(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2017-190397
(P2017-190397A)
(43)公開日　平成29年10月19日(2017.10.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09B 67/50	(2006.01)	C09B	67/50		2H068
G03G 5/06	(2006.01)	G03G	5/06	371	4H048
C07F 5/00	(2006.01)	C07F	5/00	H	

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2016-80501(P2016-80501)
(22)出願日　平成28年4月13日(2016.4.13)

(71)出願人　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
(74)代理人　100094112
弁理士　岡部　讓
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一
(74)代理人　100101498
弁理士　越智　隆夫
(74)代理人　100107401
弁理士　高橋　誠一郎
(74)代理人　100106183
弁理士　吉澤　弘司
(74)代理人　100128668
弁理士　齋藤　正巳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フタロシアニン結晶および電子写真感光体の製造方法

(57)【要約】
【課題】使用初期及び繰返し使用後のゴーストのレベルが改善され、ばらつきが抑制されたフタロシアニン結晶の製造方法を提供する。
【解決手段】アシッドペースティング法で得られたフタロシアニン化合物を有機化合物と混合して結晶変換させてフタロシアニン結晶を得る製造方法であって、
回転可能なローターと、前記ローターを覆うジャケットとを備え、少なくとも前記ローターが冷媒または熱媒の流路を内部に有しており、前記ローターと前記ジャケットの内壁とで挟まれる隙間が環状空間を形成する部分を有しており、該隙間を形成する前記ローターと前記ジャケットの内壁はともに平滑な表面を有し、前記フタロシアニン化合物と前記有機化合物の混合物がメディア粒子を充填した該隙間を通り抜ける構造の分散機を用いて結晶変換を行う工程を有する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
アシッドペースティング法で得られたフタロシアニン化合物を有機化合物と混合して結晶変換させてフタロシアニン結晶を得る製造方法において、
回転可能なローターと、前記ローターを覆うジャケットとを備え、少なくとも前記ローターが冷媒または熱媒の流路を内部に有しており、
前記ローターと前記ジャケットの内壁とで挟まれる隙間が環状空間を形成する部分を有しており、
該隙間を形成する前記ローターと前記ジャケットの内壁はともに平滑な表面を有し、
前記フタロシアニン化合物と前記有機化合物の混合物がメディア粒子を充填した該隙間を通り抜ける構造の分散機を用いて結晶変換を行う工程を有することを特徴とするフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項２】
前記有機化合物が２５℃、１気圧下で液体であることを特徴とする請求項１に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項３】
前記有機化合物が、スルホキシド化合物とアミド化合物からなる群より選択される少なくとも１つの化合物である請求項１または請求項２に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項４】
前記有機化合物が、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－プロピルホルムアミド、およびＮ－ビニルホルムアミドからなる群より選択される少なくとも１つである請求項３に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項５】
前記ローターの最外周部の回転周速が５ｍ／ｓ以上２５ｍ／ｓ以下である請求項１～４のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項６】
前記メディア粒子の平均粒径が０．３ｍｍ以上１．５ｍｍ以下である請求項１～５のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項７】
前記メディア粒子がガラスビーズである請求項１～６のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項８】
前記フタロシアニン化合物と液体の前記有機化合物を含有する混合物において、該フタロシアニン化合物の含有量が該フタロシアニン化合物と該有機化合物の総量に対して２質量％以上１５質量％以下である請求項２～７のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項９】
前記ローターと前記ジャケットの内壁とで形成される前記環状空間の間隔が５ｍｍ以上１５ｍｍ以下である請求項１～８のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１０】
前記環状空間を形成する前記ローターと前記ジャケットの表面の算術平均粗さＲａが０．２０μｍ以下である請求項１～９のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１１】
前記環状空間を形成する前記ローターと前記ジャケットの表面の算術平均粗さＲａが０．１０μｍ以下である請求項１０に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１２】
前記フタロシアニン結晶がガリウムフタロシアニン結晶である請求項１～１１のいずれ

か１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１３】
前記ガリウムフタロシアニン結晶がＣｕＫα線のＸ線回折におけるブラッグ角２θの７．４°±０．３°および２８．３°±０．３°にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項１２に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１４】
前記ガリウムフタロシアニン結晶がＣｕＫα線のＸ線回折におけるブラッグ角２θ±０．２°において７．４°、１６．６°、２５．６°および２８．４°にピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶である請求項１２に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１５】
前記ガリウムフタロシアニン結晶がガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して０．１質量％以上３．０質量％以下の前記有機化合物を含有する請求項１２～１４のいずれか１項に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１６】
前記ガリウムフタロシアニン結晶がガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して０．３質量％以上１．７質量％以下の前記有機化合物を含有する請求項１５に記載のフタロシアニン結晶の製造方法。
【請求項１７】
支持体上に、請求項１～１６のいずれか１項に記載の製造方法で得られたフタロシアニン結晶を含有する感光層を形成する工程を有する電子写真感光体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、フタロシアニン結晶の製造方法、および該フタロシアニン結晶を用いた電子写真感光体の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子写真感光体は、電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ電荷発生層および電荷輸送層に分担させた機能分離型の積層感光体が一般的である。
【０００３】
電荷発生機能を有する電荷発生材料としては、像露光手段として、よく用いられている半導体レーザーの発振波長が６５０ｎｍ以上８２０ｎｍ以下と長波長であるため、これらの長波長の光に高い感度を有する電荷発生材料の開発が進められている。
フタロシアニン顔料は、こうした長波長領域の光に高い感度を有するため、電荷発生物質として使用されている。特に、オキシチタニウムフタロシアニンやガリウムフタロシアニンは、優れた感度特性を有している。また、フタロシアニン顔料は結晶形によって異なる電子写真特性を示すことが知られている。一般に、それらのフタロシアニン結晶は、アシッドペースティング処理が施された低結晶性のフタロシアニン化合物をミリング処理することによって得られる。
【０００４】
特許文献１には、数種類のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶およびその製法が開示されている。
特許文献２には、極性有機溶剤を含有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が開示されている。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどを変換溶剤に使用することにより結晶内に取り込まれ、優れた感度特性を有する結晶が得られている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平５－２６３００７号公報

【特許文献２】特開平７－３３１１０７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
近年、電子写真装置の高画質化、高速化が進んでおり、従来の電子写真プロセスのスピードだけでなく、高速プロセスで使用しても、画像欠陥のない、高品質の画像を安定して得ることが求められている。
【０００７】
ところが、上記のような方法により得られたフタロシアニン結晶を用いた電子写真感光体は、優れた感度特性を有している反面、生成したフォトキャリアが感光層に残存しやすい。そのため、一種のメモリーとしてゴースト現象の電位変動を引き起こし、画像欠陥（ゴースト画像）をもたらす場合がある。
【０００８】
特に、フタロシアニン結晶の製造法によっては、該ゴースト画像のレベルがばらついてしまい、レベルの悪いゴースト画像が得られる場合があった。近年の高画質化の要求に対応できる高品質な画像を、電子写真プロセスのスピードに関係なく、安定して得るためには、フタロシアニン結晶の製造法にはまだ改善の余地があるといえる。
【０００９】
本発明の目的は、フタロシアニン結晶の製造方法を改良することにより、その結晶を用いた電子写真感光体の使用初期及び繰返し使用後のゴースト画像のレベルを改善し、ばらつきを抑制するフタロシアニン結晶の製造方法を提供することにある。
【００１０】
また、本発明の他の目的は、該フタロシアニン結晶を用いることで、使用初期及び繰返し使用後のゴースト画像のレベルが改善され、ばらつきが抑制された高品質な画像を出力可能な電子写真感光体の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明は、アシッドペースティング法で得られたフタロシアニン化合物を有機化合物と混合して結晶変換させてフタロシアニン結晶を得る製造方法において、
回転可能なローターと、前記ローターを覆うジャケットとを備え、少なくとも前記ローターが冷媒または熱媒の流路を内部に有しており、
前記ローターと前記ジャケットの内壁とで挟まれる隙間が環状空間を形成する部分を有しており、
該隙間を形成する前記ローターと前記ジャケットの内壁はともに平滑な表面を有し、
前記フタロシアニン化合物と前記有機化合物の混合物がメディア粒子を充填した該隙間を通り抜ける構造の分散機を用いて結晶変換を行う工程を有することを特徴とするフタロシアニン結晶の製造方法である。
【００１２】
また、本発明は、該製造方法により得られたフタロシアニン結晶を用いた電子写真感光体の製造方法である。
【発明の効果】
【００１３】
本発明によれば、使用初期及び繰返し使用後のゴーストのレベルが改善され、ばらつきが抑制されたフタロシアニン結晶の製造方法、ならびに、該フタロシアニン結晶を用いた電子写真感光体の製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】本発明の実施例として用いる分散装置の一例の断面を示す図である。
【図２】本発明の比較例として用いる分散装置の一例の断面を示す図である。
【図３】本発明の製造方法で得られた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一例を示す図である。
【図４】実施例１－１で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末Ｘ線回折図である。
【図５】実施例１－２で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末Ｘ線回折図である。
【図６】実施例１－１２で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末Ｘ線回折図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
本発明の製造方法は、アシッドペースティング法で得られたフタロシアニン化合物を有機化合物（以降、有機化合物（Ａ）と記す）とともに分散処理を行うことにより、フタロシアニン化合物の結晶変換を行う工程を有する。得られたフタロシアニン結晶は、該有機化合物（Ａ）を結晶溶媒として結晶内に含有している。
【００１６】
分散処理としては、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナボールなどのメディア粒子とともに分散可能なビーズミルを分散機として用いる湿式分散が一般的である。図２は、従来の分散機の一例として、横型の循環式ビーズミルの断面を示す図である。分散時の撹拌手段として、軸２１に取り付けられた複数のディスク２２を有する。ジャケット２３内には冷媒または熱媒２７の流路を有する。さらにジャケット２３は、スクリーン形状のメディア粒子分離手段２４と、被分散液の供給口および排出口２６を有する。図２の分散機では、分散が行われる分散室の空間が広く、シェアを付与するためのディスクは必ずしも平滑ではなく、ピンを有していたり、凹凸や穴などの複雑な形状を有している。
【００１７】
本発明では、分散機として、回転可能なローターと、前記ローターを覆うジャケット（別名：ステーター）とを備え、少なくとも前記ローターが冷媒または熱媒の流路を内部に有しており、
前記ローターと前記ジャケットの内壁とで挟まれる隙間は環状空間を形成する部分を有しており、
該隙間を形成する前記ローターと前記ジャケットの内壁はともに平滑な表面を有し、
前記フタロシアニン化合物と前記有機化合物の混合物がメディア粒子を充填した該隙間を通り抜ける構造の分散機を用いる。
【００１８】
画像形成時に、使用初期および繰返し使用後のゴーストのばらつきが小さく、電子写真特性に優れたフタロシアニン結晶を得るには、アシッドペースティング法で得られたフタロシアニン化合物と有機化合物（Ａ）の混合物に対し、従来の装置と比較して穏やかなシェアを効率よく、且つ均一に付与しながら分散を行い、結晶変換することが好ましい。ところが、従来のビーズミルは、そのような穏やかな結晶変換を効率よく、均一に進めるのに十分な機能を有していなかった。また、均一な温度調整という観点からも同様である。
【００１９】
一方、上記のローターとジャケットの内壁とで挟まれる隙間が環状空間を形成する部分（以下、「環状空間構造」とも言う。）を有するメディア式分散機は、そのような穏やかな結晶変換に適した特徴を有している。ローターおよびジャケットで形成される、狭い環状空間においては、強シェア条件だけでなく、穏やかなシュア条件でも被分散物にメディア粒子を効率よく均一に当てて分散することができる。特に、ローターとジャケットで形成される環状空間において、ローターの表面とジャケットの内壁がともに平滑な表面を有することで、メディア粒子をころがすような強さで被分散物に当てて分散できる。そのため、穏やかな結晶変換をより効率よく均一に進めることができる。また、ローターとジャケットで形成される狭い環状空間においては、冷媒または熱媒の流路を内部に設けたローターを介して均一な温度調整を行うことができる。さらに、ジャケット側にも冷媒または熱媒の流路を内部に設けることは、より均一な温度調整が可能となる点で好ましい。

【００２０】
本発明に用いる分散機について詳しく説明する。
図１は、本発明の分散機の一例の断面を示す図である。図１に示すように、該分散機は、回転可能なローター１と、該ローター１を覆うジャケット２を備えており、該ローター１と該ジャケット２とで挟まれる空間は環状空間９を形成する部分を有している。本発明の分散機は、環状空間９にメディア粒子４が充填され、フタロシアニン化合物と有機化合物の混合物からなる被分散液が該隙間を通過する際に分散が行われる方式のメディア式分散機である。
【００２１】
ジャケット２の上部には、原料を供給するための被分散液の供給口５が設けられている。また、ジャケット２の側面部には、被分散液とメディア粒子４との混合物からメディア粒子４を分離するためのメディア粒子分離手段３と、該分離手段で分離された被分散液を排出するための被分散液の排出口６が設けられている。
また、ジャケット２の外周部には、冷媒または熱媒７を流すための流路が設けられており、該媒体を循環させることができる。
【００２２】
ローター１は、非図示の回転軸により、図１に示した一点鎖線を回転の中心軸として、分散機内で回転可能に配設されている。図１では、ローター１は横向きに配設されているが、縦向きに配設することもできる。ローター１の表面は、穏やかで均一な分散を行う上で、平滑な表面を有していることが好ましい。また、ローター１はその内部に空間部を有し、その空間部が冷媒または熱媒８の流路となっており、該媒体を循環させることができる。ローター１の形状としては、図１のような樽状のものの他に、筒状のものなどが使用できるが、特に限定されない。
【００２３】
メディア粒子分離手段３は、メディア粒子４が通過できず、被分散液が通過できるものなら特に限定されない。例えば、格子状のスクリーンや網目状のスクリーンなどを挙げることができる。図１に示すメディア粒子分離手段３は、ピラミッド形状を有するスクリーンであり、ピラミッドの各段の隙間はメディア粒子４が通過できない幅に設定される。
【００２４】
本分散機では、少なくともローター１の内部に冷媒または熱媒の流路を設けるが、図１に示すようにローター１とジャケット２の両方に冷媒または熱媒７および８の流路を設けることもできる。後者の場合、環状空間９を通過する被分散液の温度をより効率的に調整することができる。
【００２５】
ローター１とジャケット２の内壁で挟まれる隙間の中で少なくとも環状空間９におけるジャケット２とローター１との間隔は、５ｍｍ以上１５ｍｍ以下であることが好ましい。より好ましくは６ｍｍ以上１２ｍｍ以下である。なお、ローター１とジャケット２の内壁で挟まれる隙間の間隔は、環状空間９の部分だけでなく、全ての位置で一定の間隔であることが好ましい。
【００２６】
該ローター１および該ジャケット２の材質は、被分散液と接する部分、すなわちローター１とジャケット２の内壁で挟まれる隙間において、使用するメディア粒子４の硬度とシェアの強さ（周速）に合せて選択することが好ましい。これにより、メディア粒子４との衝突による磨耗を抑制することができる。また、磨耗により生じるローター１及びジャケット２並びにメディア粒子４を構成する材質の被分散液へのコンタミネーションを抑制することができる。材質としては、窒化珪素などのセラミックやステンレス等が挙げられる。ローター１の表面には、平滑な表面を設けるために、鏡面加工等を施してもよい。ローター１の表面の算術平均粗さ（Ｒａ）は、０．２０μｍ以下であることが好ましく、０．１０μｍ以下であることがより好ましい。さらに、０．０５μｍ以下であることが好ましい。また、ジャケット２に関してもローター１の表面と同様に、環状空間９を含む隙間を

形成している内壁は平滑な表面を有していることが好ましい。ジャケット２の表面の算術平均粗さ（Ｒａ）は、０．２０μｍ以下であることが好ましく、０．１０μｍ以下であることがより好ましい。さらに、０．０５μｍ以下であることが好ましい。ローター１およびジャケット２の表面の算術平均粗さ（Ｒａ）は、市販の３次元表面構造解析顕微鏡等で測定することができる。上述したように、本発明の結晶変換方法では、穏やかなシェアで効率よく、均一に分散することが望ましい。ローター１が平滑な表面を有することで、狭い環状空間９内でメディア粒子４をころがすような強さで被分散物に当てることができるため、結晶変換を穏やか、且つ均一に進めることができる。

【００２７】

本発明において、ローター１の最外周部の回転周速（以下、周速という。）は、５ｍ／ｓ以上２５ｍ／ｓ以下であることが好ましく、７ｍ／ｓ以上２０ｍ／ｓ以下であることがより好ましく、８ｍ／ｓ以上１６ｍ／ｓ以下であることが特に好ましい。周速が８ｍ／ｓ以上１６ｍ／ｓ以下であることにより、穏やか且つ効率よく、結晶変換を行うことができる。

【００２８】

メディア粒子４の平均粒径は、分散の効率性の観点から、２ｍｍ以下であることが好ましい。また、メディア粒子４の分離の観点から０．３ｍｍ以上であることが好ましい。０．３ｍｍ以上１．５ｍｍ以下であることが好ましく、特に０．５ｍｍ以上１．２ｍｍ以下であることが好ましい。

【００２９】

メディア粒子４の材質としては、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、アルミナビーズやステンレスビーズなどの材質を選択することができる。なかでも穏やかで均一な分散を行う上では、ガラスビーズが好ましい。前述のように、メディア粒子４の硬度とシェアの強さに合せて、ローター１およびジャケット２の材質を選択する。例えば、メディア粒子４としてジルコニアビーズやガラスビーズを選択し、穏やかなシェアで分散する場合、ローター１およびジャケット２の材質としてステンレスを使用することが好ましい。

【００３０】

本発明において、分散機内の環状空間９を含む隙間におけるメディア粒子４の見かけ充填率は、６０体積％以上８５体積％以下であることが好ましく、７０体積％以上８０体積％以下であることがより好ましい。メディア粒子４の充填率を上記範囲にすることにより、均一、且つ効率よく、結晶変換を行うことができる。

【００３１】

ローター１とジャケット２に循環させる冷媒または熱媒には、オイル、水、ブライン等の市販の媒体を使用することができる。また、分散工程の温度調整の方法には特に制限はないが、媒体の温度や流量で制御するとよい。分散液の温度を温度センサーで自動測定し、その結果に応じて、温度を自動制御することもできる。分散工程の温度は、分散液の温度が２２℃以上２８℃以下となるように結晶変換を行うことが好ましい。

【００３２】

フタロシアニン化合物と有機化合物の混合物は、該環状空間構造を有するメディア式分散機で分散する前に、前処理として、従来の分散機器を用いて前分散を行ってもよい。前分散の分散機器としては、ボールミル、アトライター、バッチ式サンドミル、プロペラ羽根式撹拌機、スターラー撹拌機等が挙げられる。

【００３３】

図１の分散機は循環式であり、分散時間は分散させる液量（体積）に依存する。分散させる液量が少ないほど、分散時間は短くなる。なお、分散時間は、約１時間毎にサンプルをとり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定によりフタロシアニン結晶中の有機化合物（Ａ）の含有量を確認して決定できる。

【００３４】

図１のような環状空間構造を有するメディア式分散機の具体例としては、フロイント・ターボ（株）社製のＯＢ　Ｍｉｌｌ（ＯＢ－０．５型、ＯＢ－２型、ＯＢ－５型、ＯＢ－

１０型）などが挙げられる。

【００３５】

次に、本発明で用いるフタロシアニン化合物について説明する。

フタロシアニン化合物としては、オキシチタニウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、無金属フタロシアニンなどが挙げられる。なかでもオキシチタニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニンから得られた結晶は、良好な電子写真特性を示すことから、幅広く使用されている。特に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、クロロガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウム原子が軸配位子としてヒドロキシ基を有するものである。クロロガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウム原子が軸配位子として塩素原子を有するものである。

【００３６】

ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の中でも、ＣｕＫα線のＸ線回折におけるブラッグ角２θにおいて７．４°±０．３°および２８．３°±０．３°にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶であることが高感度という点でより好ましい。

クロロガリウムフタロシアニン結晶の中でも、ＣｕＫα線のＸ線回折におけるブラッグ角２θ±０．２°において７．４°、１６．６°、２５．６°および２８．４°にピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶であることが高感度という点でより好ましい。

【００３７】

有機化合物（Ａ）としては、１気圧下、室温、特に２３℃以上２６℃以下で液体である有機化合物が好ましく、特に２５℃で液体である有機化合物が好ましい。具体的には、有機化合物（Ａ）としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド化合物、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－プロピルホルムアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、およびＮ－メチルピロリドンのアミド化合物、２，４－ジクロロフルオロベンゼン、２－フルオロ－４－クロロトルエン等のフッ素含有芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、有機化合物（Ａ）は、前記スルホキシド化合物、または前記アミド化合物であることが好ましい。特に、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－プロピルホルムアミド、またはＮ－ビニルホルムアミドであることがより好ましい。

【００３８】

本発明の結晶変換の際のフタロシアニン化合物と有機化合物（Ａ）の投入量は、フタロシアニン化合物の含有量がフタロシアニン化合物と有機化合物（Ａ）の総量に対して２質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、２質量％以上１５質量％以下であることがより好ましい。さらに、穏やかなシェアで結晶変換を進めるという観点から、２質量％以上１０質量％以下であることが特に好ましい。

【００３９】

有機化合物（Ａ）は、複数種を用いてもよく、フタロシアニン結晶中の有機化合物（Ａ）の含有量はフタロシアニン結晶中のフタロシアニンに対して合計で０．１質量％以上３．０質量％以下であることが好ましく、０．３質量％以上１．７質量％以下であることがより好ましい。例えば、フタロシアニン化合物として、クロロガリウムフタロシアニンのみを用いた場合、クロロガリウムフタロシアニン結晶が該クロロガリウムフタロシアニン結晶中のクロロガリウムフタロシアニンに対して０．１質量％以上３．０質量％以下の有機化合物（Ａ）を含有することが好ましく、０．３質量％以上１．７質量％以下の有機化合物（Ａ）を含有することがさらに好ましい。また、フタロシアニン化合物として、クロロガリウムフタロシアニンとヒドロキシガリウムフタロシアニンを用いた場合、クロロガリウムフタロシアニン結晶及びヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が、該クロロガリウムフタロシアニン結晶中のクロロガリウムフタロシアニン及び該ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンのそれぞれに対して０．１質量％以上３．０質量％以下の有機化合物（Ａ）を含有することが好ましく、０．３質量％以

上１．７質量％以下の有機化合物（Ａ）を含有することがさらに好ましい。

【００４０】

フタロシアニン結晶内の有機化合物（Ａ）の含有量は、フタロシアニン結晶の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により決定することができる。

【００４１】

本発明の電子写真感光体に含有されるフタロシアニン結晶のＸ線回折および^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定は、以下の条件で行った。

［粉末Ｘ線回折測定］

使用測定機：理学電気（株）製、Ｘ線回折装置ＲＩＮＴ－ＴＴＲＩＩ

Ｘ線管球：Ｃｕ

管電圧：５０ＫＶ

管電流：３００ｍＡ

スキャン方法：２θ／θスキャン

スキャン速度：４．０°／ｍｉｎ

サンプリング間隔：０．０２°

スタート角度（２θ）：５．０°

ストップ角度（２θ）：４０．０°

アタッチメント：標準試料ホルダー

フィルター：不使用

インシデントモノクロ：使用

カウンターモノクロメーター：不使用

発散スリット：開放

発散縦制限スリット：１０．００ｍｍ

散乱スリット：開放

受光スリット：開放

平板モノクロメーター：使用

カウンター：シンチレーションカウンター

［^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定］

使用測定器：ＢＲＵＫＥＲ製、ＡＶＡＮＣＥIII　５００

溶媒：重硫酸（D_2SO_4）

【００４２】

次に、本発明のフタロシアニン結晶を用いて得られる電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体の感光層は、有機化合物（Ａ）を結晶内に含有するフタロシアニン結晶（以下、有機化合物（Ａ）含有フタロシアニン結晶という。）を含有する電荷発生層と、電荷輸送層とを積層した積層型感光体である。また、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は、電荷発生層が下層である。

【００４３】

電荷発生層は、有機化合物（Ａ）含有フタロシアニン結晶を結着樹脂とともに溶剤に分散させることによって調製された電荷発生層用塗布液を支持体上に塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

電荷発生層の膜厚は、０．０５μｍ以上１μｍ以下であることが好ましく、０．１μｍ以上０．３μｍ以下であることがより好ましい。

【００４４】

電荷発生層における有機化合物（Ａ）含有フタロシアニン結晶の含有量は、電荷発生層の全質量に対して４０質量％以上８５質量％以下であることが好ましく、６０質量％以上８０質量％以下であることがより好ましい。

【００４５】

電荷発生層に用いる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル、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、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。これら

の中でも、該ガリウムフタロシアニン結晶を分散させる観点から、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルベンザール樹脂が好ましい。

【００４６】

電荷発生層用塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。

【００４７】

電荷輸送層は、電荷輸送物質、結着樹脂を溶剤中に溶解させた電荷輸送層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させて形成することができる。電荷輸送層が最表面層である場合、電荷輸送層に表面潤滑性を付与させる目的で、電荷輸送物質、結着樹脂の他に、フッ素含有樹脂粒子およびフッ素含有共重合体を含有させてもよい。このとき、フッ素含有樹脂粒子およびフッ素含有共重合体は、電荷輸送層用塗布液の主成分となる溶剤を用いて、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、サンドミル、アトライターおよび液衝突型高速分散機等の分散機で分散させた後、電荷輸送層用塗布液に添加するとよい。

【００４８】

本発明による電子写真感光体の電荷輸送層の作製に使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、ハロゲン原子で置換されたクロロホルムなどの炭化水素溶剤などが用いられる。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、２種類以上を混合して使用してもよい。

【００４９】

これらの中でも、電荷輸送物質および結着樹脂を良好に溶解させるという観点から、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤が好ましい。また、環境対応の観点から、それらの中でもトルエン、キシレンを使用することがより好ましい。さらに、塗膜の均一性の観点から、ジメトキシメタン、テトラヒドロフランなどの低沸点溶剤と併用してもよい。

【００５０】

電荷輸送層の膜厚は、５μｍ以上４０μｍ以下であることが好ましく、特には７μｍ以上２５μｍ以下であることが好ましい。

電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して２０質量％以上８０質量％以下であることが好ましく、特には３０質量％以上５０質量％以下であることが好ましい。

【００５１】

電荷輸送物質としては、各種のトリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、チアゾール化合物およびトリアリルメタン化合物などが挙げられる。これらの中でも電荷輸送物質としては、トリアリールアミン化合物が好ましい。

【００５２】

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。

【００５３】

電荷輸送層には、トナーの転写効率を上げる目的で離型剤、削れを防止する目的でフィラーなどを添加してもよい。また、最表面層の耐久性を向上させるために、電荷輸送層上に保護層を設けてもよい。

【００５４】

本発明の電子写真感光体に用いられる支持体は、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましい。例えば、アルミニウムやステンレスなどの金属や合金、あるいは導電層を設けた金属、合金、プラスチックおよび紙などが挙げられ、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。

【００５５】
本発明では、支持体と感光層の間に、バリア機能と接着機能を持つ下引き層（中間層とも呼ばれる）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、ポリアミドなどが用いられる。下引き層は、上記材料を含有する下引き層用塗布液を支持体上に塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させて形成させることができる。また、抵抗制御剤として金属酸化物を添加することもできる。
下引き層の膜厚は０．３μｍ以上５．０μｍ以下であることが好ましい。
【００５６】
下引き層には、電子輸送物質を含有させてもよい。この場合、繰返し使用で電子写真感光体が疲労した場合のゴースト現象の電位変動をさらに抑制することができる。これは、電荷発生層と下引き層の界面における電子移動が改善されることで、電荷輸送層と電荷発生層の界面におけるキャリアー移動がより有利な状態にシフトするためと考えられる。電子輸送物質を含有する下引き層としては、イソシアネート化合物、樹脂、および電子輸送物質を含む組成物を重合させて得られる重合物を含有する構成が好ましい。電子輸送物質としては、イミド化合物が好ましく、ナフチルジイミド化合物がより好ましい。
【００５７】
さらに、支持体と下引き層との間に、支持体のムラや欠陥の被覆、干渉縞防止を目的とした導電層を設けることが好適である。
導電層は、カーボンブラック、金属粒子および金属酸化物などの導電性粒子を、結着樹脂中とともに溶剤に分散させることによって調製された導電層用塗布液を支持体上に塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。
導電層の膜厚は５μｍ以上４０μｍ以下であることが好ましく、特には１０μｍ以上３０μｍ以下であることが好ましい。
【００５８】
各層の塗布方法としては、浸漬塗布法（ディッピング法）、スプレーコーティング法、スピン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用いることができる。
【００５９】
図３は、本発明の製造方法で得られた電子写真感光体３１を有するプロセスカートリッジ３９を備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す図であり、該電子写真感光体を評価するための電子写真装置としても使用できる。
【００６０】
図３において、円筒状（ドラム状）の電子写真感光体３１は、軸３２を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。
【００６１】
電子写真感光体３１の表面は、回転過程において、帯電手段３３により、正または負の所定電位に帯電される。次いで、帯電された電子写真感光体３１の表面には、像露光手段（不図示）から像露光光３４が照射され、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成されていく。像露光光３４は、例えば、スリット露光やレーザービーム走査露光などの像露光手段から出力される、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された光である。
【００６２】
電子写真感光体３１の表面に形成された静電潜像は、現像手段３５内に収容されたトナーで現像（正規現像または反転現像）され、電子写真感光体３１の表面にはトナー像が形成される。電子写真感光体３１の表面に形成されたトナー像は、転写手段３６により、転写材Ｐに転写されていく。このとき、転写手段３６には、バイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。また、転写材Ｐが紙である場合、転写材Ｐは給紙部（不図示）から取り出されて、電子写真感光体３１と転写手段３６との間に電子写真感光体３１の回転と同期して給送される。

【００６３】
電子写真感光体３１からトナー像が転写された転写材Ｐは、電子写真感光体３１の表面から分離されて、像定着手段３８へ搬送されて、トナー像の定着処理を受けることにより、画像形成物（プリント、コピー）として電子写真装置の外へプリントアウトされる。
【００６４】
転写材Ｐにトナー像を転写した後の電子写真感光体３１の表面は、クリーニング手段３７により、トナー（転写残りトナー）などの付着物の除去を受けて清浄される。近年、クリーナレスシステムも開発され、転写残りトナーを直接、現像器などで除去することもできる。電子写真感光体３１の表面は、前露光手段（不図示）からの前露光光４１により除電処理されてもよい。なお、帯電手段３３が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ではない。
【００６５】
上述の電子写真感光体３１、帯電手段３３、現像手段３５およびクリーニング手段３７などの構成要素のうち、複数の構成要素を容器に納めて一体に支持してプロセスカートリッジ３９を形成してもよい。そして、このプロセスカートリッジ３９を電子写真装置本体に対して着脱自在に構成することができる。例えば、帯電手段３３、現像手段３５およびクリーニング手段３７から選択される少なくとも１つを電子写真感光体３１とともに一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段４０を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ３９とすることができる。
【００６６】
像露光光３４は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光であってもよい。または、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、ＬＥＤアレイの駆動もしくは液晶シャッターアレイの駆動などにより放射される光であってもよい。
【００６７】
前記の帯電、露光、現像および転写等における電子写真プロセスのスピードはサイクルタイムで表す。これは、電子写真感光体３１における電子写真プロセスが１周期するのに要する時間（秒）を意味する。近年の高速化の動向から、サイクルタイムは０．４秒以下に設定されることが多い。
【００６８】
電子写真感光体３１は、レーザービームプリンター、ＣＲＴプリンター、ＬＥＤプリンター、ＦＡＸ、液晶プリンターおよびレーザー製版などの電子写真応用分野にも幅広く適用することができる。
【実施例】
【００６９】
以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例の電子写真感光体の各層の膜厚は、渦電流式膜厚計（Ｆｉｓｃｈｅｒｓｃｏｐｅ、フィッシャーインスツルメント社製）で求め、または、単位面積当たりの質量から比重換算で求めた。また、以下に記載の「部」は「質量部」を意味し、「％」は、特に指定のない限り「質量％」を意味する。
【００７０】
〔合成例１〕
窒素フローの雰囲気下、フタロニトリル５．４６部およびα－クロロナフタレン４５部を反応釜に投入した後、加熱し、温度３０℃まで昇温させた後、この温度を維持した。次に、この温度（３０℃）で三塩化ガリウム３．７５部を投入した。投入時の混合液の水分値は１５０ｐｐｍであった。その後、温度２００℃まで昇温させた。次に、窒素フローの雰囲気下、温度２００℃で４．５時間反応させた後、冷却し、温度１５０℃に達したときに生成物を濾過した。得られた濾過物をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを用いて温度１４０℃で２時間分散洗浄した後、濾過した。得られた濾過物をメタノールで洗浄した後、乾

燥させ、クロロガリウムフタロシアニン顔料４．６５部を得た。
【００７１】
〔合成例２〕
合成例１で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料４．６５部を、温度１０℃で濃硫酸１３９．５部に溶解させ、攪拌下、氷水６２０部中に滴下して再析出させて、フィルタープレスを用いて濾過した。得られたウエットケーキ（濾過物）を２％アンモニア水で分散洗浄した後、フィルタープレスを用いて濾過した。次いで、得られたウエットケーキ（濾過物）をイオン交換水で分散洗浄した後、フィルタープレスを用いた濾過を３回繰り返し、その後、固形分２３％の含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得た。
【００７２】
次に、得られた含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料６．６ｋｇをハイパー・ドライ乾燥機（商品名：ＨＤ－０６Ｒ、周波数（発振周波数）：２４５５ＭＨｚ±１５ＭＨｚ、日本バイオコン（株）製）を用いて以下のように乾燥させた。
【００７３】
得られた含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を、専用円形プラスチックトレイにフィルタープレスより取り出したままの固まりの状態（含水ケーキ厚４ｃｍ以下）で載せ、遠赤外線はオフ、乾燥機の内壁の温度を５０℃になるように設定した。そして、マイクロ波照射時は真空ポンプとリークバルブを調整し、真空度を４．０ｋＰａ以上１０．０ｋＰａ以下に調整した。
【００７４】
まず、第１工程として、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に４．８ｋＷのマイクロ波を５０分間照射した。次に、マイクロ波の照射を止めた後にリークバルブを閉じて２ｋＰａ以下の高真空にした。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は８８％であった。
【００７５】
次に、第２工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を前記設定値内（４．０ｋＰａ以上１０．０ｋＰａ以下）に調整した後、１．２ｋＷのマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に５分間照射した。続いて、マイクロ波の照射を止めた後にリークバルブを閉じて２ｋＰａ以下の高真空にした。この第２工程をさらに１回繰り返した（計２回）。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は９８％であった。
【００７６】
さらに、第３工程として、第２工程でのマイクロ波を１．２ｋＷから０．８ｋＷに変更した以外は第２工程と同様にしてマイクロ波照射を行った。この第３工程をさらに１回繰り返した（計２回）。
【００７７】
さらに、第４工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を前記設定値内（４．０ｋＰａ以上１０．０ｋＰａ以下）に復圧した後、０．４ｋＷのマイクロ波を含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に３分間照射した。続いて、マイクロ波の照射を止めた後にリークバルブを閉じて２ｋＰａ以下の高真空にした。この第４工程をさらに７回繰り返した（計８回）。
【００７８】
合計３時間を要して、含水率１％以下のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を１．５３ｋｇ得た。
【００７９】
〔合成例３〕
第１工程として、１，３－ジイミノイソインドリン２９．２ｇとスルホラン２００ｍｌとを混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド２０．４ｇを滴下した。滴下終了後、徐々に１８０℃まで昇温し、反応温度を１７０℃以上１８０℃以下の間に保ちながら５時間撹拌して反応を行った。反応終了後、放冷した後、析出物を濾過し、クロロホルム

で粉体が青色になるまで洗浄し、次にメタノールで数回洗浄し、更に８０℃の熱水で数回洗浄した後に乾燥し、粗生成物を得た。この合成例では、ハロゲン含有化合物を用いなかった。

【００８０】

次に、第２工程として、第１工程で得た粗生成物を、２０倍量（質量比）の濃硫酸に溶解させた。これを、１００倍量（質量比）の氷水へ撹拌させながら滴下し、不定形のオキシチタニウムフタロシアニンを析出させた。次に、析出させた不定形のオキシチタニウムフタロシアニンを濾過した後、洗浄液が中性になるまでイオン交換水（ｐＨ：７．０、比伝導度：１．０μＳ／ｃｍ）により水洗いを繰り返し（洗浄後のイオン交換水のｐＨ値は６．８、比伝導度は２．６μＳ／ｃｍであった）、ウェットケーキ（水ペースト）を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニンのウェットケーキの固形分濃度は、１７質量％であった。

【００８１】

〔実施例１－１〕

合成例２で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を市販のブレンダーで粉末状にした。ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料粉末０．３部、および、有機化合物（Ａ）としてＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド９．７部を、スターラー撹拌機を用いてステンレス容器内で３分間だけ混合撹拌した。このとき、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料粉末およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの混合液量は２Ｌになるようにした。この混合液を直径０．９ｍｍのガラスビーズをメディア粒子４として使用して分散処理した。分散機としては、図１に示す方式のＯＢ　Ｍｉｌｌ　０．５型（フロイント・ターボ株式会社製）を用いた。ローター１とジャケット２は、分散液と接する部分の材質がステンレス製（算術平均粗さＲａが０．０５μｍ以上１．００μｍ以下）であり、環状空間９におけるローター１とジャケット２の間隔が８ｍｍとなるものを使用した。メディア粒子４の見かけ充填率は７０体積％となるように分散機に充填した。分散は、温度が１８℃以上２０℃以下の媒体を用いて分散液の温度を２３℃以上２６℃以下となるように制御し、周速１３ｍ／ｓ、循環時の流量０．５Ｌ／分の条件で１９時間行った。この分散液を濾過器で濾過し、濾過器に残った濾取物をテトラヒドロフランで十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図を図４に示す。

【００８２】

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して１．５質量％含有されていることが確認された。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドはテトラヒドロフランに相溶することから、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドは結晶内に含有されていることが分かった。

【００８３】

〔実施例１－２〕

実施例１－１において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を合成例１で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料に、分散に用いるクロロガリウムフタロシアニン顔料およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの使用量をそれぞれ０．５部および９．５部に、周速１０ｍ／ｓに、メディア粒子４を直径０．３ｍｍ（平均値）のジルコニアビーズに、分散時間を７時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、クロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図を図５に示す。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドが本実施例で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶中のクロロガリウムフタロシアニンに対して１．０質量％含有されていることが確認された。

【００８４】

〔実施例１－３〕

実施例１－１において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を合成例１で得られた

クロロガリウムフタロシアニン顔料に、分散に用いるクロロガリウムフタロシアニン顔料およびＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドの使用量をそれぞれ０．５部および９．５部に、分散時間を２０時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、クロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図５と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドが本実施例で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶中のクロロガリウムフタロシアニンに対して０．７質量％含有されていることが確認された。

【００８５】

〔実施例１－４〕

実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－メチルホルムアミドに、分散に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびＮ－メチルホルムアミドの使用量をそれぞれ０．５部および９．５部に、周速を１６ｍ／ｓに、分散時間を１８時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ－メチルホルムアミドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して１．７質量％含有されていることが確認された。

【００８６】

〔実施例１－５〕

実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－メチルホルムアミドに、周速を１６ｍ／ｓに、分散時間を３４時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ－メチルホルムアミドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して０．８質量％含有されていることが確認された。

【００８７】

〔実施例１－６〕

実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－メチルホルムアミドに、メディア粒子４の見かけ充填率を８０体積％に、周速を１６ｍ／ｓに、分散時間を１５時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ－メチルホルムアミドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して２．０質量％含有されていることが確認された。

【００８８】

〔実施例１－７〕

実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをジメチルスルホキシドに、分散に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびジメチルスルホキシドの使用量をそれぞれ１．２部および８．８部に、メディア粒子４の直径を１．２ｍｍ（平均値）に、周速を１８ｍ／ｓに、分散時間を１４時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、ジメチルスルホキシドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して２．３質量％含有されていることが確認された。

【００８９】

〔実施例１－８〕

実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－プロピルホルムアミドに、分散時間を２０時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリ

ウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。
　また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、Ｎ－プロピルホルムアミドが１．４質量％含有されていることが確認された。
【００９０】
〔実施例１－９〕
　実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－プロピルホルムアミドに、分散に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびＮ－プロピルホルムアミドの使用量をそれぞれ１．０部および９．０部に、分散時間を１８時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。
　また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ－プロピルホルムアミドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して１．８質量％含有されていることが確認された。
【００９１】
〔実施例１－１０〕
　実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－ビニルホルムアミドに、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料粉末およびＮ－ビニルホルムアミドの混合液量を８Ｌに、分散機をＯＢ　Ｍｉｌｌ　２型（ローター１とジャケット２の接液部の材質が０．０５μｍ以上１．００μｍ以下の算術平均粗さＲａを有するステンレス製）に、環状空間９におけるローター１とジャケット２の間隔を１２ｍｍに、メディア粒子４の見かけ充填率を８５体積％に、周速を１６ｍ／ｓに、分散時間を１５時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。
　また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ－ビニルホルムアミドが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して１．６質量％含有されていることが確認された。
【００９２】
〔実施例１－１１〕
　実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドをＮ－メチルピロリドンに、分散に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびＮ－メチルピロリドンの使用量をそれぞれ１．５部および８．５部に、メディア粒子４を直径０．５ｍｍ（平均値）のジルコニアビーズに、メディア粒子４の見かけ充填率を６０体積％に、周速を８ｍ／ｓに、分散時間を７時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。
　また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、Ｎ－メチルピロリドンが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して２．６質量％含有されていることが確認された。
【００９３】
〔実施例１－１２〕
　実施例１－１において、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを２－フルオロ－４－クロロトルエンに、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を合成例３で有られたオキシチタニウムフタロシアニン顔料（メッシュ掛けして細粒化したウェットケーキ）に、分散に用いるオキシチタニウムフタロシアニン顔料および２－フルオロ－４－クロロトルエンの使用量をそれぞれ５．８部および９．０部に、メディア粒子２５を直径０．３ｍｍ（平均値）のジルコニアビーズに、メディア粒子２５の見かけ充填率を６０体積％に、周速を１５ｍ／ｓに、分散時間を５時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図を図６に示す。ブラッグ角２θの少なくとも９．５°±０．３°および２７．３°±０．３°にピークが確認された。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、２－フルオロ－４－クロロトルエンが本実施例で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶中のオキシチタニウムフタロシアニンに対して０．４質量％含有されていることが確認された。

【００９４】

〔比較例１－１〕

実施例１－１において、分散機を図２に示すような横型の循環式サンドミルＵＶＭ５型（アイメックス（株）社製）に、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを－メチルピロリドンに、分散に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料および－メチルピロリドンの使用量をそれぞれ１．５部および８．５部に、メディア粒子２５を直径０．５ｍｍ（平均値）のジルコニアビーズに、メディア粒子２５の見かけ充填率を６０体積％に、周速を８ｍ／ｓに、分散時間を２０時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。ジャケット２３に流す媒体は実施例１－１と同様のものを使用したが、分散時の分散液の温度は２４℃以上３０℃以下であった。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図４と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、－メチルピロリドンが本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して２．６質量％含有されていることが確認された。

【００９５】

〔比較例１－２〕

実施例１－１において、分散機を図２に示すような横型の循環式サンドミルＵＶＭ５型（アイメックス（株）社製）に、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを２－フルオロ－４－クロロトルエンに、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を合成例３で有られたオキシチタニウムフタロシアニン顔料（メッシュ掛けして細粒化したウェットケーキ）に、分散に用いるオキシチタニウムフタロシアニン顔料および２－フルオロ－４－クロロトルエンの使用量をそれぞれ５．８部および９．０部に、メディア粒子２５を直径０．３ｍｍ（平均値）のジルコニアビーズに、メディア粒子２５の見かけ充填率を６０体積％に、周速を１５ｍ／ｓに、分散時間を１２時間に変更した以外は、実施例１－１と同様に処理し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末Ｘ線回折図は図６と同様であった。

また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に基づいたプロトン比率から換算した結果、２－フルオロ－４－クロロトルエンが本実施例で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶中のオキシチタニウムフタロシアニンに対して０．４質量％含有されていることが確認された。

【００９６】

〔実施例２－１〕

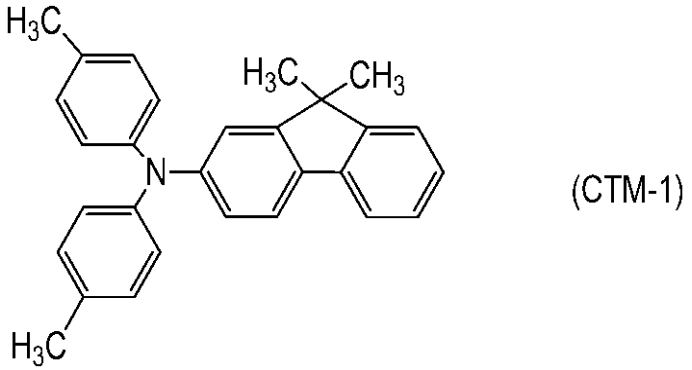
酸化スズで被覆した硫酸バリウム粒子（商品名：ＰＣ－１、三井金属鉱業（株）製）６０部、酸化チタン粒子（商品名：ＴＩＴＡＮＩＸ　ＪＲ、テイカ（株）製）１５部、レゾール型フェノール樹脂（商品名：フェノライト　Ｊ－３２５、ＤＩＣ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ製、固形分７０質量％）４３部、シリコーンオイル（商品名：ＳＨ２８ＰＡ、東レ・ダウコーニング（株）（旧：東レシリコーン（株））製）０．０１５部、シリコーン樹脂（商品名：トスパール１２０、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社（株）製）３．６部、２－メトキシ－１－プロパノール　５０部、メタノール　５０部を２５時間、サンドミルで分散処理することによって、導電層用塗布液を調製した。

この導電層用塗布液を、支持体としてのアルミニウムシリンダー上に浸漬塗布し、得られた塗膜を３０分間１４０℃で乾燥させることによって、膜厚が１９μｍの導電層を形成した。

【００９７】

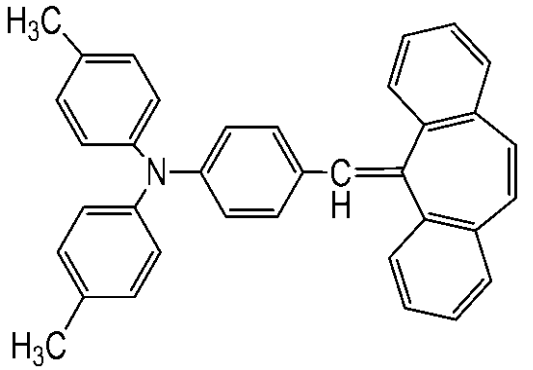
次に、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ（株）製）１０部およびメトキシメチル化６ナイロン樹脂（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、帝国化学（株）製）３０部を、メタノール４００部／ｎ－ブタノール２００部の混合溶剤に溶解させるこ

とによって、下引き層用塗布液を調製した。
この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって、膜厚が０．６μｍの下引き層を形成した。
【００９８】
次に、実施例１－１で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）１０部、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックＢＸ－１、積水化学工業（株）製）５部、シクロヘキサノン２００部、および直径１ｍｍのガラスビーズ４００部をサンドミルに入れ、４時間分散処理した。この分散液に、シクロヘキサノン９０部、酢酸エチル３００部を加えて希釈することによって、電荷発生層用塗布液を調製した。
この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を１０分間１００℃で乾燥させることによって、膜厚が０．２３μｍの電荷発生層を形成した。
【００９９】
次に、下記式（ＣＴＭ－１）で示される化合物（電荷輸送物質）８部、下記式（ＣＴＭ－２）で示される化合物（電荷輸送物質）１部、ポリカーボネート樹脂（商品名：ユピゼータＰＣＺ－４００、三菱ガス化学（株）製）１０部を、キシレン６０部およびジメトキメタン４０部を混合し、電荷輸送物質を含有する溶解液を調製した。
【化１】



(CTM-1)

【化２】



(CTM-2)

【０１００】
この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を１２５℃、４０分間で乾燥させることによって、膜厚が２３μｍの電荷輸送層を形成した。このようにして、本実施例の電子写真感光体を作製した。
【０１０１】
次に、作製した電子写真感光体について、繰り返し使用後の出力画像の評価を行った。評価装置としては、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンター（Ｐ４５１５ｎ）を用いた。電子写真プロセスは高速であるほど、すなわちサイクルタイムが短いほど、電子写真感光体の特性上、画像評価としては厳しい条件となる。そこで、高速プロセスにおける有用性を確認するため、レーザービームプリンター本体のサイクルタイムが０．２２秒となるように駆動系および制御系を改造した。
【０１０２】

まず、電子写真感光体を上記レーザービームプリンターのプロセスカートリッジに装着し、温度３２℃、相対湿度８０％の環境下に設置した。設置してから２４時間が経過した後、同環境下にて、Ａ４サイズの画像評価を開始した。画像形成間隔をあけずに、１ｃｍ間隔で１ドットの横線画像２０，０００枚を連続して出力させた。

【０１０３】

その後、ゴースト画像の評価を実施した。ゴースト画像評価は、以下のような方法で行った。

ゴースト画像評価は、１枚目にベタ白画像を出力し、その後ゴーストチャートを４種各１枚の計４枚出力する。次に、ベタ黒画像を１枚出力した後に再度ゴーストチャートを４種各１枚の計４枚出力する。この順番で画像出力を行い、計８枚のゴースト画像で評価した。ゴーストチャートは、出力画像書き出し（紙上端１０ｍｍ）位置から３０ｍｍの範囲をベタ白背景に２５ｍｍ四方のベタ黒の正方形を等間隔、かつ、平行に４つ並べ、出力画像書き出し位置から３０ｍｍ以降はハーフトーンの印字パターンを４種類出力した。４種類のゴーストチャートをもとに、ランク分けを行った。

【０１０４】

４種類のゴーストチャートとは、出力画像書き出し位置から３０ｍｍ以降のハーフトーンパターンのみ異なるチャートである。ハーフトーンのパターンは、以下の４種類である。ただし、下記の（１）～（３）は横線のパターンであり、電子写真感光体の表面に照射されるレーザースキャナーの走査方向（上記レーザービームプリンターで出力された用紙の出力方向に直交する方向）を意味する。

（１）横線：１ドット、１スペースの印字パターン

（２）横線：２ドット、２スペースの印字パターン

（３）横線：２ドット、３スペースの印字パターン

（４）桂馬パターンの印字パターン（将棋の桂馬の動きのように、縦２マス横３マスの６マス長方形の対角の２ドットを印字するパターン）

【０１０５】

ゴーストの画像ランクの判断基準を以下に示す。

ランク１：全てのゴーストチャートでゴーストは見えない。

ランク２：一部のゴーストチャートでゴーストがかすれて見える。

ランク３：全てのゴーストチャートでゴーストがかすれて見える。

ランク４：一部のゴーストチャートでゴーストが見える。

ランク５：全てのゴーストチャートでゴーストが見える。

ランク６：全てのゴーストチャートでゴーストが鮮明に見える。

【０１０６】

以上の評価は、実施例１－１で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に対して、合計３ロットの電荷発生層用塗布液を作製し、同様にして電子写真感光体を作製し、評価を実施した。

評価結果を表１に示す。

【０１０７】

〔実施例２－２〕

実施例２－１において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例１－２で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例２－１と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

【０１０８】

〔実施例２－３〕

実施例２－１において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例１－３で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例２－１と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

【０１０９】
〔実施例２－４～実施例２－１１〕
実施例２－１において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例１－４～実施例１－１１で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶にそれぞれ変更した以外は、実施例２－１と同様にして本実施例の電子写真感光体をそれぞれ作製し、評価した。それらの評価結果を表１に示す。
【０１１０】
〔実施例２－１２〕
実施例２－１において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例１－１２で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例２－１と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。
【０１１１】
〔比較例２－１〕
実施例２－１において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例１－１で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例２－１と同様にして本比較例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。
【０１１２】
〔比較例２－２〕
実施例２－１において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例１－２で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例２－１と同様にして本比較例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。
【０１１３】
【表１】

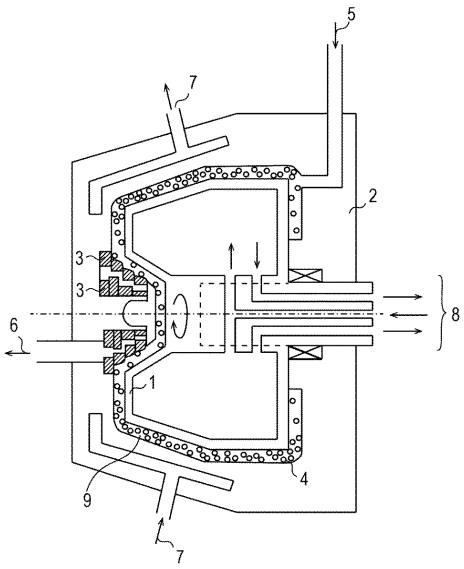
	フタロシアニン	初期画像 ゴーストランク			耐久後の画像 ゴーストランク		
		1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
実施例2－1	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク2	ランク2	ランク2	ランク3	ランク3	ランク3
実施例2－2	ｸﾛﾛｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク3	ランク3	ランク3	ランク4	ランク4	ランク4
実施例2－3	ｸﾛﾛｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク2	ランク2	ランク2	ランク3	ランク3	ランク3
実施例2－4	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク1	ランク1	ランク1	ランク2	ランク2	ランク2
実施例2－5	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク1	ランク1	ランク1	ランク2	ランク2	ランク2
実施例2－6	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク1	ランク1	ランク1	ランク2	ランク2	ランク2
実施例2－7	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク3	ランク3	ランク3	ランク4	ランク4	ランク4
実施例2－8	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク2	ランク2	ランク2	ランク3	ランク3	ランク3
実施例2－9	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク2	ランク2	ランク2	ランク3	ランク3	ランク3
実施例2－10	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク2	ランク2	ランク2	ランク3	ランク3	ランク3
実施例2－11	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク3	ランク3	ランク3	ランク4	ランク4	ランク4
実施例2－12	ｵｷｼﾁﾀﾆﾙﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク3	ランク3	ランク3	ランク4	ランク4	ランク4
比較例2－1	ﾋﾄﾞﾛｷｼｶﾞﾘｳﾑﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク4	ランク4	ランク5	ランク6	ランク5	ランク6
比較例2－2	ｵｷｼﾁﾀﾆﾙﾌﾀﾛｼｱﾆﾝ	ランク5	ランク4	ランク6	ランク6	ランク6	ランク6

【０１１４】
実施例２－１～２－１２では、電荷発生層用塗布液毎のゴースト画像のばらつきが小さく、高速プロセスの電子写真装置で使用しても、初期だけでなく、繰返し使用後においてもゴーストのレベルが改善された、高品質な画像が得られた。
一方、比較例２－１および２－２では、電荷発生層用塗布液毎のゴースト画像のばらつきが大きく、特に繰返し使用後ではゴーストのレベルが悪い画像が得られた。

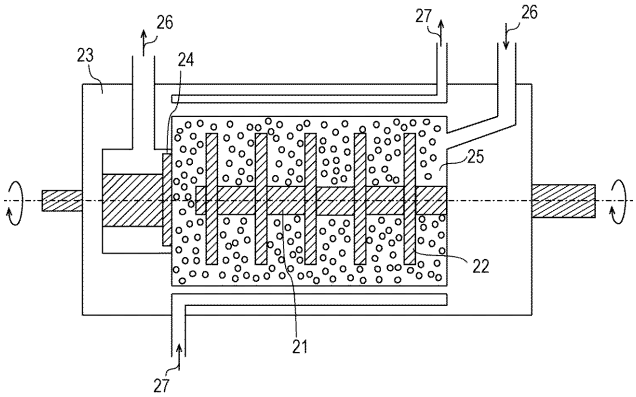
【符号の説明】
【０１１５】
１　ローター
２　ジャケット
３　メディア粒子分離手段
４　メディア粒子
５　被分散液の供給口
６　被分散液の排出口
７　冷媒または熱媒（ジャケット供給用）
８　冷媒または熱媒（ローター供給用）
９　環状空間
２１　軸
２２　ディスク
２３　ジャケット
２４　メディア粒子分離手段（スクリーン）
２５　メディア粒子
２６　被分散液の供給口および排出口
２７　冷媒または熱媒（ジャケット供給用）

３１　電子写真感光体
３２　軸
３３　帯電手段
３４　像露光光
３５　現像手段
３６　転写手段
３７　クリーニング手段
３８　像定着手段
３９　プロセスカートリッジ
４０　案内手段
４１　前露光光
Ｐ　転写材

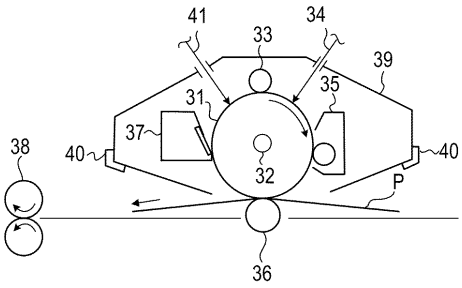
【図１】



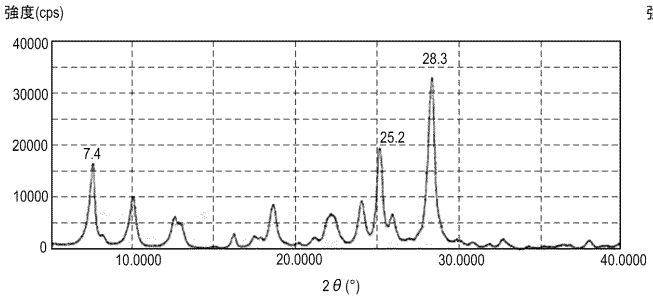
【図２】



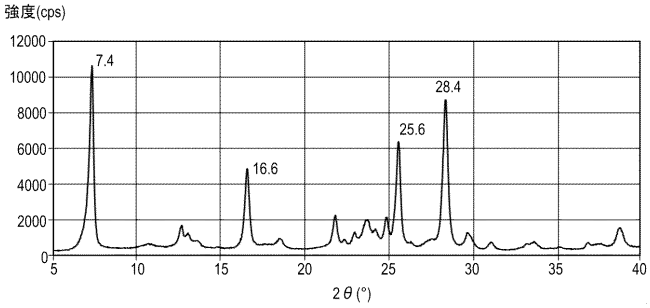
【図３】



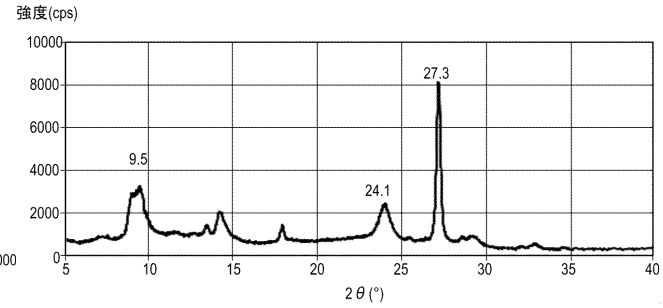
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
(74)代理人 100174230
弁理士 田中 尚文
(74)代理人 100114915
弁理士 三村 治彦
(72)発明者 雲井 郭文
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
(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

Ｆターム(参考) 2H068 AA19 BA39 EA04 FA18
4H048 AA02 AC59 AD15 BB20 BD81 BD82 VA85 VB10