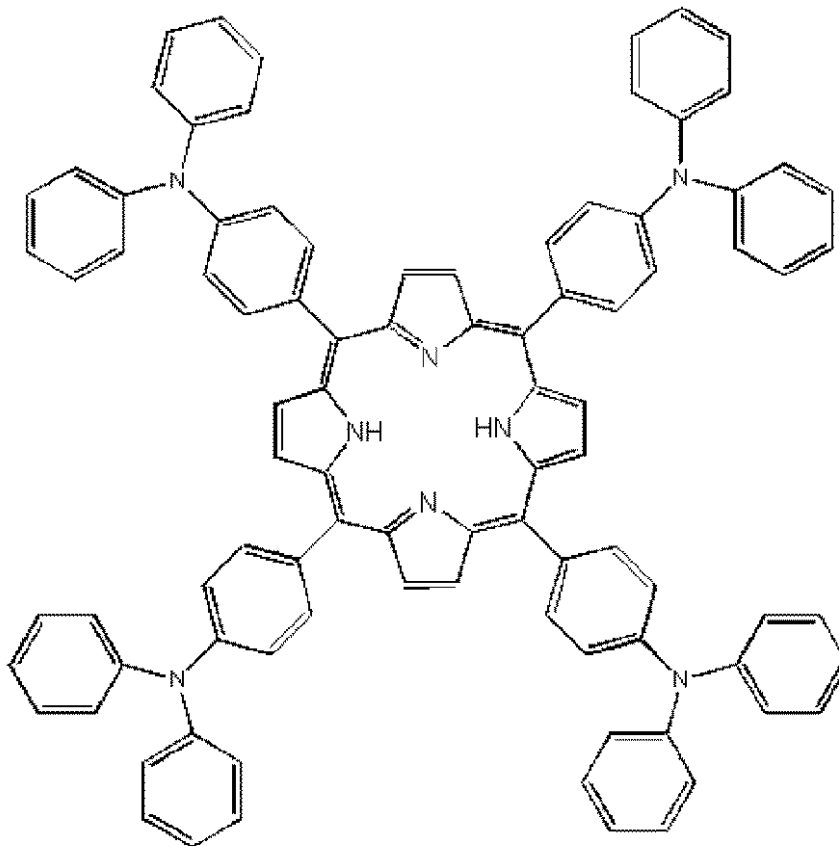
【 0 0 3 4 】

## 【化 7】



(1-13)

10



(1-14)

20

30

## 【0035】

CuK 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $9.4^\circ$ 、 $14.2^\circ$  および  $22.2^\circ$  にピークを有する結晶形の 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶(結晶A)は、無金属の 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリン化合物と塩化亜鉛などの亜鉛化合物を加熱反応させて得た 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物を、ガラスビーズと共にサンドミルまたはペイントシェーカーなどで乾式磨砕処理してアモルファス化処理した後、塩化メチレンおよびクロロホルムなどのハロゲン系溶剤でミリングまたは攪拌処理することにより得られる。

40

## 【0036】

CuK 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.0^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $17.8^\circ$  および  $22.4^\circ$  にピークを有する結晶形の 5, 10, 15, 20-テトラ

50

(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶(結晶B)は、無金属の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン化合物と塩化亜鉛などの亜鉛化合物を加熱反応させて得た5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物を、ガラスビーズと共にサンドミルまたはペイントシェーカーなどで乾式磨砕処理してアモルファス化処理した後、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤でミリングまたは攪拌処理することにより得られる。

【0037】

CuK 特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ および $18.3^\circ$ にピークを有する結晶形の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物の結晶(結晶C)は、無金属の5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン化合物と塩化亜鉛などの亜鉛化合物を加熱反応させて得た5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛化合物を、ガラスビーズと共にサンドミルまたはペイントシェーカーなどで乾式磨砕処理してアモルファス化処理した後、メタノール、エタノールおよびプロパノールなどのアルコール系溶剤でミリングまたは攪拌処理することにより得られる。

【0038】

なお、ミリング処理とは、ガラスビーズ、スチルビーズおよびアルミナボールなどの分散メディアと共に、サンドミル、ボールミルおよびペイントシェーカーなどのミリング装置を用いて行う処理である。一方、攪拌処理とはこれらの分散メディアを用いずに単に攪拌する処理である。

【0039】

次に、ポルフィリン化合物を電子写真感光体における電荷発生物質として適用する場合を説明する。

【0040】

電子写真感光体の層構成は、支持体上に電荷発生物質と電荷輸送物質を同時に含有する単一層からなる感光層を有する層構成と、支持体上に電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層をこの順に積層した感光層を有する層構成があるが、電子写真特性的には積層型が好ましい。なお、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は逆であってもよい。

【0041】

支持体としては、導電性を有していれば、いずれのものでもよく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金および白金などの金属が挙げられる。その他には、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化スズまたは酸化インジウム-酸化スズ合金を真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂およびポリフッ化エチレンなど)や導電性粒子(例えば、アルミニウム粉末、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラックおよび銀粒子など)を適当なバインダー樹脂と共にプラスチックまたは前記支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させた支持体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどが挙げられる。また、形状としては円筒状またはフィルム状などが挙げられる。特に、円筒状のアルミニウムが機械強度、電子写真特性およびコストの点で優れており、粗管のまま用いてもよいが、ホーニングなどの物理処理、陽極酸化処理または酸などを用いた化学処理を施したものを好む。

【0042】

また、支持体と感光層の間にはバリアー機能と接着機能を持つ下引き層を設けることもできる。下引き層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、

10

20

30

40

50

ナイロン610、共重合ナイロンおよびN-アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、にかわ、酸化アルミニウムおよびゼラチンなどが挙げられる。その膜厚は0.1~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、特には0.5~5 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0043】

単一層の感光層を形成する場合、電荷発生物質としての上記式(1)で示される構造を有するポルフィリン化合物と電荷輸送物質を過大なバインダー樹脂溶液中に混合して、この混合液を支持体上に塗布乾燥して形成される。

【0044】

積層構造の感光層を形成する場合、電荷発生層は、電荷発生物質としての上記式(1)で示される構造を有するポルフィリン化合物を過大なバインダー樹脂溶液と共に分散し、この分散液を塗布乾燥して形成する方法が挙げられるが、蒸着することによって層形成することもできる。

10

【0045】

電荷輸送層は、主として電荷輸送物質とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布乾燥して形成する。電荷輸送物質としては、各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物およびトリアリルメタン系化合物などが挙げられる。

【0046】

各層に用いるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体およびポリビニルベンザールなどの樹脂が挙げられる。

20

【0047】

感光層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法およびビームコーティング法などの塗布方法を挙げることができる。

【0048】

感光層が単一層の場合、膜厚は5~40 $\mu\text{m}$ が好ましく、特には10~30 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は0.01~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、特には0.1~3 $\mu\text{m}$ が好ましく、電荷輸送層の膜厚は5~40 $\mu\text{m}$ が好ましく、特には10~30 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

30

【0049】

電荷発生物質の含有量は、電荷発生層に対して20~90質量%が好ましく、さらには50~80質量%が好ましい。電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層に対して20~80質量%が好ましく、さらには30~70質量%が好ましい。

【0050】

感光層が単一層の場合、電荷発生物質の含有量は、感光層に対して3~30質量%が好ましい。電荷輸送物質の含有量は、感光層に対して30~70質量%が好ましい。

【0051】

上記式(1)で示される構造を有するポルフィリン化合物を電荷発生物質として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生物質と混合して用いることもできる。この場合、上記ポルフィリン化合物の割合は、全電荷発生物質に対して50質量%以上が好ましい。

40

【0052】

感光層上には、必要に応じて保護層を設けてもよい。保護層は、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリカーボネート(ポリカーボネートZや変性ポリカーボネートなど)ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマーおよびスチレン-アクリロニトリルコポリマーなどの樹脂を適当な有機溶剤によって溶解し、感光層の上に塗布し、乾燥して形成できる。保護層の膜厚は、0.05~20 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、保護層中に導電性粒子や紫外線吸収剤および耐摩耗性改良剤などを含ませてもよい。導電性粒子としては、酸化錫粒子な

50

どの金属酸化物が好ましい。耐摩耗性改良剤としては、フッ素原子含有樹脂微粒子、アルミナ、シリカが好ましい。

【0053】

次に、電子写真感光体を用いた電子写真装置について説明する。

図1において、1はドラム型の電子写真感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動する。該電子写真感光体1は、その回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の露光手段により露光光L(レーザービーム走査露光など)を受ける。これにより電子写真感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。その静電潜像は、次いで現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像がコロナ転写手段5により不図示の給紙部から電子写真感光体1と転写手段5との間に電子写真感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材9の面に順次転写されていく。像転写を受けた転写材9は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物(コピー)として機外へプリントアウトされる。像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、前露光手段7により除電処理がされて、繰り返して像形成に使用される。

10

【0054】

また、図2に示す装置では、少なくとも電子写真感光体1、帯電手段2および現像手段4を容器20に納めてプロセスカートリッジとし、このプロセスカートリッジを装置本体のレールなどの案内手段12を用いて着脱自在に構成している。クリーニング手段6は、容器20内に配置しても配置しなくてもよい。

20

【0055】

また、図3および図4に示すように、帯電手段として接触帯電部材10を用い、電圧印加された接触帯電部材10を電子写真感光体1に接触させることにより電子写真感光体1の帯電を行ってもよい(この帯電方法を、以下、接触帯電という)。図3および図4に示す装置では、電子写真感光体1上のトナー像も接触帯電部材23で転写材9に転写される。すなわち、電圧印加された接触帯電部材23を転写材9に接触させることにより電子写真感光体1上のトナー像を転写材9に転写させる。

【0056】

さらに、図4に示す装置では、少なくとも電子写真感光体1および接触帯電部材10を第1の容器21に納めて第1のプロセスカートリッジとし、少なくとも現像手段4を第2の容器22に納めて第2のプロセスカートリッジとし、これら第1のプロセスカートリッジと、第2のプロセスカートリッジとを着脱自在に構成している。クリーニング手段6は容器21内に配置しても配置しなくてもよい。

30

【0057】

露光光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、あるいは原稿を読み取り信号化したがつて、この信号により半導体レーザーなどの走査を行うことにより行われる。

【0058】

本発明のポルフィリナト亜鉛化合物の結晶を用いた電子写真感光体は、発振波長が380~500nmという短波長域、さらには、400~450nmという短波長域の半導体レーザーにも適用できる。

40

【0059】

なお、本発明のポルフィリナト亜鉛化合物の結晶は、光導電体としての機能に優れ、電子写真感光体以外にも、太陽電池、センサー、スイッチング素子などに適用することができる。

【実施例】

【0060】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、これにより本発明が実施例に限定されるものではない。なお、以下の例中における「部」は「質量部」を示す。

50

## 【0061】

なお、X線回折の測定は、CuK線を用いて次の条件によって行った。

使用測定機：マック・サイエンス社製、全自動X線回折装置MXP18

X線管球：Cu

管電圧：50kV

管電流：300mA

スキャン方法：2θ / スキャン

スキャン速度：2deg./min

サンプリング間隔：0.020deg.

スタート角度(2θ)：5deg.

ストップ角度(2θ)：40deg.

ダイバージェンススリット：0.5deg.

スキッターリングスリット：0.5deg.

レシービングスリット：0.3mm

湾曲モノクロメター使用

10

## 【0062】

また、IR(赤外分光法)の測定は日本分光社製FT/IR-420により、元素分析はThermo Quest社製FLASH EA1112によって行った。

以下の合成例1~11は、A. Shamin et al.の報告などを参考に行った。

20

## 【0063】

<合成例1>

3つ口フラスコを用いピリジン-4-アルデヒド4部とピロール2.8部を還流しているプロピオン酸150部中に2つの口から滴下ポートで少しずつ加え、滴下終了後さらに30分間還流した。減圧下溶媒を留去し、残渣にトリエチルアミンを微量加えた後、シリカゲルカラム(溶媒：クロロホルム)にて精製し、5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリンを1.1部得た。下記に元素分析値とIRのデータを示す。

元素分析	実測値	計算値
C	75.7	77.7
H	4.5	4.2
N	17.7	18.1

30

IR(KBr) 3467、1593、1400、1068、970cm<sup>-1</sup>

## 【0064】

<合成例2>

合成例1で得た5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリン1部と塩化亜鉛1部をN, N-ジメチルホルムアミド100部中、1時間還流した。減圧下溶媒を留去し、残渣をアルミナカラム(溶媒：クロロホルム)にて精製し、5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛を1部得た。下記に元素分析値とIRのデータを示す。

40

元素分析	実測値	計算値
C	66.1	70.4
H	4.0	3.6
N	15.6	16.4

IR(KBr) 1595、993cm<sup>-1</sup>

## 【0065】

<合成例3>

合成例2で得られた化合物0.5部および直径1mmのガラスビーズ15部をペイントシェーカーで24時間分散した後、水超音波処理により濾別、乾燥した。この5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリナト亜鉛の結晶形は、

50

図5に示されるように明瞭なピークの無いアモルファスなものであった。

【0066】

(実施例1-1)

合成例3で得られた化合物0.5部、クロロホルム1.5部および直径1mmのガラスビーズ1.5部をペイントシェーカーで24時間分散した後、濾別、乾燥した。得られた化合物は、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $9.4^\circ$ 、 $14.2^\circ$ および $22.2^\circ$ にピークを有する結晶Aであった。X線回折図を図6に示す。

【0067】

(実施例1-2)

合成例3で得られた化合物0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド1.5部および直径1mmのガラスビーズ1.5部をペイントシェーカーで24時間分散した後、濾別、乾燥した。得られた化合物は、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.0^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $17.8^\circ$ および $22.4^\circ$ にピークを有する結晶Bであった。X線回折図を図7に示す。

10

【0068】

(実施例1-3)

合成例3で得られた化合物0.5部、メタノール1.5部および直径1mmのガラスビーズ1.5部をペイントシェーカーで24時間分散した後、濾別、乾燥した。得られた化合物は、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $10.2^\circ$ および $18.3^\circ$ にピークを有する結晶Cであった。X線回折図を図8に示す。

20

【0069】

(実施例2-1)

15cm $\times$ 20cmのシート状のアルミニウム支持体上に、メトキシメチル化ナイロン(平均分子量32000)5部とアルコール可溶性共重合ナイロン(平均分子量29000)10部をメタノール9.5部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚0.5 $\mu$ mの下引き層を形成した。

【0070】

次に、実施例1-1で得た結晶A4部をシクロヘキサノン100部にポリビニルブチラール樹脂(商品名:BX-1、積水化学工業社製)2部を溶かした液に加え、ペイントシェーカーで3時間分散し、これに酢酸エチル150部を加えて希釈した。この分散液を下引き層の上に乾燥後の膜厚が0.2 $\mu$ mとなるようにマイヤーバーで塗布し、電荷発生層を形成した。

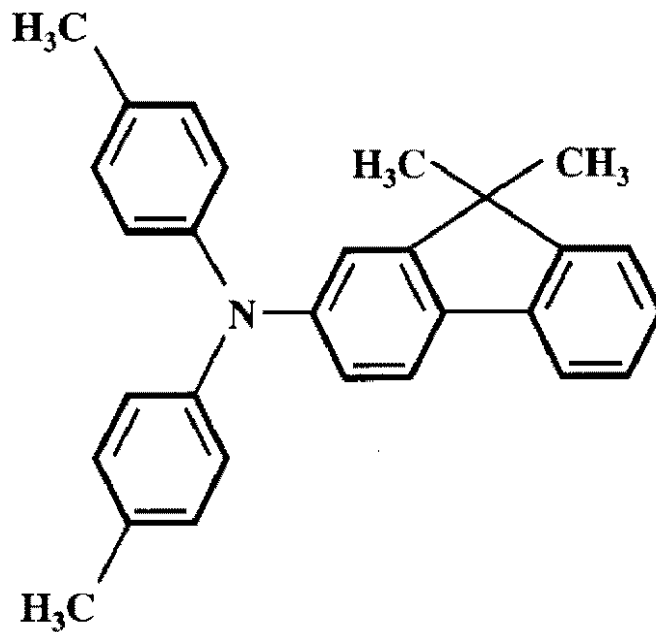
30

【0071】

次いで、下記式で示されるトリフェニルアミン化合物 5部

【0072】

## 【化 8】



10

とポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンZ200、三菱エンジニアプラスチック製）5部をクロロベンゼン35部に溶解し、この液を電荷発生層の上に乾燥後の膜厚が20 $\mu$ mとなるようにマイヤーバーで塗布し、電荷輸送層を形成し、実施例2-1の電子写真感光体を作製した。

20

## 【0073】

（実施例2-2～2-3）

表1に示す実施例で得られたポルフィリン化合物を用いた以外は、実施例2-1と同様にして実施例2-2～2-3の電子写真感光体を作製した。

## 【0074】

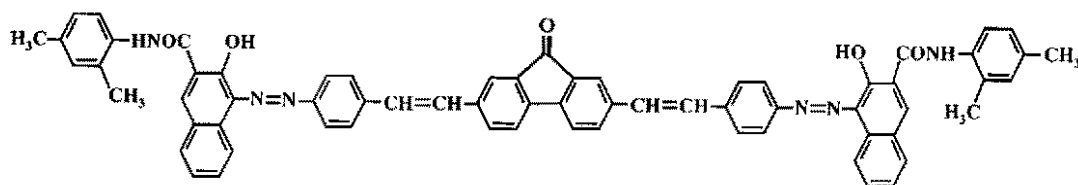
（比較例2-1）

電荷発生物質として、下記式で示される比較化合物Aを用いた以外は、実施例2-1と同様にして電子写真感光体を作製した。

30

## 【0075】

## 【化 9】



40

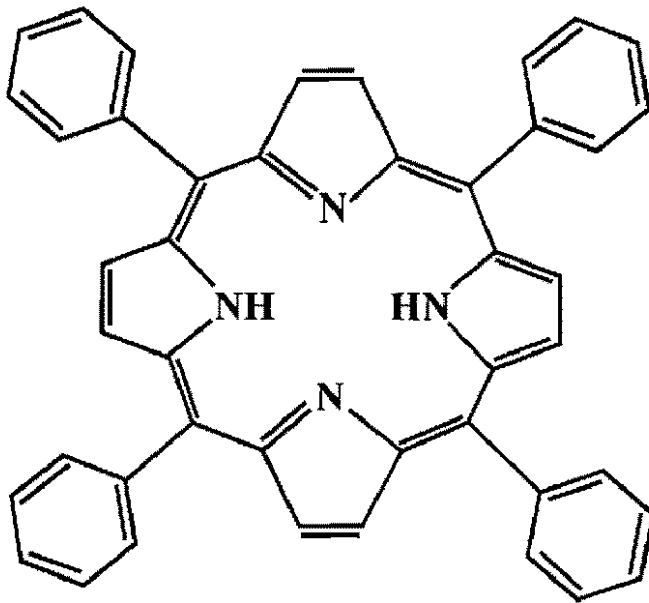
## 【0076】

（比較例2-2）

電荷発生物質として、下記式で示され、CuK $\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の8.6 $^\circ$ 、14.7 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ および19.0 $^\circ$ にピークを有する比較化合物Bを用いた以外は、実施例2-1と同様にして、電子写真感光体を作製した。この5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリンのX線回折図を図9に示す。

## 【0077】

【化10】



10

【0078】

なお、上記比較化合物Bは、合成例1の「ピリジン-4-アルデヒド」を「ベンズアルデヒド」にした以外は、合成例1と同様にして合成することで得られる。

20

【0079】

作製した電子写真感光体についてその電子写真特性を、 $10\text{ cm}^2$ の導電性ガラスを用いて光放電特性を測定することによって評価した。なお、電子写真感光体の電荷輸送層を導電性ガラスに接させて配置した。光源としてハロゲンランプを波長 $403\text{ nm}$ の干渉フィルターで単色化したものを用いた。なお、試料である電子写真感光体への初期表面電位は $-700\text{ V}$ になるように調整されている。このとき表面電位が半分( $-350\text{ V}$ )に減衰するのに必要な露光量 $E_{1/2}$ を測定した。この結果を表1に示す。

【0080】

30

【表1】

表1

	ポルフィリン化合物		感度(発振波長 $403\text{ nm}$ ) [ $\mu\text{ J/cm}^2$ ]
		結晶	
実施例2-1	実施例1-1	結晶A	6.23
実施例2-2	実施例1-2	結晶B	8.52
実施例2-3	実施例1-3	結晶C	8.59
比較例2-1	比較化合物A	—	94
比較例2-2	比較化合物B	—	残留電位大きく 半減露光量測定不能

40

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】電子写真感光体を備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図2】電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

50

【図3】電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた別の電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図4】電子写真感光体を有する第1のプロセスカートリッジと第2のプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図5】合成例3で得られた5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリン化合物の結晶のCuK特性X線回折図である。

【図6】実施例1-1で得られた5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリン化合物の結晶のCuK特性X線回折図である。

【図7】実施例1-2で得られた5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリン化合物の結晶のCuK特性X線回折図である。

10

【図8】実施例1-3で得られた5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)21H, 23H-ポルフィリン化合物の結晶のCuK特性X線回折図である。

【図9】比較例2に用いられた5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン化合物の結晶のCuK特性X線回折図である。

【符号の説明】

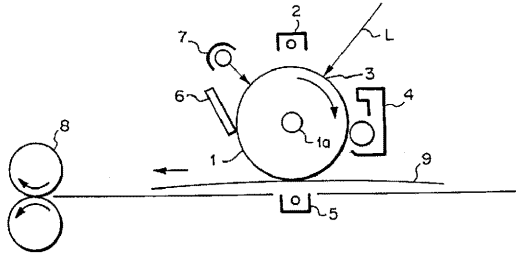
【0082】

- 1 電子写真感光体
- 1 a 軸
- 2 帯電手段
- 3 露光部
- 4 現像手段
- 5 コロナ転写手段
- 6 クリーニング手段
- 7 前露光手段
- 8 定着手段
- 9 転写材
- 10 接触帯電部材
- 12 案内手段
- 20, 21, 22 容器
- 23 接触帯電部材
- L 露光光

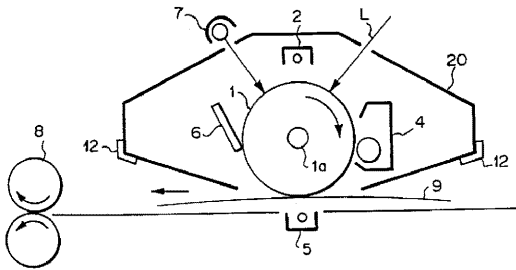
20

30

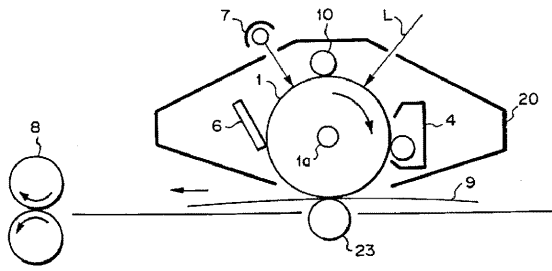
【図1】



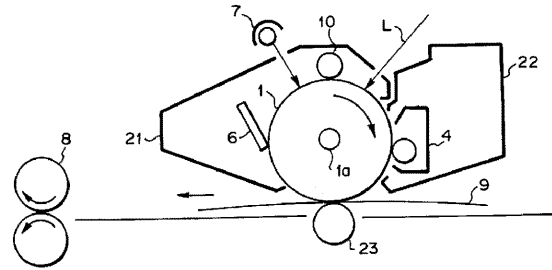
【図2】



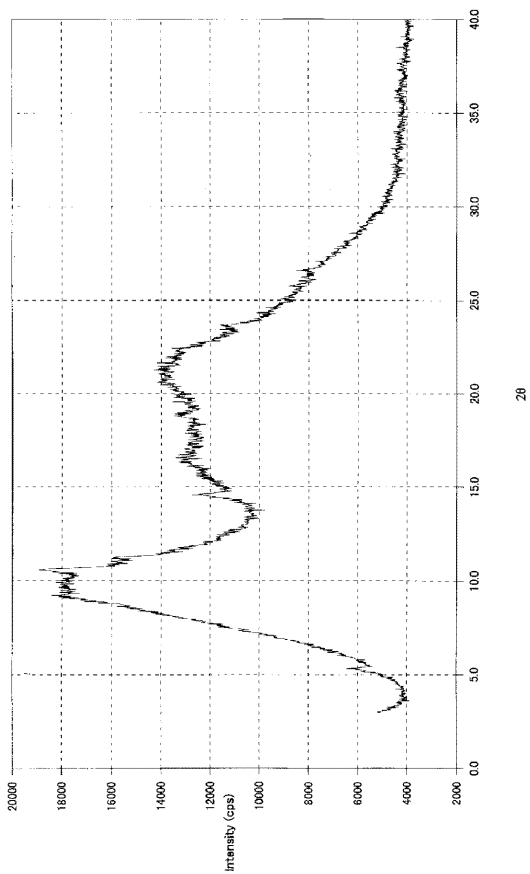
【図3】



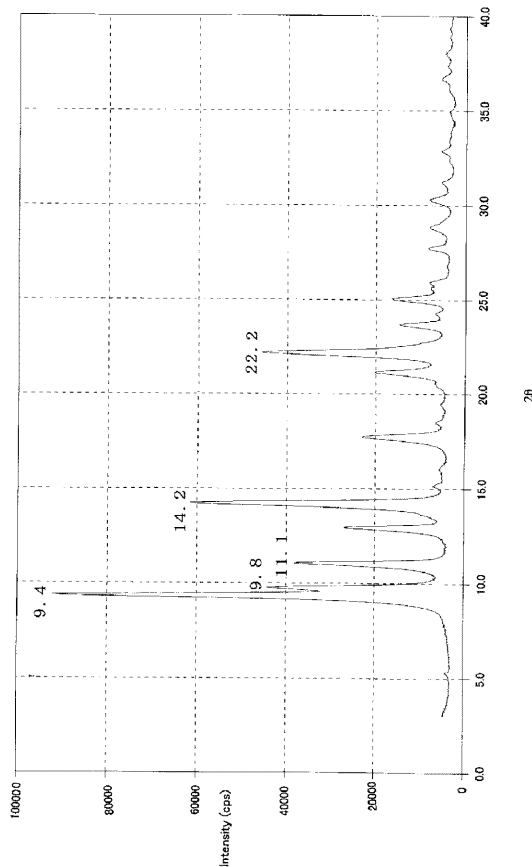
【図4】



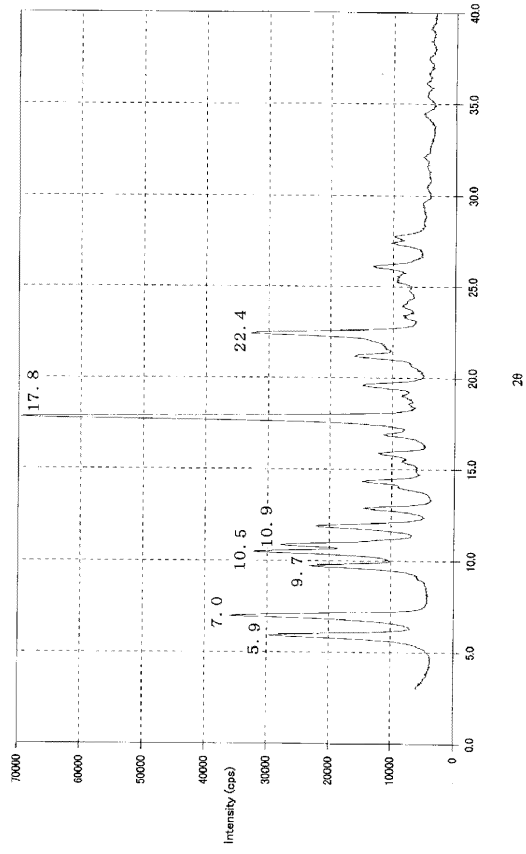
【図5】



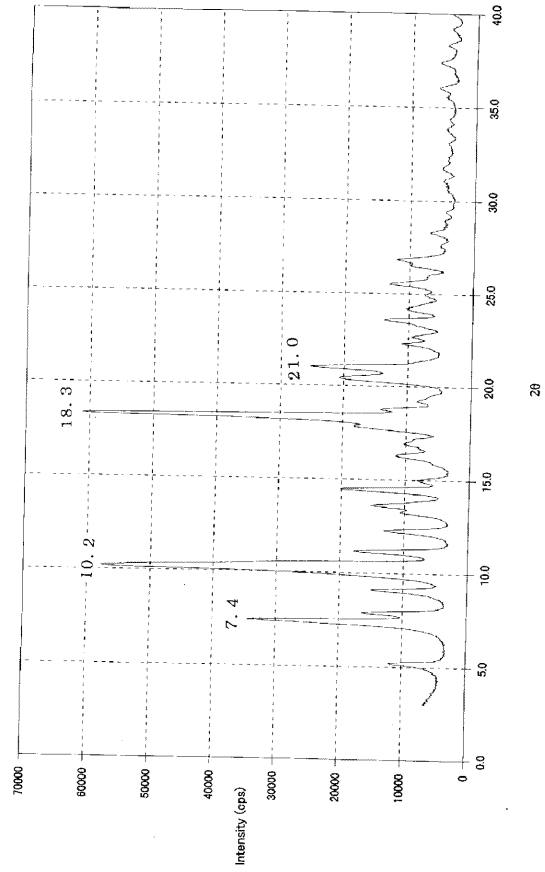
【図6】



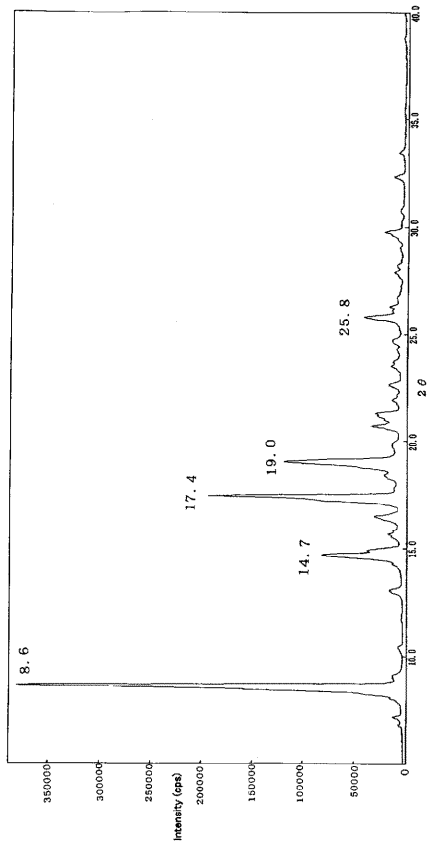
【 7 】



【 8 】



【 9 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G 5/06 3 8 2

(56)参考文献 特開2002-371202(JP,A)

特開平05-275771(JP,A)

特開平09-054450(JP,A)

特開平10-223372(JP,A)

Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1994年, Vol  
.18, p177-192

Inorganic Chemistry, 1962年, Vol.1, No.3, p493-495

J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001年, Issue 19, p.2775-2782

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 B 4 7 / 0 0

C 0 9 B 6 7 / 4 8

C 0 9 B 6 7 / 5 0

G 0 3 G 5 / 0 6

C A p l u s ( S T N )