

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-226013

(P2005-226013A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09B 67/50	C09B 67/50	Z
C09B 47/08	C09B 47/08	
C09B 67/04	C09B 67/04	
C09B 67/20	C09B 67/20	B
G03G 5/00	G03G 5/00	101
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-37321 (P2004-37321)

(22) 出願日 平成16年2月13日 (2004.2.13)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100110582

弁理士 柴田 昌聰

(72) 発明者 本郷 和哉

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 中島 由貴子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロガリウムフタロシアニン顔料及びその製造方法、電子写真感光体、プロセスカートリッジ並びに電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 電子写真感光体に用いた場合に、十分な感度、帯電性、暗減衰特性を達成し、かぶりなどの画質欠陥を生じることなく長期にわたって安定した画像品質を得ることが可能なクロロガリウムフタロシアニン顔料、及びかかる顔料を効率的かつ確実に製造することが可能なクロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法、並びにそれを用いた電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供すること。

【解決手段】 700～900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおいて、740～770nmの範囲に最大吸収極大波長を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

700 ~ 900 nm の波長域での分光吸収スペクトルにおいて、740 ~ 770 nm の範囲に最大吸収極大波長を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料。

【請求項 2】

平均粒径が 0.1 μm 以下で、かつ、BET 比表面積が 45 m² / g 以上である、請求項 1 に記載のクロロガリウムフタロシアニン顔料。

【請求項 3】

CuK 特性 X 線を用いた X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 (2 ± 0.2 °) 7.4 °、16.6 °、25.5 ° 及び 28.3 ° に回折ピークを有する、請求項 1 または 2 に記載のクロロガリウムフタロシアニン顔料。 10

【請求項 4】

I 型クロロガリウムフタロシアニン顔料を乾式粉碎することにより微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得、当該微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を所定時間湿式粉碎することにより、結晶変換されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得る、クロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法であって、

前記湿式粉碎は、外径 0.1 ~ 3.0 mm の球形状メディアを使用した粉碎装置により、前記メディアの使用量を前記 I 型クロロガリウムフタロシアニン顔料 1 重量部に対して 50 重量部以上として行われ、

前記所定時間を、得られるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が 0.1 μm となる時間の範囲内とする、クロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法。 20

【請求項 5】

前期所定時間を、得られるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が 0.1 μm 以下となる時間の範囲内であって、且つ、クロロガリウムフタロシアニン顔料の 700 ~ 900 nm の波長域での分光吸収スペクトルにおける最大吸収極大波長を湿式粉碎の時間ごとにプロットした曲線の極小点の時間を T a としたときに、0.7 T a ~ 1.3 T a の範囲内から選んだ時間とする、請求項 4 に記載のクロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法。

【請求項 6】

前記所定時間を、得られるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が 0.1 μm となる時間の範囲内であって、且つ、クロロガリウムフタロシアニン顔料の BET 比表面積を湿式粉碎の時間ごとにプロットした曲線の極大点の時間を T b としたときに、0.7 T b ~ 1.3 T b の範囲内から選んだ時間とする、請求項 4 に記載のクロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法。 30

【請求項 7】

導電性支持体と、該支持体上に配置された感光層と、を備える電子写真感光体であって、
前記感光層が請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のクロロガリウムフタロシアニン顔料を含有する電子写真感光体。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の電子写真感光体と、
前記電子写真感光体を帯電させるための帯電手段、前記電子写真感光体上に静電潜像を形成するための露光手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成するための現像手段及び前記電子写真感光体上に残存したトナーを除去するためのクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、
を備えるプロセスカートリッジ。 40

【請求項 9】

請求項 7 に記載の電子写真感光体と、
前記電子写真感光体を帯電させるための帯電手段と、
前記電子写真感光体上に静電潜像を形成するための露光手段と、 50

前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成するための現像手段と、

前記トナー像を被転写体に転写するための転写手段と、
を備える電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロロガリウムフタロシアニン顔料及びその製造方法、電子写真感光体、プロセスカートリッジ並びに電子写真装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電荷発生材料として電子写真感光体に使用される光導電物質としては、種々の無機系及び有機系の光導電物質が知られている。この中でも、有機系光導電物質は、電子写真感光体に使用した場合、膜の透明性、良好な成膜性、可とう性を有し、無公害であるとともに、比較的 low コストである等の利点があるために、従来種々のものについて研究開発がなされてきた。

【0003】

近年、感光波長領域を近赤外線半導体レーザーの波長領域にも有し、レーザープリンター、フルカラーデジタル複写機、FAX等のデジタル記録用に使用できる電子写真感光体に対する要求が高まっており、そのような電子写真感光体に用いる光導電物質として、幾つかのものが提案されている。なかでも、特にフタロシアニン化合物については、その結晶型と電子写真特性との関係について数多くの報告がなされている。

【0004】

一般に、フタロシアニン化合物からなる顔料は、その製造方法または処理方法の相違により、幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いによってフタロシアニン顔料の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン顔料の結晶型については、例えば、無金属フタロシアニン顔料の場合、型、型、型、型、X型等の結晶型が知られている。また、ガリウムフタロシアニン顔料に関しても、その結晶型と電子写真特性について多くの報告がなされており、CuK α 特性X線を用いたX線回析パターンにおいて、ブラッグ角度(2 θ ± 0.2°)の少なくとも7.4°、16.6°、25.5°及び28.3°に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン顔料(以下、「II型クロロガリウムフタロシアニン顔料」という場合がある)及びこれを用いた電子写真感光体が知られている(例えば、特許文献1及び非特許文献1)。

【0005】

さらに、本発明者らは、電荷発生材料として用いた場合に、感度の調整が広範囲で可能であり、樹脂分散液中の分散性に優れ、良好な電子写真特性を有するII型クロロガリウムフタロシアニン顔料並びにこれを用いた電子写真感光体及び電子写真装置について報告した(特許文献2)。

【特許文献1】特開平5-98181号公報

【特許文献2】特開平11-174142号公報

【非特許文献1】日本化学会第67回春季年会講演予稿集、IB404、1994年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、電子写真感光体に用いた場合に、画像の解像度や黒点濃度についてはほぼ問題ないレベルを達成していたが、画像のバックグラウンドにおけるかぶりなどの画像欠陥を防止するという点では必ずしも充分でなく、更なる改善が望まれていた。

【0007】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、電子写真感光体に

10

20

30

40

50

用いた場合に、十分な感度、帯電性、暗減衰特性を達成し、かぶりなどの画質欠陥を生じることなく長期にわたって安定した画像品質を得ることが可能なクロロガリウムフタロシアニン顔料、及びかかる顔料を効率的かつ確実に製造することが可能なクロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法、並びにそれを用いた電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、700～900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおいて、740～770nmの範囲に最大吸収極大波長を有することを特徴とするものである。

10

【0009】

上記のような特定の範囲に最大吸収極大波長を有することにより、本発明のフタロシアニン顔料は、従来にない微粒子化状態と粒子均一性を有し、電子写真感光体に用いた場合に、十分な感度、帯電性、暗減衰特性を達成し、かぶりなどの画質欠陥を生じることなく長期にわたって安定した画像品質が得られる。

【0010】

例えば上記特許文献2にあるように、770nmを超えた範囲に最大吸収極大波長を有するII型クロロガリウムフタロシアニン顔料は従来知られている。これに対して、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、最大吸収極大波長がより短波長側にシフトしたものである。このように、最大吸収極大波長が短波長側にシフトしたということは、顔料中のクロロガリウムフタロシアニン分子間の相互作用が弱まったことと対応しており、分子間の相互作用が弱まったことにより顔料中を電荷が流れにくくなり、暗電流の減少、ひいてはかぶり防止の効果が得られたものと推察される。

20

【0011】

また、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、平均粒径が0.1μm以下で、かつ、BET比表面積が45m²/g以上であることが好ましい。かかる平均粒径及びBET比表面積を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料を電子写真感光体に用いることで、結着樹脂に対する顔料の分散性を向上することができるとともに、感度、帯電性及び暗減衰特性のばらつきを低減することができ、より長期間にわたって安定した画像品質を得ることが可能となる。

30

【0012】

また、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、CuK特性X線に対するブラッグ角度(2±0.2°)7.4°、16.6°、25.5°及び28.3°に回折ピークを有することが好ましい。クロロガリウムフタロシアニン顔料が、上記の回折ピークを有するものであることにより、かかる顔料を電子写真感光体に用いた場合に、優れた光感度、繰り返し特性及び環境安定性が得られるとともに、十分な帯電性及び暗減衰特性が得られ、画質欠陥を十分に防止し、より長期間にわたって安定した画像品質を得ることが可能となる。

【0013】

本発明のクロロガリウムフタロシアニンの製造方法は、I型クロロガリウムフタロシアニン顔料を乾式粉碎することにより微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得、当該微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を所定時間湿式粉碎することにより、結晶変換されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得る、クロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法であって、湿式粉碎は、外径0.1～3.0mmの球形状メディアを使用した粉碎装置により、前記メディアの使用量を前記I型クロロガリウムフタロシアニン顔料1重量部に対して50重量部以上として行われ、湿式粉碎する所定時間(以下、「湿式粉碎時間」という場合がある。)を、得られるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が0.1μmとなるような時間の範囲内とすることを特徴とするものである。

40

【0014】

上記湿式粉碎時間は、さらに、クロロガリウムフタロシアニン顔料の700～900nm

50

mの波長域での分光吸収スペクトルにおける最大吸収極大波長を湿式粉碎の時間ごとにプロットした曲線の極小点の時間を T_a としたときに、 $0.7T_a \sim 1.3T_a$ の範囲内から選んだ時間とするか、あるいは、クロロガリウムフタロシアニン顔料のBET比表面積を湿式粉碎の時間ごとにプロットした曲線の極大点の時間を T_b としたときに、 $0.7T_b \sim 1.3T_b$ の範囲内から選んだ時間とすることが好ましい。

【0015】

上記のような本発明の製造方法によれば、従来のクロロガリウムフタロシアニン顔料が有する高感度特性を維持しながら、従来にない優れた微粒化状態と粒子均一性を有し、700~900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおいて、740~770nmの範囲に最大吸収極大波長を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料を、効率的に且つ確実に得ることができる。

10

【0016】

そして、得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料を電子写真感光体の材料として用いた場合に、優れた分散性と、十分な感度、帯電性及び暗減衰特性とが得られ、画質欠陥を生じることなく長期間にわたって安定した画像品質を得ることが可能となる。

【0017】

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と、該支持体上に配置された感光層と、を備える電子写真感光体であって、感光層が上記本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料を含有するものである。

【0018】

本発明のプロセカートリッジは、上記電子写真感光体と、上記電子写真感光体を帯電させるための帯電手段、上記電子写真感光体上に静電潜像を形成するための露光手段、上記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成するための現像手段、及び上記電子写真感光体上に残存したトナーを除去するためのクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも1種と、を備えるものである。

20

【0019】

本発明の電子写真装置は、上記電子写真感光体と、上記電子写真感光体を帯電させるための帯電手段と、上記電子写真感光体上に静電潜像を形成するための露光手段と、上記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成するための現像手段と、上記トナー像を被転写体に転写するための転写手段と、を備えるものである。

30

【0020】

これらの電子写真感光体、プロセカートリッジ及び電子写真装置は、いずれも上記本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料を使用するものであり、顔料の分散性に優れるとともに、十分な感度、帯電性及び暗減衰特性とが得られ、それによって、かぶりや黒点・白点などの画質欠陥を生じることなく長期間にわたって安定した画像品質を得ることが可能となる。

【発明の効果】**【0021】**

本発明によれば、電子写真感光体の材料として用いた場合に、優れた分散性と、十分な感度、帯電性及び暗減衰特性とが得られ、かぶり等の画質欠陥を生じることなく長期間にわたって安定した画像品質を得ることが可能なクロロガリウムフタロシアニン顔料、及びかかる顔料を効率的に且つ確実に製造することが可能なクロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法を提供することができる。また、上記本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料を用いることによって、顔料の分散性に優れるとともに、十分な感度、帯電性及び暗減衰特性が得られ、それによって、画質欠陥を生じることなく長期間にわたって安定した画像品質を得ることが可能な電子写真感光体、プロセカートリッジ及び電子写真装置を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】**【0022】**

50

以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付すこととする。

【0023】

(クロロガリウムフタロシアニン顔料)

本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、700～900 nmの波長域での分光吸収スペクトルにおいて、740～770 nmに最大吸収極大波長を有するものである。かかる最大吸収極大波長が上記範囲であることにより、充分なかぶり防止効果が得られる。かかる最大吸収極大波長が740 nm未満であると、結晶変換が不充分であったり、II型クロロガリウムフタロシアニン顔料以外の結晶型の混入が多くなって、感度の低下や暗減衰の増加などを生じる場合があり、770 nmを超えるとかぶりが発生しやすくなる傾向にある。また、分散性をさらに改善するために、上記範囲が745～770 nmであることがより好ましい。

10

【0024】

本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、平均粒径が特定の範囲であり、且つ、BET比表面積が特定の範囲であることが好ましい。具体的には、平均粒径が0.10 μm以下であることが好ましく、0.01～0.08 μmであることがより好ましく、一方、BET比表面積が45 m²/g以上であることが好ましく、50 m²/g以上であることがより好ましく、55～120 m²/gであることがより一層好ましい。

【0025】

クロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が0.10 μmより大きい場合、又はBET比表面積が45 m²/g未満である場合は、顔料粒子が粗大化しているか、又は顔料粒子の凝集体が形成されており、電子写真感光体の材料として用いた場合の分散性や、感度、帯電性及び暗減衰特性といった特性に欠陥が生じやすい傾向にあり、それにより画質欠陥を生じやすくなる場合がある。

20

【0026】

また、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、CuK特性X線を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2θ±0.2°)7.4°、16.6°、25.5°、及び28.3°に回折ピークを有するものであることが好ましい。なお、このようなブラッグ角度を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料は従来にも知られていたが、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、上述したように、特定の最大吸収極大波長を有する点で、従来のものとは明らかに異なる。

30

【0027】

以上説明した本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、染料、電子写真感光体、光ディスク、太陽電池、センサー、脱臭剤、抗菌剤、非線形光学材料などの種々の用途に利用することができる。中でも、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料を電子写真感光体の電荷発生材料として用いた場合には、感光体の最適な感度や優れた光電特性を得ることができる点、および感光層に含まれる結着樹脂中への分散性に優れているので画質特性に優れる点で特に有効である。

【0028】

(クロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法)

本発明のクロロガリウムフタロシアニンの製造方法は、I型クロロガリウムフタロシアニン顔料を乾式粉碎することにより微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得、当該微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を所定時間湿式粉碎することにより、結晶変換されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得る、クロロガリウムフタロシアニン顔料の製造方法であって、湿式粉碎は、外径0.1～3.0 mmの球形状メディアを使用した粉碎装置により、前記メディアの使用量を前記I型クロロガリウムフタロシアニン顔料1重量部に対して50重量部以上として行われ、湿式粉碎する所定時間(以下、「湿式粉碎時間」という場合がある。)を、得られるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が0.1 μmとなる時間の範囲内とすることを特徴とするものである。

40

【0029】

50

この製造方法の原料として使用される、I型クロロガリウムフタロシアニン顔料は、従来より公知の方法によって得ることができる。なお、I型クロロガリウムフタロシアニンとは、CuK 特性X線に対するブラッグ角度 ($2 \pm 0.2^\circ$) 27.1° に回折ピークを有するものこという。

【0030】

I型クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る方法としては、例えば、1,3-ジイミノイソインドリンを三塩化ガリウムと有機溶剤中で加熱縮合させるジイミノイソインドリン法、フタロニトリルと三塩化ガリウムとを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するフタロニトリル法、無水フタル酸と尿素および三塩化ガリウムとを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するワイラー法等が挙げられ、これらを好適に採用することができる。

10

【0031】

上記の方法でI型クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る場合に使用する有機溶剤としては、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、ジメチルスルホアミド等の、合成反応に対して不活性な高沸点溶剤が好ましい。

【0032】

なお、上記ジイミノイソインドリン法を採用する場合、加熱縮合温度は $130 \sim 220$ 、好ましくは $140 \sim 180$ とするのがよい。

20

【0033】

上記の方法により合成されたI型クロロガリウムフタロシアニン顔料は、下記実施例において示すように、CuK 特性X線に対するブラッグ角度 ($2 \pm 0.2^\circ$) 27.1° に強い回折ピークを有している。

【0034】

本発明においては、まず、I型クロロガリウムフタロシアニン顔料を乾式粉碎することにより、微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を得る。この乾式粉碎に使用できる装置としては、振動ミル、自動乳鉢、サンドミル、ダイノミル、スエコミル、コボールミル、アトライター、遊星ボールミル、ボールミル等が挙げられる。

【0035】

乾式粉碎後の、微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料の一次粒子径は、 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。かかる範囲の一次粒子径は、粉碎時間や回転数、メディアのサイズ、顔料/メディア比等の粉碎条件を制御することで得られる。乾式粉碎して得られる微細化クロロガリウムフタロシアニン顔料は、下記実施例において示すように、I型クロロガリウムフタロシアニン顔料特有のCuK 特性X線に対するブラッグ角度 ($2 \pm 0.2^\circ$) 27.1° の回折ピークが消失し、新たに 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、及び 28.3° にブロードで弱い回折ピークを有する非晶型に近い結晶型に変換されたものである。

30

【0036】

次いで、上記のようにして得られ、微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料を、溶剤とともに湿式粉碎処理することによりさらに結晶変換し、目的とするクロロガリウムフタロシアニン顔料を得る。

40

【0037】

湿式粉碎は、外径 $0.1 \sim 3.0 \text{mm}$ 、好ましくは外径 $0.2 \sim 2.5 \text{mm}$ の球形状メディアを使用した粉碎装置を用いて行われる。メディアの外形が 3.0mm より大きい場合、粉碎効率が低下するため粒子径が小さくならず凝集体が生成しやすい傾向にある。また、メディアの外径が 0.1mm より小さい場合、メディアとクロロガリウムフタロシアニン顔料とを分離し難くなる傾向にある。さらに、メディアが球形状でなく、円柱状や不定形状等、他の形状の場合、粉碎効率が低下するとともに、粉碎の際にメディアが磨耗して磨耗粉が発生し、混入した磨耗粉によりクロロガリウムフタロシアニン顔料の特性が

50

劣化し易くなる傾向がある。

【0038】

メディアの材質は、特に制限されないが、顔料中に混入した場合にも画質欠陥を発生しにくいものが好ましく、ガラス、ジルコニア、アルミナ、メノー等が好ましい。

【0039】

また、湿式粉碎を行う容器の材質についても特に制限されないが、顔料中に混入した場合にも画質欠陥を発生しにくいものが好ましく、ガラス、ジルコニア、アルミナ、メノー、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）、ポリフェニレンサルファイド等が好ましい。あるいは、鉄、ステンレスなどの金属容器の内面にガラス、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）、ポリフェニレンサルファイド等をライニングしたものであってもよい。

10

【0040】

上記メディアの使用量は、I型クロロガリウムフタロシアニン顔料1重量部に対して50重量部以上、好ましくは55～100重量部の範囲で、使用する装置等に応じて適正化される。メディアの使用量が50重量部未満であると、粉碎効率が充分でないために微細化が困難となる場合がある。

【0041】

また、メディアの外径が小さくなると、同じ重量（使用量）でも装置内に占めるメディアの密度が高まり、混合溶液の粘度が上昇して粉碎効率が変化するため、メディア外径を小さくするに従い、適宜メディア使用量と溶剤使用量をコントロールすることによって最適な混合比で湿式粉碎を行うことが好ましい。

20

【0042】

湿式粉碎を行う温度は、好ましくは0～100であり、より好ましくは5～80であり、より一層好ましくは10～50である。湿式粉碎を行う温度が0未満の場合には、結晶転移の速度が遅くなり、また、温度が100を超えるとクロロガリウムフタロシアニン顔料の溶解性が高くなり結晶成長しやすく微粒化が困難となる傾向にある。

【0043】

湿式粉碎に使用される溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-アミルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルiso-ブチルケトンなどのケトン類の他に、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらの溶剤の使用量は、クロロガリウムフタロシアニン顔料1重量部に対して通常は1～200重量部であり、好ましくは1～100重量部である。

30

【0044】

湿式粉碎には、振動ミル、自動乳鉢、サンドミル、ダイノームル、コボールミル、アトライター、遊星ボールミル、ボールミルなどの、メディアを分散媒体として使用する粉碎装置を用いることができる。

【0045】

湿式粉碎過程におけるクロロガリウムフタロシアニン顔料の微粒化及び結晶変換の進行スピードは、湿式粉碎のスケール、攪拌スピード、メディア材質などによって大きく影響されるが、湿式粉碎時間は、湿式粉碎過程におけるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径が、0.1μm以下になる時間の範囲内とする。

40

【0046】

湿式粉碎時間は、湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料の平均粒径を所定の粉碎時間ごとに測定し、平均粒径が0.1μm以下となる粉碎時間を求めることにより、予め決定しておくことが好ましい。

【0047】

ところで、本発明者らは、湿式粉碎過程における、クロロガリウムフタロシアニン顔料の吸収極大波長と粉碎時間との関係を詳細に検討した結果、クロロガリウムフタロシアニン顔料の700～900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおける最大吸収極大波長は、湿式粉碎を開始後、始めは湿式粉碎過程において短波長側にシフトしていくが、ある

50

時点で極小となった後、長波長側に戻っていくことを見出した。

【0048】

したがって、湿式粉碎時間を、クロロガリウムフタロシアニン顔料の700～900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおける最大吸収極大波長を湿式粉碎の時間ごとにプロットした曲線の極小点をTaとしたときに、0.7Ta～1.3Taの範囲内、好ましくは0.8Ta～1.2Taの範囲内、さらに好ましくは0.9Ta～1.1Taの範囲内から選んだ時間とすることが、目的とするクロロガリウムフタロシアニン顔料を効率的かつ確実に得るために、好ましい。

【0049】

なお、上記Taは、湿式粉碎過程にあるフタロシアニン顔料の700～900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおける M_{MAX} を、所定の粉碎時間ごとに測定し、測定された M_{MAX} の値を粉碎時間に対してプロットした点の集合を曲線と見なし、この曲線が有する極小点に対応する時間をTaとすることで、求めることができる。このとき、上記 M_{MAX} の測定は、好ましくは1～50時間ごと、より好ましくは2～40時間ごとに行うのがよい。

10

【0050】

湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料の M_{MAX} は、例えば、湿式粉碎処理装置から顔料溶液を少量サンプリングし、これをアセトン、酢酸エチルなどの溶剤で希釈してから、分光光度計を用いて液セル法により測定することができる。

【0051】

さらに、本発明者らの実験結果によれば、湿式粉碎過程におけるクロロガリウムフタロシアニン顔料のBET比表面積は、湿式粉碎を開始してから、はじめは徐々に増加していくが、ある時点で極大となった後減少に転じることが明らかとなった。

20

【0052】

これは、湿式粉碎における磨砕/微粒化の効果による比表面積を増大させる作用と、溶剤中でクロロガリウムフタロシアニン顔料が結晶成長して比表面積を減少させる作用とのバランスにおいて、湿式粉碎を開始した直後は前者の作用が大きいためにBET比表面積が増大していくのに対し、その後、後者の作用が大きくなるためと推察される。

【0053】

したがって、湿式粉碎時間を決定するための別の方法として、クロロガリウムフタロシアニン顔料のBET比表面積を湿式粉碎の時間ごとにプロットした曲線の極大点の時間をTbとしたときに、0.7Tb～1.3Tbの範囲内から選ばれる時間を湿式粉碎時間とする方法も、好適に採用できる。

30

【0054】

なお、上記Tbは、湿式粉碎過程にあるフタロシアニン顔料のBET比表面積を所定の粉碎時間ごとに測定し、測定されたBET比表面積の値を粉碎時間に対してプロットした点の集合を曲線と見なし、この曲線が有する極大点に対応する時間をTbとすることで、求めることができる。このとき、上記BET比表面積の測定は、好ましくは1～50時間ごと、より好ましくは2～40時間ごとに行うのがよい。

40

【0055】

湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料のBET比表面積値を測定する方法としては、湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料が分散したスラリーから一部サンプリングした試料をろ別して洗浄した後、さらに乾燥して粉末状にし、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置を用いて測定する方法を好適に採用できる。

【0056】

湿式粉碎時間は、 M_{MAX} 及びBET比表面積の両方に基づいて決定してもよい。例えば、上記のTa及びTbを用いて、下記式(1)、より好ましくは下記式(2)を満たすような範囲内の時間を湿式粉碎時間とすることができる。

【0057】

$$0.7(Ta + Tb) / 2 \leq T \leq 1.3(Ta + Tb) / 2 \quad \dots (1)$$

50

【 0 0 5 8 】

$$0.8(T_a + T_b) / 2 \quad T \quad 1.2(T_a + T_b) / 2 \quad \dots (2)$$

【 0 0 5 9 】

上記のように、 M_{MAX} や B E T 比表面積の経時変化に基づいて湿式粉碎処理時間を決定する場合、実施しようとする湿式粉碎と同様の湿式粉碎条件で、粉碎時間と、最大吸収極大波長または B E T 比表面積との関係について予め測定し、これを基に湿式粉碎時間を予め決定しておくことが好ましい。試料液をサンプリングしてから最大吸収極大波長や B E T 比表面積を測定するまでにはやや長い時間を要する場合があります。測定値を得るまでの間に、湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料がさらに経時変化してしまう可能性があるが、予め湿式粉碎時間を決定しておけば、最適な時間で湿式粉碎を行うことが容易になるからである。 10

【 0 0 6 0 】

このようにして決定される湿式粉碎時間は、通常 5 ~ 5 0 0 時間の範囲、好ましくは 7 ~ 3 0 0 時間の範囲である。湿式粉碎時間が 5 時間未満であると、結晶変換が完結せず、電子写真特性の低下、特に感度不足の問題が生じやすくなる傾向にある。また、湿式粉碎時間が 5 0 0 時間を超えると、粉碎ストレスの影響により感度低下、生産性低下、メディアの摩滅粉の混入などの問題が生じやすくなる傾向にある。湿式粉碎時間をこのように決定することにより、クロロガリウムフタロシアニン顔料の粒子が均一に微粒子化した状態で湿式粉碎処理を完了することが可能となり、さらに、複数ロットの繰り返し湿式粉碎を実施した場合における、ロット間の品質ばらつきを抑制することが可能となる。 20

【 0 0 6 1 】

湿式粉碎後、溶剤中に分散しているクロロガリウムフタロシアニン顔料をろ別し、さらに溶剤による洗浄及び/又は加熱乾燥を行うことが好ましい。このような、溶剤による洗浄や加熱乾燥によって、クロロガリウムフタロシアニン顔料の結晶中に含有される残留溶剤や不純物を除去または減少させることにより、これらに起因する感度、帯電性、暗減衰特性、繰り返し使用時における電位の安定性、及び画像品質への影響を抑制することができる。

【 0 0 6 2 】

洗浄に使用する溶剤としては、例えば、水、エタノール、メタノール、n - ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤、及びこれらの混合溶剤等、並びに二酸化炭素や窒素等の超臨界流体等が挙げられる。また、洗浄方法としては、公知の方法を特に制限なく使用することができるが、洗浄効率の観点から、セラミックフィルター、超音波洗浄器、ソックスレー抽出器、又は流路径が 1 0 ~ 1 0 0 0 μm のマイクロミキサー等を使用する洗浄方法が効果的であり、好ましい。 30

【 0 0 6 3 】

また、加熱乾燥する場合、加熱乾燥の温度は、好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 であり、より好ましくは 1 0 0 ~ 1 8 0 である。加熱温度が 5 0 未満であると、クロロガリウムフタロシアニン顔料の諸特性に影響を及ぼす不純物を完全に除去することが困難となる傾向にあり、2 0 0 を越えると、クロロガリウムフタロシアニン顔料の感度が著しく低下する傾向にある。また、加熱乾燥の処理時間は、処理するクロロガリウムフタロシアニン顔料の重量等に応じて適宜調節することが好ましい。 40

【 0 0 6 4 】

加熱乾燥によりクロロガリウムフタロシアニン顔料の結晶中に含有される不純物等を効率良く除去するためには、クロロガリウムフタロシアニン顔料の加熱乾燥を減圧下で行うことが好ましい。減圧下で加熱乾燥を行う場合には、加熱乾燥の温度を常圧下で行う場合よりも低温にすることができるという利点がある。このときの加熱乾燥の温度は、減圧の 50

程度にもよるが、50～200 の範囲であることが好ましい。

【0065】

また、加熱乾燥は不活性気体の存在下で行うことが好ましい。不活性気体としては、周期律表第0族のヘリウム、ネオン、アルゴン等、及び窒素等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を混合して使用することができる。これら不活性気体の存在下で加熱乾燥を行うことにより、空気中の酸素によりクロロガリウムフタロシアニン顔料が酸化されるのを防止し、高温での加熱乾燥が可能となるという利点がある。また、加熱乾燥は光を遮断した状態で行うことも好ましい。これにより、加熱乾燥の際にクロロガリウムフタロシアニン顔料が光疲労するのを防止することができる。

【0066】

上記本発明の製造方法によって得られる本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、染料、電子写真感光体、光ディスク、太陽電池、センサー、脱臭剤、抗菌剤、非線形光学材料などの種々の用途に利用することができる。中でも、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料を電子写真感光体の電荷発生材料として用いた場合には、感光体の最適な感度や優れた光電特性を得ることができる点、および感光膜に含まれる結着樹脂中への分散性に優れているので画質特性に優れる点で特に有効である。

【0067】

(電子写真感光体)

図1(a)は、本発明の電子写真感光体の第一実施形態を示す模式断面図である。図1(a)に示す電子写真感光体100は、電荷発生材料を含有する層(電荷発生層1)と電荷輸送材料を含有する層(電荷輸送層2)とに機能が分離された積層型感光層6を備えるものであり、導電性支持体3上に電荷発生層1、電荷輸送層2が順次積層された構造を有している。そして、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料は、電荷発生材料として電荷発生層1に含有される。

【0068】

導電性支持体3としては、例えば、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属製のもの、ポリマー製シート、紙、プラスチック、ガラス等の基体上にアルミニウム、銅、金、銀、白金、パラジウム、チタン、ニッケル-クロム、ステンレス鋼、銅-インジウム等の金属を蒸着することで導電処理したもの、酸化インジウム、酸化錫などの導電性金属化合物を上記基体上に蒸着することで導電処理したもの、金属箔を上記基体上にラミネートすることで導電処理したもの、カーボンブラック、酸化インジウム、酸化錫-酸化アンチモン粉、金属粉、沃化銅等を結着樹脂に分散し、上記基体上に塗布することで導電処理したもの等が挙げられる。また、導電性支持体3の形状は、ドラム状、シート状、プレート状のいずれであってもよい。

【0069】

ここで、金属パイプ基材を導電性支持体3として用いる場合、その表面は素管のままであっても、事前に鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウエットホーニング、着色処理などの処理を行なうことが好ましい。表面処理を行ない基材表面を粗面化することにより、レーザービームのような可干渉光源を用いた場合に発生しうる感光体内での干渉光による木目状の濃度斑を防止することができる。

【0070】

導電性支持体3として金属パイプ基材を用いる場合、その表面は素管のままであってもよいが、予め鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウエットホーニング、着色処理などの表面処理により基材表面を粗面化しておくことが好ましい。このように、基材表面を粗面化することにより、レーザービーム等の可干渉光源を用いた場合に発生し得る感光体内での干渉光による木目状の濃度斑を防止することができる。

【0071】

電荷発生層1は電荷発生材料としての本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料と結着樹脂とを含有するものである。

10

20

30

40

50

【0072】

上記結着樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエステルカーボネート、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル単独重合体又は共重合体、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、及びこれらの部分架橋硬化物等が挙げられ、これらのうちの1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0073】

電荷発生層1における本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料と結着樹脂との配合比(重量比)は、好ましくは40:1~1:4であり、より好ましくは20:1~1:2である。本発明のクロロガリウムフタロシアニンの配合量が結着樹脂の配合量の40倍を超えると、電子写真感光体の製造工程において使用される分散液中の顔料の分散性が不十分となる傾向にあり、他方、結着樹脂の配合量の1/4未満であると、電子写真感光体の感度が不十分となる傾向にある。

10

【0074】

また、電荷発生層1は、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料以外の他の電荷発生材料を含有していてもよい。ここで、電荷発生層1に用いられる他の電荷発生材料としては、アゾ顔料、ペリレン顔料、縮環芳香族系顔料等を用いることができるが、金属含有又は無金属のフタロシアニンを用いることが好ましく、中でも、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料とは異なるクロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料、ジクロロスズフタロシアニン顔料又はオキシチタニルフタロシアニン顔料を用いることが特に好ましい。また、これらの他の電荷発生材料の配合量は、電荷発生層中に含まれる物質全量を基準として50重量%以下であることが好ましい。

20

【0075】

なお、電荷発生層1上に電荷輸送層2などの他の層を更に成膜する場合には、その塗工液に使用される溶剤によって電荷発生層1が溶解あるいは膨潤することのないように、電荷発生層1の結着樹脂と、電荷発生層1の上に塗布される塗布液の溶剤と、の組み合わせを適宜選択することが好ましい。また、電荷発生層1の結着樹脂と後述する電荷輸送層2の結着樹脂とは、互いの屈折率同士が近いものを組み合わせ使用することが好ましく、具体的には、互いの屈折率の差が1以下であることが好ましい。このように屈折率の近い結着樹脂を組み合わせ用いると、電荷発生層1と電荷輸送層2との界面での光の反射が抑制され、干渉縞防止効果が向上する傾向にある。

30

【0076】

電荷発生層1は、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料及び結着樹脂を所定の溶剤に加え、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ダイノミル、ジェットミル、コボールミル、ロールミル、超音波分散機、ゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザー、マイルダーなどを用いて混合、分散させることにより得られる塗工液を、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法などにより塗布し、乾燥することによって得ることができる。

40

【0077】

ここで、電荷発生層1の塗工液に用いる溶剤としては、具体的には、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水などが挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いもよい。

【0078】

このようにして得られる電荷発生層1の膜厚は、良好な電気特性と画質とを得るために、0.05~5µmであることが好ましく、0.1~1µmであることがより好ましい。

50

電荷発生層1の膜厚が0.05 μm未満であると、感度が低下する傾向にあり、膜厚が5 μmを超えると、帯電性の不良などの弊害を生じやすくなる傾向がある。

【0079】

電荷輸送層2は電荷輸送材料及び結着樹脂を含有するものである。電荷輸送層2に使用される電荷輸送材料としては、電荷を輸送する機能を有するものであれば特に制限なく使用することができる。例えば、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニル-ピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノスチリル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、トリ(p-メチル)フェニルアミン、N,N'-ビス(3,4-ジメチルフェニル)ピフェニル-4-アミン、ジベンジルアニリン、9,9-ジメチル-N,N'-ジ(p-トリル)フルオレノン-2-アミン等の芳香族第3級アミノ化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジアミン等の芳香族第3級ジアミノ化合物、3-(4'-ジメチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(4'-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン、[p-(ジエチルアミノ)フェニル](1-ナフチル)フェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリル-キナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2,3-ジ(p-メトキシフェニル)-ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2,2-ジフェニルビニル)-N,N'-ジフェニルアニリン等の-スチルベン誘導体、エナミン誘導体、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体等の正孔輸送物質、クロラニル、プロモアニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルジフェノキノン等のジフェノキノン化合物などの電子輸送物質等が挙げられる。さらに、電荷輸送材料としては、以上例示した化合物の基本構造を主鎖又は側鎖に有する重合体等も使用することができる。これらの電荷輸送材料は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0080】

電荷輸送層2に使用される結着樹脂としては、公知のものを特に制限なく使用することができるが、電気絶縁性のフィルムを形成することが可能な樹脂を用いることが好ましい。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-カルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシ-メチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーワックス、ポリウレタン等が挙げられる。これらの結着樹脂は、単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。特に、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂が電荷輸送材料との相溶性、溶剤への溶解性、強度の点で優れているので好ましく用いられる。

【0081】

また、結着樹脂と電荷輸送物質との配合比(質量比)は電気特性低下、膜強度低下に考慮

しつつ任意に設定することができる。

【0082】

さらに、電荷輸送層2の膜厚は5～50 μmであることが好ましく、10～35 μmであることがより好ましい。

【0083】

電荷輸送層2の形成用の塗布液に用いる溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。電荷輸送層2の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の方法を用いることができる。

10

【0084】

図1(b)は、本発明の電子写真感光体の第二実施形態を示す模式断面図である。図1(b)に示す電子写真感光体110は、導電性支持体3と感光層6との間に下引層4を備えること以外は図1(a)に示した電子写真感光体100と同様の構造を有するものである。

【0085】

この下引層4は、感光層6の帯電時において、導電性支持体3から感光層6への電荷の注入を阻止する機能を有する。また、この下引層4は、感光層6を導電性支持体3に対して一体的に接着保持させる接着層としても機能する。さらに、この下引層4は、導電性支持体3の光反射を防止する機能を有する。

20

【0086】

下引層4は、結着樹脂、有機あるいは無機の粉末、電子輸送性物質等から任意に選択された材料により構成される。ここで、結着樹脂としては、ポリビニルブチラールなどのアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂等の高分子樹脂化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、チタニウムアコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。そして、これらの化合物は単独で、あるいは複数の化合物の混合物として、あるいは重縮合物として用いることができる。さらにこれらの中でも、ジルコニウムキレート化合物、シランカップリング剤は残留電位が低く環境による電位変化が少なく、また繰り返し使用による電位の変化が少ないなど性能上優れているため好ましい。

30

【0087】

上記のシランカップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロピル-トリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルメトキシシラン、N,N-ビス(β -ヒドロキシエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも特に好ましく用いられるシリコン化合物としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシシラン)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-2-(β -アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(β -アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシ

40

50

ランカップリング剤が挙げられる。

【0088】

チタニウムキレート化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等が挙げられる。

【0089】

アルミニウムキレート化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)等が挙げられる。

10

【0090】

下引層4中には、電気特性の向上や光散乱性の向上などの目的により、各種の有機化合物の微粉末もしくは無機化合物の微粉末を添加することができる。特に、酸化チタン、酸化亜鉛、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、リトポン等の白色顔料やアルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の体質顔料としての無機顔料やテフロン(登録商標)樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、スチレン樹脂粒子などが有効である。添加微粉末の粒径は0.01~2μmのものが用いられる。微粉末は必要に応じて添加されるが、その添加量は下引層4の固形分の総重量に対して、重量比で10~90重量%であることが好ましく、30~80重量%であることがより好ましい。

20

【0091】

また、下引層4中には、先に説明した電子輸送性物質、電子輸送性顔料等を含ませることも低残留電位化や環境安定性の観点から有効である。さらに、下引層4の膜厚は0.01~30μmであることが好ましく、0.05~25μmであることがより好ましい。

【0092】

また、下引層4を形成するための塗布液を調製する際に、微粉末状の物質を添加する場合には、樹脂成分を溶解した溶液中に添加して分散処理が行われる。この分散処理方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカーなどの方法を用いることができる。

30

【0093】

この下引層4は導電性支持体3上に下引層4を形成するための塗布液を塗布し、乾燥させることにより形成することができる。このときの塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0094】

図1(c)は、本発明の電子写真感光体の第三実施形態を示す模式断面図である。図1(c)に示す電子写真感光体120は、感光層6上に保護層5を備えること以外は図1(a)に示した電子写真感光体100と同様の構成を有するものである。

40

【0095】

保護層5は、電子写真感光体120の帯電時の電荷輸送層2の化学的变化を防止したり、感光層6の機械的強度を更に改善する為に用いられる。保護層5は、導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させた塗布液を感光層6上に塗布することにより形成される。

【0096】

保護層5に用いる導電性材料は特に限定されるものではなく、例えば、N,N'-ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化イ

50

ンジウム、酸化錫とアンチモン、硫酸バリウムと酸化アンチモンとの固溶体の担体、上記金属酸化物の混合物、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛又は硫酸バリウムの単一粒子中に上記の金属酸化物を混合したもの、あるいは、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、又は硫酸バリウムの単一粒子中に上記の金属酸化物を被覆したもの等が挙げられる。

【0097】

保護層5に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の公知の樹脂が用いられる。また、これらは必要に応じて互いに架橋させて使用することもできる。

10

【0098】

保護層5の膜厚は1~20 μm であることが好ましく、2~10 μm であることがより好ましい。

【0099】

保護層5を形成するための塗布液の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。また、保護層5を形成するための塗布液に用いる溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができるが、この塗布液が塗布される感光層6を溶解しにくい溶剤を用いることが好ましい。

20

【0100】

以上、本発明の電子写真感光体の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明の電子写真感光体は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、図2(a)に示す電子写真感光体130のように、導電性支持体3と感光層6との間に下引層4を備え、更に感光層6上に保護層5を備えるものであってもよい。

【0101】

また、上記の実施形態の電子写真感光体100、110、及び120においては、感光層6が積層構造を有している場合について説明したが、例えば、図2(b)に示す電子写真感光体140のように、感光層6が単層構造を有するものであってもよい。なお、この場合にも、導電性支持体3と感光層6との間に下引層4を備えていてもよく、感光層6上に保護層5を備えていてもよく、下引層4と保護層5の両方を共備えていてもよい。

30

【0102】

以上説明した本発明の電子写真感光体は、近赤外光もしくは可視光に発光するレーザービームプリンター、デジタル複写機、LEDプリンター、レーザーファクシミリなどの電子写真装置や、このような電子写真装置に備えられるプロセスカートリッジに搭載することができる。また本発明の電子写真感光体は一成分系、二成分系の正規現像剤あるいは反転現像剤とも合わせて用いることができる。また本発明の電子写真感光体は帯電ローラーや帯電ブラシを用いた接触帯電方式の電子写真装置に搭載されて、電流リークの発生が少ない良好な特性が得られる。

40

【0103】

(電子写真装置及びプロセスカートリッジ)

図3及び図4は、それぞれ本発明の電子写真装置の好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

【0104】

図3に示す電子写真装置200は、本発明の電子写真感光体7と、電子写感光体7をコロナ放電方式により帯電させる帯電手段8と、帯電手段8に接続された電源9と、帯電手段8により帯電される電子写真感光体7を露光して静電潜像を形成する露光手段10と、露光手段10により形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段11と、現像手段11により形成されたトナー像を被転写体20に転写する転写手段

50

12と、クリーニング手段13と、除電器14と、定着装置15とを備える。

【0105】

また、図4に示す電子写真装置210は、本発明の電子写真感光体7を接触方式により帯電させる帯電手段8を備えていること以外は、図3に示した電子写真装置200と同様の構成を有する。特に、直流電圧に交流電圧を重畳した接触式の帯電手段を採用する電子写真装置においては、優れた耐摩耗性を有するため、好ましく使用できる。なお、この場合には、除電器14が設けられていないものもある。

【0106】

ここで、帯電手段8としては、例えばローラー状、ブラシ状、フィルム状又はピン電極状の導電性又は半導電性の帯電部材を用いた接触型帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器などの非接触型帯電器などが用いられる。

10

【0107】

露光手段10としては、前記電子写真感光体表面に、半導体レーザ、LED(light emitting diode)、液晶シャッターなどの光源を所望の像様に露光できる光学系装置などが用いられる。

【0108】

現像手段11としては、一成分系、二成分系などの正規又は反転現像剤を用いた従来公知の現像手段などが用いられる。

【0109】

転写手段12としては、ベルト、ローラー、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン転写帯電器やコロトロン転写帯電器などが用いられる。

20

【0110】

なお、図3及び4には示していないが、本発明の電子写真装置は中間転写手段を備えるものであってもよい。本発明にかかる中間転写手段としては、導電性支持体上にゴム、エラストマー、樹脂などを含む弾性層と少なくとも1層の被服層とが積層された構造を有するものを使用することができ、その材料としては使用される材料は、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、フッ素樹脂等の樹脂に対して、導電性のカーボン粒子や金属粉等を分散混合させたもの等が挙げられる。

30

【0111】

図5は、本発明のプロセカートリッジの好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。プロセカートリッジ300は、本発明の電子写真感光体7とともに、帯電手段8、現像手段11、クリーニング手段13、露光のための開口部18、及び除電器14を、取り付けレール16を用いて組み合わせて一体化したものである。そして、このプロセカートリッジ300は、転写手段12と、定着装置15と、図示しない他の構成部分とからなる電子写真装置本体に対して着脱自在としたものであり、電子写真装置本体とともに電子写真装置を構成するものである。

【0112】

以上説明した本発明の電子写真装置及びプロセカートリッジにおいては、本発明のクロロガリウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体を備えているため、画質欠陥を生じることなく長期間にわたって安定した画像品質を得ることができる。

40

【実施例】

【0113】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0114】

(I型クロロガリウムフタロシアニン顔料の合成)

1,3-ジイミノイソインドリン30重量部および三塩化ガリウム9.1重量部をジメ

50

チルスルホキシド 230 重量部に加え、160 で6時間攪拌しながら反応させて赤紫色結晶を得た。得られた結晶をジメチルスルホキシドで洗浄した後、イオン交換水で洗浄し、乾燥してI型クロロガリウムフタロシアニン顔料 28 重量部を得た。

【0115】

このようにして得られたI型クロロガリウムフタロシアニン顔料について、X線回折スペクトルの測定を行った。その結果を図6に示す。

【0116】

なお、本実施例におけるX線回折スペクトルの測定は、粉末法によりCuK 特性X線を用いて、以下の条件で行った。

使用測定器：理学電機社製X線回折装置RAD-Bシステム

X線管球：Cu

管電流：30mA

スキャン速度：2.0 deg./min

サンプリング間隔：0.01 deg.

スタート角度(2θ)：5 deg.

ストップ角度(2θ)：35 deg.

ステップ角度(2θ)：0.01 deg.

【0117】

(実施例1)

<クロロガリウムフタロシアニン顔料E1の調製>

[I型クロロガリウムフタロシアニン顔料の乾式粉碎]

上記のようにして得られたI型クロロガリウムフタロシアニン顔料 20 重量部を、直径5mmのアルミナ製球形状メディア 400 重量部とともにアルミナ製ポットに入れた。これを振動ミル(MB-1型、中央化工機社製)に装着し、180時間乾式粉碎して一次粒子径が0.02μmの微細化されたクロロガリウムフタロシアニン顔料 18 重量部を得た。得られた微細化クロロガリウムフタロシアニン顔料のX線回折図を図7に示す。

【0118】

[微細化クロロガリウムフタロシアニン顔料の湿式粉碎]

次いで、得られた微細化クロロガリウムフタロシアニン顔料 6 重量部を、ジメチルスルホキシド 120 重量部、外径1.0mmのガラス製球形状メディア 350 重量部と共に、ガラス製ボールミルを使用して25 で72時間ボールミリングによる湿式粉碎処理を実施した。湿式粉碎は、湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料の結晶変換の進行度合いを、湿式粉碎処理液の700~900nmの波長域での分光吸収スペクトルにおける M_{MAX} を測定することによってモニターし、この M_{MAX} が758nmとなるまで行った。湿式粉碎後のクロロガリウムフタロシアニン顔料を別後、アセトンを用いて洗浄し、80 で24時間、真空減圧下、加熱乾燥して、CuK 特性X線に対するブラッグ角度(2θ±0.2°)7.4°、16.6°、25.5°及び28.3°に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン顔料(E1) 5.5 重量部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料E1のX線回折図を図8に、分光吸収スペクトルを図10に、透過型電子顕微鏡写真(倍率：30,000倍)を図13にそれぞれ示す。また、得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料E1の M_{MAX} 、BET比表面積および平均粒径の値を表1に示す。

【0119】

なお、本実施例における分光吸収スペクトルの測定は、日立製作所製のU-4000型分光光度計を用いて行った。測定液は、微量のクロロガリウムフタロシアニン顔料を室温の下でアセトンとともに超音波洗浄機(DTH-8210型、ヤマト科学社製)を使用して超音波処理することにより調製した。

【0120】

また、BET比表面積はBET式の比表面積測定器(フローゾープII2300：島津製作所社製)を、平均粒径はレーザ回折散乱式粒度分布測定装置(LA-700、堀場製作

10

20

30

40

50

所製)を、粒子状態の観察は透過型電子顕微鏡(H-9000、日立製作所社製)を、それぞれ用いて測定した。

【0121】

(実施例2)

<クロロガリウムフタロシアニン顔料E2の調製>

外径1.0mmのガラス製球形状メディア350重量部に代えて外径1.5mmのガラス製球形状メディア350重量部を使用した他は実施例1と同様にして湿式粉碎処理を実施し、24時間ごとにクロロガリウムフタロシアニン顔料をサンプリングしてそのBET比表面積を粉碎時間192時間の時点まで測定した。測定された値を粉碎時間に対してプロットした曲線を図15に示す。また、同様にサンプリングして測定された、湿式粉碎過程にあるクロロガリウムフタロシアニン顔料の M_{MAX} の値を粉碎時間に対してプロットした曲線を図16に示す。

10

【0122】

図15に示すように、湿式粉碎時間が96時間の時点で比表面積の値が極大($72\text{ m}^2/\text{g}$)となり、また、図16に示すように、湿式粉碎時間が96時間の時点で M_{MAX} は極小(760 nm)となった。

【0123】

そこで、湿式粉碎時間を96時間として改めて湿式粉碎処理を行い、ろ別後、アセトンで洗浄、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン顔料(E2)5.5重量部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料E2の分光吸収スペクトルを図11に示す。

20

【0124】

また、クロロガリウムフタロシアニン顔料E2の M_{MAX} 、BET比表面積および平均粒径の値を表1に示す。

【0125】

(実施例3)

<クロロガリウムフタロシアニン顔料E3の調製>

湿式粉碎時間を120時間に代えたこと以外は実施例2と同様にして、クロロガリウムフタロシアニン顔料E3を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料E3の M_{MAX} 、BET比表面積および平均粒径の値を表1に示す。

30

【0126】

(実施例4)

<クロロガリウムフタロシアニン顔料E4の調製>

外径1.0mmのガラス製球形状メディア350重量部に代えて外径0.3mmのガラス製球形状メディア450重量部を使用し、ジメチルスルホキシドの使用量を120重量部から160重量部に変更し、ガラス製ボールミルに代えてステンレス(SUS304)製ボールミルを使用したこと以外は実施例1と同様にして、クロロガリウムフタロシアニン顔料E4を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料E4の M_{MAX} 、BET比表面積および平均粒径の値を表1に示す。

【0127】

(比較例1)

<クロロガリウムフタロシアニン顔料C1の調製>

実施例1と同様にして得た微細化クロロガリウムフタロシアニン5重量部を、ジメチルスルホキシド500重量部とともに傾斜パドル型攪拌翼および邪魔板を設けた恒温装置付きの攪拌槽に入れて、混合液温度24において24時間に亘り攪拌速度250rpmで攪拌し、ろ過乾燥機(タナベウィルテック社製)を用いてろ過した後、イオン交換水で洗浄し、さらに、攪拌しながら第一の乾燥処理として80において24時間真空乾燥した。次に、第二の乾燥処理として150で5時間真空乾燥することにより、CuK α 特性X線に対するブラッグ角度($2 \pm 0.2^\circ$)の少なくとも 7.4° 、 16.6° 、 25.5° および 28.3° に回折ピークを有するII型クロロガリウムフタロシアニン結晶からなるクロロガリウムフタロシアニン顔料(C1)4.7重量部を得た。

40

50

【0128】

得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料C1のX線回折スペクトルを図9、分光吸収スペクトルを図12、透過型電子顕微鏡写真(倍率:30,000倍)を図14にそれぞれ示す。また、得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料C1の M_{MAX} 、BET比表面積および平均粒径の値を表1に示す。

【0129】

(比較例2)

<クロロガリウムフタロシアニン顔料C2の調製>

実施例1と同様にして得た微細化クロロガリウムフタロシアニン顔料0.5重量部を、1mmガラス製球形状メディア60重量部を使用して、室温下、クロロベンゼン20部中で24時間ボールミリングした後、ろ別し、メタノール10部で洗浄してクロロガリウムフタロシアニン顔料C2を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料C2の M_{MAX} 、BET比表面積および平均粒径の値を表1に示す。

【0130】

(実施例5)

<電子写真感光体シートの作製>

ポリビニルブチラル樹脂であるBM1(商品名、積水化学社製)6重量部、硬化剤としてブロック化イソシアネートであるスミジュール3175(商品名、住友バイエルンウレタン社製)12重量部、酸化亜鉛であるNano Tech ZnO(商品名、シーアイ化成社製、一次粒径30nm)41重量部、シリコーンボールとしてトスパール120(商品名、東芝シリコーン社製)1重量部、レベリング剤としてシリコーンオイルSH29PA(商品名、東レダウコーニングシリコーン社製)100ppm、メチルエチルケトン52重量部を混合し、これをバッチ式ミルにて10時間混練して、下引層用の塗布液を調製した。

【0131】

この塗布液を、導電性支持体としてのアルミニウムシート(厚さ:50 μ m)の上に浸漬塗布し、150 $^{\circ}$ Cで30分間加熱乾燥し、膜厚20.0 μ mの下引層を作製した。

【0132】

次に、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂であるVMCH(商品名、日本ユニカー社製)1重量部を酢酸n-ブチル100重量部に溶解させた溶液と実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料(E1)1重量部とを混合し、外径1mmのガラスビーズ150重量部とともに、5時間サンドミルで混練して、電荷発生層形成用塗布液を調製した。得られた塗布液を上記の下引層上に浸漬塗布し、100 $^{\circ}$ Cで10分間加熱乾燥して膜厚0.20 μ mの電荷発生層を作製した。

【0133】

さらに、電荷輸送物質としてN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチル)-[1,1'ピフェニル]-4,4'-ジアミン4重量部、結着樹脂として粘度平均分子量が3万のビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂6重量部、テトラヒドロフラン80重量部、及び2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部を混合し、電荷輸送層形成用の塗布液を調製した。この塗布液を浸漬塗布装置によって、上記の電荷発生層上に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで40分間加熱乾燥して、膜厚25 μ mの電荷輸送層を作製し、目的の電子写真感光体シートを作製した。

【0134】

<電子写真感光体ドラムの作製>

84mm \times 347mm、肉厚1mmのアルミニウムパイプを研磨剤アルミナペーストCB-A30S(商品名、昭和タイタニウム社製、平均粒径D50=30 μ m)を用いて液体ホーニング処理することにより粗面化し、中心線平均粗さRaが0.18 μ mとなるように粗面化したものを導電性支持体として用いたこと以外は上記電子写真感光体シートの作製と同様の手順により、下引層、電荷発生層、電荷輸送層を順次作製し、目的の電子写真感光体ドラムを作製した。

【 0 1 3 5 】

(実施例 6 ~ 8)

電荷発生材料として、クロロガリウムフタロシアニン顔料 E 1 に代えて、実施例 2 ~ 4 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 E 2 ~ E 4 をそれぞれ用いた以外は、実施例 5 と同様の方法で電子写真感光体シート及び電子写真感光体ドラムを作製した。

【 0 1 3 6 】

(比較例 3 ~ 4)

電荷発生材料として、クロロガリウムフタロシアニン顔料 E 1 に代えて、比較例 1 ~ 2 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 C 1 ~ C 2 をそれぞれ用いた以外は実施例 5 と同様の方法で電子写真感光体シート及び電子写真感光体ドラムを作製した。

10

【 0 1 3 7 】

[電子写真感光体の電子写真特性評価試験]

(1) 使用初期の特性評価

上記のようにして得られた実施例 5 ~ 8 及び比較例 3 ~ 4 の電子写真感光体シートの電子写真特性を評価するために、以下の手順で電子写真特性の測定を行った。

【 0 1 3 8 】

まず、20 mm の小面積マスクを使用し、20%、50% RH の環境下において、静電複写紙試験装置 (EPA 8200 : 川口電機社製) を用いて -5.0 kV のコロナ放電により電子写真感光体シートを負帯電させた。次いで、干渉フィルターを用いて 780 nm に分光したハロゲンランプ光を、電子写真感光体シート表面上における照度が $5.0 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ となるように調整して照射した。このときの初期表面電位 V_0 [V]、表面電位が V_0 の $1/2$ になるまでの半減露光量 $E_{1/2}$ [$\mu\text{J} / \text{cm}^2$]、及び、表面電位 V_0 を計測してから 1 秒後の表面電位を V_1 として、 $\{ (V_0 - V_1) / V_0 \} \times 100$ で求められる暗減衰率 (DDR) [%] をそれぞれ測定した。その結果を表 2 に示す。

20

【 0 1 3 9 】

(2) 繰り返し特性の評価

上記帯電、露光および除電の操作を 1 万回繰り返した後の電子写真感光体シートについて、表面電位 V_0 [V]、表面電位が V_0 の $1/2$ になるまでの半減露光量 $E_{1/2}$ [$\mu\text{J} / \text{cm}^2$] 及び露光開始から暗減衰率 (DDR) [%] をそれぞれ測定した。その結果を表 2 に示す。

30

【 0 1 4 0 】

(3) 画質評価試験

実施例 5 ~ 8、及び比較例 3 ~ 4 の各電子写真感光体ドラムを、図 4 に示す構成を有するレーザープリンター (DocuPrint 260、富士ゼロックス社製) に装着して以下の画質評価を行った。

【 0 1 4 1 】

32.5% / 90% RH の環境下で、1 ドット 1 スペースのハーフトーン画像および全面白の画像 (バックグラウンド画像) を出力してその画像を目視およびルーペで観察し、黒線部のつぶれやトナーの飛び散りの度合いを評価した。また、電子写真感光体の暗電位 V_d も測定した。

40

【 0 1 4 2 】

続いて、約 2 mm 幅の線を縦横 7 mm おきに印字した画像を 2 万枚出力した後、上記と同様にハーフトーン画像及びバックグラウンド画像を出力し、その画像を目視およびルーペで観察することにより、黒線部のつぶれやトナーの飛び散りの度合いを評価した。

【 0 1 4 3 】

なお、上記のレーザープリンターにおいては、帯電装置としてローラー帯電器 (BCR)、露光装置として 780 nm の半導体レーザーを使用した ROS、現像方式として 2 成分系反転現像方式、転写装置としてローラー帯電器 (BTR)、転写装置としてベルト中間転写方式を採用した。これらの結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 4 】

50

(4) 電荷発生材料の分散性評価

クロロガリウムフタロシアニン顔料 E 1 ~ E 4 及び C 1 ~ C 3 の分散性の評価を行うために、ガラスプレート上に電荷発生層を形成させ、顕微鏡を用いてその分散状態を観察した。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 中、「良好」とは電荷発生層中に凝集体が見られなかったことを意味し、「不良」とは凝集体が観察されたり塗膜表面がざらついていたことを意味する。

【 0 1 4 5 】

【表 1】

	クロカリアムフタロシアニン顔料	湿式粉碎処理条件			クロカリアムフタロシアニン顔料の物性		
		マイア 外径 (mm)	顔料/マイア/溶 剤(DMSO) 重量比	湿式粉碎処 理時間 (時間)	平均 粒径 (μm)	λ_{MAX} (nm)	BET 比表面積 (m^2/g)
実施例 1	E1	1.0	6/350/120	72	0.05	758	68.3
実施例 2	E2	1.5	6/350/120	96	0.07	760	72.1
実施例 3	E3	1.5	6/350/120	120	0.08	762	68.1
実施例 4	E4	0.3	6/400/160	72	0.03	747	78.3
比較例 1	C1	—	5/0/500	24	0.14	776	55.0
比較例 2	C2	1.0	0.5/60/20	24	0.16	780	43.8

10

20

30

40

【表 2】

電子写真感光体	クオカリウムフタロシアニン顔料	感光体特性(初期)			感光体特性(1万回後)			画像品質	電荷発生材料の分散性
		V_0 (V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	DDR (%)	V_0 (V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	DDR (%)		
実施例 5	E1	-487	0.78	4.4	-490	0.75	4.7	良好	良好
実施例 6	E2	-489	0.77	4.7	-487	0.79	5.0	良好	良好
実施例 7	E3	-488	0.74	5.1	-485	0.75	4.9	良好	良好
実施例 8	E4	-487	0.77	6.0	-481	0.79	6.2	良好	良好
比較例 3	C1	-490	0.88	5.8	-459	0.95	10.5	かぶり発生	良好
比較例 4	C2	-461	1.02	15.8	-441	1.24	17.6	かぶり発生	不良

10

20

30

40

【表 3】

電子写真感光体	電荷発生材料	初期特性				2万枚出力語の特性	
		暗電位 Vd (-V)	ハーフトーン画像	バックグラウンド画像	ハーフトーン画像	バックグラウンド画像	
実施例 5	E1	590	良好	良好	良好	良好	
実施例 6	E2	595	良好	良好	良好	良好	
実施例 7	E3	595	良好	良好	良好	良好	
実施例 8	E4	595	良好	良好	良好	良好	
比較例 3	C1	590	良好	不良	不良	不良	
比較例 4	C2	580	不良	不良	不良	不良	

10

20

30

40

【0148】

表 1 ~ 3 に示したように、700 ~ 900 nm の波長域での分光吸収スペクトルにおいて、740 ~ 770 nm の範囲に最大吸収極大波長を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料を用いた実施例 5 ~ 8 の電子写真感光体は、比較例 3 ~ 4 の電子写真感光体と比較

50

して、優れた電子写真特性を有し、分散性が良好で、細線の太りや細り、かぶりなどの現象を生じることなく、繰り返し使用時においても良好な画質が得られることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0149】

【図1】(a)～(c)は、それぞれ本発明の電子写真感光体の第一～第三実施形態を示す模式断面図である。

【図2】(a)～(b)は、それぞれ本発明の他の実施形態を示す模式断面図である。

【図3】本発明の電子写真装置の好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

【図4】本発明の電子写真装置の他の好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

【図5】本発明のプロセカートリッジの好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

【図6】実施例において合成したI型クロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末X線回折図である。

【図7】実施例において調製した微細化クロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末X線回折図である。

【図8】実施例1において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料E1の粉末X線回折図である。

【図9】比較例1において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料C1の粉末X線回折図である。

【図10】実施例1において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料E1の分光吸収スペクトルである。

【図11】実施例2において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料E2の分光吸収スペクトルである。

【図12】比較例1において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料C1の分光吸収スペクトルである。

【図13】実施例1において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料E1の透過型電子顕微鏡写真である。

【図14】比較例1において作製したクロロガリウムフタロシアニン顔料C1の透過型電子顕微鏡写真である。

【図15】実施例2においてクロロガリウムフタロシアニン顔料の湿式粉碎過程でのBET比表面積の経時変化を示した図である。

【図16】実施例2においてクロロガリウムフタロシアニンの湿式粉碎過程での最大吸収極大波長 λ_{MAX} の経時変化を示した図である。

【符号の説明】

【0150】

1...電荷発生層、2...電荷輸送層、3...導電性支持体、4...下引層、5...保護層、6...感光層、7...電子写真感光体、8...帯電手段、9...電源、10...露光手段、11...現像手段、12...転写手段、13...クリーニング手段、14...除電器、15...定着装置、16...取り付けレール、18...露光のための開口部、20...被転写体、100, 110, 120, 130, 140...電子写真感光体、200, 210...電子写真装置、300...プロセスカートリッジ。

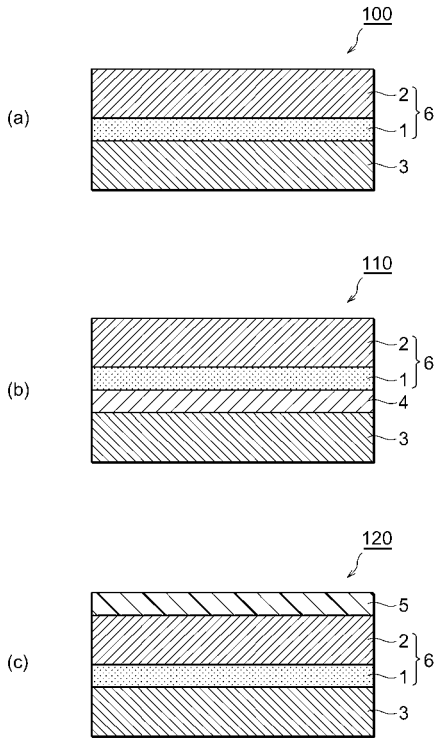
10

20

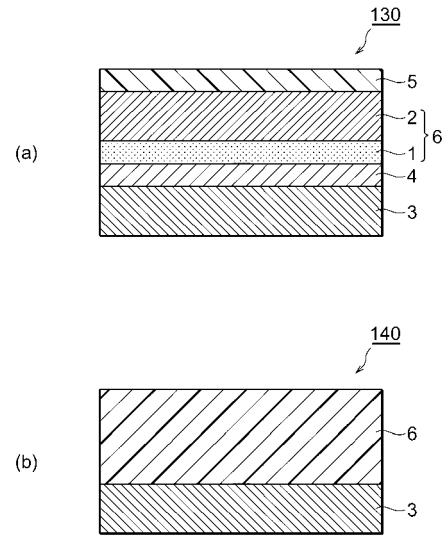
30

40

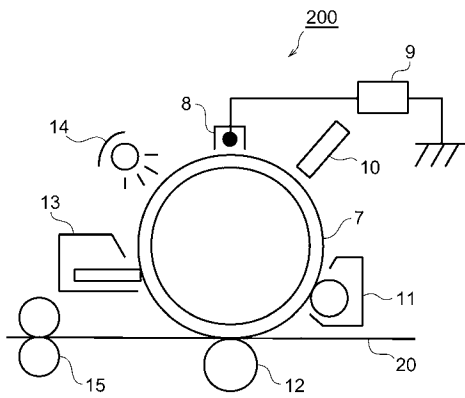
【 図 1 】



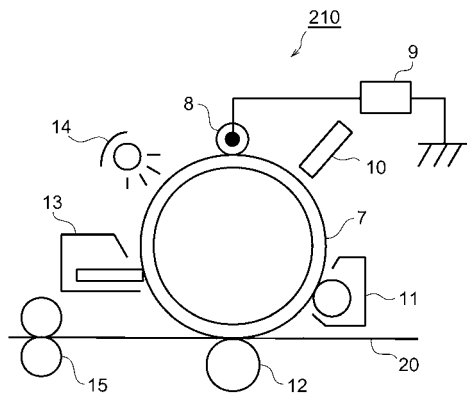
【 図 2 】



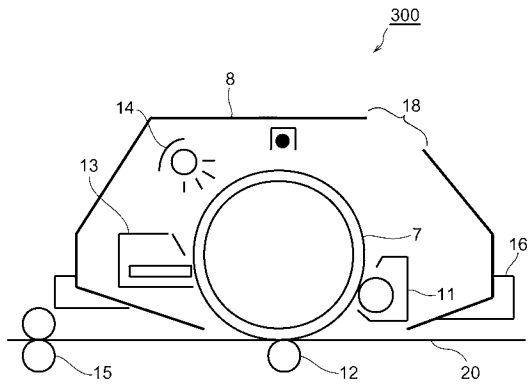
【 図 3 】



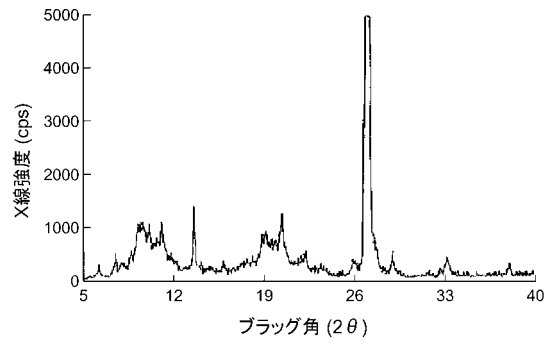
【 図 4 】



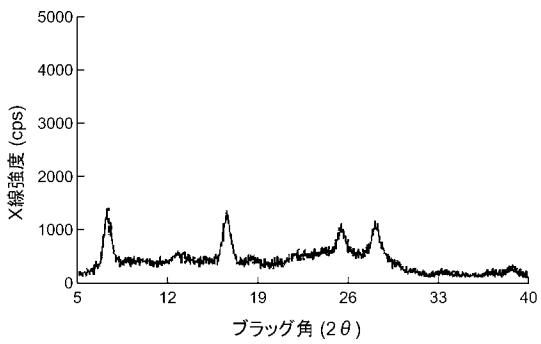
【 図 5 】



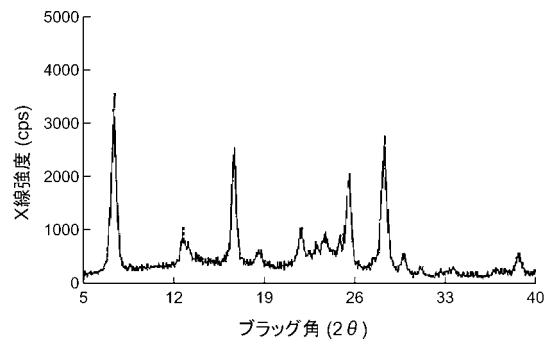
【 図 6 】



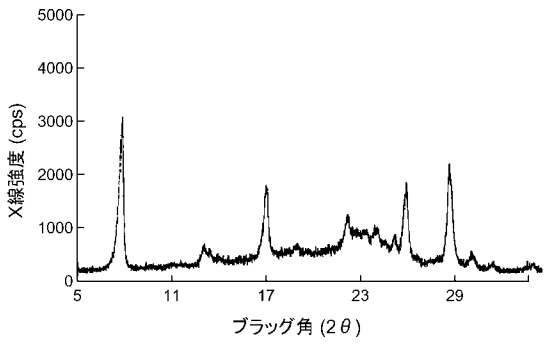
【 図 7 】



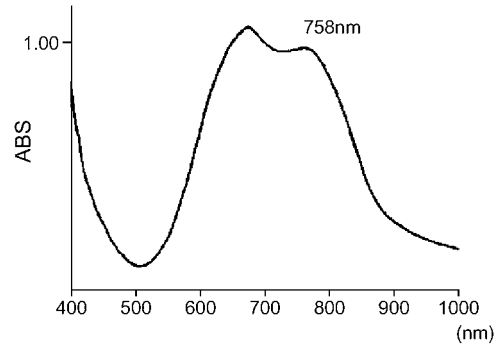
【 図 8 】



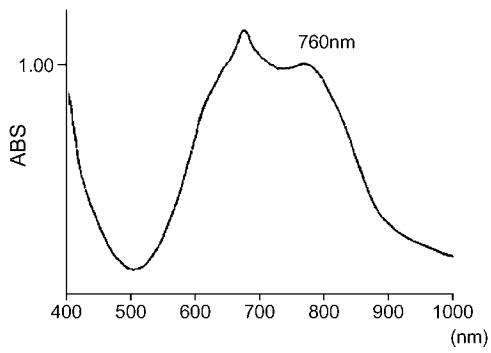
【 図 9 】



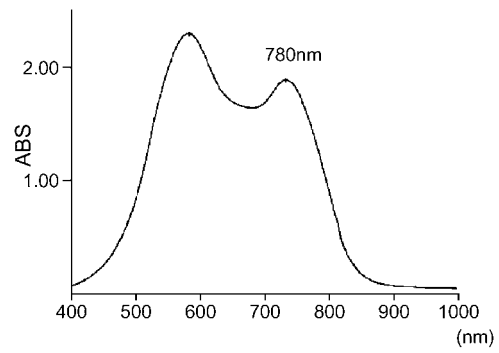
【 図 1 0 】



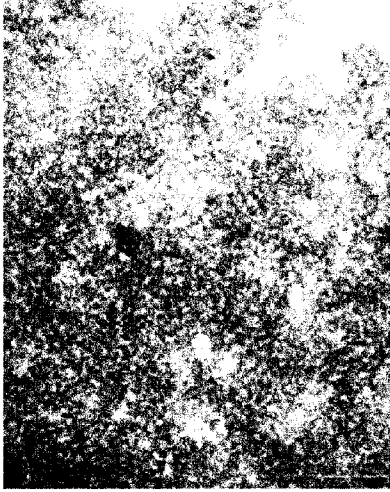
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



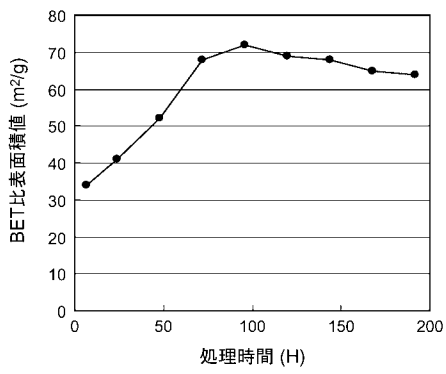
【 図 1 3 】



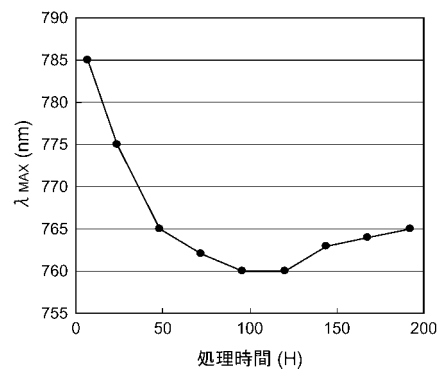
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 5/06	G 0 3 G 5/06 3 7 1	

(72)発明者 太田 耕三
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 太田 哲生
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 BA39 EA04 FA27