

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3718526号  
(P3718526)

(45) 発行日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(24) 登録日 平成17年9月9日(2005.9.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I
<b>G03G 5/06</b>	G03G 5/06 371
<b>C09B 67/12</b>	C09B 67/12
<b>C09B 67/50</b>	C09B 67/50 Z

請求項の数 10 (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-523899</p> <p>(86) (22) 出願日 平成8年2月2日(1996.2.2)</p> <p>(65) 公表番号 特表平10-513573</p> <p>(43) 公表日 平成10年12月22日(1998.12.22)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/DE1996/000207</p> <p>(87) 国際公開番号 W01996/024638</p> <p>(87) 国際公開日 平成8年8月15日(1996.8.15)</p> <p>審査請求日 平成14年11月8日(2002.11.8)</p> <p>(31) 優先権主張番号 195 05 784.8</p> <p>(32) 優先日 平成7年2月8日(1995.2.8)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 ゼンジエント イメージング テクノロジ ーズ ゲーエムペーハー ドイツ国、デー—06766 ヴォルフ エン、エミルーフィッシャー—ストラッセ 3、ヘミーパーク ビッターフェルド— ヴォルフエン</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三宅 正夫</p> <p>(74) 代理人 弁理士 土橋 皓</p> <p>(72) 発明者 リヒテル, アンドレアス エム. ドイツ国、デー—06126 ハレ、ヴォ ルフスブルゲル ストラッセ 30番地</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 電子写真活性なチタニルフタロシアニン変態の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタニルフタロシアニンを下記混合物(A)中に溶解し、ついでこのチタニルフタロシアニンを水と極性有機溶媒との存在下に沈澱させる方法であって、上記混合物(A)はペンタフルオロプロピオン酸と、溶媒、即ち(1)ハロゲン化アルカン類、(2)ハロゲン化芳香族化合物及び(3)ハロゲン化アルカン類とハロゲン化芳香族化合物との少くとも1つと、スルホン酸又はスルホン酸混合物との組み合わせ、からなる群から選ばれた溶媒との混合物であることを特徴とする電子写真活性なチタニルフタロシアニンを製造する方法。

【請求項 2】

ハロゲン化アルカンがメチレン・クロライド、ジクロロエタン、トリクロロメタン及びトリクロロエタンから選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ハロゲン化アルカンがメチレン・クロライドであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

スルホン酸が、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸から選ばれる脂肪族スルホン酸であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

スルホン酸が p - トルエンスルホン酸であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項6】

極性有機溶媒 / 水の混合物中で沈澱を起こさせることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項7】

メタノール（40乃至60容量%）と水との混合物を使用することを特徴とする請求項6に記載の方法。

## 【請求項8】

メタノール（45乃至55容量%）と水との混合物を使用することを特徴とする請求項6に記載の方法。

## 【請求項9】

メタノール（50容量%）と水との混合物を使用することを特徴とする請求項6に記載の方法。

## 【請求項10】

用いられるチタニルフタロシアニンがジイミノ - イソインドールから製造されたものであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

本発明はチタニルフタロシアニンの変態 (modification) を製造する新しい方法に関するものである。これらの高度で活性な形態は、電子写真術における画像生成要素として使用することができる。

電子写真術においてチタニルフタロシアニンを用いることはかなり以前から知られている。(例えば米国特許第3825422号。)この化合物を取り扱う場合、その形態によってその電子写真的活性が異なることは明らかにされている。それぞれの変態には個別の製造者によってそれぞれの名称が与えられている [形態I (あるいはベータ又はA) ; 形態II (あるいはアルファ又はB) ; 形態III (あるいはC又はm) ; 形態IV (あるいはγ又は「新形態」) ; 形態X ; 形態Z1及び形態Z2]。適切な処理を行えば、電子写真的に活性の低い形態 (例えばアルファ - 形態又はベータ - 形態) を、電子写真的に活性の高い形態に (好ましくは形態IVに) 転移させることができることは重要である。よく知られているように、すでによく知られた酸ペースト処理 (acid-pasting) によって容易にこれを起こさせることができる。これは、フタロシアニンを濃硫酸に溶解し、水を加えて再沈澱させるものである。この場合、それぞれの変態を純粋な形態で得ることは困難である。例えば、DE 3823363には、形態IVを製造する方法が記述されている。

一般にチタニルフタロシアニンを製造するには、ジイミノ - イソインドールと  $Ti(OR)_4$  ( $R = C_1 - C_6$ ) とからの合成経路の方が、フタロニトリルと塩化チタンとの経路よりも有利と思えることは明らかであろう。EP-A-460565ならびにそれに続く出願には、それぞれの多形チタニルフタロシアニン形態の製造が詳しく述べられている。ここでは、粗チタニルフタロシアニンを、溶媒としてのトリフルオロ酢酸 / メチレン・クロライドに加え、続いて溶媒系、特にアルコール (MeOH) と水を用いてチタニルフタロシアニンを沈澱させ、続いてこの沈澱を洗浄し、乾燥させることによって、形態IVを製造している。その後公開された別の特許 (EP-A-508772) では、1, 3 - ジイミノ - イソインドールとテトラブトキシチタニウムとからの形態Iの製造 ; 形態Xを得るためにこれをトリフルオロ酢酸に溶解すること ; ハロベンゼン、特にクロロベンゼンを用いる処理によって形態Xを形態IVに転移させること、が開示されている。

Fujimaki, Y.ら (J. Imag. Techn. 17(1991)202) によれば、形態IVの顕著な特徴は、13V/secのダーク・ウエイスト (dark waste) (負荷電圧-600V)、 $0.75\text{erg/cm}^2$ の半衰エネルギー (half-fall energy)  $E/2$  (800mmにて)、及び $10\text{erg/cm}^2$ における70Vの後電位 (afterpotential) である。さらに、形態IVの顕著な特徴は、X線回折図において2θで $9.4^\circ$ 及び $27.3^\circ$ にピークを有することである。

本発明の目的は、電子写真活性なチタニルフタロシアニンを製造する新しい方法を提供することにある。

本発明による電子写真活性チタニルフタロシアニンの製造方法は、粗製の、電子写真的に

10

20

30

40

50

不活性なチタニルフタロシアニンを、ペンタフルオロプロピオン酸と、(ハロゲン化アルカン類、ハロゲン化芳香族化合物、あるいはハロゲン化アルカン類及び/又はハロゲン化芳香族化合物及びスルホン酸又はスルホン酸混合物からなる群から選ばれた)溶媒との混合物中に溶解し、水を用いて、また必要に応じてさらに別の極性有機溶媒の存在下に、このチタニルフタロシアニンを沈澱させることからなるものである。

この電子写真活性なチタニルフタロシアニンは明らかに形態IVである。なぜなら、このものはX線回折図でその特徴を示しているからである。すなわち、このものはX線回折図において $9.4^\circ$ 及び $27.3^\circ$ に特徴的な回折角度を示すからである。

本発明方法において用いるハロゲン化アルカンはポリクロロアルカンあるいはポリブロモアルカンであり、好ましくはメチレン・クロライド、ジクロロエタン、トリクロロメタン、トリクロロエタンの中から選ばれ、特にメチレン・クロライドである。ハロゲン化芳香族化合物の例としてはクロロベンゼンがある。

10

また、ハロゲン化アルカン及び/又はハロゲン化芳香族化合物と組み合わせて溶媒として用いるスルホン酸は、脂肪族又は芳香族のスルホン酸であり、特にフッ素化スルホン酸である。モノスルホン酸だけでなく、ジスルホン酸、カルボキシスルホン酸、あるいはスルホホスホン酸を用いることもできる。特に有利なスルホン酸は、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸の中から選ばれ、特にp-トルエンスルホン酸又はメタンスルホン酸、あるいはこれら二種の混合物である。しかし、この他のスルホン酸混合物を用いることも可能である。

ペンタフルオロプロピオン酸と、ハロゲン化アルカン/芳香族化合物と、スルホン酸又はスルホン酸混合物との比率は、1:2ないし6:0.1ないし4の範囲内、好ましくは、1:2.5ないし4.5:1ないし2.5の範囲内である。

20

出発物質としては、ジイミノ・イソインドールから製造したチタニルフタロシアニンを使用することが好ましい。

前記溶媒(混合物)に溶解したチタニルフタロシアニンの沈澱は、水の中で起こさせることができるが、好ましくは、メタノール:水の混合物の中で起こさせる。その場合、メタノールの含有量は、40%ないし60%の範囲内、特に45%ないし55%の範囲内、好ましくは1:1の比率である。

これまで知られている、トリフルオロ酢酸及びメチレン・クロライドを用いる活性化法と比較すれば、本方法は、特に、ペンタフルオロプロピオン酸と、メチレン・クロライドと、メタンスルホン酸及びトルエンスルホン酸の混合物とを用いた場合に、目立ってすぐれた時空収率(space-time-yield)を示す。これとは別に、原料物質として純度の低いチタニルフタロシアニンをを用いることができ、これは経済的利益につながる。

30

驚くべきことに、特にEP-A-460565の記載と比較した場合、

- 1) 別の溶媒系への溶解が可能であること、及び、
- 2) そこに記されているような60:40ないし40:60の混合比のメタノール/水の溶媒系を用いる沈澱によって、形態X(EP-A-460565の第2表及び特に第3表を参照)を生じることなく、形態IVを生じること、が示された。

水だけで沈澱させる場合、形態IVが高い割合で得られる。

以下に、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

40

#### 実施例 1

ペンタフルオロプロピオン酸60mlとメチレン・クロライド240mlとの混合物の中にチタニルフタロシアニン10gを溶解した。この暗緑色の溶液を、メタノールと水の混合物(1:1)1.5l中によく攪拌しながら注入した。沈澱が完了した段階で、この混合物をガラス・フリット上で濾過した。続いて水で洗浄(1lを用いて4回)し、さらにメチレン・クロライド(0.5l)及びアセトン(0.5l)で洗浄し、真空乾燥すれば、第1表に列記したような電子写真特性を有する濃青色のチタニルフタロシアニン9.9gが得られた。

#### 実施例 2

ペンタフルオロプロピオン酸15mlと、メチレン・クロライド60mlと、p-トルエンスルホン酸のクロロベンゼン中30%溶液75mlとの混合物の中にチタニルフタロシアニン10g

50

を溶解した。この暗緑色溶液を、メタノールと水との混合物（1：1）2 l 中に良く攪拌しながら注入した。沈澱が完了した段階で、この混合物をガラス・フリット上で濾過した。続いて実施例 1 の場合のように洗浄すれば、第 1 表に列記したような電子写真特性を有する濃青色のチタニルフタロシアニンが得られた。

#### 実施例 3

ペンタフルオロプロピオン酸 15ml と、メチレン・クロライド 60ml と、メタンスルホン酸 20ml との混合物の中にチタニルフタロシアニン 10g を溶解した。この暗緑色の溶液を、メタノールと水との混合物（1：1）1.5 l 中に良く攪拌しながら注入した。沈澱が完了した段階で、この混合物をガラス・フリット上で濾過した。続いて実施例 1 の場合のように洗浄し、真空乾燥すれば、第 1 表に列記したような電子写真特性を有する濃青色のチタニルフタロシアニン 4.9g が得られた。

10

#### 実施例 4

メタノール：水が 60：40 の混合物を用いて沈澱させること以外は実施例 3 の場合と同様にして実験操作を行った。濾過、洗浄、乾燥の後、実施例 3 の場合と同じように所望の電子写真特性を有する濃青色のチタニルフタロシアニンが得られた。

#### 実施例 5

メタンスルホン酸の代わりに、トリフルオロメタンスルホン酸とトルエンズルホン酸との 1：2 比の混合物を 15ml 用いる他は、実施例 3 と同様にして実験操作を行った。濾過、洗浄、乾燥の後、実施例 3 の場合と同じように所望の電子写真特性を有する濃青色のチタニルフタロシアニンが得られた。

20

それぞれの操作方法によって製造されたチタニルフタロシアニンの電子写真特性を二重層系（double layer system）で判定した。この場合、アルミニウム張りポリエステル裏材を、チタニルフタロシアニンのポリカーボネート/メチレン・クロライド中の分散液で被覆した。こうして生成した CGL を乾燥させた後、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - (m - トリル) - ベンジジンのポリカーボネート/メチレン・クロライド中溶液で被覆し、乾燥後に測定した。

### 第 1 表

#### 製品

実施例	$U_D$ [V/3sec]	$U_0$ [V]	$E_{0.5}$ [ $\mu$ J/cm <sup>2</sup> ]	$U_R$ [V]
1	32	930	0.15	<10
2	25	920	0.13	<10
3	30	870	0.12	<10

30

ここに、

$U_D$  = 暗減退 (dark fall-off)

$U_0$  = 再負荷電位 (recharge potential)

$E_{0.5}$  =  $U_0$  を 50% 減衰させるに必要な光の量

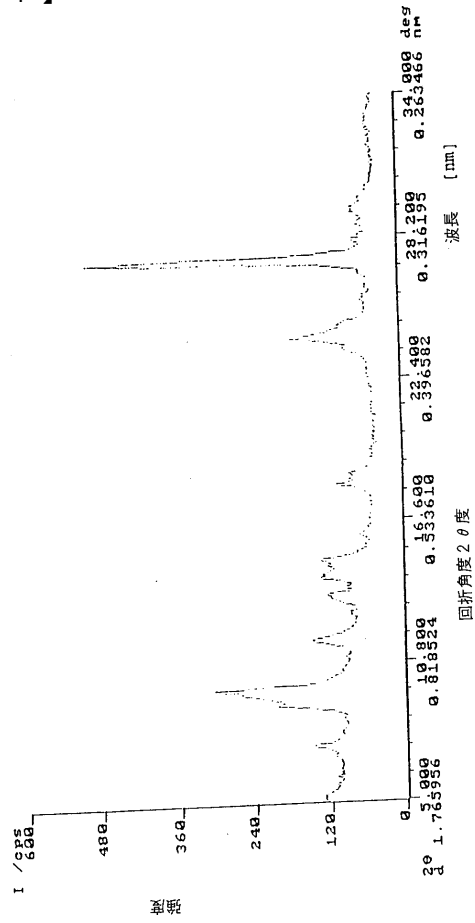
$U_R$  =  $6 \mu$  Jcm<sup>-2</sup> 白色光による後電位 (afterpotential)

40

実施例 1、2、3 のそれぞれによって製造された製品は、それぞれ第 1 図、第 2 図、第 3 図における X 線回折スペクトルを示す。

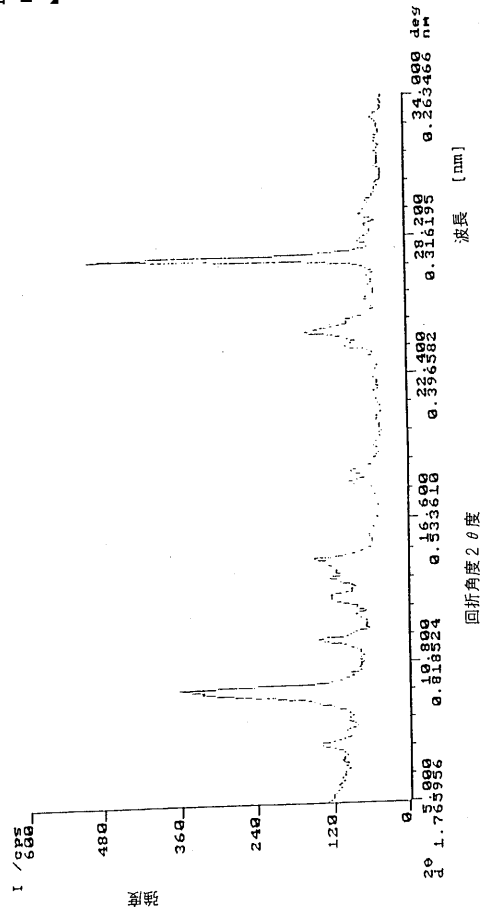
【 図 1 】

Fig. 1



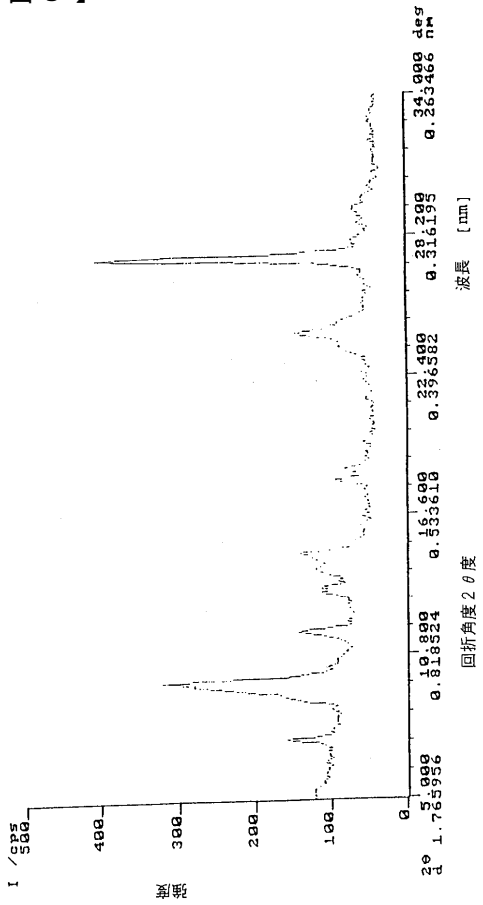
【 図 2 】

Fig. 2



【 図 3 】

Fig. 3



---

フロントページの続き

- (72)発明者 アケルマン, ローラント  
ドイツ国、デー - 0 6 7 4 9 ピツテルフェルト、ハーンステイケンヴェーク 20番地
- (72)発明者 ルッツ, マンフレート  
ドイツ国、デー - 5 9 5 8 1 ヴァルスタイン、ホーレル ヴェーク 18番地
- (72)発明者 ハンペルト, ハンス - ヨーゼフ  
ドイツ国、デー - 5 9 6 0 9 アンレヒテ、ハントヴェルケルストラッセ 11番地

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開平05 - 098183 (JP, A)  
特開平05 - 098182 (JP, A)  
特開平05 - 009402 (JP, A)  
特開平02 - 269776 (JP, A)  
特開平02 - 215867 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G03G 5/06 371

C09B 67/12

C09B 67/50