

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6415514号  
(P6415514)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl.

G03G 5/06 (2006.01)

F 1

G03G 5/06 371

請求項の数 8 (全 93 頁)

(21) 出願番号 特願2016-211018 (P2016-211018)  
 (22) 出願日 平成28年10月27日 (2016.10.27)  
 (65) 公開番号 特開2017-83842 (P2017-83842A)  
 (43) 公開日 平成29年5月18日 (2017.5.18)  
 審査請求日 平成29年9月7日 (2017.9.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-212042 (P2015-212042)  
 (32) 優先日 平成27年10月28日 (2015.10.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 渡口 要  
 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 日當 翔馬  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】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、並びに、フタロシアニン顔料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体と、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含有する感光層を有する電子写真感光体であって、

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の、結晶相關長を  $r$  とし、結晶粒子のサイズを  $R$  としたときに、

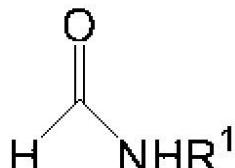
$R$  が  $81\text{ nm}$  以上  $148\text{ nm}$  以下であり、かつ、

$k = r / R$  が  $0.17$  以上  $0.42$  以下であり、

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いたX線回折スペクトルにおけるブレーリング角度  $2\theta$  の  $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$  及び  $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$  にピークを示す結晶型であり、かつ、式(A1)で示されるアミド化合物をその粒子内に含有する結晶粒子を有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】

## 式(A1)



10

(上記式(A1)中、R<sup>1</sup>は、メチル基を示す。)

**【請求項2】**

前記結晶粒子の粒度分布における、サイズが60nm以上200nm以下である結晶粒子の体積頻度vが、80%以上である請求項1に記載の電子写真感光体。

**【請求項3】**

前記結晶粒子内に含有される前記式(A1)で示されるアミド化合物の含有量が、前記結晶粒子の含有量に対して、0.1質量%以上1.4質量%以下である請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

**【請求項4】**

請求項1乃至3の何れか1項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段と、を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

**【請求項5】**

請求項1乃至3の何れか1項に記載の電子写真感光体と、並びに、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段と、を有することを特徴とする電子写真装置。

**【請求項6】**

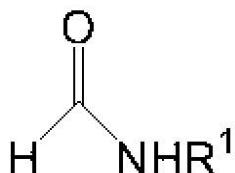
ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料であつて、

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の、結晶相関長をrとし、結晶粒子のサイズをRとしたときに、Rが81nm以上148nm以下であり、かつ、k = r / R が0.17以上0.42以下であり、

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラグ角度2 $\theta$ の7.4°±0.3°及び28.2°±0.3°にピークを示す結晶型であり、かつ、式(A1)で示されるアミド化合物をその粒子内に含有する結晶粒子を有することを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料。

**【化2】**

**式(A1)**



(上記式(A1)中、R<sup>1</sup>は、メチル基を示す。)

**【請求項7】**

前記結晶粒子の粒度分布における、サイズが60nm以上200nm以下である結晶粒子の体積頻度vが、80%以上である請求項6に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料。

**【請求項8】**

前記結晶粒子内に含有される前記式(A1)で示されるアミド化合物の含有量が、前記結晶粒子の含有量に対して、0.1質量%以上1.4質量%以下である請求項6又は7に記載のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、電子写真感光体、係る電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置、並びに、フタロシアニン顔料に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

10

20

30

40

50

光導電体としての機能に優れるフタロシアニン顔料は、電子写真感光体、太陽電池、センサー、スイッチング素子などの材料に用いられている。フタロシアニン顔料は、その結晶型が異なる場合は勿論のこと、その結晶型が同一であっても、結晶を製造する過程が異なる場合（紫外線照射処理や粉碎処理や溶剤処理などの処理方法、又は合成法など）には異なる電気特性を示すことが知られている。

#### 【0003】

フタロシアニン顔料（特に、チタニルフタロシアニンやガリウムフタロシアニン）は、様々な波長領域の光に高い感度を有するという特性を有することから、短波長領域から長波長領域まで様々な発振波長の半導体レーザを像露光手段として用い得る電子写真装置の電子写真感光体における電荷発生物質として用いられている。10

#### 【0004】

しかしながら、感度が非常に高いフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体は、その高い感度に起因して、フォトキャリア（正孔及び電子）が感光層（電荷発生層）中に滞留しやすい。この滞留したフォトキャリアが原因となり、出力した画像にゴースト現象が発生しやすいという技術課題がある。具体的に、ゴースト現象としては、出力した画像において、感光体の前回転時に光が照射された部分のみが、濃度が濃くなるポジゴーストや、逆に濃度が薄くなるネガゴーストが挙げられる。

#### 【0005】

このゴースト現象を抑制する技術の検討が行われている。特許文献1では、フタロシアニン顔料と有機電子アクセプターと所定の溶剤とを含む混合物を湿式粉碎処理することにより、フタロシアニン顔料の結晶型を変換させつつ、当該顔料の表面及び／又は表面近傍に有機電子アクセプターを取り込み、かつ、微細化する技術を用いた電子写真感光体が開示されており、ゴースト現象の抑制効果が改善することが記載されている。一方、電子写真感光体に用いるフタロシアニン顔料に関し、その粒径や結晶格子の歪みを、粉碎や分散の条件を変えることで制御できることが示されている（特許文献2及び3）。20

#### 【0006】

特許文献2では、結着樹脂中に分散された、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラグ角度  $2 \pm 0.2^\circ$  の  $26.3^\circ$  に最も強いピークを持ち、かつ  $26.3^\circ$  の半値幅が  $0.4^\circ$  以下であるチタニルフタロシアニン（オキシチタニウムフタロシアニン）顔料を感光層に有する電子写真感光体が開示されている。これにより、繰り返しによる帯電電位の低下の小さい、電気特性の優れた感光体が得られることが示されている。半値幅の値は、粉碎、分散処理する時間の長さ、使用するビーズやボールなどの粉碎または分散用メディアの粒径の大きさや比重の大きさ及びボールミルなどの粉碎または分散用ミルの回転数の高さなどの製造条件に依存する。その理由として、粉碎や分散によってチタニルフタロシアニンへ加えられる応力により結晶格子が不均一に歪む可能性が挙げられている。30

#### 【0007】

特許文献3では、結着樹脂中に分散された、平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以上  $2 \mu\text{m}$  以下の粒度分布を持つフタロシアニン系化合物粒子を電荷発生物質として感光層に有する電子写真感光体が開示されている。これにより、メモリー現象及び点状欠陥（黒ボチ）が無く、感光層本来の絶縁耐圧が得られることが示されている。メモリー現象が無い理由は、平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  以上であることにより、フタロシアニン系化合物粒子と電子輸送能力の無い結着樹脂との界面が少なく、電子がトラップされる確率が小さいからだと説明されている。一方、絶縁耐圧が高く、かつ点状欠陥が無い理由は、平均粒径が  $2.0 \mu\text{m}$  以下であることにより、電荷発生物質がある程度の導電性を有するために実行的に感光層の膜厚が減少することの効果と、局所的な電荷の集中が起こり易くなり絶縁破壊の確率が高くなることの効果が共になくなり、結着樹脂による感光層本来の絶縁耐圧が得られるからだと説明されている。40

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

10

20

30

40

50

## 【0008】

【特許文献1】特開2006-72304号公報

【特許文献2】特開平7-319188号公報

【特許文献3】特開2000-147811号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

以上、電子写真感光体の電荷発生材料として用いるフタロシアニン顔料に関して、様々な改善が試みられている。

## 【0010】

しかしながら、近年の更なる高画質化・高速化に対しては、電子写真感光体として求められる帯電性を維持しながら、様々な環境下・条件下においてゴーストを抑制することが求められている。本発明者らの検討によれば、上記特許文献1に記載されている電子写真感光体では、低温低湿環境といったより厳しい環境での使用時や長期繰り返し使用時におけるゴースト現象の抑制効果が不十分であった。

## 【0011】

また、特許文献2に記載のチタニルフタロシアニン顔料や特許文献3に記載のフタロシアニン系化合物（無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニン）を用いた電子写真感光体も、ゴースト現象の抑制効果や帯電性の維持が不十分であった。

## 【0012】

したがって、本発明の目的は、電子写真感光体として求められる帯電性を維持しながら、低温低湿環境での使用時や長期繰り返し使用時においても、ゴースト現象を抑制することができる電子写真感光体、並びに、係る電子写真感光体を用いた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にある。また、光導電体としての機能に特に優れるフタロシアニン顔料を提供することにある。

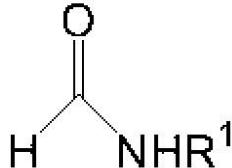
## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明にかかる電子写真感光体は、支持体と、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含有する感光層を有し、前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の、結晶相関長を  $r$  とし、結晶粒子のサイズを  $R$  としたときに、 $R$  が 81 nm 以上 148 nm 以下であり、かつ、 $k = r / R$  が  $0.17$  以上  $0.42$  以下であり、前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおけるブレーリング角度  $2\theta$  の  $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$  及び  $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$  にピークを示す結晶型であり、かつ、式(A1)で示されるアミド化合物をその粒子内に含有する結晶粒子を有することを特徴とする。

## 【化3】

## 式(A1)



(上記式(A1)中、R¹は、メチル基を示す。)

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明によれば、電子写真感光体として求められる帯電性を維持しながら、高いレベルのゴースト現象の抑制効果を達成可能な電子写真感光体、並びに、係る電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置、更に、光導電体としての機能に特に優れ

10

20

30

40

50

るフタロシアニン顔料を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0015】**

【図1】実施例43で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真の一部である。

【図2】実施例43で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のCuK線を用いたX線回折スペクトルである。

**【図3】**本発明に関わる電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【図4】本発明に関わる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

10

**【図5】**ゴースト評価用画像を示す図である。

**【発明を実施するための形態】**

**【0016】**

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。本発明者らは、フタロシアニン顔料の光導電体としての機能を更に向上し、更に、フタロシアニン顔料を電荷発生物質として用いた電子写真感光体に起因するゴースト現象の抑制効果を、更に高いレベルで達成するための方法を検討した。詳細を以下に示す。

**【0017】**

先ず、本発明における「結晶粒子」と「結晶相關長」について説明を行う。本発明において、フタロシアニン顔料の「結晶粒子」とは、フタロシアニン分子が集合して一体となつた、フタロシアニン顔料の1次粒子である。図1に、フタロシアニン顔料の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示した。図1における塊1つ1つが結晶粒子である。詳細は後述するが、本発明における「結晶粒子のサイズR」は、フタロシアニン顔料の結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径を意味する。

20

**【0018】**

一方、本発明において、フタロシアニン顔料の「結晶相關長」とは、上記結晶粒子中におけるフタロシアニンの単結晶とみなせる領域の大きさである。結晶相關長は、局所的な結晶面間隔や結晶面方向の乱れとして定義される結晶歪みと、局所的には結晶歪みを持つつつも大域的には結晶面間隔や結晶面方向が変わらない領域として定義した結晶子のサイズに依存する(参考文献:中井泉、泉富士夫「粉末X線解析の実際」朝倉書店P.63)。尚、図1のSEM画像からは結晶歪みや結晶子自体を識別することはできない。詳細は後述するが、本発明においては、フタロシアニン顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルから、シェラーの式を用いて算出した値「r」を「結晶相關長」として扱うものとする。

30

**【0019】**

上述の通り、電子写真感光体に起因するゴースト現象は、フォトキャリア(正孔及び電子)が感光層(電荷発生層)中に滞留することが1つの発生要因である。そして、本発明者らが検討したところ、フタロシアニン顔料の結晶粒子中の結晶歪みが存在する部分および結晶粒子を構成する結晶子間の界面においてフォトキャリアの滞留が発生し得ることが分かった。したがって、結晶粒子の単位体積当たりの結晶歪みおよび結晶子間の界面を減らすことで、ゴースト現象の抑制効果が向上する、即ち、光導電体としての機能が高いフタロシアニン顔料が得られるのである。一方で、結晶粒子の単位体積当たりの結晶歪みおよび結晶子間の界面を減らし過ぎると、結晶粒子の電気抵抗が低下してしまい、電子写真感光体として求められる帯電性を達成できないことも分かった。

40

**【0020】**

以上の知見を通し、本発明者らが実験を重ねたところ、上記結晶粒子の単位体積当たりの結晶歪みおよび結晶子間の界面と相関の高いパラメータである、 $k = (結晶相關長 r) / (結晶粒子のサイズ R)$ を、0.17以上0.42以下という特定の範囲内とすることで、光導電体としての機能が高いフタロシアニン顔料が得られることが分かった。即ち、kが0.17以上0.42以下のフタロシアニン顔料を電荷発生物質として用いるこ

50

とで、帯電性を維持しながら、高いレベルのゴースト現象の抑制効果を達成可能な電子写真感光体が得られることが分かった。

#### 【0021】

ここで、パラメータ： $k = ( \text{結晶相関長 } r ) / ( \text{結晶粒子のサイズ } R )$ について、説明をする。結晶相関長は結晶歪みおよび結晶子間の界面が多い程小さいため、 $k$ が小さい程、結晶粒子の単位体積サイズ当たりに存在する結晶歪みおよび結晶子間の界面の数は多くなる。したがって、パラメータ  $k$  は上述した結晶粒子の単位体積当たりの結晶歪みおよび結晶子間の界面と高い相関を示すのである。

#### 【0022】

本発明者らの実験によると、パラメータ  $k$  が、0.17以上0.42以下であることが、本発明の効果を得るために必要な条件であることが分かった。 $k$  が 0.17 より小さないと、結晶歪みおよび結晶子間の界面が多くなり、この結晶歪みおよび結晶子間の界面に滞留するフォトキャリアの量が、最終的に得られる画像中にゴースト現象として認識されるレベルを超えてしまう。一方、 $k$  が 0.42 より大きくなると、上述の通り、結晶粒子の電気抵抗が、電子写真感光体として求められる帯電性を達成できないレベルまで低下してしまう。更に、 $k$  が 0.42 より大きいと、結晶粒子中の結晶歪みおよび結晶子間の界面が少なくなるため、結晶粒子自体が単結晶に近づくことにより、隣接する結晶粒子同士の表面の電気状態が似たものになる確率が高まる。その結果、結晶粒子同士が凝集し、電荷集中が発生やすくなり、電子写真感光体としての帯電性が低下する場合もある。

#### 【0023】

更に、本発明者らが検討したところ、パラメータ  $k$  が、0.17以上0.42以下である場合でも、結晶粒子のサイズ  $R$  が大き過ぎると、電荷集中が発生やすくなり、電子写真感光体としての帯電性が低下することも見出した。本発明者らの実験によると、 $R$  が 400 nm より大きくなると、電子写真感光体として求められる帯電性を達成できないレベルの電荷集中が発生してしまうことが分かった。

#### 【0024】

以上の通り、パラメータ： $k = ( \text{結晶相関長 } r ) / ( \text{結晶粒子のサイズ } R )$  が 0.17 以上 0.42 以下であること、及び、結晶粒子のサイズ  $R$  が 400 nm 以下であることを同時に満足するフタロシアニン顔料が光導電体としての機能が高く、係るフタロシアニン顔料を電荷発生物質として用いた電子写真感光体が、帯電性を維持しながら、高いレベルのゴースト現象の抑制効果を達成可能となるのである。

#### 【0025】

##### [フタロシアニン顔料]

これまで述べてきた通り、本発明のフタロシアニン顔料は、その結晶粒子のサイズを  $R$  とし、結晶相関長を  $r$  としたときに、 $k = r / R$  が 0.17 以上 0.42 以下であり、 $R$  が 400 nm 以下である。

#### 【0026】

結晶粒子のサイズ  $R$  は、結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径である。フタロシアニン顔料の結晶粒子の粒度分布は、結晶粒子の 1 次粒径を測定できるのであれば、例えば、動的光散乱法・レーザ回折法・重力沈降法・超音波減衰法・画像イメージング法などを利用して得ればよい。本発明の実施例においては、フタロシアニン顔料の結晶粒子の粒度分布を、SEMによる画像イメージング法により導出した。

#### 【0027】

具体的には先ず、得られたフタロシアニン顔料自体の SEM 画像を用い、画像処理ソフト Photoshop (Adobe 製) を用いて結晶粒子 (10,000 個以上) を抽出する。次いで、各結晶粒子の面積  $S$  を求め、この面積と同面積円の直径 ( $= 2 \times (S / \pi)^{1/2}$ ) を各結晶粒子のサイズ  $R_i$  とした。

#### 【0028】

また、電子写真感光体の状態から、フタロシアニン顔料の結晶粒子のサイズ  $R_i$  を算出する場合は、以下の様にして行う。先ず、電子写真感光体を、フタロシアニン顔料を含有

10

20

30

40

50

する層（感光層、電荷発生層）が表面に出るように加工する。例えば、溶剤などを用いてフタロシアニン顔料を含有する層より上の層を剥離すればよい。そして、フタロシアニン顔料を含有する層の表面を、感光体の円周方向に10等分、軸方向25等分して得られる250領域について、各々の領域の任意の観察位置を選択してSEM観察（図1は倍率10万倍）する。そして、各々の領域において、結晶粒子（1領域当たり40個以上。全領域で10,000個以上）を抽出し、上記の方法で各結晶粒子のサイズ $R_i$ を算出する。

## 【0029】

上記で算出した各結晶粒子のサイズ $R_i$ （総数 $N = 10,000$ ）を元に、粒度分布を求め、体積平均粒径として結晶粒子のサイズ $R$ を算出する。具体的には、算出した各結晶粒子の通し番号を $i$ （ $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ）、通し番号が $i$ の結晶粒子の直径を $R_i$ （nm）としたときに、以下の式

## 【0030】

## 【数1】

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N R_i^4}{\sum_{i=1}^N R_i^3}$$

## 【0031】

により結晶粒子のサイズ $R$ を算出する。

## 【0032】

結晶相関長 $r$ は、フタロシアニン顔料の、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルから、シェラーの式を用いて算出した値である。具体的な算出方法を、以下に示す。

## 【0033】

シェラーの式は、 $K$ をシェラー定数（形状因子定数）、 $\lambda$ をX線波長（nm）（CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルの場合、 $\lambda = 0.154$ ）、 $\tau$ を積分幅（rad）、 $\theta$ をブレーグ角度としたときに、下記式で表される。

## 【0034】

## 【数2】

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

## 【0035】

上記式において、 $\theta$ は、フタロシアニン顔料の、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度のピークを示すブレーグ角度である。係るピークを示すブレーグ角度は、X線回折スペクトルにおける $2\theta$ が $5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲に含まれることが一般的である。例えば、図2においては、最も高強度のピークを示すブレーグ角度は、 $2\theta = 7.5^\circ$ 付近である。更に、積分幅 $\tau$ は、この（X線回折スペクトルにおいては $2\theta$ ）におけるピーク面積を、ピーク高さで除することによって算出される値を、後述の標準試料および補正式によって補正した値である。ピークの位置、ピーク面積及びピーク高さは、X線回折スペクトルを、ベースラインの除去など適切な処理を施した上でプロファイル関数によりフィッティングし、得られたプロファイルパラメータから求めればよい。この際用いられるプロファイル関数としては、ガウス関数、ローレンツ関数、ピアソンVII関数、フォート関数、擬フォート関数、及びこれらの関数を非対称化したものなどが挙げられる（参考文献：中井泉、泉富士夫「粉末X線解析の実際」朝倉書店P. 120 123）。

## 【0036】

本発明においては、プロファイル関数として擬フォート関数を用いた。また、標準試料としてホウ化ランタンLaB<sub>6</sub>（NIST 660b）を用い、 $2\theta = 21.3^\circ$ のピー

10

20

30

40

50

クをプロファイル標準として用いた。このとき、積分幅の補正を以下のようにして行った  
(参考文献：中井泉、泉富士夫「粉末X線解析の実際」朝倉書店 P. 83 84, 254)。

## 【0037】

まず、フタロシアニン顔料および標準試料のX線回折ピークをプロファイルフィッティングして得られたフィッティングパラメータから、それぞれの試料について擬フオーラト関数の半値全幅のガウス関数成分 $X_{Pc,G}$ 、 $X_{ref,G}$ およびローレンツ関数成分 $X_{Pc,L}$ 、 $X_{ref,L}$ を求める。

## 【0038】

次に、半値全幅のガウス関数成分およびローレンツ関数成分の補正を下記式

## 【0039】

## 【数3】

$$X_G = \sqrt{X_{Pc,G}^2 - X_{ref,G}^2}$$

$$X_L = X_{Pc,L} - X_{ref,L}$$

## 【0040】

により行う。

## 【0041】

次に、補正した擬フオーラト関数の半値全幅 $X$ および形状パラメータ $\eta$ を次式によって計算する。

## 【0042】

## 【数4】

$$X = (X_G^5 + 2.69269X_G^4X_L + 2.42843X_G^3X_L^2 + 4.47163X_G^2X_L^3 + 0.07842X_GX_L^4 + X_L^5)^{1/5}$$

$$\eta = 1.36603 \frac{X_L}{X} - 0.47719 \left( \frac{X_L}{X} \right)^2 + 0.1116 \left( \frac{X_L}{X} \right)^3$$

## 【0043】

例えば本発明の実施例4の場合、形状パラメータ $\eta$ は0.76であった。これは、プロファイル関数である擬フオーラト関数がガウス関数よりもローレンツ関数の方に近いことを意味している。プロファイル関数がガウス関数であれば、半値全幅の補正是

## 【0044】

## 【数5】

$$X_G = \sqrt{X_{Pc,G}^2 - X_{ref,G}^2}$$

## 【0045】

により行う。一方プロファイル関数がローレンツ関数であれば、半値全幅の補正是

## 【0046】

## 【数6】

$$X_L = X_{Pc,L} - X_{ref,L}$$

## 【0047】

で行うべきである。本発明の半値全幅の補正值はこれら2種類の補正の間の値になっており、そのバランスを形状パラメータ $\eta$ が決めていることになる。

## 【0048】

最後に、補正した積分幅を

## 【0049】

10

20

30

40

50

## 【数7】

$$\beta = \frac{\pi X}{2[\sqrt{\pi \ln 2} (1 - \eta) + \eta]}$$

## 【0050】

により求める。こうすることで、装置由来の積分幅を標準試料によって除いた試料由来の積分幅を取り出すことが出来る。そして、シェラー定数  $K = 1$  として上記シェラーの式によって算出される値  $\beta$  が、「体積加重平均厚さ」という意味を持ち（参考文献：中井泉、泉富士夫「粉末X線解析の実際」朝倉書店P. 81 82）、これを本発明における「結晶相関長  $r$ 」と定義する。10

## 【0051】

尚、上述の通り、結晶粒子のサイズ  $R$  及び結晶相関長  $r$  は、体積平均での値を用いているが、これはゴースト現象の発生に影響する、結晶粒子1個当たり発生するフォトキャリアの量が、結晶粒子の体積に比例すると考えられるからである。

## 【0052】

フタロシアニン顔料の、CuK  $\alpha$  線を用いたX線回折スペクトルは、特性粉末X線回折測定によって得られる。測定の際、選択配向の影響を無くすために、キャピラリとして、Boro-Silicateキャピラリ（長さ70mm、肉厚0.01mm、内径0.7mm）（W.Muller製）を用いた（参考文献：中井泉、泉富士夫「粉末X線解析の実際」朝倉書店P. 119, 140 142）。そして、フタロシアニン顔料をこのキャピラリに詰めて特性粉末X線回折測定を行う一方、空のキャピラリ自体のX線回折測定を行いバックグラウンドデータとした。20

## 【0053】

本発明においては、上記各結晶粒子のサイズ  $R_i$  が60nm以上200nm以下である結晶粒子の体積頻度  $v$  が、80%以上であることが好ましい。具体的に、体積頻度は、下記式の通り、得られた粒度分布において60nm以上200nm以下の範囲の結晶粒子の体積を全て合計し、全結晶粒子の体積の合計で除することで求められる。

## 【0054】

## 【数8】

$$v = \frac{\sum_{60 \leq R_i \leq 200} R_i^3}{\sum_{i=1}^N R_i^3}$$

## 【0055】

電子写真感光体への露光電位を揃えた上でゴースト現象の抑制効果を評価する場合、光メモリーに対する光感度の割合（S/N比）が低くなると、ゴースト現象の抑制効果は小さくなる。サイズ  $R_i$  が小さい結晶粒子が多くなると、結晶粒子の内部の結晶相関長も小さくならざるを得ず、その結果、光感度が低下する。また、サイズ  $R_i$  が大きい結晶粒子が多くなると、結晶粒子内をキャリアが移動する際に遭遇する結晶歪みおよび結晶子間の界面の頻度が増加してしまう上に、励起子が拡散できる長さや結晶粒子が励起光を吸収できる割合に上限があるために、トラップサイトが増大するほどには感度は向上せず、S/N比が低下する。即ち、サイズ  $R_i$  が小さ過ぎる結晶粒子や大き過ぎる結晶粒子が少ない方が、S/N比の低下が抑制され、ゴースト現象の抑制効果が向上するのである。本発明者らの実験の結果、体積頻度が80%以上となる結晶粒子のサイズ  $R_i$  が、60nm以上200nmとすることで、より高いレベルのゴースト現象の抑制効果が得られることが分かった。40

## 【0056】

本発明のパラメータを満足するフタロシアニン顔料、即ち、 $k = r / R$  が0.17以上50

0.42以下であり、Rが400nm以下であるフタロシアニン顔料を得るための方法としては、結晶変換工程において、特定のミリング処理により、特定の時間に亘って特定の粉碎力（主に圧縮力、衝撃力、摩擦力、剪断力の4種類の作用からなる）を与える方法が挙げられる。ここで行うミリング処理とは、例えば、ガラスピーブーズ、スチールビーズ、アルミニナボールなどの分散剤とともに、あるいは分散剤を入れずに、サンドミル、ポールミルなどのミリング装置を用いて行う処理である。ミリング処理における粉碎力の強さを弱くしたいときには、マグネティックスターラによる攪拌や超音波分散によって処理してもよい。また、2種類以上の処理法を組み合わせても良い。

#### 【0057】

本発明者らの検討によると、特に、結晶変換工程の初期段階に強い粉碎力を与え、その後に弱い粉碎力を長い時間与えるような、2段階のミリング処理によって、結晶変換工程の制御を容易にしながら、本発明のフタロシアニン顔料を効率良く得られることを見出した。このような2段階のミリング処理が本発明のフタロシアニン顔料を得るのに適している理由を、本発明者らは以下のように推察している。

10

#### 【0058】

結晶変換工程は、結晶粒子の結晶型が顔料全体にわたって変換され終わるまでの初期段階と、結晶型の変化自体は小さいまま、結晶粒子のサイズ及び結晶相関長が変化していく後期段階に分かれる。本発明のフタロシアニン顔料は、従来のフタロシアニン顔料と比較して、結晶粒子のサイズが小さいこと、及び、結晶相関長が大きいことを特徴としている。しかし、一般に1段階の結晶変換において、この2つの特徴を満足するような粉碎力を与えることは難しい。なぜなら、結晶粒子のサイズを小さくするためには強い粉碎力を与える必要があるのに対し、結晶相関長を大きくするためには弱い粉碎力を与える必要があるからである。一方、上述の2段階のミリング処理を用いることで、結晶変換工程の初期段階において、結晶粒子のサイズが十分小さくなつければ、結晶変換工程の後期段階において、弱い粉碎力でも結晶粒子のサイズを小さくできる、更に、結晶相関長をゆっくり成長させることで、上述の2つの特徴を両立させることができるのである。このメカニズムからも明らかな通り、上述の2段階のミリング処理と、粉碎力の強弱を逆転させた場合、即ち、結晶変換工程の初期段階に弱い粉碎力を与え、その後に強い粉碎力を長い時間与えるような方法では、本発明のフタロシアニン顔料は得られない。また、結晶粒子の結晶型が顔料全体にわたって変換され終わるまでの初期段階において、結晶粒子のサイズを小さくすることが重要なので、結晶型の変換に必要な溶媒を使わない乾式処理を初期で行うような2段階のミリング処理では、本発明のフタロシアニン顔料は得られない。

20

#### 【0059】

##### [電子写真感光体]

本発明の電子写真感光体は、支持体、及び該支持体上に形成された感光層を有する。図3は、電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。図3中、101は支持体であり、102は下引き層であり、103は電荷発生層であり、104は電荷輸送層であり、105は感光層（積層型感光層）である。本発明において、102の下引き層は無くともよく、また、105の感光層は103の電荷発生層と104の電荷輸送層に分離した積層型ではなく単層型であってもよい。

30

#### 【0060】

##### <支持体>

支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましく、例えば、アルミニウム、鉄、銅、金、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属（合金）製の支持体や、表面に導電性皮膜を設けた金属、絶縁物の支持体などが挙げられる。絶縁物支持体としては、ポリエスチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂などのプラスチック、ガラス、紙製の支持体などがある。また、導電性皮膜としては、アルミニウム、クロム、銀、金などの金属薄膜や、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛などの導電性材料薄膜、銀ナノワイヤーを加えた導電性インクの薄膜などが挙げられる。

40

#### 【0061】

50

また、支持体の形状としては、例えば、円筒状、フィルム状などが挙げられる。これらの中でも、円筒状のアルミニウム製の支持体が、機械強度、電子写真特性及びコストの点で優れている。また、素管のまま支持体として用いてもよいが、電気的特性の改善や干渉縞の抑制のため素管の表面に対して切削、ホーニング、プラスト処理などの物理処理や、陽極酸化処理や、酸などを用いた化学処理などを施したもの的支持体として用いてもよい。素管に対して切削、ホーニング、プラスト処理などの物理処理を行うことにより、表面粗さを J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 で規定される十点平均粗さ  $R_{zjis}$  値で 0 . 8  $\mu m$  以上に処理した支持体は、優れた干渉縞抑制機能を有している。

#### 【 0 0 6 2 】

##### < 導電層 >

10

支持体と感光層との間には、必要に応じて、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てもよい。特に、素管のまま支持体として用いる場合、これの上に導電層を形成することにより、簡便な方法で干渉縞抑制機能を付与することができる。このため、生産性、コストの面から非常に有用である。

#### 【 0 0 6 3 】

導電層は、導電性粒子、接着樹脂及び溶剤を分散処理することによって導電層用塗布液を調製し、導電層用塗布液の塗膜を形成し乾燥させることによって得られる。分散方法としては、例えば、ペイントシェーカ、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

#### 【 0 0 6 4 】

20

導電性粒子としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀のような金属粉や、酸化スズ粒子、酸化インジウム粒子、酸化チタン粒子、硫酸バリウム粒子のような金属化合物紺体が挙げられる。接着樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂及びアルキッド樹脂が挙げられる。溶剤としては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサ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及びトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶剤が挙げられる。また、必要に応じて、導電層用塗布液に粗し粒子を加えてよい。

30

#### 【 0 0 6 5 】

導電層の膜厚は、干渉縞抑制機能、支持体上の欠陥の隠蔽（被覆）などの観点から、5 ~ 40  $\mu m$  であることが好ましく、10 ~ 30  $\mu m$  であることがより好ましい。

#### 【 0 0 6 6 】

##### < 下引き層 >

支持体又は導電層上には、必要に応じて、バリア機能や接着機能を持つ下引き層を設けてもよい。下引き層は、樹脂を溶剤に溶解させて下引き層用塗布液を調製し、下引き層用塗布液の塗膜を形成し乾燥させることによって得られる。

40

#### 【 0 0 6 7 】

下引き層の材料としては、アクリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エチルセルロース樹脂、メチルセルロース樹脂、エチレン - アクリル酸コポリマー、エポキシ樹脂、カゼイン樹脂、シリコーン樹脂、ゼラチン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ユリア樹脂、アガロース樹脂、セルロース樹脂などの樹脂が用いられる。これらの中でも、バリア機能や接着機能の観点から、ポリアミド樹脂が好ましい。

50

## 【0068】

下引き層の膜厚は0.3~5μmであることが好ましい。また、下引き層にフォトキャリアを支持体側へ流す整流機能を付与させてもよい。負帯電方式の場合、下引き層は、電子輸送物質を含有する電子輸送膜であり、電子を感光層側から支持体側へと流す役割を果たす。具体的には、電子輸送物質又は電子輸送物質を含む組成物を硬化させて得られた硬化膜、電子輸送物質を溶解させた電子輸送膜用塗布液の塗膜を乾燥させて形成された膜、電子輸送性顔料を含有する膜であることが好ましい。これらの中でも、電子輸送物質の電荷発生層への溶出を防ぐ観点から、硬化膜であることがより好ましい。前記硬化膜は、前記組成物中に更に架橋剤を含有し、この組成物を硬化させて得られた硬化膜であることがより好ましく、前記組成物中に架橋剤と樹脂を含有し、この組成物を硬化させて得られた硬化膜であることが更に好ましい。硬化膜の場合、電子輸送物質及び樹脂は、重合性官能基を有する電子輸送性化合物、重合性官能基を有する樹脂であることが好ましい。重合性官能基としては、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、メトキシ基が挙げられる。また、架橋剤としては、前記重合性官能基を有する電子輸送性化合物、及び前記重合性官能基を有する樹脂の何れか一方あるいは両方と重合又は架橋する化合物を用いることができる。10

## 【0069】

## &lt;感光層&gt;

支持体上、あるいは導電層上又は下引き層上には、電荷発生物質として本発明のフタロシアニン顔料を含有する感光層が設けられる。感光層には、電荷発生物質から発生したフォトキャリアを感光体表面又は支持体に運ぶために電荷輸送物質を含有させる。20

## 【0070】

電荷輸送物質としては、例えば、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、トリアリルメタン化合物などが挙げられる。また、これらの化合物から誘導される基を主鎖又は側鎖に有するポリマーも挙げられる。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、スチリル化合物又はベンジジン化合物が好ましく、特にトリアリールアミン化合物が好ましい。また、電荷輸送物質は、単独又は混合して1種又は2種以上用いることができる。

## 【0071】

感光層が単層型感光層である場合、単層型感光層は、まず、電荷発生物質としての本発明のフタロシアニン顔料、電荷輸送物質及び結着樹脂を溶剤に分散させて単層型感光層用塗布液を調製し、単層型感光層用塗布液の塗膜を形成し乾燥させることによって得られる。上記分散の際には、サンドミルやボールミルなどのメディア型分散機や、液衝突型分散機や超音波分散機などの分散機を用いることができる。30

## 【0072】

感光層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。また、結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、混合又は共重合体として2種以上を併用してもよい。40

## 【0073】

感光層用の塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、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、エステル系溶剤又は芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。また、溶剤は、単独又は混合して1種又は2種以上用いることができる。

## 【0074】

感光層が単層型感光層である場合、電荷発生物質の含有量は、感光層の全質量に対して3~30質量%であることが好ましい。また、電荷輸送物質の含有量は、感光層の全質量に対して30~70質量%であることが好ましい。単層型感光層の膜厚は、5~40μmであることが好ましく、10~30μmであることがより好ましい。50

## 【0075】

&lt;電荷発生層&gt;

感光層が積層型感光層である場合、電荷発生層は、電荷発生物質としての本発明のフタロシアニン顔料、及び必要に応じて結着樹脂を溶剤に分散させて電荷発生層用塗布液を調製し、電荷発生層用塗布液の塗膜を形成し乾燥させることによって得られる。

## 【0076】

電荷発生層用塗布液は、電荷発生物質だけを溶剤に加えて分散処理した後に結着樹脂を加えて調製してもよいし、電荷発生物質と結着樹脂と一緒に溶剤に加えて分散処理して調製してもよい。

## 【0077】

上記分散の際には、サンドミルやボールミルなどのメディア型分散機や、液衝突型分散機や超音波分散機などの分散機を用いることができる。尚、作製された電子写真感光体の電荷発生層を剥がして粉末とし、その粉末を超音波分散し、粉末X線回折測定を行って前記方法で見積もった結晶相関長を、分散処理して塗布液を調製する前のフタロシアニン顔料について粉末X線回折測定を行って前記方法で見積もった結晶相関長と比較した。その結果、本発明に関わる分散処理条件について、比較例67と比較例68に記載の分散処理方法を除いて、本発明のフタロシアニン顔料の結晶相関長は分散前後で変化しないことを確認している。

## 【0078】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、ウレタン樹脂、アガロース樹脂、セルロース樹脂、カゼイン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アクリロニトリル共重合体及びポリビニルベンザール樹脂などの樹脂（絶縁性樹脂）が挙げられる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーを用いることもできる。また、結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、混合又は共重合体として2種以上を併用してもよい。

## 【0079】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、メチラール、テトラヒドロフラン、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、メトキシプロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。また、溶剤は、単独又は混合して1種又は2種以上用いることができる。

## 【0080】

電荷発生層における電荷発生物質の含有量は、電荷発生層の全質量に対して30～90質量%であることが好ましく、50～80質量%であることがより好ましい。

## 【0081】

電荷発生層の膜厚は、0.05～5μm以下であることが好ましい。

## 【0082】

（フタロシアニン顔料）

電荷発生物質として用いるフタロシアニン顔料としては、無金属フタロシアニンや、金属フタロシアニンが挙げられ、これらは軸配位子や置換基を有してもよい。フタロシアニン顔料の中でも、チタニルフタロシアニン、ガリウムフタロシアニンは、高い感度を有する一方で、ゴーストが発生しやすいため、ゴーストを抑制する本発明の思想を具現化する

10

20

30

40

50

のに適している。

【0083】

更に、フタロシアニン顔料が、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料であって、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラッギング角度 $2\theta$ の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを示す結晶型の結晶粒子を有することが好ましい。また、フタロシアニン顔料が、クロロガリウムフタロシアニン顔料であって、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラッギング角度 $2\theta$ の $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 及び $28.3^\circ$ にピークを示す結晶型の結晶粒子を有することが好ましい。また、フタロシアニン顔料が、チタニルフタロシアニン顔料であって、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラッギング角度 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを示す結晶型の結晶粒子を有することが好ましい。これらの中でも、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料であることが特に好ましい。  
10

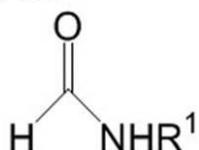
【0084】

更に、前記フタロシアニン顔料が、下記式(A1)で示されるアミド化合物をその粒子内に含有する結晶粒子を有することが好ましい。式(A1)で示されるアミド化合物としては、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、又は、N-ビニルホルムアミドが挙げられる。

【0085】

【化1】

式(A1)



【0086】

(上記式(A1)中、R¹は、メチル基、プロピル基、又はビニル基を示す。)

【0087】

また、前記結晶粒子内に含有される前記式(A1)で示されるアミド化合物の含有量が、前記結晶粒子の含有量に対して、0.1質量%以上3.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上1.4質量%以下であることがより好ましい。アミド化合物の含有量が0.1質量%以上3.0質量%以下であることにより、結晶粒子の微細化が抑えられ、結晶粒子の粒度分布の標準偏差が小さくなるため、上述した結晶粒子の粒度分布における、サイズが60nm以上200nm以下である結晶粒子の体積頻度vが80%程度となる従来の粉碎や分散の条件においても、k及びアミド化合物の含有量が上記条件を満たすときには、体積頻度vが85%を超える。また、アミド化合物の含有量が0.1質量%以上1.4質量%以下であることにより、体積頻度vが90%を超える。  
30

【0088】

式(A1)で示されるアミド化合物を結晶粒子内に含有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、アシッドペースティング法により得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料、及び上記式(A1)で示されるアミド化合物を湿式ミリング処理により結晶変換する工程により得られる。  
40

【0089】

ミリング処理において分散剤を用いる場合、その分散剤の量は、質量基準でフタロシアニン顔料の10～50倍が好ましい。また、用いられる溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、上記式(A1)で示される化合物、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオアミドなどのアミド系溶剤、クロロホルムなどのハロゲン系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤などが挙げられる。また、溶剤の使用量は、質量基準でフタロシアニン顔料の5～30倍が好ましい。  
50

## 【0090】

また、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラグ角度 $2\theta$ の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを示す結晶型の結晶粒子を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を結晶変換工程で得ようとする場合、溶媒として上記式(A1)で示されるアミド化合物を用いると、結晶型の変換にかかる時間が長くなることを本発明者らは見出した。具体的には、溶媒としてN-メチルホルムアミドを用いた場合、N,N-ジメチルホルムアミドを用いた場合に比べて、結晶変換にかかる時間が数倍増加する。結晶変換に長い時間がかかることによって、結晶型の変換が終わるまでに結晶粒子のサイズを小さくするための時間的猶予が生まれ、本発明のフタロシアニン顔料を得やすくなる。

10

## 【0091】

以上の理由により、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおけるプラグ角度 $2\theta$ の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを示す結晶型の結晶粒子を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を用い、かつ、溶媒として上記式(A1)で示されるアミド化合物を用いると、本発明のフタロシアニン顔料が得られる結晶変換工程の条件が広がる。実際、このようなフタロシアニン顔料と溶媒の組み合わせにおいて、特定の粉碎力を特定の時間特定のミリング処理により与えることで、上述した2段階のミリング処理でなくとも本発明のフタロシアニン顔料が得られることを本発明者らは見出した。

## 【0092】

本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が、上記式(A1)で示されるアミド化合物を結晶粒子内に含有しているかどうかについて、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を $^1H$  NMR測定のデータを解析することにより決定した。また、 $^1H$  NMR測定の結果をデータ解析することにより、上記式(A1)で示されるアミド化合物の結晶粒子中への含有量を決定した。例えば、上記式(A1)で示されるアミド化合物を溶解できる溶剤によるミリング処理、又はミリング後の洗浄工程を行った場合、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を $^1H$  NMR測定する。上記式(A1)で示されるアミド化合物が検出された場合は、上記式(A1)で示されるアミド化合物が結晶内に含有されていると判断することができる。

20

## 【0093】

本発明の電子写真感光体に含有されるフタロシアニン顔料の粉末X線回折測定、及び $^1H$  NMR測定は、次の条件で行ったものである。

30

## (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

X線波長：K $\alpha_1$

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法：2スキャン

スキャン速度： $4.0^\circ / \text{min}$

サンプリング間隔： $0.02^\circ$

40

スタート角度 $2\theta$ ： $5.0^\circ$

ストップ角度 $2\theta$ ： $35.0^\circ$

ゴニオメータ：ロータ水平ゴニオメータ(TTR-2)

アタッチメント：キャピラリ回転試料台

フィルター：なし

検出器：シンチレーションカウンター

インシデントモノクロ：使用する

スリット：可変スリット(平行ビーム法)

カウンターモノクロメータ：不使用

発散スリット：開放

50

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

**【0094】**

(<sup>1</sup>H-NMR測定)

使用測定器：BRUKER製、AVANCE III 500

溶媒：重硫酸(D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

積算回数：2,000

**【0095】**

<電荷輸送層>

10

感光層が積層型感光層である場合、電荷輸送層は、電荷輸送物質、及び必要に応じて結着樹脂を溶剤に分散させて電荷輸送層用塗布液を調製し、電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し乾燥させることによって得られる。

**【0096】**

電荷輸送物質としては、例えば、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、トリアリルメタン化合物などが挙げられる。また、これらの化合物から誘導される基を主鎖又は側鎖に有するポリマーも挙げられる。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、スチリル化合物又はベンジン化合物が好ましく、特にトリアリールアミン化合物が好ましい。また、電荷輸送物質は、単独又は混合して1種又は2種以上用いることができる。

20

**【0097】**

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アガロース樹脂、セルロース樹脂、カゼイン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アクリロニトリル共重合体及びポリビニルベンザール樹脂などの樹脂(絶縁性樹脂)が挙げられる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーを用いることもできる。これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が好ましい。また、結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、混合又は共重合体として2種以上を併用してもよい。その共重合形態は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体などの何れの形態であってもよい。また、これらの分子量としては、重量平均分子量(Mw)=10,000~300,000の範囲が好ましい。

30

**【0098】**

電荷輸送層における電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して20~80質量%であることが好ましく、30~60質量%であることがより好ましい。

40

**【0099】**

電荷輸送層の膜厚は、5μm以上40μm以下であることが好ましい。

**【0100】**

<保護層>

感光層上には、必要に応じて保護層を設けてよい。保護層は、樹脂を有機溶剤に溶解させて保護層用塗布液を調製し、保護層用塗布液の塗膜を形成し乾燥させることによって得られる。また、保護層は、塗膜を加熱、電子線、紫外線などによって硬化させることによっても形成できる。

**【0101】**

保護層に用いられる樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂(ポリカーボネートZ樹脂、変性ポリカーボネート樹脂など)、ナイ

50

ロン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン - プタジエン共重合体、スチレン - アクリル酸共重合体及びスチレン - アクリロニトリル共重合体が挙げられる。

#### 【0102】

また、保護層に電荷輸送能を持たせるために、電荷輸送能を有するモノマーを種々の重合反応、架橋反応を用いて硬化させることによって保護層を形成してもよい。具体的には、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送性化合物を重合又は架橋させ、硬化させることによって保護層を形成することが好ましい。

#### 【0103】

また、保護層中に導電性粒子や紫外線吸収剤やフッ素原子含有樹脂微粒子などの潤滑性粒子などを含ませてもよい。導電性粒子としては、例えば酸化スズ粒子などの金属酸化物粒子が好ましい。保護層の膜厚は、0.05 ~ 20 μmであることが好ましい。10

#### 【0104】

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及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。これらの中でも、効率性及び生産性の観点から、浸漬塗布法が好ましい。

#### 【0105】

##### [プロセスカートリッジ及び電子写真装置]

図4に、電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成の一例を示す。図4において、1は円筒状（ドラム状）の電子写真感光体であり、軸2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。20

#### 【0106】

電子写真感光体1の表面は、回転過程において、帯電手段3により、正又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1の表面には、露光手段（不図示）から露光光4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る。像露光光4は、例えば、スリット露光やレーザビーム走査露光などの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。

#### 【0107】

電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、現像手段5内に収容されたトナーで現像（正規現像又は反転現像）され、電子写真感光体1の表面にはトナー像が形成される。電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像は、転写手段6により、転写材7に転写されていく。このとき、転写手段6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7が紙である場合、転写材7は給紙部（不図示）から取り出されて、電子写真感光体1と転写手段6との間に電子写真感光体1の回転と同期して給送される。30

#### 【0108】

電子写真感光体1からトナー像が転写された転写材7は、電子写真感光体1の表面から分離された後、定着手段8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。40

#### 【0109】

転写材7にトナー像を転写した後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9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。近年開発されているクリーナレスシステムにより、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。更に、電子写真感光体1の表面は、前露光手段（不図示）からの前露光光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。尚、帯電手段3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。

#### 【0110】

本発明においては、上述の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9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50

カートリッジを形成する。このプロセスカートリッジ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3、現像手段5及びクリーニング手段9から選択される少なくとも1つを電子写真感光体1とともに一体に支持してカートリッジ化する。電子写真装置本体のレールなどの案内手段12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11とすることができます。

#### 【0111】

露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンタである場合には、原稿からの反射光や透過光であってもよい。又は、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。

10

#### 【0112】

本発明の電子写真感光体1は、レーザビームプリンタ、CRTプリンタ、LEDプリンタ、FAX、液晶プリンタ及びレーザ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】

#### 【0113】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。以下に記載の「部」は、「質量部」を意味する。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。尚、実施例及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)を用いる方法、又は、単位面積当たりの質量から比重換算する方法で求めた。

20

#### 【0114】

##### [合成例1]

窒素フローの雰囲気下、オルトフタロニトリル5.46部及びクロロナフタレン4.5部を反応釜に投入した後、加熱し、温度30まで昇温させ、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濃度は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を収率71%で得た。

30

#### 【0115】

##### [合成例2]

前記合成例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減圧濾過した。このときにフィルターとして、No.5C(アドバンテック社製)を用いた。得られたウエットケーキ(濾過物)を2%アンモニア水で30分間分散洗浄した後、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回繰り返した。最後にフリーズドライ(凍結乾燥)を行い、固形分23%のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料(含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料)を収率97%で得た。

40

#### 【0116】

##### [合成例3]

前記合成例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、日本バイオコン製)を用いて以下のように乾燥させた。

#### 【0117】

上記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から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

50

外線はオフ、乾燥機の内壁の温度は 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 4.0 ~ 10.0 kPa に調整した。

#### 【 0118 】

先ず、第1工程として、4.8 kW 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 50 分間照射し、次に、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて 2 kPa 以下の高真空中にした。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。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）を上記設定値内（4.0 ~ 10.0 kPa）に調整した。その後、1.2 kW 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、また、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて 2 kPa 以下の高真空中にした。この第2工程を更に 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。更に第3工程として、第2工程でのマイクロ波の出力を 1.2 kW から 0.8 kW 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工程を更に 1 回繰り返した（計 2 回）。更に第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）を上記設定値内（4.0 ~ 10.0 kPa）に復圧した。その後、0.4 kW 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 3 分間照射し、また、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて 2 kPa 以下の高真空中にした。この第4工程を更に 7 回繰り返した（計 8 回）。以上、合計 3 時間で、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（結晶）を 1.52 kg 得た。

10

20

#### 【 0119 】

##### [ 合成例 4 ]

前記合成例 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 10 部と、濃度 35 質量 % で温度 23 の塩酸 200 部を混合して、マグネティックスターラで 90 分攪拌した。塩酸を混合した量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニン 1 mol に対して、塩化水素 118 mol であった。攪拌後、氷水で冷却された 1000 部のイオン交換水に滴下して、マグネティックスターラで 30 分攪拌した。これを減圧濾過した。このときにフィルターとして、No. 5C（アドバンテック社製）を用いた。その後、温度 23 のイオン交換水で分散洗浄を 4 回行った。このようにしてクロロガリウムフタロシアニン顔料 9 部を得た。

30

#### 【 0120 】

##### [ 合成例 5 ]

- クロロナフタレン 100 g 中、o-フタロジニトリル 5.0 g、四塩化チタン 2.0 g を 200 にて 3 時間加熱攪拌した後、50 まで冷却して析出した結晶を濾別してジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次にこれを 100 に加熱した N,N-ジメチルホルムアミド 100 mL で攪拌洗浄し、次いで 60 のメタノール 100 mL で 2 回洗浄を繰り返し濾別した。更にこの得られたペーストを脱イオン水 100 mL 中 80 で 1 時間攪拌し、濾別して青色のチタニルフタロシアニン顔料を 4.3 g 得た。

#### 【 0121 】

次にこの顔料を濃硫酸 30 mL に溶解させ 20 の脱イオン水 300 mL 中に攪拌下で滴下して再析出し、濾過して十分に水洗した後、非晶質のチタニルフタロシアニン顔料を得た。この非晶質のチタニルフタロシアニン顔料 4.0 g をメタノール 100 mL 中で室温（22）下、8 時間懸濁攪拌処理し、濾別して減圧乾燥し、低結晶性のチタニルフタロシアニン顔料を得た。

40

#### 【 0122 】

##### [ 合成例 6 ]

1,3-ジイミノイソインドリン 30 部及び三塩化ガリウム 9.1 部をジメチルスルホキシド 230 部に加え、160 で 6 時間攪拌しながら反応させて赤紫色顔料を得た。得られた顔料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、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン顔料 28 部を得た。

50

## 【0123】

## [合成例7]

前記合成例6で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料10部を60に加熱した硫酸(濃度97%)300部に十分に溶解したものを、25%アンモニア水600部とイオン交換水200部との混合溶液中に滴下した。析出した顔料を濾過により採取し、更にN,N-ジメチルホルムアミド及びイオン交換水で洗浄し、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料8部を得た。

## 【0124】

## [合成例8]

窒素フローの雰囲気下、-クロロナフタレン100mLに、三塩化ガリウム10g及びオルトフタロニトリル29.1gを加え、温度200で24時間反応させた後、生成物を濾過した。得られたウェットケーキをN,N-ジメチルホルムアミドを用いて温度150で30分間加熱攪拌した後、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を収率83%で得た。

## 【0125】

上記の方法で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料2部を、濃硫酸50部に溶解させ、2時間攪拌した後、氷冷しておいた蒸留水170mL及び濃アンモニア水66mLの混合溶液に滴下して、再析出させた。これを蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料1.8部を得た。

## 【0126】

## [合成例9]

窒素フローの雰囲気下、フタロニトリル31.8部、ガリウムトリメトキシド10.1部及びエチレングリコール150mLを、温度200で24時間反応させた後、生成物を濾過した。得られたウェットケーキをN,N-ジメチルホルムアミド、メタノールで順次洗浄した後、乾燥させ、ガリウムフタロシアニン顔料25.1部を得た。

## 【0127】

上記の方法で得られたガリウムフタロシアニン顔料2部を、濃硫酸50部に溶解させ、2時間攪拌した後、氷冷しておいた蒸留水170mL及び濃アンモニア水66mLの混合溶液に滴下して、再析出させた。これを蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料1.8部を得た。

## 【0128】

## [合成例10]

1,3-ジイミノイソインドリン30部及び三塩化ガリウム9.1部をジメチルスルホキシド230部に加え、160で4時間攪拌しながら反応させて赤紫色顔料を得た。得られた顔料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、得られたウェットケーキを80において24時間真空乾燥してクロロガリウムフタロシアニン顔料28部を得た。

## 【0129】

## [実施例1]

## &lt;支持体&gt;

直径24mm、長さ257mmのアルミニウムシリンダーを支持体(円筒状支持体)とした。

## 【0130】

## &lt;導電層&gt;

次に、酸化スズで被覆されている硫酸バリウム粒子(商品名:パストランPC1、三井金属鉱業製)60部、酸化チタン粒子(商品名:TITANIX JR、ティカ製)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・ダウコーニング製)0.015部、シリコーン樹脂粒子(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・ジャパン合同会社製)3.6部、2-メトキシ-1-プロパ

10

20

30

40

50

ノール 50 部、及び、メタノール 50 部をボールミルに入れ、20 時間分散処理して、導電層用塗布液を調製した。このようにして調整した導電層用塗布液を上述の支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 145 度で 1 時間加熱し硬化させることにより、膜厚が 20 μm の導電層を形成した。

#### 【0131】

<下引き層>

次に、N-メトキシメチル化ナイロン 6 (商品名:トレジン EF - 30T、ナガセケムテックス製) 25 部をメタノール / n-ブタノール = 2 / 1 混合溶液 480 部に溶解 (65 度の加熱溶解) させてなる溶液を冷却した。その後、溶液をメンプランフィルター (商品名:FP - 022、孔径:0.22 μm、住友電気工業製) で濾過して、下引き層用塗布液を調製した。このようにして調製した下引き層用塗布液を上述の導電層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を温度 100 度で 10 分間加熱乾燥することにより、膜厚が 0.5 μm の下引き層を形成した。

#### 【0132】

<電荷発生層>

次に、合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N-メチルホルムアミド (製品コード: F0059、東京化成工業製) 9.5 部、直径 0.9 mm のガラスピーズ 15 部を室温 (23 度) 下で 6 時間、ペイントシェーカ (東洋精機製作所製) を用いてミリング処理した (一段階目)。この際、容器は規格びん (製品名: PS - 6、柏洋硝子製) を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター (品番: N - NO . 125T、孔径: 133 μm、NBC メッシュテック製) で濾過してガラスピーズを取り除いた。この液を室温 (23 度) 下で 40 時間、ボールミルでミリング処理した (二段階目)。この際、容器は規格びん (製品名: PS - 6、柏洋硝子製) を用い、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液に N-メチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0.46 部得た。

#### 【0133】

得られた顔料は Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおいて、プラッグ角度 2 の 7.5° ± 0.2°、9.9° ± 0.2°、16.2° ± 0.2°、18.6° ± 0.2°、25.2° ± 0.2° 及び 28.3° ± 0.2° にピークを有する。5° ~ 35° の範囲において最も高強度の回折ピークである 7.5° ± 0.2° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.6 質量 % であった。

#### 【0134】

続いて、前記ミリング処理で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 20 部、ポリビニルブチラール (商品名:エスレック BX - 1、積水化学工業製) 10 部、シクロヘキサン 190 部、直径 0.9 mm のガラスピーズ 482 部を冷却水温度 18 度で 4 時間、サンドミル (K - 800、五十嵐機械製造 (現アイメックス) 製、ディスク径 70 mm、ディスク枚数 5 枚) を用いて分散処理した。この際、ディスクが 1 分間に 1,800 回転する条件で行った。この分散液にシクロヘキサン 444 部及び酢酸エチル 634 部を加えることによって、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上述の下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 100 度で 10 分間加熱乾燥させることにより、膜厚が 0.16 μm の電荷発生層を形成した。

#### 【0135】

このときの電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 125$  (nm) であった。ま

10

20

30

40

50

た、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 88 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.25$  となる。

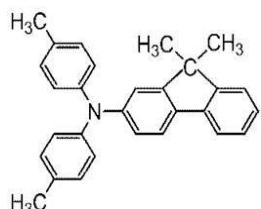
【0136】

<電荷輸送層>

次に、電荷輸送物質として、下記式で示されるトリアリールアミン化合物 70 部、

【0137】

【化2】



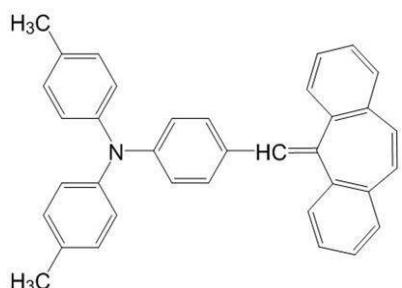
10

【0138】

下記式で示されるトリアリールアミン化合物 10 部、

【0139】

【化3】



20

【0140】

ポリカーボネート（商品名：ユーピロン Z - 200、三菱エンジニアリングプラスチックス製）100 部をモノクロロベンゼン 630 部に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。このようにして調製した電荷輸送層用塗布液を上述の電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を温度 120 °で 1 時間加熱乾燥することにより、膜厚が 19 μm の電荷輸送層を形成した。

30

【0141】

導電層、下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層の塗膜の加熱処理は、各温度に設定されたオーブンを用いて行った。各層の加熱処理は、以下の実施例でも同様に行った。以上のようにして、円筒状（ドラム状）の実施例 1 の電子写真感光体を製造した。

【0142】

[実施例 2]

実施例 1において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.4 質量 % であった。

40

【0143】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 118$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 89 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.26$  となる。

50

## 【0144】

## [実施例3]

実施例1において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.2質量%であった。

## 【0145】

10

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 111$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は90%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.30$ となる。

## 【0146】

## [実施例4]

実施例1において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.0質量%であった。

20

## 【0147】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 105$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は91%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.32$ となる。

30

## 【0148】

## [実施例5]

実施例1において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例5の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.9質量%であった。

40

## 【0149】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 102$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は92%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.35$ となる。

## 【0150】

## [実施例6]

実施例1において、一段階目のペイントシェーカで6時間のミリング処理を3時間に変

50

更し、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 10 時間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 3.2 質量% であった。

#### 【0151】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 148$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 77 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.18$  となる。

#### 【0152】

##### [実施例 7]

実施例 6において、二段階目のボールミルで 10 時間のミリング処理を 20 時間に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、実施例 7 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 3.1 質量% であった。

#### 【0153】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 145$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 79 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.19$  となる。

#### 【0154】

##### [実施例 8]

実施例 6において、二段階目のボールミルで 10 時間のミリング処理を 40 時間に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、実施例 8 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.7 質量% であった。

#### 【0155】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 138$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 83 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.21$  となる。

#### 【0156】

##### [実施例 9]

実施例 6において、二段階目のボールミルで 10 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 6 と同様にして、実施例 9 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶

10

20

30

40

50

粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.4質量%であった。

#### 【0157】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 133$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は85%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.23$ となる。

#### 【0158】

【実施例10】 10

実施例6において、二段階目のボールミルで10時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例6と同様にして、実施例10の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.3質量%であった。

#### 【0159】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 121$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は88%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.26$ となる。

#### 【0160】

【実施例11】 20

実施例6において、二段階目のボールミルで10時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例6と同様にして、実施例11の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.1質量%であった。

#### 【0161】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 115$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は89%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.29$ となる。

#### 【0162】

【実施例12】 40

実施例6において、二段階目のボールミルで10時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例6と同様にして、実施例12の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.0質量%であった。

#### 【0163】

50

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 110$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は90 %であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.31$ となる。

#### 【0164】

##### [実施例13]

実施例1において、一段階目のペイントシェーカで6時間のミリング処理を1時間に変更し、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を20時間に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例13の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25$  (nm)であった。また、 $^1H$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.2質量%であった。

10

#### 【0165】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 143$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は77 %であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.17$ となる。

20

#### 【0166】

##### [実施例14]

実施例13において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を40時間に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、実施例14の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$  (nm)であった。また、 $^1H$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.8質量%であった。

30

#### 【0167】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 141$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は81 %であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.19$ となる。

#### 【0168】

##### [実施例15]

実施例13において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例13と同様にして、実施例15の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$  (nm)であった。また、 $^1H$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.7質量%であった。

40

#### 【0169】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 140$  (n

50

m) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 83 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.19 となる。

#### 【0170】

##### [実施例 16]

実施例 13において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、実施例 13 と同様にして、実施例 16 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.4 質量 % であった。

#### 【0171】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 139$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 85 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.21 となる。

#### 【0172】

##### [実施例 17]

実施例 13において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 1,000 時間に変更したこと以外は、実施例 13 と同様にして、実施例 17 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.2 質量 % であった。

#### 【0173】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 137$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 87 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.23 となる。

#### 【0174】

##### [実施例 18]

実施例 13において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 2,000 時間に変更したこと以外は、実施例 13 と同様にして、実施例 18 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.0 質量 % であった。

#### 【0175】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 135$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 88 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.23 とな

10

20

30

40

50

る。

### 【0176】

#### [実施例19]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例19の電子写真感光体を製造した。

### 【0177】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーブル15部

を室温(23℃)下で6時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温(23℃)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が1分間に120回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスピーブルを用いた。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料はCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおいて、プラッギング角度2°の7.5°±0.2°、9.9°±0.2°、16.2°±0.2°、18.6°±0.2°、25.2°±0.2°及び28.3°±0.2°にピークを有する。5°~35°の範囲において最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=27(nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.3質量%であった。

### 【0178】

一方、このときの電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=121(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は89%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.22となる。

### 【0179】

#### [実施例20]

実施例19において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例19と同様にして、実施例20の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=29(nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.9質量%であった。

### 【0180】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=110(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は90%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.26となる。

### 【0181】

#### [実施例21]

実施例19において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に

10

20

30

40

50

変更したこと以外は、実施例19と同様にして、実施例21の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.5質量%であった。

#### 【0182】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 93$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は91%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.31$ となる。

#### 【0183】

##### [実施例22]

実施例19において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例19と同様にして、実施例22の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して0.7質量%であった。

#### 【0184】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 83$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は93%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.38$ となる。

#### 【0185】

##### [実施例23]

実施例19において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例19と同様にして、実施例23の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して0.6質量%であった。

#### 【0186】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 81$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は95%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.41$ となる。

#### 【0187】

##### [実施例24]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の一段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例24の電子写真感光体を製造した。

10

20

30

40

50

## 【0188】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料1部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9部、直径0.9mmのガラスピーブ15部を冷却水温度18下で30時間、サンドミル(K-800、五十嵐機械製造(現アイメックス)製、ディスク径70mm、ディスク枚数5枚)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、ディスクが1分間に800回転する条件で行った。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッキシテック製)で濾過してガラスピーブを取り除いた。この液を室温(23)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.45部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.1質量%であった。

## 【0189】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 131$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は86%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.21$ となる。

## 【0190】

## [実施例25]

実施例24において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例24と同様にして、実施例25の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.0質量%であった。

## 【0191】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 125$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は87%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.23$ となる。

## 【0192】

## [実施例26]

実施例24において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例24と同様にして、実施例26の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.8質量%であつ

10

20

30

40

50

た。

### 【0193】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 115$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は88%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.27$ となる。

### 【0194】

#### [実施例27]

実施例24において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例24と同様にして、実施例27の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.5質量%であった。

10

### 【0195】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 111$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は90%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.28$ となる。

20

### 【0196】

#### [実施例28]

実施例24において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例24と同様にして、実施例28の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.3質量%であった。

30

### 【0197】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 110$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は93%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.31$ となる。

40

### 【0198】

#### [実施例29]

実施例24において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例24と同様にして、実施例29の電子写真感光体を製造した。

### 【0199】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料1部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9部、直径0.9mmのガラスピーブル15部を冷却水温度18下で30時間、サンドミル(K-800、五十嵐機械製造(現アイメックス)製、ディスク径70mm、ディスク枚数5枚)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、ディスクが1分間に800回転する条件で行った。こうしてミリ

50

ング処理した液を、室温(23)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、サンドミルで処理した液をガラスピーブズも含めて容器に写し、容器が1分間に120回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスピーブズを用いた。また、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブズを取り除いた。この液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.45部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.0質量%であった。

#### 【0200】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 124$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は85%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.20$ となる。

10

#### 【0201】

##### [実施例30]

実施例29において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例29と同様にして、実施例30の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.7質量%であった。

20

#### 【0202】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 115$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は88%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.23$ となる。

30

#### 【0203】

##### [実施例31]

実施例29において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例29と同様にして、実施例31の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.3質量%であった。

40

#### 【0204】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 95$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲

50

の体積頻度は 91 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.31$  となる。

### 【0205】

#### [実施例32]

実施例29において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例29と同様にして、実施例32の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して0.8質量%であった。

### 【0206】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 87$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は92 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.36$  となる。

### 【0207】

#### [実施例33]

実施例29において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例29と同様にして、実施例33の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 34$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して0.6質量% であった。

### 【0208】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 84$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は94 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.40$  となる。

### 【0209】

#### [実施例34]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例34の電子写真感光体を製造した。

### 【0210】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスビーズ15部を室温(23℃)下で6時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液を室温(23℃)下で10時間、マグネティックスターラでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、回転子が1分間に1,500回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを3

10

20

30

40

50

0部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.2質量%であった。

#### 【0211】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 132$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は77%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.22$ となる。

#### 【0212】

##### [実施例35]

実施例34において、二段階目のマグネティックスターラーで10時間のミリング処理を20時間に変更したこと以外は、実施例34と同様にして、実施例35の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.1質量%であった。

#### 【0213】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 128$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.24$ となる。

#### 【0214】

##### [実施例36]

実施例34において、二段階目のマグネティックスターラーで10時間のミリング処理を40時間に変更したこと以外は、実施例34と同様にして、実施例36の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.8質量%であった。

#### 【0215】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 126$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.27$ となる。

#### 【0216】

##### [実施例37]

実施例34において、二段階目のマグネティックスターラーで10時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例34と同様にして、実施例37の電子写真感光

10

20

30

40

50

体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.7質量%であった。

#### 【0217】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 125$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は82%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.27$ となる。

10

#### 【0218】

[実施例38]

実施例34において、二段階目のマグネティックスターラで10時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例34と同様にして、実施例38の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.5質量%であった。

20

#### 【0219】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 122$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は85%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.28$ となる。

#### 【0220】

[実施例39]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例39の電子写真感光体を製造した。

30

#### 【0221】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーブル15部を室温(23)下で6時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッッシュテック製)で濾過してガラスピーブルを取り除いた。この液を室温(23)下で1時間、超音波分散機(UT-205、シャープ製)でミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、該超音波分散機の出力は100%とした。また、このミリング処理においてガラスピーブル等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-

40

50

メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.3質量%であった。

#### 【0222】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 143$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は74%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.19$ となる。

#### 【0223】

##### [実施例40]

10

実施例39において、二段階目の超音波分散機で1時間のミリング処理を3時間に変更したこと以外は、実施例39と同様にして、実施例40の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.1質量%であった。

#### 【0224】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 139$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は76%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.19$ となる。

20

#### 【0225】

##### [実施例41]

実施例39において、二段階目の超音波分散機で1時間のミリング処理を10時間に変更したこと以外は、実施例39と同様にして、実施例41の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.9質量%であった。

30

#### 【0226】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 137$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は82%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.21$ となる。

#### 【0227】

40

##### [実施例42]

実施例39において、二段階目の超音波分散機で1時間のミリング処理を30時間に変更したこと以外は、実施例39と同様にして、実施例42の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.7質量%であった。

#### 【0228】

50

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 134$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は83%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.22$ となる。

#### 【0229】

##### [実施例43]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例43の電子写真感光体を製造した。  
合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料1部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9部、直径0.9mmのガラスピーブ15部を冷却水温度18下で70時間、サンドミル(K-800、五十嵐機械製造(現アイメックス)製、ディスク径70mm、ディスク枚数5枚)を用いてミリング処理した。この際、ディスクが1分間に400回転する条件で行った。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.45部得た。得られた顔料はCuK線を用いたX線回折スペクトル(図2)において、プラグ角度2の $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.9^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $16.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $18.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $25.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $28.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有する。 $5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲において最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.5質量%であった。

#### 【0230】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像(図1)から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 122$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は86%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.22$ となる。

#### 【0231】

##### [実施例44]

実施例43において、サンドミルで70時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例43と同様にして、実施例44の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して0.9質量%であった。

#### 【0232】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 143$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は91%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.19$ となる。

#### 【0233】

##### [実施例45]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例45の電子写真感光体を製造した。

#### 【0234】

10

20

30

40

50

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、N , N - ジメチルホルムアミド（製品コード：D 0 7 2 2 、東京化成工業製）9 . 5 部、直径 0 . 9 mm のガラスピーブ 15 部を室温（23℃）下で 6 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：P S - 6 、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター（品番：N - N O . 1 2 5 T 、孔径：133 μm 、N B C メッシュテック製）で濾過してガラスピーブを取り除いた。この液を室温（23℃）下で 40 時間、ボールミルでミリング処理した（二段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：P S - 6 、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液に N , N - ジメチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0 . 48 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7 . 5 ° ± 0 . 2 ° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。  
10

#### 【0235】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 158$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 77 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 19$  となる。  
20

#### 【0236】

##### [実施例 46]

実施例 45 において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 45 と同様にして、実施例 46 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7 . 5 ° ± 0 . 2 ° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。

#### 【0237】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 155$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 78 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 20$  となる。  
30

#### 【0238】

##### [実施例 47]

実施例 45 において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、実施例 45 と同様にして、実施例 47 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7 . 5 ° ± 0 . 2 ° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 34$  (nm) であった。  
40

#### 【0239】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 152$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 80 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 22$  となる。

#### 【0240】

##### [実施例 48]

実施例 45 において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 1,000 時  
50

間に変更したこと以外は、実施例45と同様にして、実施例48の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

#### 【0241】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 148$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.24$ となる。10

#### 【0242】

実施例45において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例45と同様にして、実施例49の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

#### 【0243】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 147$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.25$ となる。20

#### 【0244】

実施例45において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例45と同様にして、実施例50の電子写真感光体を製造した。

#### 【0245】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスビーズ15部を室温(23)下で6時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温(23)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が1分間に120回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスビーズを用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NB-Cメッシュテック製)で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.48部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。3040

#### 【0246】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 148$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は78%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.21$ となる。50

## 【0247】

## [実施例51]

実施例50において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例50と同様にして、実施例51の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

## 【0248】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 147$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.23$ となる。

## 【0249】

## [実施例52]

実施例50において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例50と同様にして、実施例52の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

10

## 【0250】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 143$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.25$ となる。

20

## 【0251】

## [実施例53]

実施例50において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例50と同様にして、実施例53の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

30

## 【0252】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 140$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.26$ となる。

## 【0253】

40

## [実施例54]

実施例50において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例50と同様にして、実施例54の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 39$ (nm)であった。

## 【0254】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 136$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範

50

囲の体積頻度は 8.2 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.28$  となる。

### 【0255】

#### [実施例 55]

実施例 1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 1と同様にして、実施例 55 の電子写真感光体を製造した。

### 【0256】

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、ジメチルスルホキシド（製品コード：D0798、東京化成工業製）9.5 部、直径 0.9 mm のガラスピーブル 15 部を室温（23℃）下で 6 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスピーブルを取り除いた。この液を室温（23℃）下で 100 時間、ボールミルでミリング処理した（二段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブル等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にジメチルスルホキシドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 32$  (nm) であった。

### 【0257】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 168$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 73 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.19$  となる。

### 【0258】

#### [実施例 56]

実施例 55 において、二段階目のボールミルで 100 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、実施例 55 と同様にして、実施例 56 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。

### 【0259】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 166$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 75 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.19$  となる。

### 【0260】

#### [実施例 57]

実施例 55 において、二段階目のボールミルで 100 時間のミリング処理を 1,000 時間に変更したこと以外は、実施例 55 と同様にして、実施例 57 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 34$  (nm) であった。

### 【0261】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM

10

20

30

40

50

M画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 164$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 78 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.20$  となる。

#### 【0262】

##### [実施例 58]

実施例 55において、二段階目のボールミルで 100 時間のミリング処理を 2,000 時間に変更したこと以外は、実施例 55 と同様にして、実施例 58 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 36$  (nm) であった。10

#### 【0263】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 163$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 79 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.22$  となる。

#### 【0264】

##### [実施例 59]

実施例 55において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例 55 と同様にして、実施例 59 の電子写真感光体を製造した。20

#### 【0265】

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、ジメチルスルホキシド（製品コード：D0798、東京化成工業製）9.5 部、直径 0.9 mm のガラスビーズ 15 部を室温（23℃）下で 6 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温（23℃）下で 40 時間、ボールミルでミリング処理した（二段階目）。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスビーズを用いた。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にジメチルスルホキシドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。30

#### 【0266】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 162$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 72 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.19$  となる。40

#### 【0267】

##### [実施例 60]

実施例 59において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 59 と同様にして、実施例 60 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) 50

であった。

**【0268】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 161\text{ (nm)}$ であった。また、該粒度分布における直径 $60\text{ (nm)}$ 以上 $200\text{ (nm)}$ 以下の範囲の体積頻度は74%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.19$ となる。

**【0269】**

**[実施例61]** 実施例59において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例59と同様にして、実施例61の電子写真感光体を製造した。  
得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34\text{ (nm)}$ であった。

**【0270】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 158\text{ (nm)}$ であった。また、該粒度分布における直径 $60\text{ (nm)}$ 以上 $200\text{ (nm)}$ 以下の範囲の体積頻度は76%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.21$ となる。

**【0271】**

**[実施例62]** 実施例59において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例59と同様にして、実施例62の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34\text{ (nm)}$ であった。

**【0272】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 155\text{ (nm)}$ であった。また、該粒度分布における直径 $60\text{ (nm)}$ 以上 $200\text{ (nm)}$ 以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.22$ となる。

**【0273】**

**[実施例63]** 実施例59において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、実施例59と同様にして、実施例63の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36\text{ (nm)}$ であった。

**【0274】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 151\text{ (nm)}$ であった。また、該粒度分布における直径 $60\text{ (nm)}$ 以上 $200\text{ (nm)}$ 以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.24$ となる。

**【0275】**

**[実施例64]** 実施例1において、電荷発生層を形成する工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例64の電子写真感光体を製造した。

## 【0276】

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)10部、直径0.9mmのガラスピーブ15部

を室温(23℃)下で1時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブを取り除いた。この液を室温(23℃)下で20時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.47部得た。

## 【0277】

得られた顔料はCuK線を用いたX線回折スペクトルにおいて、プラッギング角度2±0.2°の7.4°、16.6°、25.5°及び28.3°にピークを有する。5°~35°の範囲において最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長はr=29(nm)であった。続いて、前記ミリング処理で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料30部、ポリビニルブチラール(商品名:エスレックBX-1、積水化学工業製)10部、シクロヘキサン253部、直径0.9mmのガラスピーブ643部を冷却水温度18℃下で4時間、サンドミル(K-800、五十嵐機械製造(現アイメックス)製、ディスク径70mm、ディスク枚数5枚)を用いて分散処理した。この際、ディスクが1分間に1,800回転する条件で行った。この分散液にシクロヘキサン592部及び酢酸エチル845部を加えることによって、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上述の下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を100℃で10分間加熱乾燥することにより、膜厚が0.19μmの電荷発生層を形成した。

## 【0278】

このときの電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=132(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.22となる。

## 【0279】

## [実施例65]

実施例64において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を40時間に変更したこと以外は、実施例64と同様にして、実施例65の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長はr=31(nm)であった。

## 【0280】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=128(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.24となる。

## 【0281】

## [実施例66]

実施例64において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例64と同様にして、実施例66の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長はr=34(nm)であった。

10

20

30

40

50

## 【0282】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 123$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は82%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.27$ となる。

## 【0283】

## [実施例67]

実施例64において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例64と同様にして、実施例67の電子写真感光体を製造した。  
得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

10

## 【0284】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 120$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は84%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.28$ となる。

## 【0285】

## [実施例68]

実施例64において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例64と同様にして、実施例68の電子写真感光体を製造した。

20

## 【0286】

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)10部、直径0.9mmのガラスピーブル15部

を室温(23)下で1時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温(23)下で20時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が1分間に120回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスピーブルを用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブルを取り除いた。この液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.47部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。

30

## 【0287】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 127$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.25$ となる。

40

## 【0288】

## [実施例69]

実施例68において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を40時間に変更したこと以外は、実施例68と同様にして、実施例69の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

## 【0289】

50

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 124$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は83%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.27$ となる。

#### 【0290】

##### [実施例70]

実施例68において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例68と同様にして、実施例70の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

10

#### 【0291】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 120$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は86%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.30$ となる。

#### 【0292】

##### [実施例71]

実施例68において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例68と同様にして、実施例71の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

20

#### 【0293】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 118$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は88%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.31$ となる。

#### 【0294】

##### [実施例72]

実施例64において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例64と同様にして、実施例72の電子写真感光体を製造した。

30

#### 【0295】

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)10部、直径0.9mmのガラスビーズ15部を室温(23)下で1時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッッシュテック製)で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液を室温(23)下で10時間、マグネティックスターラでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、回転子が1分間に1,500回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.47部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。

40

#### 【0296】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 135$ (nm)

50

であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 78 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.20$  となる。

#### 【0297】

##### 【実施例 73】

実施例 72において、二段階目のマグネティックスターで 10 時間のミリング処理を 20 時間に変更したこと以外は、実施例 72 と同様にして、実施例 73 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7.4° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。

#### 【0298】

10

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 133$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 80 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.22$  となる。

#### 【0299】

##### 【実施例 74】

実施例 72において、二段階目のマグネティックスターで 10 時間のミリング処理を 40 時間に変更したこと以外は、実施例 72 と同様にして、実施例 74 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7.4° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。

20

#### 【0300】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 130$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 82 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.22$  となる。

#### 【0301】

##### 【実施例 75】

実施例 64において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例 64 と同様にして、実施例 75 の電子写真感光体を製造した。

30

#### 【0302】

合成例 4 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N,N-ジメチルホルムアミド（製品コード：D0722、東京化成工業製）10 部、直径 0.9 mm のガラスビーズ 15 部

を室温（23℃）下で 1 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液を室温（23℃）下で 1 時間、超音波分散機（UT-205、シャープ製）でミリング処理した（二段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、該超音波分散機の出力は 100 % とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液に N,N-ジメチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7.4° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。

40

#### 【0303】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画

50

像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 134$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 81 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.22$  となる。

#### 【0304】

##### 【実施例 76】

実施例 75において、二段階目の超音波分散機で 1 時間のミリング処理を 5 時間に変更したこと以外は、実施例 75 と同様にして、実施例 76 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7.4° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。

#### 【0305】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 127$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 82 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.25$  となる。

#### 【0306】

##### 【実施例 77】

実施例 64において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 64 と同様にして、実施例 77 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0307】

合成例 4 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N-メチルホルムアミド（製品コード：F0059、東京化成工業製）10 部、直径 0.9 mm のガラスピーブル 15 部を室温（23）下で 1 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスピーブルを取り除いた。この液を室温（23）下で 20 時間、ボールミルでミリング処理した（二段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブル等のメディアは用いなかった。こうして処理した液に N-メチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.46 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7.4° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27$  (nm) であった。

#### 【0308】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 144$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 74 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.19$  となる。

#### 【0309】

##### 【実施例 78】

実施例 77において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 40 時間に変更したこと以外は、実施例 77 と同様にして、実施例 78 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7.4° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27$  (nm) であった。

#### 【0310】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 141$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 77 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.19$  となる。

#### 【0311】

10

20

30

40

50

## [実施例 7 9]

実施例 7 7において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 7 7と同様にして、実施例 7 9の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。

## 【0312】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 139$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 79 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.21$  となる。

10

## 【0313】

## [実施例 8 0]

実施例 7 7において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、実施例 7 7と同様にして、実施例 8 0の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。

## 【0314】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 135$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 82 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.23$  となる。

20

## 【0315】

## [実施例 8 1]

実施例 7 7において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例 7 7と同様にして、実施例 8 1の電子写真感光体を製造した。

## 【0316】

合成例 4 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N-メチルホルムアミド（製品コード：F0059、東京化成工業製）10 部、直径 0.9 mm のガラスビーズ 15 部を室温（23）下で 1 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温（23）下で 20 時間、ボールミルでミリング処理した（二段階目）。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスビーズを用いた。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液に N-メチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.46 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 29$  (nm) であった。

30

## 【0317】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 140$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 78 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.21$  となる。

40

## 【0318】

## [実施例 8 2]

実施例 8 1において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 40 時間に変

50

更したこと以外は、実施例 8 1 と同様にして、実施例 8 2 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$  (nm) であった。

#### 【0319】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 137$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.21$ となる。

#### 【0320】

##### [実施例83]

10

実施例 8 1 において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 8 1 と同様にして、実施例 8 3 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$  (nm) であった。

#### 【0321】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 135$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.23$ となる。

#### 【0322】

##### [実施例84]

20

実施例 8 1 において、二段階目のボールミルで 20 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、実施例 8 1 と同様にして、実施例 8 4 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$  (nm) であった。

#### 【0323】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 131$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は83%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.26$ となる。

30

#### 【0324】

##### [実施例85]

実施例 6 4 において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 6 4 と同様にして、実施例 8 5 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0325】

合成例 4 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、ジメチルスルホキシド（製品コード：D0798、東京化成工業製）10 部、直径 0.9 mm のガラスピーブーズ 15 部を室温（23°C）下で 1 時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスピーブーズを取り除いた。この液を室温（23°C）下で 20 時間、ボールミルでミリング処理した（二段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にジメチルスルホキシドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.46 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$  (nm) であった。

40

#### 【0326】

50

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 142$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は77%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.19$ となる。

#### 【0327】

##### [実施例86]

実施例85において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を40時間に変更したこと以外は、実施例85と同様にして、実施例86の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。

10

#### 【0328】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 138$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.21$ となる。

#### 【0329】

##### [実施例87]

実施例85において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例85と同様にして、実施例87の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。

20

#### 【0330】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 135$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.23$ となる。

#### 【0331】

##### [実施例88]

実施例85において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例85と同様にして、実施例88の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。

30

#### 【0332】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 131$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は84%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.24$ となる。

#### 【0333】

##### [実施例89]

実施例85において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例85と同様にして、実施例89の電子写真感光体を製造した。

40

#### 【0334】

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、ジメチルスルホキシド(製品コード:D0798、東京化成工業製)10部、直径0.9mmのガラスピーブル15部を室温(23)下で1時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温(23)下で20時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が1分間に120回転する条件で行った。したがって、

50

二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスビーズを用いた。こうして処理した液にジメチルスルホキシドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。

#### 【0335】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 138$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は82%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.21$ となる。10

#### 【0336】

【実施例90】  
実施例89において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を40時間に変更したこと以外は、実施例89と同様にして、実施例90の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。

#### 【0337】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 133$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は84%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.23$ となる。20

#### 【0338】

【実施例91】  
実施例89において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例89と同様にして、実施例91の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

#### 【0339】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 130$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は85%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.26$ となる。30

#### 【0340】

【実施例92】  
実施例89において、二段階目のボールミルで20時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例89と同様にして、実施例92の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。40

#### 【0341】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 122$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は86%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.28$ となる。

#### 【0342】

【実施例93】  
実施例1において、電荷発生層を形成する工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例93の電子写真感光体を製造した。

#### 【0343】

合成例5で得られたチタニルフタロシアニン顔料0.5部、テトラヒドロフラン10部50

、直径0.9mmのガラスピーズ15部を室温(23℃)下で3時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーズを取り除いた。この液を室温(23℃)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にテトラヒドロフランを30部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を0.44部得た。  
得られた顔料はCuK線を用いたX線回折スペクトルにおいて、ブレッカング角度2°の27.2°±0.2°にピークを有する。5°~35°の範囲において最も高強度の回折ピークである27.2°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=31(nm)であった。

#### 【0344】

続いて、前記ミリング処理で得られたチタニルフタロシアニン顔料12部、ポリビニルブチラール(商品名:エスレックBX-1、積水化学工業製)10部、シクロヘキサンノン139部、直径0.9mmのガラスピーズ354部を冷却水温度18℃下で4時間、サンドミル(K-800、五十嵐機械製造(現アイメックス)製、ディスク径70mm、ディスク枚数5枚)を用いて分散処理した。この際、ディスクが1分間に1,800回転する条件で行った。この分散液にシクロヘキサンノン326部及び酢酸エチル465部を加えることによって、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上述の下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を100℃で10分間加熱乾燥させることにより、膜厚が0.14μmの電荷発生層を形成した。

#### 【0345】

このときの電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=168(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は74%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.19となる。

#### 【0346】

実施例93において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例93と同様にして、実施例94の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである27.2°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=34(nm)であった。

#### 【0347】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=164(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.20となる。

#### 【0348】

##### 【実施例95】

実施例93において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例93と同様にして、実施例95の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである27.2°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=36(nm)であった。

#### 【0349】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真

10

20

30

40

50

から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 158$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 83 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.23$  となる。

#### 【0350】

##### [実施例 96]

実施例 93において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 1,000 時間に変更したこと以外は、実施例 93 と同様にして、実施例 96 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 36$  (nm) であった。10

#### 【0351】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 154$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 85 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.23$  となる。

#### 【0352】

##### [実施例 97]

実施例 93において、チタニルフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例 93 と同様にして、実施例 97 の電子写真感光体を製造した。20

#### 【0353】

合成例 5 で得られたチタニルフタロシアニン顔料 0.5 部、テトラヒドロフラン 10 部、直径 0.9 mm のガラスビーズ 15 部を室温 (23) 下で 3 時間、ペイントシェーカ (東洋精機製作所製) を用いてミリング処理した (一段階目)。この際、容器は規格びん (製品名: PS-6、柏洋硝子製) を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温 (23) 下で 40 時間、ボールミルでミリング処理した (二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスビーズを用いた。こうして処理した液にテトラヒドロフランを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を 0.45 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 31$  (nm) であった。30

#### 【0354】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 160$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 76 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.20$  となる。

#### 【0355】

##### [実施例 98]

実施例 97において、二段階目のボールミルで 40 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 97 と同様にして、実施例 98 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 34$  (nm) であった。

#### 【0356】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 150$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 81 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.22$  となる。50

## 【0357】

## [実施例99]

実施例97において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例97と同様にして、実施例99の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

## 【0358】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 146$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は85%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.25$ となる。

10

## 【0359】

## [実施例100]

実施例97において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例97と同様にして、実施例100の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 39$ (nm)であった。

20

## 【0360】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 141$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は88%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.27$ となる。

## 【0361】

## [実施例101]

実施例93において、チタニルフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例93と同様にして、実施例101の電子写真感光体を製造した。

## 【0362】

合成例5で得られたチタニルフタロシアニン顔料0.5部、n-ブチルエーテル10部、直径0.9mmのガラスピーブーズ15部を室温(23)下で3時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブーズを取り除いた。この液を室温(23)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブーズ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にn-ブチルエーテルを30部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を0.44部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。

30

## 【0363】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 165$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は73%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.19$ となる。

40

## 【0364】

## [実施例102]

50

実施例 101において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例101と同様にして、実施例102の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

#### 【0365】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 163$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は78%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.21$ となる。

10

#### 【0366】

##### [実施例103]

実施例101において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例101と同様にして、実施例103の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

#### 【0367】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 156$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は83%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.22$ となる。

20

#### 【0368】

##### [実施例104]

実施例101において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例101と同様にして、実施例104の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

#### 【0369】

30

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 154$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は84%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.23$ となる。

#### 【0370】

##### [実施例105]

実施例101において、チタニルフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、実施例101と同様にして、実施例105の電子写真感光体を製造した。

#### 【0371】

40

合成例5で得られたチタニルフタロシアニン顔料0.5部、n-ブチルエーテル10部、直径0.9mmのガラスビーズ15部を室温(23)下で3時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうしてミリング処理した液を、室温(23)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままボールミルにセットし、容器が1分間に120回転する条件で行った。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスビーズを用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にn-ブチルエーテルを30部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水

50

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、チタニルフタロシアニン顔料を0.44部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

#### 【0372】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 158$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は75%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.21$ となる。

#### 【0373】

10

##### [実施例106]

実施例105において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、実施例105と同様にして、実施例106の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

#### 【0374】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 151$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は81%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.24$ となる。

20

#### 【0375】

##### [実施例107]

実施例105において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、実施例105と同様にして、実施例107の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 36$ (nm)であった。

#### 【0376】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 148$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は83%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.24$ となる。

30

#### 【0377】

##### [実施例108]

実施例105において、二段階目のボールミルで40時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、実施例105と同様にして、実施例108の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 39$ (nm)であった。

40

#### 【0378】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 144$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は84%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.27$ となる。

#### 【0379】

##### [比較例1]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1の電子写真感光体を製造した。

#### 【0380】

50

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部を室温(23℃)下で10時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料はCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおいて、プラグ角度2°の7.5°±0.2°、9.9°±0.2°、16.2°±0.2°、18.6°±0.2°、25.2°±0.2°及び28.3°±0.2°にピークを有する。5°~35°の範囲において最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=23(nm)であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.1質量%であった。

#### 【0381】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=241(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は41%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.10となる。

#### 【0382】

[比較例2]

比較例1において、ボールミルで10時間のミリング処理を20時間に変更したこと以外は、比較例1と同様にして、比較例2の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおける得られた顔料の、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=25(nm)であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して3.0質量%であった。

#### 【0383】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=242(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は38%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.10となる。

#### 【0384】

[比較例3]

比較例1において、ボールミルで10時間のミリング処理を30時間に変更したこと以外は、比較例1と同様にして、比較例3の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長はr=25(nm)であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.8質量%であった。

#### 【0385】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径はR=244(nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は37%であった。得られたrとRからkを計算すると、k=0.10とな

る。

**【0386】**

[ 比較例 4 ]

比較例 1において、ボールミルで 10 時間のミリング処理を 40 時間に変更したこと以外は、比較例 1と同様にして、比較例 4 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27 (\text{nm})$  であった。また、<sup>1</sup>H - NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.8 質量 % であった。

10

**【0387】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 245 (\text{nm})$  であった。また、該粒度分布における直径 60 ( $\text{nm}$ ) 以上 200 ( $\text{nm}$ ) 以下の範囲の体積頻度は 35 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.11$  となる。

**【0388】**

[ 比較例 5 ]

比較例 1において、ボールミルで 10 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、比較例 1と同様にして、比較例 5 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27 (\text{nm})$  であった。また、<sup>1</sup>H - NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.7 質量 % であった。

20

**【0389】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 247 (\text{nm})$  であった。また、該粒度分布における直径 60 ( $\text{nm}$ ) 以上 200 ( $\text{nm}$ ) 以下の範囲の体積頻度は 34 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.11$  となる。

30

**【0390】**

[ 比較例 6 ]

比較例 1において、ボールミルで 10 時間のミリング処理を 140 時間に変更したこと以外は、比較例 1と同様にして、比較例 6 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 30 (\text{nm})$  であった。また、<sup>1</sup>H - NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.7 質量 % であった。

40

**【0391】**

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 248 (\text{nm})$  であった。また、該粒度分布における直径 60 ( $\text{nm}$ ) 以上 200 ( $\text{nm}$ ) 以下の範囲の体積頻度は 33 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.12$  となる。

**【0392】**

[ 比較例 7 ]

比較例 1において、ボールミルで 10 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、比較例 1と同様にして、比較例 7 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の

50

、 $\text{Cu K}$  線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$  (nm) であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物( $\text{N-メチルホルムアミド}$ )の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.6質量%であった。

### 【0393】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 282$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 $60$  (nm) 以上 $200$  (nm) 以下の範囲の体積頻度は24%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.10$ となる。

10

### 【0394】

[比較例8]

比較例1において、ボールミルで10時間のミリング処理を500時間に変更したこと以外は、比較例1と同様にして、比較例8の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、 $\text{Cu K}$  線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$  (nm) であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物( $\text{N-メチルホルムアミド}$ )の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.5質量%であった。

【0395】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 353$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 $60$  (nm) 以上 $200$  (nm) 以下の範囲の体積頻度は18%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.08$ となる。

20

### 【0396】

[比較例9]

比較例1において、ボールミルで10時間のミリング処理を1,000時間に変更したこと以外は、比較例1と同様にして、比較例9の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、 $\text{Cu K}$  線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$  (nm) であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物( $\text{N-メチルホルムアミド}$ )の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.5質量%であった。

30

### 【0397】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 382$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 $60$  (nm) 以上 $200$  (nm) 以下の範囲の体積頻度は14%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.08$ となる。

40

### 【0398】

[比較例10]

比較例1において、ボールミルで10時間のミリング処理を2,000時間に変更したこと以外は、比較例1と同様にして、比較例10の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、 $\text{Cu K}$  線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$  (nm) であった。また、 $^1\text{H-NMR}$  測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物( $\text{N-メチルホルムアミド}$ )の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.4質量%であった。

### 【0399】

50

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 403$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は10 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.08$ となる。

#### 【0400】

##### [比較例11]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例11の電子写真感光体を製造した。

#### 【0401】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーツ15部

を室温(23)下で20時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーツを取り除いた。この液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料はCuK線を用いたX線回折スペクトルにおいて、プラッギング角度2の $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.9^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $16.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $18.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $25.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $28.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有する。 $5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲において最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 15$  (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.9質量%であった。

#### 【0402】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 115$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は68 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0403】

##### [比較例12]

比較例11において、ペイントシェーカで20時間のミリング処理を30時間に変更したこと以外は、比較例11と同様にして、比較例12の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 15$  (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して1.4質量%であった。

#### 【0404】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 109$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は63 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0405】

##### [比較例13]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように

10

20

30

40

50

変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 3 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0406】

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N-メチルホルムアミド（製品コード：F0059、東京化成工業製）9.5 部、直径 0.9 mm のガラスビーズ 15 部を室温（23℃）下で 5 時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 60 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液に N-メチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、CuK $\alpha$  線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 23$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 3.1 質量% であった。  
10

#### 【0407】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 163$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 67 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.14$  となる。  
20

#### 【0408】

##### [比較例 14]

比較例 1 3 において、ボールミルで 5 時間のミリング処理を 10 時間に変更したこと以外は、比較例 1 3 と同様にして、比較例 1 4 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK $\alpha$  線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 23$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.7 質量% であった。  
30

#### 【0409】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 164$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 75 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.14$  となる。

#### 【0410】

##### [比較例 15]

比較例 1 3 において、ボールミルで 5 時間のミリング処理を 30 時間に変更したこと以外は、比較例 1 3 と同様にして、比較例 1 5 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK $\alpha$  線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 24$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.6 質量% であった。  
40

#### 【0411】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 159$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範  
50

囲の体積頻度は 8.1 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.15$  となる。

#### 【0412】

##### [ 比較例 16 ]

比較例 13において、ボールミルで 5 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、比較例 13 と同様にして、比較例 16 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 24$  (nm) であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.1 質量% であった。10

#### 【0413】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 153$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 8.6 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.16$  となる。

#### 【0414】

##### [ 比較例 17 ]

実施例 43において、サンドミルで 70 時間のミリング処理を 10 時間に変更したこと以外は、実施例 43 と同様にして、比較例 17 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 28$  (nm) であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.7 質量% であった。20

#### 【0415】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 181$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 6.5 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.15$  となる。30

#### 【0416】

##### [ 比較例 18 ]

実施例 43において、サンドミルで 70 時間のミリング処理を 500 時間に変更したこと以外は、実施例 43 と同様にして、比較例 18 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27$  (nm) であった。また、 $^1\text{H}$ -NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式 (A1) で示されるアミド化合物 (N-メチルホルムアミド) の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 0.8 質量% であった。40

#### 【0417】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 174$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 7.4 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.15$  となる。

#### 【0418】

##### [ 比較例 19 ]

実施例 1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように

10

20

30

40

50

変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 19 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0419】

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N-メチルホルムアミド（製品コード：F0059、東京化成工業製）9.5 部を室温（23℃）下で 1 時間、マグネティックスターラでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、回転子が 1 分間に 1,500 回転する条件で行った。こうして処理した液に N-メチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 23$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.4 質量% であった。  
10

#### 【0420】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 214$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 43 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.11$  となる。  
20

#### 【0421】

##### [比較例 20]

比較例 19において、マグネティックスターラで 1 時間のミリング処理を 5 時間に変更したこと以外は、比較例 19 と同様にして、比較例 20 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 25$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.9 質量% であった。  
30

#### 【0422】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 205$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 49 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.12$  となる。  
30

#### 【0423】

##### [比較例 21]

比較例 19において、マグネティックスターラで 1 時間のミリング処理を 10 時間に変更したこと以外は、比較例 19 と同様にして、比較例 21 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 25$  (nm) であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（A1）で示されるアミド化合物（N-メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して 2.8 質量% であった。  
40

#### 【0424】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 201$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 53 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.12$  とな  
50

る。

#### 【0425】

##### [比較例22]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更した25こと以外は、実施例1と同様にして、比較例22の電子写真感光体を製造した。

#### 【0426】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部を室温(23℃)下で1時間、超音波分散機(UT-205、シャープ製)でミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、該超音波分散機の出力は100%とした。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.47部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25(\text{nm})$ であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.7質量%であった。

#### 【0427】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 220(\text{nm})$ であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は44%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.11$ となる。

#### 【0428】

##### [比較例23]

比較例22において、超音波分散機で1時間のミリング処理を5時間に変更したこと以外は、比較例22と同様にして、比較例23の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25(\text{nm})$ であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.5質量%であった。

#### 【0429】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 210(\text{nm})$ であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は50%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.12$ となる。

#### 【0430】

##### [比較例24]

比較例22において、超音波分散機で1時間のミリング処理を10時間に変更したこと以外は、比較例22と同様にして、比較例24の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25(\text{nm})$ であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.3質量%であった。

## 【0431】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 202$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は51%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.12$ となる。

## 【0432】

## [比較例25]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の一段階目と二段階目を入れ替えて以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例25の電子写真感光体を製造した。

10

## 【0433】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部を室温(23℃)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブーズ等のメディアは用いなかった。こうしてミリング処理した液に、直径0.9mmのガラスピーブーズ15部を追加し、室温(23℃)下で6時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)をそのまま用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブーズを取り除いた。この液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 26$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.2質量%であった。

20

## 【0434】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 211$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は71%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.12$ となる。

30

## 【0435】

## [比較例26]

実施例19において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の一段階目と二段階目を入れ替えて以下のように変更したこと以外は、実施例19と同様にして、比較例26の電子写真感光体を製造した。

40

## 【0436】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N-メチルホルムアミド(製品コード:F0059、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーブーズ15部を室温(23℃)下で40時間、ボールミルでミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。こうしてミリング処理を、室温(23℃)下で6時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した(二段階目)。この際、容器の中身を取り出すことなく、容器をそのままペイントシェーカにセットした。したがって、二段階目のミリング処理において一段階目と同様のガラスピーブーズを用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメ

50

ツシュテック製)で濾過してガラスピーズを取り除いた。この液にN-メチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25$ (nm)であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式(A1)で示されるアミド化合物(N-メチルホルムアミド)の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して2.0質量%であった。

## 【0437】

10

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 171$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は79%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.15$ となる。

## 【0438】

## [比較例27]

実施例45において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例45と同様にして、比較例27の電子写真感光体を製造した。

20

## 【0439】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーズ15部を室温(23)下で100時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に60回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーズを取り除いた。この液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.48部得た。得られた顔料はCuK線を用いたX線回折スペクトルにおいて、プラグ角度2の $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $9.9^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $16.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $18.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $25.2^\circ \pm 0.2^\circ$ 及び $28.3^\circ \pm 0.2^\circ$ にピークを有する。 $5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲において最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 24$ (nm)であった。

30

## 【0440】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 154$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は76%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.16$ となる。

40

## 【0441】

## [比較例28]

実施例45において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例45と同様にして、比較例28の電子写真感光体を製造した。

## 【0442】

合成例7で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)10部、直径0.3mmのガラスピーズ33部を温度25下で48時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に60回転す

50

る条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N - N O . 1 2 5 T、孔径：1 3 3  $\mu\text{m}$ 、N B C メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にN , N - ジメチルホルムアミドを3 0 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をアセト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顔料を0 . 4 6 部得た。得られた顔料の、C u K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7 . 5 ^\circ \pm 0 . 2 ^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 1 3 (\text{nm})$ であった。

#### 【 0 4 4 3 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のS E M画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 9 8 (\text{nm})$ であった。また、該粒度分布における直径6 0 ( $\text{nm}$ )以上2 0 0 ( $\text{nm}$ )以下の範囲の体積頻度は8 3 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0 . 1 3$ となる。

#### 【 0 4 4 4 】

##### [ 比較例 2 9 ]

比較例2 8において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、比較例2 8と同様にして、比較例2 9の電子写真感光体を製造した。

#### 【 0 4 4 5 】

合成例7で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0 . 5 部、N , N - ジメチルホルムアミド（製品コード：D 0 7 2 2、東京化成工業製）7 . 5 部、直径0 . 9 mm のガラスビーズ2 9 部を温度2 5 下で4 8 時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：P S - 6、柏洋硝子製）を用い、容器が1分間に6 0 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N - N O . 1 2 5 T、孔径：1 3 3  $\mu\text{m}$ 、N B C メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にN , N - ジメチルホルムアミドを3 0 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をアセト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顔料を0 . 4 6 部得た。得られた顔料の、C u K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7 . 5 ^\circ \pm 0 . 2 ^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 1 3 (\text{nm})$ であった。

#### 【 0 4 4 6 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のS E M画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 1 0 1 (\text{nm})$ であった。また、該粒度分布における直径6 0 ( $\text{nm}$ )以上2 0 0 ( $\text{nm}$ )以下の範囲の体積頻度は8 1 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0 . 1 3$ となる。

#### 【 0 4 4 7 】

##### [ 比較例 3 0 ]

比較例2 9において、ボールミルで4 8 時間のミリング処理を9 6 時間に変更したこと以外は、比較例2 9と同様にして、比較例3 0の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、C u K 線を用いたX線回折スペクトルにおける得られた顔料の、C u K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7 . 5 ^\circ \pm 0 . 2 ^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 1 2 (\text{nm})$ であった。

#### 【 0 4 4 8 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のS E M画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 9 1 (\text{nm})$ であった。また、該粒度分布における直径6 0 ( $\text{nm}$ )以上2 0 0 ( $\text{nm}$ )以下の範囲の体積頻度は8 6 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0 . 1 3$ となる。

#### 【 0 4 4 9 】

10

20

30

40

50

## [ 比較例 3 1 ]

比較例 2 9において、ボールミルで 4 8 時間のミリング処理を 1 9 2 時間に変更したこと以外は、比較例 2 9と同様にして、比較例 3 1の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 16$  (nm)であった。

## 【 0 4 5 0 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 121$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm)以上 200 (nm)以下の範囲の体積頻度は 84 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

10

## 【 0 4 5 1 】

## [ 比較例 3 2 ]

比較例 2 9において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、比較例 2 9と同様にして、比較例 3 2の電子写真感光体を製造した。

## 【 0 4 5 2 】

合成例 7で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N,N-ジメチルホルムアミド（製品コード：D0722、東京化成工業製）7.5 部、直径 1.0 mm のガラスビーズ 29 部を温度 25 下で 200 時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 60 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液に N,N-ジメチルホルムアミドを 30 部添加して取り出した後、ポアサイズ 1.0 μm のセラミック・フィルター上で、アセトン 25 部で洗浄した。そして、洗浄された濾取物を、光を遮断した乾燥機を用いて 80 で 24 時間加熱乾燥した後、光を遮断した真空乾燥機を用いて、110 、 -0.98 kPa の減圧下で 2 時間加熱乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を 0.46 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 16$  (nm)であった。

20

## 【 0 4 5 3 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 125$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm)以上 200 (nm)以下の範囲の体積頻度は 84 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

30

## 【 0 4 5 4 】

## [ 比較例 3 3 ]

比較例 2 9において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の直径 0.9 mm のガラスビーズ 29 部を直径 5.0 mm のガラスビーズ 29 部に変更したこと以外は、比較例 2 9と同様にして、比較例 3 3の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 13$  (nm)であった。

40

## 【 0 4 5 5 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 172$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm)以上 200 (nm)以下の範囲の体積頻度は 78 %であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.08$ となる。

## 【 0 4 5 6 】

50

## [ 比較例 3 4 ]

実施例 4 5において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 4 5と同様にして、比較例 3 4の電子写真感光体を製造した。

## 【 0 4 5 7 】

合成例 8で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、N,N-ジメチルホルムアミド（製品コード：D0722、東京化成工業製）7.5 部、直径 0.9 mm のガラスピーズ 29 部を温度 25 下で 24 時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が 1 分間に 60 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスピーズを取り除いた。この液に N,N-ジメチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物を酢酸 n-ブチルで十分に洗浄した。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顔料を 0.45 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 13$  (nm) であった。  
10

## 【 0 4 5 8 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 115$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 81 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.11$  となる。  
20

## 【 0 4 5 9 】

## [ 比較例 3 5 ]

比較例 3 4において、合成例 8で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部を合成例 9で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部に変更したこと以外は、比較例 3 4と同様にして、比較例 3 5の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 13$  (nm) であった。  
30

## 【 0 4 6 0 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 118$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 80 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.11$  となる。  
30

## 【 0 4 6 1 】

## [ 比較例 3 6 ]

実施例 4 5において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 4 5と同様にして、比較例 3 6の電子写真感光体を製造した。  
40

## 【 0 4 6 2 】

合成例 3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 1 部、N,N-ジメチルホルムアミド（製品コード：D0722、東京化成工業製）9 部、直径 0.9 mm のガラスピーズ 15 部を冷却水温度 18 下で 30 時間、サンドミル（K-800、五十嵐機械製造（現アイメックス）製、ディスク径 70 mm、ディスク枚数 5 枚）を用いてミリング処理した。この際、ディスクが 1 分間に 600 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133 μm、NBC メッシュテック製）で濾過してガラスピーズを取り除いた。この液に N,N-ジメチルホルムアミドを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0.50 部得た。  
50

45部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 25$ (nm)であった。

#### 【0463】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 158$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は77%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.16$ となる。

#### 【0464】

##### [比較例37]

実施例45において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例45と同様にして、比較例37の電子写真感光体を製造した。

#### 【0465】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーブル15部を室温(23℃)下で4時間、ペイントシェーカ(東洋精機製作所製)を用いてミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用いた。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブルを取り除いた。この液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.44部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 18$ (nm)であった。

#### 【0466】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 123$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径60(nm)以上200(nm)以下の範囲の体積頻度は71%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.14$ となる。

#### 【0467】

##### [比較例38]

実施例55において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例55と同様にして、比較例38の電子写真感光体を製造した。

#### 【0468】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、ジメチルスルホキシド(製品コード:D0798、東京化成工業製)9.5部、直径0.9mmのガラスピーブル15部を室温(23℃)下で48時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に60回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター(品番:N-N0.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブルを取り除いた。この液にジメチルスルホキシドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.44部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 23$ (nm)であった。

#### 【0469】

10

20

30

40

50

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 183$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は63%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0470】

##### [比較例39]

比較例38において、ボールミルで48時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、比較例38と同様にして、比較例39の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 23$  (nm)であった。  
10

#### 【0471】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 178$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は66%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0472】

##### [比較例40]

比較例38において、ボールミルで48時間のミリング処理を192時間に変更したこと以外は、比較例38と同様にして、比較例40の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 23$  (nm)であった。  
20

#### 【0473】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 176$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は67%であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0474】

##### [比較例41]

実施例45において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例45と同様にして、比較例41の電子写真感光体を製造した。

#### 【0475】

合成例7で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド（製品コード：D0722、東京化成工業製）8部を温度30下で24時間、マグネティックスターラでミリング処理した（一段階目）。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、回転子が1分間に1,500回転する条件で行った。こうして処理した液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をイオン交換水で十分に洗浄した。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顔料を0.45部得た。続いて、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、直径5.0mmのジルコニアビーズ5部を室温（23）下で5分間、小型振動ミル（MB-0型、中央化工機製）を用いてミリング処理した（二段階目）。この際、容器はアルミナ製ポットを用いた。こうして、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を0.48部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 21$  (nm)であった。  
40

#### 【0476】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSE

50

M画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 248$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 54 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.09$  となる。

#### 【0477】

##### [比較例42]

比較例41において、二段階目の小型振動ミルで5分間のミリング処理を20分間に変更したこと以外は、比較例41と同様にして、比較例42の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 21$  (nm) であった。10

#### 【0478】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 194$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 59 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.11$  となる。

#### 【0479】

##### [比較例43]

比較例41において、二段階目の小型振動ミルで5分間のミリング処理を40分間に変更したこと以外は、比較例41と同様にして、比較例43の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 17$  (nm) であった。20

#### 【0480】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 142$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 63 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.12$  となる。30

#### 【0481】

##### [比較例44]

比較例41において、二段階目の小型振動ミルで5分間のミリング処理を1時間に変更したこと以外は、比較例41と同様にして、比較例44の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 8$  (nm) であった。

#### 【0482】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 112$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 67 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.07$  となる。40

#### 【0483】

##### [比較例45]

比較例41において、二段階目の小型振動ミルで5分間のミリング処理を2時間に変更したこと以外は、比較例41と同様にして、比較例45の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 5$  (nm) であった。50

## 【0484】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 104$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は70 %であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.05$ となる。

## 【0485】

[比較例46]

比較例41において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目のミリング処理を以下のように変更したこと以外は、比較例41と同様にして、比較例46の電子写真感光体を製造した。  
10

## 【0486】

合成例7で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド(製品コード:D0722、東京化成工業製)8部を温度30下で24時間、マグネティックスターラでミリング処理した(一段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、回転子が1分間に1,500回転する条件で行った。こうして処理した液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をイオン交換水で十分に洗浄した。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顔料を0.45部得た。続いて、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、電導度 $0.1 \mu S/cm$ のイオン交換水5部を混合してスラリー液を調製し、室温(23)下で5分間、超微粒子化乳化分散装置アルティマイザー(スギノマシン製)を用いてミリング処理した(二段階目)。  
20 この際、圧力は $1,500 kg/cm^2$ 、吐出量は $350 mL/min$ とした。こうして処理したスラリー液から遠心分離により水を除去し真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を0.41部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 20$  (nm)であった。

## 【0487】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 153$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は70 %であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.13$ となる。  
30

## 【0488】

[比較例47]

比較例46において、二段階目の小型振動ミルで5分間のミリング処理を20分間に変更したこと以外は、比較例46と同様にして、比較例47の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 18$  (nm)であった。  
40

## 【0489】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 131$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は74 %であった。得られたrとRからkを計算すると、 $k = 0.14$ となる。

## 【0490】

[比較例48]

比較例46において、二段階目の小型振動ミルで5分間のミリング処理を1時間に変更したこと以外は、比較例46と同様にして、比較例48の電子写真感光体を製造した。得  
50

られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 7$  (nm)であった。

#### 【0491】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 9.8$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は8.2%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.07$ となる。

#### 【0492】

実施例64において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例64と同様にして、比較例49の電子写真感光体を製造した。

#### 【0493】

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、N,N-ジメチルホルムアミド（製品コード：D0722、東京化成工業製）10部、直径0.9mmのガラスピーブーズ15部を室温(23℃)下で50時間、ペイントシェーカ（東洋精機製作所製）を用いてミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用いた。こうして処理した液をフィルター（品番：N-N0.125T、孔径：133μm、NBCメッシュテック製）で濾過してガラスピーブーズを取り除いた。この液にN,N-ジメチルホルムアミドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.47部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 1.6$  (nm)であった。

#### 【0494】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 11.4$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は5.1%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.14$ となる。

#### 【0495】

比較例49において、ペイントシェーカで50時間のミリング処理を100時間に変更したこと以外は、比較例49と同様にして、比較例50の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 1.5$  (nm)であった。

#### 【0496】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 10.5$  (nm)であった。また、該粒度分布における直径60 (nm)以上200 (nm)以下の範囲の体積頻度は4.2%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.14$ となる。

#### 【0497】

実施例85において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例85と同様にして、比較例51の電子写真感光体を製造した。

#### 【0498】

合成例4で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、ジメチルスルホキシド（製品コード：D0798、東京化成工業製）10部、直径5.0mmのガラスピーブーズ15部を室温(23℃)下で24時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が1分間に120回転する条件

10

20

30

40

50

で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：N - NO. 125T、孔径：133 μm、NBCメッシュテック製）で濾過してガラスピーブーズを取り除いた。この液にジメチルスルホキシドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 23$  (nm) であった。

#### 【0499】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 184$  (nm) 10 であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は64%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.12$ となる。

#### 【0500】

##### [比較例52]

実施例85において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例85と同様にして、比較例52の電子写真感光体を製造した。

#### 【0501】

合成例6で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、直径5.0mmのアルミナビーズ10部を室温(23)下で180時間、振動ミル(MB-1型、中央化工機製)を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器はアルミナ製ポットを用いた。こうして、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.45部得た。続いて、得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料0.5部、ジメチルスルホキシド(製品コード:D0798、東京化成工業製)10部、直径1.0mmのガラスピーブーズ29部を温度25下で72時間、ボールミルでミリング処理した(二段階目)。この際、容器は規格びん(製品名:PS-6、柏洋硝子製)を用い、容器が1分間に60回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター(品番:N-NO.125T、孔径:133μm、NBCメッシュテック製)で濾過してガラスピーブーズを取り除いた。この液にジメチルスルホキシドを30部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をアセトンで十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空減圧下で80~24時間加熱乾燥させて、クロロガリウムフタロシアニン顔料を0.46部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 13$  (nm) 30 であった。

#### 【0502】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 103$  (nm) である。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は74%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0503】

##### [比較例53]

比較例52において、二段階目の直径1.0mmのガラスピーブーズ29部を直径1.5mmのガラスピーブーズ29部に変更し、ボールミルで72時間のミリング処理を96時間に変更したこと以外は、比較例52と同様にして、比較例53の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 13$  (nm) 40 であった。

#### 【0504】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 138$  (nm) である。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は77%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.10$ となる。

#### 【0505】

10

20

30

40

50

## [ 比較例 5 4 ]

比較例 5 3 において、二段階目のボールミルで 9 6 時間のミリング処理を 1 2 0 時間に変更したこと以外は、比較例 5 3 と同様にして、比較例 5 4 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7 . 4 ° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 1 2$  ( nm ) であった。

## 【 0 5 0 6 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 1 5 3$  ( nm ) であった。また、該粒度分布における直径 6 0 ( nm ) 以上 2 0 0 ( nm ) 以下の範囲の体積頻度は 6 8 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 0 8$  となる。

10

## 【 0 5 0 7 】

## [ 比較例 5 5 ]

比較例 5 2 において、二段階目のジメチルスルホキシド 1 0 部を 1 3 部に変更し、直径 1 . 0 mm のガラスピーブ 2 9 部を直径 0 . 3 mm のガラスピーブ 3 7 部に変更し、規格びん（製品名：PS - 6、柏洋硝子製）をステンレス製ポット（素材：SUS - 3 0 4、内容量 1 1 0 mL、入江商会製）に変更したこと以外は、比較例 5 2 と同様にして、比較例 5 5 の電子写真感光体を製造した。

## 【 0 5 0 8 】

得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7 . 4 ° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 1 2$  ( nm ) であった。

20

## 【 0 5 0 9 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 8 8$  ( nm ) であった。また、該粒度分布における直径 6 0 ( nm ) 以上 2 0 0 ( nm ) 以下の範囲の体積頻度は 6 3 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 1 3$  となる。

## 【 0 5 1 0 】

## [ 比較例 5 6 ]

比較例 5 2 において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、比較例 5 2 と同様にして、比較例 5 6 の電子写真感光体を製造した。

## 【 0 5 1 1 】

合成例 1 0 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、直径 5 . 0 mm のアルミナビーズ 1 0 部を室温 ( 2 3 ) 下で 1 8 0 時間、振動ミル ( MB - 1 型、中央化工機製 ) を用いてミリング処理した ( 一段階目 )。この際、容器はアルミナ製ポットを用いた。こうして、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0 . 4 5 部得た。続いて、得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、ジメチルスルホキシド ( 製品コード : D 0 7 9 8、東京化成工業製 ) 5 0 部を恒温槽を用いた温度 2 0 下で 2 4 時間、攪拌槽 ( 傾斜パドル型攪拌翼及び邪魔板を設けた ) でミリング処理した ( 二段階目 )。この際、攪拌翼が 1 分間に 2 5 0 回転する条件で行った。こうして処理した液にジメチルスルホキシドを 3 0 部添加した後、乾燥濾過し、濾過器上の濾取物をイオン交換水で十分に洗浄した。更に、攪拌しながら真空減圧下で 8 0 2 4 時間加熱乾燥し、続いて真空減圧下で 1 5 0 5 時間加熱乾燥させて、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0 . 4 6 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである 7 . 4 ° のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 1 7$  ( nm ) であった。

30

## 【 0 5 1 2 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 1 3 2$  ( nm ) であった。また、該粒度分布における直径 6 0 ( nm ) 以上 2 0 0 ( nm ) 以下の範囲の体積頻度は 6 3 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 1 3$  となる。

40

## 【 0 5 1 3 】

## [ 比較例 5 7 ]

50

比較例 5 6において、二段階目の恒温槽を用いたミリング処理の温度 20 を 28 に変更したこと以外は、比較例 5 6と同様にして、比較例 5 7の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 18$  (nm) であった。

#### 【0514】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 153$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 63 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.12$  となる。

#### 【0515】

##### [比較例 5 8]

比較例 5 6において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程の二段階目を以下のように変更したこと以外は、比較例 5 6と同様にして、比較例 5 8の電子写真感光体を製造した。

#### 【0516】

合成例 1 0で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、直径 5.0 mm のアルミナビーズ 10 部を室温 (23) 下で 180 時間、振動ミル (MB-1 型、中央化工機製) を用いてミリング処理した(一段階目)。この際、容器はアルミナ製ポットを用いた。こうして、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.45 部得た。続いて、得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、ベンジルアルコール (製品コード : B 2378、東京化成工業製) 50 部を恒温槽を用いた温度 5 下で 24 時間、攪拌槽 (傾斜パドル型攪拌翼及び邪魔板を設けた) でミリング処理した(二段階目)。この際、攪拌翼が 1 分間に 200 回転する条件で行った。こうして処理した液を、セラミック・フィルタ (製品名 : モノリス型セラミック膜フィルタ、3-37穴、日本ガイシ製) を用いて酢酸エチルにより濾過洗浄し、更に、振動流動式真空乾燥機 (VFD 型、玉川マシナリー (現三菱マテリアルテクノ) 製) を用いて真空減圧下で 80 24 時間加熱乾燥し、続いて真空減圧下で 150 5 時間加熱乾燥させて、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.4°のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 18$  (nm) であった。

#### 【0517】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 128$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 63 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.14$  となる。

#### 【0518】

##### [比較例 5 9]

実施例 9 3において、チタニルフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 9 3と同様にして、比較例 5 9の電子写真感光体を製造した。

#### 【0519】

合成例 5 で得られたチタニルフタロシアニン顔料 0.5 部、テトラヒドロフラン 10 部、直径 0.9 mm のガラスピーブズ 15 部を冷却水温度 18 下で 1 時間、サンドミル (K-800、五十嵐機械製造 (現アイメックス) 製、ディスク径 70 mm、ディスク枚数 5 枚) を用いてミリング処理した。この際、ディスクが 1 分間に 500 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター (品番 : N-N0.125T、孔径 : 133 μm、NBC メッシュテック製) で濾過してガラスピーブズを取り除いた。この液にテトラヒドロフランを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を 0.45 部得た。

#### 【0520】

10

20

30

40

50

得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 23$ (nm)であった。

#### 【0521】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 248$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径 $60$ (nm)以上 $200$ (nm)以下の範囲の体積頻度は $64\%$ であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.09$ となる。

#### 【0522】

##### [比較例60]

10

比較例59において、サンドミルで1時間のミリング処理を5時間に変更したこと以外は、比較例59と同様にして、比較例60の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$ (nm)であった。

#### 【0523】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 238$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径 $60$ (nm)以上 $200$ (nm)以下の範囲の体積頻度は $69\%$ であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.11$ となる。

#### 【0524】

##### [比較例61]

20

比較例59において、サンドミルで1時間のミリング処理を10時間に変更したこと以外は、比較例59と同様にして、比較例61の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 29$ (nm)であった。

#### 【0525】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 230$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径 $60$ (nm)以上 $200$ (nm)以下の範囲の体積頻度は $71\%$ であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

30

#### 【0526】

##### [比較例62]

比較例59において、サンドミルで1時間のミリング処理を20時間に変更したこと以外は、比較例59と同様にして、比較例62の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 31$ (nm)であった。

#### 【0527】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 221$ (nm)であった。また、該粒度分布における直径 $60$ (nm)以上 $200$ (nm)以下の範囲の体積頻度は $74\%$ であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.14$ となる。

40

#### 【0528】

##### [比較例63]

比較例59において、サンドミルで1時間のミリング処理を48時間に変更したこと以外は、比較例59と同様にして、比較例63の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 34$ (nm)であった。

#### 【0529】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 210$ (nm)

50

であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 75 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.16$  となる。

#### 【0530】

##### [比較例 64]

比較例 59において、サンドミルで 1 時間のミリング処理を 100 時間に変更したこと以外は、比較例 59 と同様にして、比較例 64 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 34$  (nm) であった。

#### 【0531】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 205$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 77 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.16$  となる。

#### 【0532】

##### [比較例 65]

比較例 59において、サンドミルで 1 時間のミリング処理を 300 時間に変更したこと以外は、比較例 59 と同様にして、比較例 65 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 33$  (nm) であった。

#### 【0533】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 201$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 78 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.16$  となる。

#### 【0534】

##### [比較例 66]

実施例 101において、チタニルフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 101 と同様にして、比較例 66 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0535】

合成例 5 で得られたチタニルフタロシアニン顔料 0.5 部、n-ブチルエーテル 10 部、直径 0.9 mm のガラスビーズ 15 部を冷却水温度 18 下で 20 時間、サンドミル (K-800、五十嵐機械製造 (現アイメックス) 製、ディスク径 70 mm、ディスク枚数 5 枚) を用いてミリング処理した。この際、ディスクが 1 分間に 500 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター (品番: N-NO.125T、孔径: 133 μm、N B C メッシュテック製) で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液に n-ブチルエーテルを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を 0.45 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 27$  (nm) であった。

#### 【0536】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 181$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 66 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0.15$  となる。

#### 【0537】

##### [比較例 67]

比較例 63において、電荷発生層を形成する工程を以下のように変更したこと以外は、比較例 63 と同様にして、比較例 67 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0538】

10

20

30

40

50

合成例 5 で得られたチタニルフタロシアニン顔料 0 . 5 部、テトラヒドロフラン 10 部、直径 0 . 9 mm のガラスビーズ 15 部を冷却水温度 18 下で 48 時間、サンドミル (K - 800、五十嵐機械製造 (現アイメックス) 製、ディスク径 70 mm、ディスク枚数 5 枚) を用いてミリング処理した。この際、ディスクが 1 分間に 500 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター (品番: N - NO . 125T、孔径: 133 μm、N B C メッシュテック製) で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にテトラヒドロフランを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を 0 . 45 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 34$  (nm) であった。  
 続いて、前記ミリング処理で得られたチタニルフタロシアニン顔料 12 部、ポリビニルブチラール (商品名: エスレック BX - 1、積水化学工業製) 10 部、1,2-ジメトキシエタン / 4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン = 9 / 1 混合溶液 304 部、直径 0 . 03 mm のジルコニアビーズ 716 部を冷却水温度 10 下で 60 分間、ウルトラアペックスミル (UAM - 015、寿工業製、ミル容積約 0 . 15 L) を用いて分散処理した。この際、ロータ周速 8 m / sec、液流量 10 kg / hour の条件で行った。こうして分散処理した液をフィルター (品番: N - NO . 508S、孔径 20 μm、N B C メッシュテック製) で濾過してジルコニアビーズを取り除いた。この液を室温 (23) 下で 150 分間、超音波分散機 (UT - 205、シャープ製) で分散処理した。この際、容器は規格びん (製品コード: PS - 6、柏洋硝子製) を用い、該超音波分散機の出力は 100 % とした。また、この分散処理においてジルコニアビーズ等のメディアは用いなかった。こうして、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上述の下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 100 度 10 分間加熱乾燥させることにより、膜厚が 0 . 14 μm の電荷発生層を形成した。

#### 【0539】

このとき得られた電荷発生層を剥がして粉末とし、その粉末を超音波分散し、粉末 X 線回折測定を行った。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 23$  (nm) であった。したがって、今の場合、分散処理によってフタロシアニン顔料の結晶相関長は小さくなる。

#### 【0540】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 155$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 81 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 15$  となる。

#### 【0541】

##### [比較例 68]

比較例 62 において、電荷発生層を形成する工程を以下のように変更したこと以外は、比較例 62 と同様にして、比較例 68 の電子写真感光体を製造した。

#### 【0542】

合成例 5 で得られたチタニルフタロシアニン顔料 0 . 5 部、テトラヒドロフラン 10 部、直径 0 . 9 mm のガラスビーズ 15 部を冷却水温度 18 下で 20 時間、サンドミル (K - 800、五十嵐機械製造 (現アイメックス) 製、ディスク径 70 mm、ディスク枚数 5 枚) を用いてミリング処理した。この際、ディスクが 1 分間に 500 回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター (品番: N - NO . 125T、孔径: 133 μm、N B C メッシュテック製) で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にテトラヒドロフランを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をメタノールと水で十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、チタニルフタロシアニン顔料を 0 . 45 部得た。得られた顔料の、Cu K 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 50$

31 (nm) であった。続いて、前記ミリング処理で得られたチタニルフタロシアニン顔料10部、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBM-1、積水化学工業製）10部、シクロヘキサン278部直径0.5mmのガラス250部を室温（23）下で20時間、ボールミルで分散処理した。この際、容器は規格びん（製品コード：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が1分間に200回転する条件で行った。こうして、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上述の下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を100度10分間加熱乾燥させることにより、膜厚が0.14μmの電荷発生層を形成した。

#### 【0543】

このとき得られた電荷発生層を剥がして粉末とし、その粉末を超音波分散し、粉末X線回折測定を行った。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである27.2°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 27$  (nm) であった。したがって、今の場合、分散処理によってフタロシアニン顔料の結晶相関長は小さくなる。

#### 【0544】

一方、このとき得られた電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 201$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は68%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.13$ となる。

#### 【0545】

##### [比較例69]

実施例1において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例69の電子写真感光体を製造した。

#### 【0546】

合成例3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料0.5部、アセトン9.5部を室温（23）下で40時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：PS-6、柏洋硝子製）を用い、容器が1分間に120回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうして処理した液にアセトンを30部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を0.43部得た。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 189$  (nm) であった。

#### 【0547】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 383$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は12%であった。得られた $r$ と $R$ から $k$ を計算すると、 $k = 0.49$ となる。

#### 【0548】

##### [比較例70]

比較例69において、ボールミルで40時間のミリング処理を300時間に変更したこと以外は、比較例69と同様にして、比較例70の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK線を用いたX線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである7.5°±0.2°のピークから見積もられた結晶相関長は $r = 265$  (nm) であった。

#### 【0549】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のSEM画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は $R = 425$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径60 (nm) 以上200 (nm) 以下の範

10

20

30

40

50

囲の体積頻度は 8 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 62$  となる。

#### 【 0 5 5 0 】

##### [ 比較例 7 1 ]

比較例 6 9 において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、比較例 6 9 と同様にして、比較例 7 1 の電子写真感光体を製造した。

#### 【 0 5 5 1 】

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、アセトン 9 . 5 部を室温 ( 23 ) 下で 40 時間、ボールミルでミリング処理した ( 一段階目 )。この際 10 、容器は規格びん ( 製品名 : PS - 6 、柏洋硝子製 ) を用い、容器が 1 分間に 120 回転する条件で行った。また、このミリング処理においてガラスピーブ等のメディアは用いなかった。こうしてミリング処理した液に、直径 0 . 9 mm のガラスピーブ 15 部を追加し、室温 ( 23 ) 下で 6 時間、ペイントシェーカ ( 東洋精機製作所製 ) を用いてミリング処理した ( 二段階目 )。この際、容器の中身を取り出すことなく、規格びん ( 製品名 : PS - 6 、柏洋硝子製 ) をそのまま用いた。こうして処理した液をフィルター ( 品番 : N - NO . 125 T 、孔径 : 133 μm 、 NBC メッシュテック製 ) で濾過してガラスピーブを取り除いた。この液にアセトンを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0 . 43 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7 . 5 ^\circ \pm 0 . 2 ^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 53$  ( nm ) であった。

#### 【 0 5 5 2 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 325$  ( nm ) であった。また、該粒度分布における直径 60 ( nm ) 以上 200 ( nm ) 以下の範囲の体積頻度は 31 % であった。得られた  $r$  と  $R$  から  $k$  を計算すると、 $k = 0 . 16$  となる。

#### 【 0 5 5 3 】

##### [ 比較例 7 2 ]

比較例 6 9 において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、比較例 6 9 と同様にして、比較例 7 2 の電子写真感光体を製造した。

#### 【 0 5 5 4 】

合成例 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、アセトン 9 . 5 部、直径 0 . 9 mm のガラスピーブ 15 部を室温 ( 23 ) 下で 24 時間、ボールミルで 40 ミリング処理した ( 一段階目 )。この際、容器は規格びん ( 製品名 : PS - 6 、柏洋硝子製 ) を用い、容器が 1 分間に 60 回転する条件で行った。こうして処理した液にアセトンを 30 部添加した後、濾過し、濾過器上の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顔料を 0 . 43 部得た。続いて、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、直径 0 . 9 mm のガラスピーブ 15 部を室温 ( 23 ) 下で 20 分間、ペイントシェーカ ( 東洋精機製作所製 ) を用いてミリング処理した ( 二段階目 )。この際、容器は規格びん ( 製品名 : PS - 6 、柏洋硝子製 ) を用いた。こうして、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を 0 . 48 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7 . 5 ^\circ \pm 0 . 2 ^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 77$  ( nm ) であった。

#### 【 0 5 5 5 】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 102$  ( n 50

m) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 44 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.76 となる。

#### 【0556】

##### [比較例 73]

比較例 72 において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程で用いたアセトンをテトラヒドロフランに変更したこと以外は、比較例 72 と同様にして、比較例 73 の電子写真感光体を製造した。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.5^\circ \pm 0.2^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 72$  (nm) であった。

10

#### 【0557】

一方、このとき得られた電荷発生層中のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 105$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 45 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.69 となる。

#### 【0558】

##### [比較例 74]

実施例 64 において、クロロガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、実施例 64 と同様にして、比較例 74 の電子写真感光体を製造した。

20

#### 【0559】

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 0.5 部、直径 0.9 mm のガラスピーズ 15 部を室温 (23) 下で 20 分間、ペイントシェーカ (東洋精機製作所製) を用いてミリング処理した。この際、容器は規格びん (製品名: PS-6、柏洋硝子製) を用いた。こうして、クロロガリウムフタロシアニン顔料を 0.47 部得た。得られた顔料の、CuK 線を用いた X 線回折スペクトルにおける最も高強度の回折ピークである  $7.4^\circ$  のピークから見積もられた結晶相関長は  $r = 100$  (nm) であった。

#### 【0560】

一方、このとき得られた電荷発生層中のクロロガリウムフタロシアニン顔料の SEM 画像写真から見積もられた結晶粒子の粒度分布における体積平均粒径は  $R = 128$  (nm) であった。また、該粒度分布における直径 60 (nm) 以上 200 (nm) 以下の範囲の体積頻度は 56 % であった。得られた r と R から k を計算すると、k = 0.78 となる。

30

#### 【0561】

##### [評価]

上記で作製した電子写真感光体について、常温常湿環境下 (温度 23 、相対湿度 50 %) 及び低温低湿環境下 (温度 15 、相対湿度 10 %) でゴースト現象抑制効果の評価を行った。

#### 【0562】

評価用の電子写真装置として、ヒューレットパッカード社製のレーザビームプリンタ (商品名: Color Laser Jet CP3525dn) の改造機を用いた。改造点としては、前露光を点灯せず、帯電条件とレーザ露光量は可変で作動するようにした。また、上記製造した電子写真感光体をシアン色用のプロセスカートリッジに装着して、シアン色用のプロセスカートリッジのステーションに取り付けた。他の色 (マゼンタ、イエロー、ブラック) 用のプロセスカートリッジをレーザビームプリンタ本体に装着しなくても作動するようにした。

40

#### 【0563】

画像の出力に際しては、シアン色用のプロセスカートリッジのみをレーザビームプリンタ本体に取り付け、シアントナーのみによる単色画像を出力した。

#### 【0564】

電子写真感光体の表面電位は、初期暗部電位が -650 V、明部電位が -105 V とな

50

るよう設定した。電位設定の際の電子写真感光体の表面電位の測定には、プロセスカートリッジの現像位置に電位プローブ（商品名：model 16000B-8、トレック・ジャパン製）を装着したもの用い、電子写真感光体の長手方向中央部の電位を表面電位計（商品名：model 1344、トレック・ジャパン製）を使用して測定した。

#### 【0565】

先ず、常温常湿環境下で、ゴーストの評価を行った。その後、同環境下で1,000枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後でのゴーストの評価を行った。

#### 【0566】

次に、電子写真感光体を評価用の電子写真装置とともに15 / 10%RHの低温低湿環境下で3日間放置した後、ゴーストの評価を行った。そして、同環境下で1,000枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後でのゴーストの評価を行った。10

#### 【0567】

通紙耐久試験時は、印字率1%のE文字画像を、A4サイズの普通紙にシアン単色で形成した。ゴースト評価用画像は、図5に示すように、画像の先頭部のベタ白領域302中にベタ301で四角の画像を出した後、1ドット桂馬パターンのハーフトーン画像304を出力することによって形成した。先ず、1枚目にベタ白画像を出力し、その後、ゴースト評価用画像を連続して5枚出力し、次に、ベタ画像を1枚出力した後、再度ゴースト評価用画像を5枚出力する、という順番で画像出力をを行い、合計10枚のゴースト評価用画像で評価した。

#### 【0568】

ゴーストの評価は、1ドット桂馬パターン画像濃度とゴースト部303（ゴーストが生じる部分）の画像濃度との濃度差を、分光濃度計（商品名：X-Rite 504/508、X-Rite製）で測定することで行った。1枚のゴースト評価用画像で10点測定し、それら10点の平均をとって1枚の結果とした。そして、10枚のゴースト評価用画像すべてを同様に測定した後、それらの平均値を求め、表中の「濃度差」とした。この濃度差は、値が小さいほど、ゴースト現象が抑制されていることを意味する。表中、「初期」とは、常温常湿環境下又は低温低湿環境下での1,000枚の通紙耐久試験を行う前ににおける濃度差を意味し、「耐久後」とは、常温常湿環境下又は低温低湿環境下での1,000枚の通紙耐久試験を行った後における濃度差を意味する。20

#### 【0569】

尚、表中における、「HOGaPc」は「ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料」を、「C1GaPc」は「クロロガリウムフタロシアニン顔料」を、「TiOPc」は「チタニルフタロシアニン顔料」を、それぞれ意味する。30

#### 【0570】

【表1】

フタロシアニン顔料の物性値と感光体の評価結果

実施例No.	顔料種	結晶 相関長 <i>r</i> (nm)	結晶粒子 のサイズ <i>R</i> (nm)	<i>k</i> =r/R	60~200nm の結晶粒子 の体積頻度 <i>v</i> (%)	アミド化合物 式(A1)の 結晶粒子内 の含有量 (質量%)	濃度差			
							常温常湿		低温低湿	
							初期	耐久後	初期	耐久後
実施例1	HOGaPc	31	125	0.25	88	2.6	0.023	0.025	0.027	0.027
実施例2	HOGaPc	31	118	0.26	89	2.4	0.022	0.023	0.025	0.026
実施例3	HOGaPc	34	111	0.30	90	2.2	0.019	0.021	0.023	0.024
実施例4	HOGaPc	34	105	0.32	91	2.0	0.018	0.020	0.022	0.024
実施例5	HOGaPc	36	102	0.35	92	1.9	0.018	0.021	0.022	0.023
実施例6	HOGaPc	27	148	0.18	77	3.2	0.027	0.026	0.031	0.030
実施例7	HOGaPc	27	145	0.19	79	3.1	0.027	0.026	0.031	0.030
実施例8	HOGaPc	29	138	0.21	83	2.7	0.025	0.025	0.028	0.028
実施例9	HOGaPc	31	133	0.23	85	2.4	0.023	0.025	0.026	0.027
実施例10	HOGaPc	31	121	0.26	88	2.3	0.023	0.024	0.026	0.027
実施例11	HOGaPc	34	115	0.29	89	2.1	0.023	0.024	0.026	0.027
実施例12	HOGaPc	34	110	0.31	90	2.0	0.022	0.023	0.025	0.026
実施例13	HOGaPc	25	143	0.17	77	3.2	0.027	0.026	0.030	0.030
実施例14	HOGaPc	27	141	0.19	81	2.8	0.025	0.025	0.028	0.028
実施例15	HOGaPc	27	140	0.19	83	2.7	0.024	0.025	0.028	0.028
実施例16	HOGaPc	29	139	0.21	85	2.4	0.023	0.024	0.026	0.026
実施例17	HOGaPc	31	137	0.23	87	2.2	0.023	0.024	0.026	0.026
実施例18	HOGaPc	31	135	0.23	88	2.0	0.023	0.024	0.026	0.027
実施例19	HOGaPc	27	121	0.22	89	2.3	0.024	0.025	0.027	0.028
実施例20	HOGaPc	29	110	0.26	90	1.9	0.021	0.023	0.025	0.025
実施例21	HOGaPc	29	93	0.31	91	1.5	0.018	0.020	0.022	0.023
実施例22	HOGaPc	31	83	0.38	93	0.7	0.018	0.021	0.022	0.024
実施例23	HOGaPc	34	81	0.41	95	0.6	0.019	0.020	0.022	0.023
実施例24	HOGaPc	27	131	0.21	86	2.1	0.025	0.025	0.028	0.028
実施例25	HOGaPc	29	125	0.23	87	2.0	0.023	0.024	0.026	0.027
実施例26	HOGaPc	31	115	0.27	88	1.8	0.022	0.024	0.026	0.027
実施例27	HOGaPc	31	111	0.28	90	1.5	0.021	0.023	0.025	0.025
実施例28	HOGaPc	34	110	0.31	93	1.3	0.020	0.022	0.024	0.025
実施例29	HOGaPc	25	124	0.20	85	2.0	0.025	0.024	0.028	0.029
実施例30	HOGaPc	27	115	0.23	88	1.7	0.023	0.024	0.026	0.026
実施例31	HOGaPc	29	95	0.31	91	1.3	0.019	0.021	0.023	0.024
実施例32	HOGaPc	31	87	0.36	92	0.8	0.019	0.021	0.023	0.023
実施例33	HOGaPc	34	84	0.40	94	0.6	0.019	0.020	0.023	0.024
実施例34	HOGaPc	29	132	0.22	77	3.2	0.026	0.025	0.029	0.030
実施例35	HOGaPc	31	128	0.24	79	3.1	0.025	0.025	0.029	0.028
実施例36	HOGaPc	34	126	0.27	81	2.8	0.025	0.024	0.028	0.027

【0571】

10

20

30

40

【表2】

フタロシアニン顔料の物性値と感光体の評価結果

実施例No.	顔料種	結晶 相関長 <i>r</i> (nm)	結晶粒子 のサイズ <i>R</i> (nm)	<i>k</i> =r/R	60~200nm の結晶粒子 の体積頻度 <i>v</i> (%)	アミド化合物 式(A1)の 結晶粒子内 の含有量 (質量%)	濃度差			
							常温常湿		低温低湿	
							初期	耐久後	初期	耐久後
実施例37	HOGaPc	34	125	0.27	82	2.7	0.023	0.025	0.027	0.026
実施例38	HOGaPc	34	122	0.28	85	2.5	0.022	0.024	0.025	0.026
実施例39	HOGaPc	27	143	0.19	74	3.3	0.027	0.026	0.030	0.030
実施例40	HOGaPc	27	139	0.19	76	3.1	0.026	0.025	0.030	0.030
実施例41	HOGaPc	29	137	0.21	82	2.9	0.025	0.024	0.029	0.028
実施例42	HOGaPc	29	134	0.22	83	2.7	0.025	0.024	0.028	0.029
実施例43	HOGaPc	27	122	0.22	86	1.5	0.023	0.025	0.026	0.028
実施例44	HOGaPc	27	143	0.19	91	0.9	0.022	0.025	0.027	0.027
実施例45	HOGaPc	31	158	0.19	77	0	0.028	0.028	0.032	0.032
実施例46	HOGaPc	31	155	0.20	78	0	0.028	0.028	0.033	0.032
実施例47	HOGaPc	34	152	0.22	80	0	0.026	0.026	0.031	0.031
実施例48	HOGaPc	36	148	0.24	81	0	0.026	0.026	0.030	0.031
実施例49	HOGaPc	36	147	0.25	81	0	0.026	0.026	0.030	0.030
実施例50	HOGaPc	31	148	0.21	78	0	0.028	0.027	0.032	0.032
実施例51	HOGaPc	34	147	0.23	79	0	0.028	0.027	0.032	0.032
実施例52	HOGaPc	36	143	0.25	81	0	0.026	0.027	0.030	0.030
実施例53	HOGaPc	36	140	0.26	81	0	0.026	0.026	0.030	0.031
実施例54	HOGaPc	39	136	0.28	82	0	0.026	0.026	0.030	0.030
実施例55	HOGaPc	32	168	0.19	73	0	0.028	0.028	0.033	0.032
実施例56	HOGaPc	31	166	0.19	75	0	0.029	0.028	0.032	0.032
実施例57	HOGaPc	34	164	0.20	78	0	0.028	0.028	0.033	0.032
実施例58	HOGaPc	36	163	0.22	79	0	0.028	0.027	0.032	0.031
実施例59	HOGaPc	31	162	0.19	72	0	0.028	0.028	0.032	0.032
実施例60	HOGaPc	31	161	0.19	74	0	0.028	0.027	0.032	0.033
実施例61	HOGaPc	34	158	0.21	76	0	0.028	0.027	0.032	0.032
実施例62	HOGaPc	34	155	0.22	79	0	0.028	0.027	0.032	0.032
実施例63	HOGaPc	36	151	0.24	81	0	0.026	0.027	0.031	0.031
実施例64	CIGaPc	29	132	0.22	79	0	0.028	0.033	0.034	0.044
実施例65	CIGaPc	31	128	0.24	81	0	0.026	0.032	0.032	0.042
実施例66	CIGaPc	34	123	0.27	82	0	0.025	0.033	0.031	0.042
実施例67	CIGaPc	34	120	0.28	84	0	0.024	0.031	0.031	0.042
実施例68	CIGaPc	31	127	0.25	81	0	0.025	0.032	0.032	0.042
実施例69	CIGaPc	34	124	0.27	83	0	0.025	0.032	0.031	0.042
実施例70	CIGaPc	36	120	0.30	86	0	0.024	0.031	0.029	0.041
実施例71	CIGaPc	36	118	0.31	88	0	0.024	0.031	0.028	0.040
実施例72	CIGaPc	27	135	0.20	78	0	0.028	0.033	0.034	0.043

【0572】

10

20

30

40

【表3】

フタロシアニン顔料の物性値と感光体の評価結果

実施例No.	顔料種	結晶 相関長 <i>r</i> (nm)	結晶粒子 のサイズ <i>R</i> (nm)	<i>k</i> =r/R	60~200nm の結晶粒子 の体積頻度 <i>v</i> (%)	アミド化合物 式(A1)の 結晶粒子内 の含有量 (質量%)	濃度差			
							常温常湿		低温低湿	
							初期	耐久後	初期	耐久後
実施例73	CIGaPc	29	133	0.22	80	0	0.026	0.033	0.032	0.043
実施例74	CIGaPc	29	130	0.22	82	0	0.026	0.033	0.032	0.043
実施例75	CIGaPc	29	134	0.22	81	0	0.026	0.033	0.032	0.043
実施例76	CIGaPc	31	127	0.25	82	0	0.025	0.032	0.031	0.042
実施例77	CIGaPc	27	144	0.19	74	0	0.028	0.034	0.034	0.044
実施例78	CIGaPc	27	141	0.19	77	0	0.028	0.034	0.034	0.044
実施例79	CIGaPc	29	139	0.21	79	0	0.027	0.034	0.033	0.043
実施例80	CIGaPc	31	135	0.23	82	0	0.025	0.033	0.031	0.042
実施例81	CIGaPc	29	140	0.21	78	0	0.027	0.033	0.034	0.044
実施例82	CIGaPc	29	137	0.21	79	0	0.027	0.033	0.033	0.043
実施例83	CIGaPc	31	135	0.23	81	0	0.025	0.032	0.031	0.041
実施例84	CIGaPc	34	131	0.26	83	0	0.025	0.031	0.031	0.040
実施例85	CIGaPc	27	142	0.19	77	0	0.027	0.033	0.033	0.044
実施例86	CIGaPc	29	138	0.21	79	0	0.026	0.033	0.032	0.043
実施例87	CIGaPc	31	135	0.23	81	0	0.024	0.032	0.030	0.041
実施例88	CIGaPc	31	131	0.24	84	0	0.025	0.032	0.030	0.040
実施例89	CIGaPc	29	138	0.21	82	0	0.025	0.032	0.031	0.042
実施例90	CIGaPc	31	133	0.23	84	0	0.025	0.031	0.030	0.041
実施例91	CIGaPc	34	130	0.26	85	0	0.024	0.030	0.029	0.040
実施例92	CIGaPc	34	122	0.28	86	0	0.023	0.030	0.028	0.040
実施例93	TiOPc	31	168	0.19	74	0	0.029	0.034	0.034	0.044
実施例94	TiOPc	34	164	0.20	79	0	0.027	0.033	0.033	0.043
実施例95	TiOPc	36	158	0.23	83	0	0.026	0.032	0.032	0.042
実施例96	TiOPc	36	154	0.23	85	0	0.025	0.031	0.030	0.041
実施例97	TiOPc	31	160	0.20	76	0	0.028	0.034	0.033	0.044
実施例98	TiOPc	34	150	0.22	81	0	0.024	0.032	0.031	0.041
実施例99	TiOPc	36	146	0.25	85	0	0.024	0.030	0.029	0.040
実施例100	TiOPc	39	141	0.27	88	0	0.023	0.030	0.029	0.040
実施例101	TiOPc	31	165	0.19	73	0	0.028	0.034	0.034	0.045
実施例102	TiOPc	34	163	0.21	78	0	0.028	0.034	0.034	0.044
実施例103	TiOPc	34	156	0.22	83	0	0.026	0.033	0.032	0.043
実施例104	TiOPc	36	154	0.23	84	0	0.026	0.033	0.032	0.042
実施例105	TiOPc	34	158	0.21	75	0	0.028	0.034	0.034	0.043
実施例106	TiOPc	36	151	0.24	81	0	0.025	0.032	0.031	0.042
実施例107	TiOPc	36	148	0.24	83	0	0.025	0.031	0.030	0.041
実施例108	TiOPc	39	144	0.27	84	0	0.024	0.031	0.029	0.040

【0573】

10

20

30

40

【表4】

フタロシアニン顔料の物性値と感光体の評価結果

実施例No.	顔料種	結晶 相関長 <i>r</i> (nm)	結晶粒子 のサイズ <i>R</i> (nm)	<i>k</i> =r/R	60~200nm の結晶粒子 の体積頻度 <i>v</i> (%)	アミド化合物 式(A1)の 結晶粒子内 の含有量 (質量%)	濃度差			
							常温常湿		低温低湿	
							初期	耐久後	初期	耐久後
比較例1	HOGaPc	23	241	0.10	41	3.1	0.041	0.064	0.050	0.109
比較例2	HOGaPc	25	242	0.10	38	3.0	0.040	0.064	0.048	0.103
比較例3	HOGaPc	25	244	0.10	37	2.8	0.039	0.061	0.047	0.103
比較例4	HOGaPc	27	245	0.11	35	2.8	0.038	0.064	0.049	0.103
比較例5	HOGaPc	27	247	0.11	34	2.7	0.038	0.063	0.048	0.103
比較例6	HOGaPc	30	248	0.12	33	2.7	0.038	0.060	0.048	0.100
比較例7	HOGaPc	29	282	0.10	24	2.6	0.037	0.061	0.047	0.099
比較例8	HOGaPc	29	353	0.08	18	2.5	0.036	0.061	0.048	0.099
比較例9	HOGaPc	31	382	0.08	14	2.5	0.038	0.062	0.048	0.098
比較例10	HOGaPc	34	403	0.08	10	2.4	帯電せず			
比較例11	HOGaPc	15	115	0.13	68	1.9	0.039	0.063	0.051	0.108
比較例12	HOGaPc	15	109	0.13	63	1.4	0.044	0.065	0.051	0.113
比較例13	HOGaPc	23	163	0.14	67	3.1	0.038	0.063	0.047	0.103
比較例14	HOGaPc	23	164	0.14	75	2.7	0.038	0.060	0.047	0.100
比較例15	HOGaPc	24	159	0.15	81	2.6	0.038	0.060	0.048	0.100
比較例16	HOGaPc	24	153	0.16	86	2.1	0.037	0.061	0.047	0.097
比較例17	HOGaPc	28	181	0.15	65	2.7	0.036	0.061	0.045	0.097
比較例18	HOGaPc	27	174	0.15	74	0.8	0.038	0.061	0.047	0.099
比較例19	HOGaPc	23	214	0.11	43	2.4	0.045	0.065	0.052	0.114
比較例20	HOGaPc	25	205	0.12	49	2.9	0.038	0.063	0.049	0.101
比較例21	HOGaPc	25	201	0.12	53	2.8	0.039	0.062	0.048	0.103
比較例22	HOGaPc	25	220	0.11	44	2.7	0.045	0.067	0.052	0.118
比較例23	HOGaPc	25	210	0.12	50	2.5	0.037	0.060	0.046	0.100
比較例24	HOGaPc	25	202	0.12	51	2.3	0.039	0.062	0.048	0.103
比較例25	HOGaPc	26	211	0.12	71	2.2	0.038	0.062	0.048	0.101
比較例26	HOGaPc	25	171	0.15	79	2.0	0.036	0.061	0.048	0.099
比較例27	HOGaPc	24	154	0.16	76	0	0.036	0.060	0.046	0.099
比較例28	HOGaPc	13	98	0.13	83	0	0.038	0.062	0.046	0.099
比較例29	HOGaPc	13	101	0.13	81	0	0.037	0.060	0.047	0.099
比較例30	HOGaPc	12	91	0.13	86	0	0.037	0.062	0.048	0.099
比較例31	HOGaPc	16	121	0.13	84	0	0.036	0.060	0.048	0.099
比較例32	HOGaPc	16	125	0.13	84	0	0.038	0.062	0.047	0.101
比較例33	HOGaPc	13	172	0.08	78	0	0.038	0.063	0.048	0.104
比較例34	HOGaPc	13	115	0.11	81	0	0.039	0.064	0.051	0.107
比較例35	HOGaPc	13	118	0.11	80	0	0.040	0.065	0.049	0.105
比較例36	HOGaPc	25	158	0.16	77	0	0.036	0.060	0.047	0.100
比較例37	HOGaPc	18	123	0.14	71	0	0.038	0.061	0.048	0.104

【0574】

10

20

30

40

【表5】

フタロシアニン顔料の物性値と感光体の評価結果

実施例No.	顔料種	結晶 相関長 <i>r</i> (nm)	結晶粒子 のサイズ <i>R</i> (nm)	<i>k</i> =r/R	60~200nm の結晶粒子 の体積頻度 <i>v</i> (%)	アミド化合物 式(A1)の 結晶粒子内 の含有量 (質量%)	濃度差			
							常温常湿		低温低湿	
							初期	耐久後	初期	耐久後
比較例38	HOGaPc	23	183	0.13	63	0	0.038	0.061	0.049	0.103
比較例39	HOGaPc	23	178	0.13	66	0	0.038	0.061	0.046	0.101
比較例40	HOGaPc	23	176	0.13	67	0	0.038	0.063	0.049	0.101
比較例41	HOGaPc	21	248	0.09	54	0	0.043	0.066	0.051	0.115
比較例42	HOGaPc	21	194	0.11	59	0	0.042	0.066	0.051	0.112
比較例43	HOGaPc	17	142	0.12	63	0	0.044	0.065	0.052	0.113
比較例44	HOGaPc	8	112	0.07	67	0	0.044	0.066	0.052	0.117
比較例45	HOGaPc	5	104	0.05	70	0	0.047	0.067	0.054	0.122
比較例46	HOGaPc	20	153	0.13	70	0	0.044	0.065	0.053	0.118
比較例47	HOGaPc	18	131	0.14	74	0	0.042	0.067	0.052	0.112
比較例48	HOGaPc	7	98	0.07	82	0	0.048	0.070	0.057	0.126
比較例49	CIGaPc	16	114	0.14	51	0	0.044	0.068	0.052	0.122
比較例50	CIGaPc	15	105	0.14	42	0	0.047	0.069	0.055	0.124
比較例51	CIGaPc	23	184	0.12	64	0	0.047	0.069	0.056	0.129
比較例52	CIGaPc	13	103	0.13	74	0	0.040	0.065	0.048	0.111
比較例53	CIGaPc	13	138	0.10	77	0	0.040	0.066	0.049	0.110
比較例54	CIGaPc	12	153	0.08	68	0	0.044	0.069	0.051	0.122
比較例55	CIGaPc	12	88	0.13	63	0	0.037	0.064	0.048	0.108
比較例56	CIGaPc	17	132	0.13	63	0	0.040	0.065	0.049	0.111
比較例57	CIGaPc	18	153	0.12	63	0	0.040	0.066	0.050	0.113
比較例58	CIGaPc	18	128	0.14	63	0	0.039	0.064	0.049	0.111
比較例59	TiOPc	23	248	0.09	64	0	0.048	0.070	0.057	0.133
比較例60	TiOPc	27	238	0.11	69	0	0.043	0.067	0.053	0.121
比較例61	TiOPc	29	230	0.13	71	0	0.041	0.064	0.051	0.114
比較例62	TiOPc	31	221	0.14	74	0	0.039	0.063	0.048	0.108
比較例63	TiOPc	34	210	0.16	75	0	0.038	0.064	0.049	0.109
比較例64	TiOPc	34	205	0.16	77	0	0.039	0.062	0.049	0.107
比較例65	TiOPc	33	201	0.16	78	0	0.038	0.064	0.047	0.107
比較例66	TiOPc	27	181	0.15	66	0	0.038	0.064	0.049	0.109
比較例67	TiOPc	23	155	0.15	81	0	0.038	0.063	0.048	0.108
比較例68	TiOPc	27	201	0.13	68	0	0.037	0.063	0.050	0.110
比較例69	HOGaPc	189	383	0.49	12	0	0.052	0.073	0.059	0.130
比較例70	HOGaPc	265	425	0.62	8	0	帯電せず			
比較例71	HOGaPc	53	325	0.16	31	0	0.043	0.065	0.052	0.113
比較例72	HOGaPc	77	102	0.76	44	0	帯電せず			
比較例73	HOGaPc	72	105	0.69	45	0	帯電せず			
比較例74	IGaPc(G)	100	128	0.78	56	0	帯電せず			

## 【符号の説明】

## 【0 5 7 5】

1 0 1 導電性基体

1 0 2 下引き層

1 0 3 電荷発生層

1 0 4 正孔輸送層

1 0 5 感光層

1 電子写真感光体

2 軸

3 帯電手段

4 像露光光

5 現像手段

6 転写手段

10

20

30

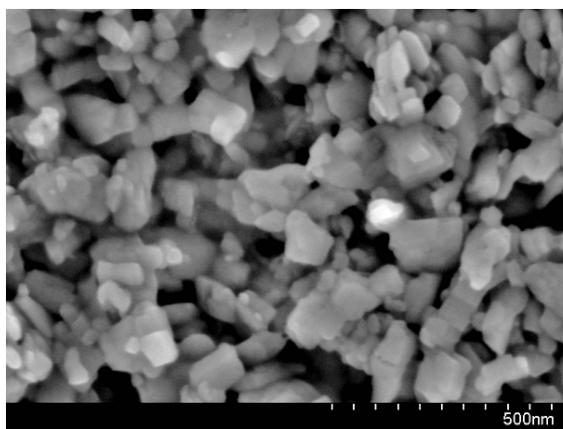
40

50

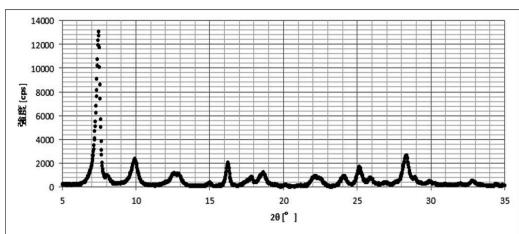
- 7 転写材  
 8 像定着手段  
 9 クリーニング手段  
 10 前露光光  
 11 プロセスカートリッジ  
 12 案内手段  
 301 ベタ  
 302 ベタ白  
 303 ベタ301に起因するゴーストが出現し得る部分  
 304 ハーフトーン画像（1ドット桂馬パターン）

10

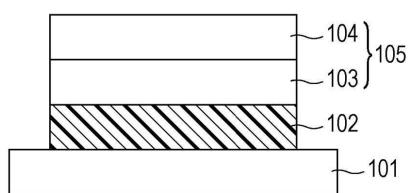
【図1】



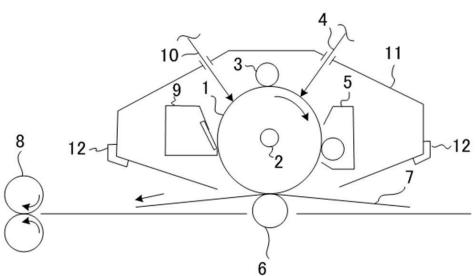
【図2】



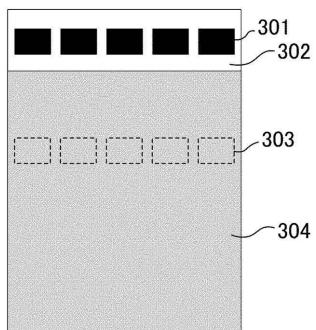
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐久間 和子  
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 西田 孟  
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 久野 純平  
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 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

(72)発明者 川原 正隆  
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 伊藤 祐斗  
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 河田 功  
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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2015-064562(JP,A)  
特開平10-067946(JP,A)  
特開2003-192932(JP,A)  
特開2013-231866(JP,A)  
特開平07-319188(JP,A)  
特開2007-113000(JP,A)  
特開平09-241525(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 5 / 06  
C 09 B 67 / 50