

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4144932号
(P4144932)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.		F I	
C09B 67/50	(2006.01)	C09B 67/50	Z
C09B 47/067	(2006.01)	C09B 47/067	
C07D 487/22	(2006.01)	C07D 487/22	
G03G 5/06	(2006.01)	G03G 5/06	371

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平10-103553	(73) 特許権者	000180128
(22) 出願日	平成10年3月31日(1998.3.31)		山梨電子工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-286618		山梨県甲府市宮原町1014
(43) 公開日	平成11年10月19日(1999.10.19)	(74) 代理人	100102875
審査請求日	平成16年2月13日(2004.2.13)		弁理士 石島 茂男
		(74) 代理人	100106666
			弁理士 阿部 英樹
		(72) 発明者	佐野 正樹
			山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨
			電子工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 一
			山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨
			電子工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジクロロスズフタロシアニン結晶および、その製造法とそれを用いた電子写真感光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CuK の X 線回折において、 $2(\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ に最大ピークを有し、 $2 = 5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク強度が、 $2(\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ のピーク強度の 10% 以下であることを特徴とするジクロロスズフタロシアニン結晶。

【請求項2】

CuK の X 線回折において、 $2(\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ に最大ピークを有し、 $2 = 5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク強度が、 $2(\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ のピーク強度の 10% 以下であり、かつ、 $2(\pm 0.2^\circ) = 17.4^\circ$ 、 19.7° 、 26.7° 、 27.4° にピークを有することを特徴とするジクロロスズフタロシアニン結晶。

10

【請求項3】

o-フタロニトリルと四塩化スズをニトロベンゼンまたは o-ジクロロベンゼンを主成分とする溶媒中で反応させ、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載のジクロロスズフタロシアニン結晶を製造するジクロロスズフタロシアニン結晶製造方法。

【請求項4】

基体と、少なくとも前記基体上に形成された感光層とを有し、前記感光層には、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載のジクロロスズフタロシアニン結晶が含有されていることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明はジクロロスズフタロシアニン結晶とその製造方法、及びそのジクロロスズフタロシアニン結晶を感光層中に含有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

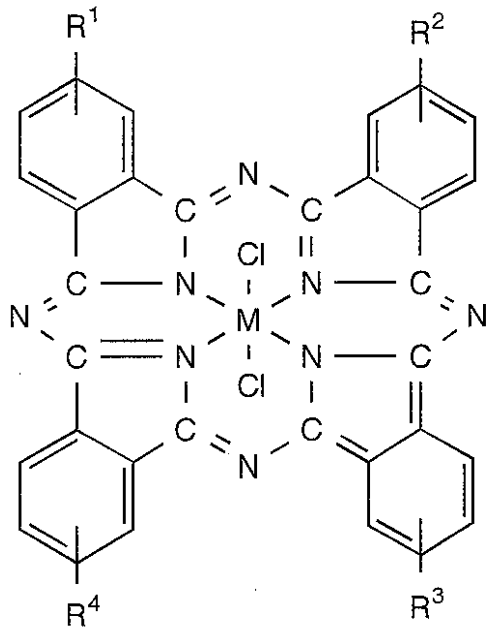
数多くの有機材料のうち、色素は、長い共役電子系から構成されており、分子内電荷移動構造をとり、光機能材料としての特性を示すことが知られている。特に、フタロシアニン系化合物は、熱的、光的に安定で、合成も比較的容易な扱いやすい色素であるため、活発な研究がなされている。

【0003】

下記化学式(Mは金属を表す)、

【0004】

【化2】



【0005】

で表されるようなフタロシアニン化合物は、780 nm前後の波長を有するレーザー光或いはLED光に対して強く安定した感度を示すことが知られており、フタロシアニン化合物を用いた有機電子写真感光体が実用に供されている。

【0006】

フタロシアニン化合物の場合、大環状電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を交換することで光機能的な特性を制御することが可能である。

【0007】

フタロシアニン化合物の分子構造は、リジットな円盤状という単純なものであるが、分子の積み重なり方の違いにより結晶状態では多型を示し、それによっても光機能的な特性が変化する。

【0008】

フタロシアニン化合物の結晶型は、製造方法、熱、機械的剪断力、有機溶剤、硫酸などの処理により転移することが知られている。例えば、銅フタロシアニンには、型、型、型、型、型、型、型等があり、無金属フタロシアニンでは型、型、型等がある。

【0009】

ジクロロスズフタロシアン化合物の結晶型に注目した発明には、特開平5-140472号公報があり、同号公報には、X線回折スペクトルが、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 8.7° 、 9.9° 、 10.9° 、 13.1° 、 15.2° 、 16.3° 、 17.4° 、 21.9° 、 25.5° あるいは、 9.2° 、 12.2° 、 13.4° 、 14.6° 、 17.0° 、 25.3° に強い回折ピークを示すジクロロスズフタロシアン化合物が記載されている。

【0010】

また、特開平6-228453号公報においては、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 8.4° 、 10.6° 、 12.2° 、 13.8° 、 16.0° 、 16.5° 、 17.4° 、 19.1° 、 22.4° 、 28.2° 、 30.0° 、あるいは、 8.4° 、 11.2° 、 14.6° 、 15.6° 、 16.9° 、 18.6° 、 19.6° 、 25.7° 、 27.2° 、 28.5° に強い回折ピークを示すジクロロスズフタロシアン化合物が記載されている。

10

【0011】

これらの結晶型の違いは、電子写真特性(帯電性、感度、環境変動時あるいは耐久時の電位安定性など)や塗料化した場合の溶媒への分散性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

【0012】

電子写真プロセスの中で、電子写真感光体に求められる電氣的・光学的特性には、受容電位、電荷保持性、光感度、残留電位、光応答速度、分光感度といった基本的特性はもとより、環境変動時・繰り返し使用時の電位安定性あるいは光疲労といった品質が、画像カブリや濃度変化を防止する意味で重要であるが、上記のジクロロスズフタロシアン化合物では、それらを満足させる有機電子写真感光体は得られていない。

20

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の課題を解決するために創作されたものであり、その目的は、高感度で、繰り返し使用時の電位安定性、及び、光疲労に優れた、新規な結晶性ジクロロスズフタロシアン化合物、及びその製造法、それを用いた電子写真感光体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

X線回折において、X線の波長 ($\lambda = 1.54$)、入射角 θ 、結晶の面間隔 d との間には次式が成立する。

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = \lambda$$

上式から、回折ピークが低角で観察されるほど面間隔 d は大きい。

30

【0015】

従来のジクロロスズフタロシアン化合物には、 $2\theta = 8^\circ \sim 9^\circ$ の範囲に最大クラスの回折ピークがある、即ち、面間隔が大きいために不純物を取り込みやすい。このような化合物を用いると、感光層を形成した段階で空位、転移といった不純物準位を形成し、キャリアをトラップすると局部電界を形成する。すると、帯電保持性が低下したり、残留電位が上昇し、画像上カブリ、濃度変化などの問題を引き起こしてしまう。

40

【0016】

それを解決する手段としては、ジクロロスズフタロシアン化合物の精製度を高め、高純度にすることが考えられるが、より抜本的な改善方法として、面間隔を小さくし、結晶中に不純物を取り込まれないようにすることが重要であると考えられる。

【0017】

一方、感光体の感度は、キャリア発生効率が高いと増感するが、励起子の解離によるキャリアの発生は、主として顔料粒子の表面近傍で起こるため、比表面積の大きい微細な粒子ほど高感度になる。察するに、結晶格子を小さくすることは、粒子の比表面積を増大させ増感につながると考えられる。

【0018】

50

本発明は、上記知見に基づき、鋭意研究を重ねた結果得られたものであり、請求項1記載の発明は、ジクロロスズフタロシアニン結晶であって、CuKのX線回折において、 $2\theta (\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ に最大ピークを有し、 $2\theta = 5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク強度が、 $2\theta (\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ のピーク強度の10%以下であることを特徴とする。

【0019】

請求項2記載の発明は、ジクロロスズフタロシアニン結晶であって、CuKのX線回折において、 $2\theta (\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ に最大ピークを有し、 $2\theta = 5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク強度が、 $2\theta (\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ のピーク強度の10%以下であり、かつ、 $2\theta (\pm 0.2^\circ) = 17.4^\circ$ 、 19.7° 、 26.7° 、 27.4° にピークを有することを特徴とする。

【0020】

また、請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載のジクロロスズフタロシアニン結晶を製造するジクロロスズフタロシアニン結晶製造方法であって、o-フタロニトリルと四塩化スズをニトロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンを主成分とする溶媒中で反応させることを特徴とする。

【0030】

また、請求項4記載の発明のように、基体と、少なくとも前記基体上に形成された感光層とを有する電子写真感光体については、前記感光層には、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載のジクロロスズフタロシアニン結晶を含有させることができる。

【0031】

以上説明したように、特定の高沸点かつ電子受容性溶媒中で合成することにより、 $2\theta = 5^\circ \sim 9^\circ$ の低角にピークを持たず、結晶格子の小さいジクロロスズフタロシアニン化合物の開発に成功しており、該ジクロロスズフタロシアニン化合物を使うことにより、高感度で、繰り返し使用時の電位安定性及び、光疲労の優れた電子写真感光体を得ることができた。

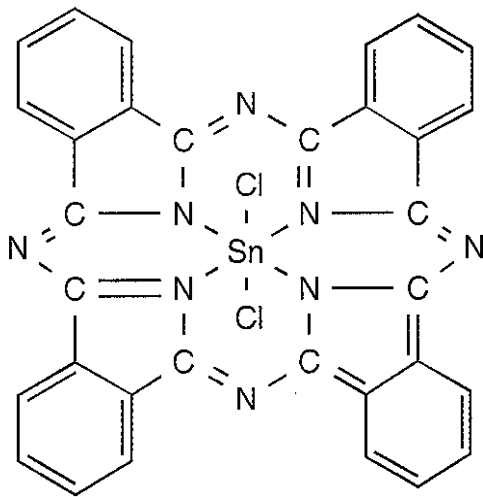
【0032】

【発明の実施の形態】

本発明のジクロロスズフタロシアニン化合物の構造の一例は、下記化学式で表され、

【0033】

【化8】



【0034】

それをX線回折した場合、X線回折結果は、例えば図1のX線回折図で示される。特徴として $2\theta (\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ に最大ピークを有し、 $2\theta = 5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク

10

20

30

40

50

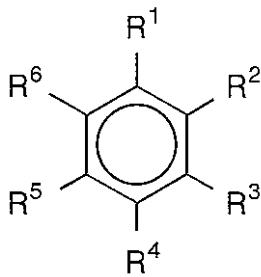
ク強度が、 $2 (\pm 0.2^\circ) = 10.5^\circ$ のピーク強度の 10% 以下となっており、また、 $2 (\pm 0.2^\circ) = 17.4^\circ$ 、 19.7° 、 26.7° 、 27.4° に明瞭なピークを有している。

【0035】

このようなジクロロスズフタロシアニン化合物は、高沸点でしかも電子受容性溶媒中で合成することにより得られる。その溶媒は、下記化学式、

【0036】

【化9】



… [I]

10

【0037】

(式中、 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つはハロゲン原子 F, Cl, Br, I、ニトロ基、又はシアノ基であり、他は水素又はベンゼン環を有さない有機化合物を表す。) で示される物質で、例えばフタロニトリルに塩化スズを反応させる反応の溶媒は、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等が挙げられる。

20

【0038】

それらを単独で用いてもよいし、溶媒の置換基の組合せにより電子受容性を变えて、電子写真感光体の特性を改良することができる。またこれらの溶媒は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。原料のフタロニトリルのかわりにフタルイミドや無水フタル酸や、塩化スズのかわりに有機スズ化合物を用いることもできる。このようにして、本発明の化合物は製造できる。

30

【0039】

本発明の電子写真感光体は、特定のX線回折スペクトルを有する本発明のジクロロスズフタロシアニン化合物を電荷発生物質として基体上の感光層に含有させてなるものである。

【0040】

図2及び図3は、本発明に係る電子写真感光体の好ましい実施の形態の構成を示す断面図である。

【0041】

図2の符号1は、本発明に適用可能な機能分離型の電子写真感光体を示したものであり、導電性の基体11上に、電荷発生層12と電荷移動層13とがこの順で形成されており、これら電荷発生層12と電荷移動層13とによって感光層14が構成されている。

40

【0042】

電荷発生層12の形成方法としては、公知の方法等各種の方法を使用することができるが、本発明のジクロロスズフタロシアニン化合物を電荷発生物質として用い、バインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、基体11上に塗布し、乾燥させて形成することができる。

【0043】

電荷移動層13は、少なくとも後述する電荷移動物質を有するものであり、この電荷移動層13は、例えば、電荷発生層12上に電荷移動剤をバインダー樹脂を用いて結着することにより形成することができる。

50

【0044】

電荷移動層13の形成方法としては、公知の方法等各種の方法を使用することができるが、通常の場合、電荷移動物質をバインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、電荷発生層12上に塗布し、乾燥させる方法を用いることができる。

【0045】

なお、図2において、電荷発生層12と電荷移動層13を上下逆に積層させることもできる。

【0046】

図3の符号2は、本発明に適用可能な単層型の電子写真感光体を示したものであり、基体21上に、電荷発生物質と電荷移動物質とを含有させた感光層24が形成されている。

10

【0047】

この電子写真感光体2は、基体21の上に本発明のジクロロスズフタロシアニン化合物が電荷発生物質として用いられ、後述する電荷移動物質とバインダー樹脂と共に混合、分散された塗布液を、基体21上に塗布し、乾燥させる方法を用いることができる。

【0048】

上述した電子写真感光体1、2に用いることができる基体11、21は、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、チタン、金、銀、銅、錫、白金、モリブデン、インジウム等の金属単体やその合金の加工体を用いることができる。

【0049】

上記金属や炭素等の基体表面に、更に蒸着、メッキ等により、導電性物質の薄膜を形成してもよい。基体自体を導電性物質で構成してもよいが、非導電性のプラスチック板およびフィルム表面に、上記金属や炭素等の薄膜を蒸着、メッキ等の方法により形成し、導電性を持たせてもよい。

20

【0050】

更に、基体にガラスを用いる場合、その表面に、酸化錫、酸化インジウム、ヨウ化アルミニウムで被覆し、導電性を持たせてもよい。

【0051】

その種類や形状は、特に制限されることはなく、導電性を有する種々の材料を使用して基体11、21を構成することができる。

【0052】

一般に基体11、12としては、円筒状のアルミニウム管単体やその表面をアルマイト処理したもの、またはアルミニウム管上に樹脂層を形成したものがよく用いられる。この樹脂層は接着向上機能、アルミニウム管からの流れ込み電流を防止するバリヤー機能、アルミニウム管表面の欠陥被覆機能等をもつ。この樹脂層には、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂等の各種樹脂を用いることができる。これらの樹脂層は、単独の樹脂で構成してもよく、2種類以上の樹脂を混合して構成してもよい。また、層中に金属化合物、カーボン、シリカ、樹脂粉末等を分散させることもできる。更に、特性改善のために各種顔料、電子受容性物質や電子供与性物質等を含有させることもできる。

30

40

【0053】

電荷発生物質としては、適切な光感度波長や増感作用を得るために、本発明のジクロロスズフタロシアニン化合物とともに、アゾ顔料やオキシチタニウムフタロシアニンなどを混合させることもできる。これらは、感度の相性が良い点で望ましいが、それに限定されるものではない。その他、例えば、他のフタロシアニン顔料、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ポリアゾ顔料、インジゴ顔料、スレン顔料、トルイジン顔料、ピラゾリン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、ピリリウム塩等を用いることができる。

【0054】

感光層14、24を形成するためのバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリ

50

プロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエーテル、塩化ビニル - 酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂、EVA(エチレン・酢酸ビニル・共重合体)樹脂、ACS(アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)樹脂及びエポキシアリレート等の光硬化樹脂等の樹脂がある。

【0055】

それらは単体で用いても、共重合体を用いてもよく、また、2種以上混合して使用することも可能である。分子量の異なった樹脂を混合して用いた場合には、硬度や耐摩耗性を改善できて好ましい。

10

【0056】

塗布液に使用する溶剤には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、メトキシエタノール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等がある。これらは単独で用いても、2種類以上の溶剤を混合して用いてもよい。

20

【0057】

電荷移動物質としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリジアセチレン、ポリヘプタジエン、ポリピリジンジイル、ポリキノリン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェロセニレン、ポリペリナフチレン、ポリフタロシアニン等の導電性高分子化合物を用いることができる。

30

【0058】

また、低分子化合物として、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン及びこれらの誘導体等、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール、等の含窒素複素環化合物、フルオレノン、フルオレン、オキサジアゾール、オキサゾール、ピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン、エナミン、スチルベン、ブタジエン化合物等を使用することができる。

【0059】

また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸等の高分子化合物にLiイオン等の金属イオンをドーブした高分子固体電解質等も用いることができる。さらに、テトラチアフルバレン - テトラシアノキノジメタンで代表される電子供与性化合物と電子受容性化合物で形成された有機電荷移動錯体等も用いることができ、これらを1種だけ添加しても、2種以上の化合物を混合して添加しても所望の感光体特性を得ることができる。

40

【0060】

なお、本発明の電子写真感光体1、2を製造するための塗布液には、特性を損なわない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、軟化剤、硬化剤、架橋剤等を添加して、感光体の特性、耐久性、機械特性の向上を図ることができる。さらに、分散安定剤、沈降防止剤、色分かれ防止剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、艶消し剤等を添加すれば

50

、感光体の仕上がり外観や、塗布液の寿命を改善できる。

【0061】

加えて、感光層14、24の上に、ポリビニルホルマール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂等の有機薄膜や、シランカップリング剤の加水分解物で形成されるシロキサン構造体から成る薄膜を成膜して表面保護層を設けてもよく、その場合には、感光体の耐久性が向上するので好ましい。この表面保護層は、耐久性向上以外の他の機能を向上させるために設けてもよい。

【0062】

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例により詳しく説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれに限定されるものではない。

10

【0063】

<合成例1>

o-フタロニトリル50g(0.39mol)、四塩化スズ33g(0.13mol)、ニトロベンゼン200mlの混合物を190℃で3時間反応させた。室温まで冷却し、濾過後メタノールで洗浄した。ここに得られたケーキをニトロベンゼン420mlに加えて200℃で30分間熱懸洗を行い150~160℃で温時濾過した。このケーキをN,N-ジメチルホルムアミド、クロロホルム、メタノール及びアセトンで洗浄し、44%の収率でジクロロスズフタロシアニン化合物を得た。得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は結晶性があり、その粉末をX線回折したところ、図1に示すようなX線回折図が得られた。

20

【0064】

そのX線回折図は、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 10.5° に最大ピークを有し、 $2\theta = 5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク強度が、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 10.5° のピーク強度の10%以下となっており、また、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 17.4° 、 19.7° 、 26.7° 、 27.4° に明瞭なピークを有している。

【0065】

また、元素分析値は次の通りであり、理論値との比較から、得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は、下記化学式で表されることが確認された。

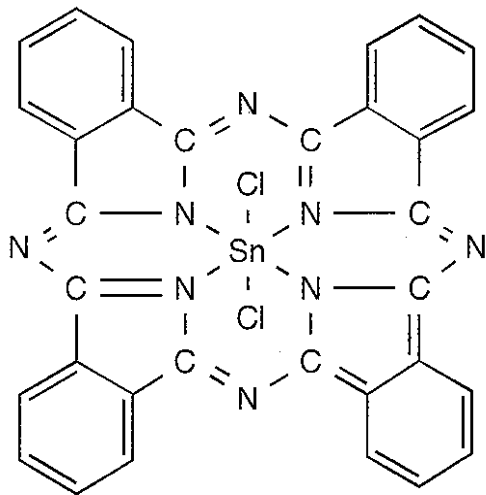
【0066】

	C	H	N	Cl	Sn
理論値%	54.74	2.29	15.96	10.10	16.91
実測値%	54.55	2.38	15.80	10.50	16.82

30

【0067】

【化10】



10

【0068】

<合成例2>

合成例1の操作において、ニトロベンゼンの代わりに o -ジクロロベンゼン、反応温度を170で他の操作は合成例1と同様にして、12%の収率でジクロロスズフタロシアン化合物の結晶を得た。

20

【0069】

元素分析は次の通りであり、合成例1と同じ化学式のジクロロスズフタロシアン化合物が得られていることが確認された。

【0070】

	C	H	N	Cl	Sn
理論値%	54.74	2.29	15.96	10.10	16.91
実測値%	54.98	2.25	16.02	10.10	16.43

30

得られたジクロロスズフタロシアン化合物は結晶性があり、その粉末をX線回折したところ、図4に示すようなX線回折図が得られた。

【0071】

2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 10.5° に最大ピークを有し、 2θ = $5^\circ \sim 9^\circ$ の範囲のピーク強度が、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 10.5° のピーク強度の10%以下であり、 2θ ($\pm 0.2^\circ$) = 17.4° 、 19.7° 、 26.7° 、 27.4° に明瞭なピークを有しており、合成例1と同じ結晶型であった。

【0072】

<比較合成例1>

合成例1の操作において、ニトロベンゼンの代わりにN-メチル-2-ピロリドンを用い、他の操作は合成例1と同様にして、18%の収率でジクロロスズフタロシアン化合物の結晶を得た。

40

【0073】

元素分析は次の通りであり、合成例1と同じ化学式のジクロロスズフタロシアン化合物が得られていることが確認された。

【0074】

	C	H	N	Cl	Sn
理論値%	54.74	2.29	15.96	10.10	16.91
実測値%	54.60	2.27	15.88	10.22	16.99

得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は結晶性があり、その粉末をX線回折したところ、図5に示すようなX線回折図が得られた。

【0075】

2 ($\pm 0.2^\circ$) = 8.4°、11.2°、14.4°、15.5°、16.9°、18.5°、19.5°、25.6°、27.0°、28.5°に明瞭なピークを有しており、得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は、合成例1、2のものとは異なった結晶型であることが確認された。

10

【0076】

<比較合成例2>

合成例1の操作において、ニトロベンゼンの代わりにテトラリンを用い、他の操作は合成例1と同様にして、48%の収率でジクロロスズフタロシアニン化合物の結晶を得た。

【0077】

元素分析は次の通りであり、合成例1、2と同じ化学式のジクロロスズフタロシアニン化合物が得られていることが確認された。

【0078】

20

	C	H	N	Cl	Sn
理論値%	54.74	2.29	15.96	10.10	16.91
実測値%	54.55	2.31	15.90	10.30	16.81

【0079】

得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は結晶性があり、その粉末をX線回折したところ、図6に示すようなX線回折図が得られた。

【0080】

2 ($\pm 0.2^\circ$) = 8.4°、10.5°、12.2°、13.8°、22.4°、28.3°に明瞭なピークを有しており、得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は、合成例1、2のものとは異なった結晶型であることが確認された。

30

【0081】

<比較合成例3>

合成例1の操作において、ニトロベンゼンの代わりにキノリンを用い、他の操作は合成例1と同様にして、36%の収率でジクロロスズフタロシアニン化合物の結晶を得た。

【0082】

元素分析は次の通りであり、合成例1、2と同じ化学式のジクロロスズフタロシアニン化合物が得られていることが確認された。

【0083】

40

	C	H	N	Cl	Sn
理論値%	54.74	2.29	15.96	10.10	16.91
実測値%	54.62	2.31	15.76	10.30	17.01

得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は結晶性があり、その粉末をX線回折したところ、図7に示すようなX線回折図が得られた。

【0084】

2 ($\pm 0.2^\circ$) = 8.5°、10.7°、12.2°、13.8°、16.0°、17.0°、17.6°、22.4°、28.3°に明瞭なピークを有しており、得られたジ

50

ジクロロスズフタロシアニン化合物は、合成例 1、2 の X 線回折図とは異なった結晶型であることが確認された。

【0085】

<比較合成例 4>

合成例 1 の操作において、ニトロベンゼンの代わりに 1-クロロナフタレンを用い、他の操作は合成例 1 と同様にして、31% の収率でジクロロスズフタロシアニン化合物の結晶を得た。

【0086】

元素分析は次の通りであり、合成例 1、2 と同じ化学式のジクロロスズフタロシアニン化合物が得られていることが確認された。

【0087】

	C	H	N	Cl	Sn
理論値%	54.74	2.29	15.96	10.10	16.91
実測値%	54.90	2.25	15.81	10.22	16.77

得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は結晶性があり、その粉末を X 線回折したところ、図 8 に示すような X 線回折図が得られた。

【0088】

$2 (\pm 0.2^\circ) = 8.4^\circ, 11.2^\circ, 14.5^\circ, 16.9^\circ, 19.6^\circ, 27.2^\circ, 28.6^\circ$ に明瞭なピークを有しており、得られたジクロロスズフタロシアニン化合物は、合成例 1、2 のものとは異なった結晶型であることが確認された。

【0089】

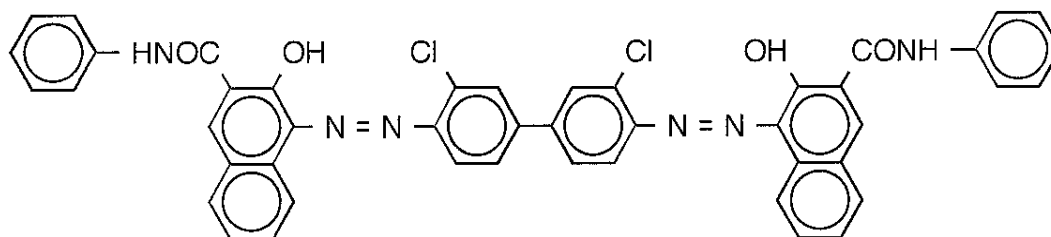
【実施例】

<実施例 1>

電荷発生物質として、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアニン化合物 1.0 g と下記一般式、

【0090】

【化 11】



【0091】

で表されるアゾ顔料 4.13 g を、混合溶媒 (クロロホルム 190 ml / メチルエチルケトン 40 ml) 中で、ガラスビーズ 90 ml とともに、ボールミルで 20 時間分散した。混合溶媒は、あらかじめ結着樹脂ポリカーボネート 5.0 g を溶解しておいた。この分散液に、結着樹脂ポリカーボネート 20 g、及び電荷輸送物質として下記化学式、

【0092】

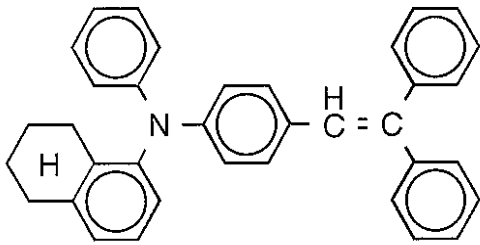
【化 12】

10

20

30

40



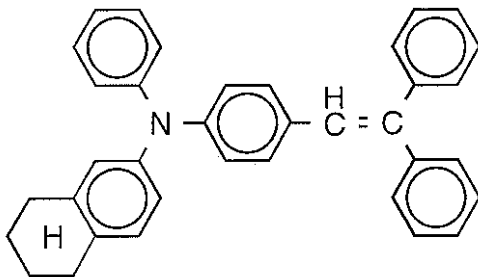
10

【0093】

と下記化学式、

【0094】

【化13】



20

【0095】

で表されるアミン化合物の混合物 2.5 g を加えて溶解し、感光層形成用塗布液とした。この塗布液をアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗工し、加熱乾燥し、約 2.5 μm の単層型の電子写真感光体を作成した。

【0096】

<実施例 2>

実施例 1 で、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに合成例 2 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、他の条件は全て同様にして電子写真感光体を作成した。

30

【0097】

<比較例 1>

実施例 1 の電子写真感光体を製造した条件において、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに比較合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の結晶を用い、他の条件全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【0098】

<比較例 2>

実施例 1 の電子写真感光体を製造した条件において、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに比較合成例 2 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、全て同様にして感光体を作成した。

40

【0099】

<比較例 3>

実施例 1 の電子写真感光体を製造した条件において、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに、比較合成例 3 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【0100】

<比較例 4>

50

実施例 1 の電子写真感光体を製造した条件において、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアニン化合物の代わりに、比較合成例 4 で得られたジクロロスズフタロシアニン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【 0 1 0 1 】

< 評価 1 >

上記の様に作成した電子写真感光体を、以下の条件で電子写真特性を評価した(ダイナミックモード特性)。

【 0 1 0 2 】

まず、5.5 kV のコロナ放電を行って正帯電せしめ、10 秒間暗所放置した後の帯電保持率を測定した(初期電荷保持率)。続いて除電、帯電、露光を行い、表面電位が 700 v から 350 v に半減する露光量(半減露光量： $\mu\text{J}/\text{cm}^2$)および $2.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 露光時の表面電位を測定した。露光波長は 780 nm で行った。半減露光量は、電子写真感光体の感度を示す値であり、 $2.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 露光時の表面電位は電子写真感光体の残留電位と見ることができる。引き続き、5.5 kV のコロナ放電を行った後の表面電位を測定し初期帯電電位とした。更に、帯電 - 露光 - 除電を 300 回繰り返し疲労実験後の帯電電位、帯電保持率、感度、残留電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

【表 1】

表 1 : 実施例 1、2 比較例 1、2、3、4 の感光体の電子写真特性

	初 期				繰り返し300回後			
	電荷保持率(%)	帯電(v)	感度 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	残電(v)	電荷保持率(%)	帯電(v)	感度 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	残電(v)
実施例-1	90.2	697	0.30	48	89.3	692	0.30	52
実施例-2	91.0	711	0.32	54	90.6	707	0.32	60
比較例-1	59.6	705	半減せず	448	48.5	633	半減せず	492
比較例-2	72.7	645	0.61	155	60.4	588	0.61	181
比較例-3	76.5	675	0.44	114	63.4	610	0.44	139
比較例-4	86.3	640	0.35	62	80.9	601	0.35	80

【 0 1 0 4 】

電子写真の特性上、電荷保持率の値は大きいほど優れており、感度及び残留電位の値は小さいほど優れている。また、繰り返し疲労試験前後に於いては、電荷保持率の変化量や帯電の変化量が少ない程繰り返しによる劣化が少ないことになる。上記表 1 から分かるように、実施例 1、2 は、比較例 1 ~ 4 に比べて変化量は明らかに少なくなっており、長寿命の電子写真感光体が得られたことが分かる。

【 0 1 0 5 】

< 評価 2 >

上記の様に作成した電子写真感光体を、 3000 lux の白色光に 10 分間さらした後、帯電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 2】

表 2 : 実施例 1、2 比較例 1、2、3、4
の光疲労による帯電性劣化比較

	初期電位 (v)	照射後電位 (v)	ΔV (v)
実施例-1	688	686	2
実施例-2	700	695	5
比較例-1	695	655	40
比較例-2	623	524	99
比較例-3	677	615	62
比較例-4	644	571	73

10

【0107】

上記表 2 から分かるように、実施例 1、2 は、比較例 1 ~ 4 よりも白色光暴露前後の電位変化量 V が明らかに小さくなっている。従って、本発明によれば、光疲労に優れた電子写真感光体が得られることが分かる。

【0108】

【実施例】

< 実施例 3 >

電荷発生物質として、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアニン 12 . 6 g を、あらかじめ結着樹脂ポリビニルブチラール 6 . 3 g を溶解しておいた分散溶媒シクロヘキサノン中で、ガラスビース 230 ml とともに、ボールミルで 20 時間分散し、電荷発生層用塗布液とした。

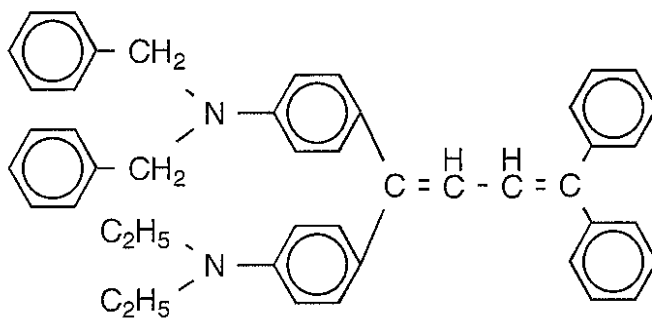
20

【0109】

その電荷移動層用塗布液は、電荷移動物質として下記化学式、

【0110】

【化 1 4】



30

【0111】

で表されるブタジエン化合物と、結着樹脂ポリカーボネートをクロロホルム中に溶解して得る。この塗布液をアルミニウム基板上に電荷発生層、電荷移動層の順に浸漬コーティング法で塗工し、加熱乾燥して積層型の電子写真感光体を作成した。

【0112】

< 実施例 4 >

実施例 3 で、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアニン化合物の代わりに合成例 2 で得られたジクロロスズフタロシアニン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

40

【0113】

50

< 比較例 5 >

実施例 3 で、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに比較合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【 0 1 1 4 】

< 比較例 6 >

実施例 3 で、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに比較合成例 2 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【 0 1 1 5 】

< 比較例 7 >

実施例 3 で、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに比較合成例 3 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【 0 1 1 6 】

< 比較例 8 >

実施例 3 で、合成例 1 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物の代わりに比較合成例 4 で得られたジクロロスズフタロシアン化合物を用い、全て同様にして電子写真感光体を作成した。

【 0 1 1 7 】

< 評価 3 >

上記の様に作成した電子写真感光体の特性評価を< 評価 1 >と同様に行った。但し、電荷移動物質であるプタジエン化合物が、正孔移動性であることから、帯電は負極性で行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 8 】

【表 3】

表 3 : 実施例 3、4 比較例 5、6、7、8 の感光体の電子写真特性

	初 期				繰り返し300サイクル後			
	電荷保持率 (%)	帯電 (v)	感度 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	残電 (v)	電荷保持率 (%)	帯電 (v)	感度 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	残電 (v)
実施例-3	85.4	-717	0.41	-55	74.3	-688	0.41	-61
実施例-4	87.8	-736	0.39	-61	77.1	-700	0.41	-63
比較例-5	51.6	-729	半減せず	-376	45.9	-595	半減せず	-388
比較例-6	74.4	-673	0.78	-203	68.1	-588	0.78	-225
比較例-7	68.2	-688	0.64	-173	63.4	-522	0.64	-222
比較例-8	81.7	-668	0.61	-84	69.3	-553	0.61	-143

【 0 1 1 9 】

上記表 3 から分かるように、実施例 1、2 は、比較例 1 ~ 4 に比べて、電荷保持率の変化量や帯電の変化量が明らかに少なくなっており、長寿命の電子写真感光体が得られたことが分かる。

【 0 1 2 0 】

【発明の効果】

本発明のジクロロスズフタロシアン化合物は、繰り返し使用での帯電の落ち込み、残留電位上昇が小さく、また高感度である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ニトロベンゼンを溶媒に用いて合成したジクロロスズフタロシアニンの X 線回折

図

【図2】積層型電子写真感光体の一例を示す断面図

【図3】単層型電子写真感光体の一例を示す断面図

【図4】o-ジクロロベンゼンを溶媒に用いて合成したジクロロスズフタロシアニンのX線回折図

【図5】N-メチル-2-ピロリドンを用いて合成したジクロロスズフタロシアニンのX線回折図

【図6】テトラリンを用いて合成したジクロロスズフタロシアニンのX線回折図

【図7】キノリンを用いて合成したジクロロスズフタロシアニンのX線回折図

【図8】1-クロロナフタレンを用いて合成したジクロロスズフタロシアニンのX線回折図

10

【符号の説明】

1、2.....電子写真感光体

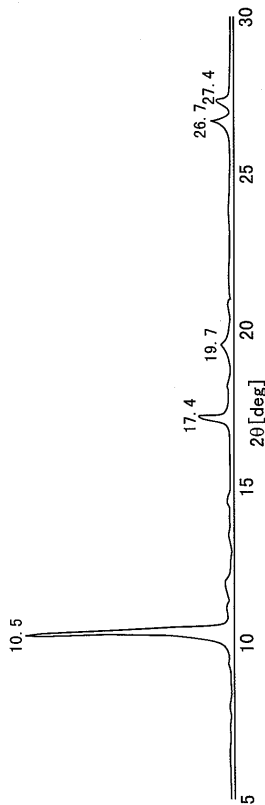
11、21・・・基体

12・・・電荷発生層

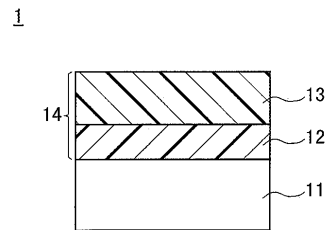
13・・・電荷移動層

14、21・・・感光層

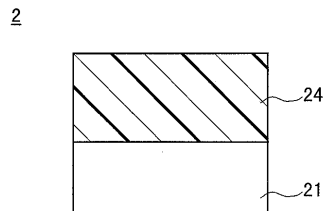
【図1】



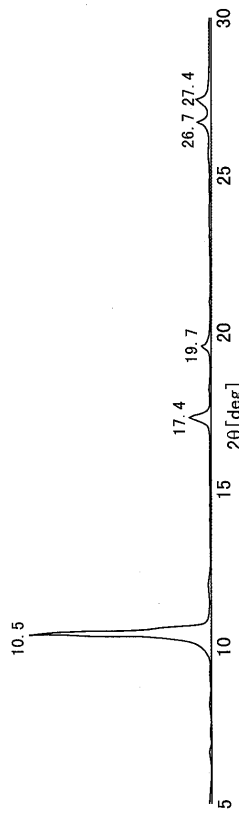
【図2】



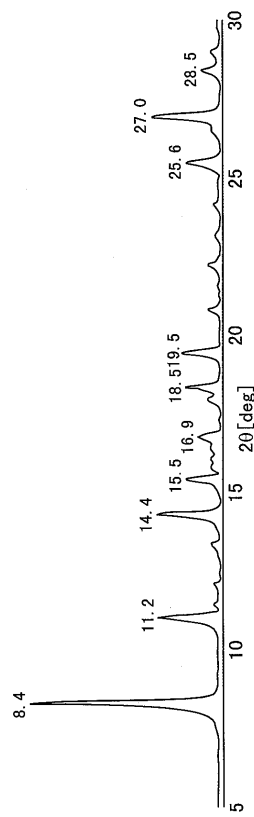
【図3】



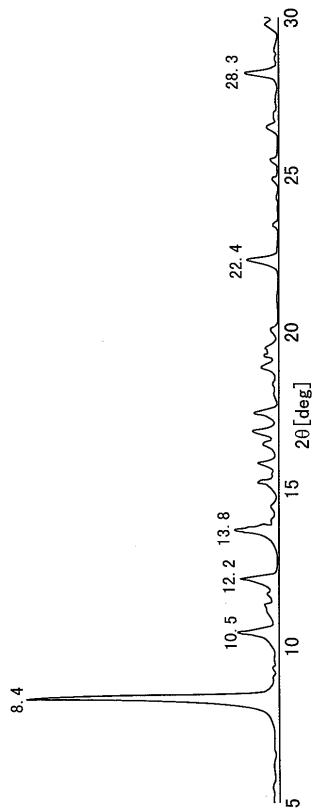
【 図 4 】



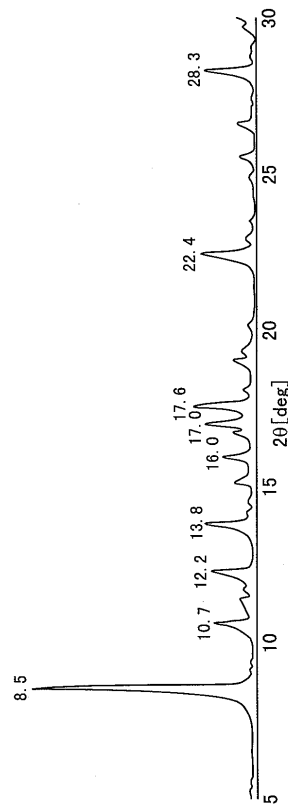
【 図 5 】



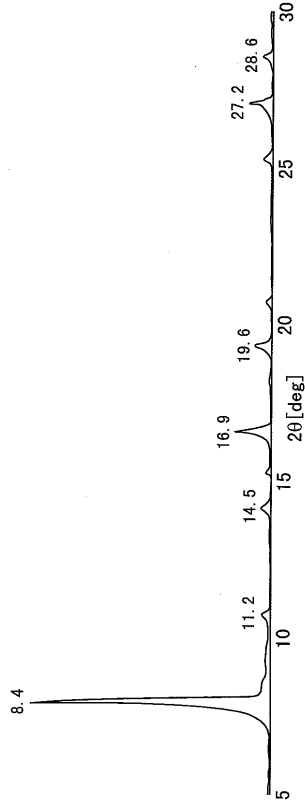
【 図 6 】



【 図 7 】



【 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 小泉 俊彦
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内
- (72)発明者 鈴木 宏記
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平07-118551(JP,A)
特開平10-059921(JP,A)
米国特許第03105768(US,A)
特開平01-108265(JP,A)
特開平07-252431(JP,A)
特開平05-066594(JP,A)
特開平10-182995(JP,A)
特開平05-140472(JP,A)
特開平06-228453(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/12
C09B 67/16
C09B 67/20
C09B 67/50