

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11) 特許番号

特許第3294955号  
(P3294955)

(45) 発行日 平成14年6月24日(2002.6.24)

(24) 登録日 平成14年4月5日(2002.4.5)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I                |
|---------------------------|-------|--------------------|
| C 0 9 B 67/50             |       | C 0 9 B 67/50 Z    |
| C 0 7 D 487/22            |       | C 0 7 D 487/22     |
| G 0 3 G 5/06              | 3 7 1 | G 0 3 G 5/06 3 7 1 |

請求項の数4(全7頁)

|           |                       |           |   |
|-----------|-----------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平6-273188           | (73) 特許権者 | 000005821<br>松下電器産業株式会社<br>大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日  | 平成6年11月8日(1994.11.8)  | (72) 発明者  | 小林 つむぎ<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内      |
| (65) 公開番号 | 特開平8-134373           | (72) 発明者  | 村上 嘉信<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内       |
| (43) 公開日  | 平成8年5月28日(1996.5.28)  | (72) 発明者  | 佐藤 徹哉<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内       |
| 審査請求日     | 平成12年6月19日(2000.6.19) | (74) 代理人  | 100068087<br>弁理士 森本 義弘                      |
|           |                       | 審査官       | 星野 紹英                                       |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキソチタニウムフタロシアン結晶およびその化合物を含む電子写真用感光体の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトルにおいてブラッグ角  $(2 \pm 0.2^\circ) 7.6^\circ、10.2^\circ、12.6^\circ、16.3^\circ、22.5^\circ、24.3^\circ、25.5^\circ、28.6^\circ$  に強い回折ピークを示すオキソチタニウムフタロシアン結晶の製造方法であって、粗オキソチタニウムフタロシアン結晶を機械的に磨砕処理した後プロピルアルコールにて結晶転移のために加熱処理することを特徴とするオキソチタニウムフタロシアン結晶の製造方法。

【請求項2】 粗オキソチタニウムフタロシアン結晶は、ジクロロチタニウムフタロシアンをアンモニア水中で加水分解して得られることを特徴とする請求項1記載のオキソチタニウムフタロシアン結晶の製造方法。

【請求項3】 少なくとも、X線回折スペクトルにおい

2

てブラッグ角  $(2 \pm 0.2^\circ) 7.6^\circ、10.2^\circ、12.6^\circ、16.3^\circ、22.5^\circ、24.3^\circ、25.5^\circ、28.6^\circ$  に強い回折ピークを示すオキソチタニウムフタロシアン結晶がバインダー樹脂中に分散された感光層を有する電子写真用感光体の製造方法であって、前記オキソチタニウムフタロシアン結晶が、粗オキソチタニウムフタロシアン結晶を機械的に磨砕処理した後プロピルアルコールにて結晶転移のために加熱処理することで得られることを特徴とする電子写真用感光体の製造方法。

10

【請求項4】 粗オキソチタニウムフタロシアン結晶は、ジクロロチタニウムフタロシアンをアンモニア水中で加水分解して得られることを特徴とする請求項3記載の電子写真用感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオキシチタニウムフタロシアニン結晶およびその化合物を含む高感度な電子写真感光体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より電子写真用の光導電性材料としてフタロシアニン化合物が電子写真感光体に使用されていることは広く知られていることであるが、近年、ノンインパクトプリンティングテクノロジーの発展に伴い、半導体レーザーを用いたレーザービームプリンターへの期待が高まっている。そこでこれらの要求に対し、現在700nm以上の長波長域に吸収ピークを有し、また中心金属や結晶型の種類によって、半導体レーザーの近赤外領域で高感度を示すものがいくつか報告されており、その研究開発が活発になされている。その中でもオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた感光体は、特にキャリア生成効率および移動度に優れ、近赤外領域において他のフタロシアニン化合物を用いた感光体をはるかに凌ぐ電子写真特性を示している。

【0003】オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型には、Hillerら(Z. Krist., 159, 173 (1982))によって安定な型と準安定な型に対応するPhase I、IIと呼ばれる結晶型が存在することが示されており、そのどちらの結晶型が得られるかは特に製造条件、詳しくは加熱条件、処理する溶剤の種類、あるいは機械的歪によって決ってくることが一般に知られている。

【0004】また、型のオキシチタニウムフタロシアニンを水性懸濁液となし、これに芳香族炭化水素系溶剤を添加し加熱処理することによって、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ)27.3°に強いピークを示す型にも型にも分類されない結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンが得られることが特開昭63-20365号公報に記載されている。

【0005】このようにオキシチタニウムフタロシアニンには種々の結晶型があり、その結晶型の違い、すなわち処理する条件によって電子写真感光体の特性である帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが知られており、それらの各種結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた電子写真感光体の開発が継続されている。(たとえば特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-198067号公報、特開昭63-116158号公報、特開平2-8256号公報、特開平1-17066号公報など)

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】これまでに本発明者等は長波長領域に高感度を示す型のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造法について数々の検討を行ってきた。酸処理したオキシチタニウムフタロシアニンとし

て、たとえばフタロニトリル、四塩化チタンの反応後、加水分解によって得られるオキシチタニウムフタロシアニンを硫酸に溶解させ、その溶液を氷水中に注加して得られる析出物を濾別、ついで中性となるまで充分水洗後乾燥したものをを用い、これをアセトン、メチルエチルケトン等による溶剤処理を行い型結晶のオキシチタニウムフタロシアニンを得る製造法において、その処理溶剤や洗浄手法について検討し提案した。(特開平6-93202号公報、特願平5-230066号公報、特願平5-230067号公報、特願平5-264588号公報、特願平5-264589号公報、特願平5-293080号公報など)しかしこのような酸処理オキシチタニウムフタロシアニンの溶剤処理によって得られる顔料を電荷発生剤として用いた電子写真感光体の電子写真特性を詳細に検討した結果、次に挙げる2点の課題が判明した。

1、電子写真感光体の画像評価を行うと、反転現像時にカブリ状の黒点が多数発生し、特にその傾向が高温高湿環境下ではより顕著に現われる。

2、電子写真感光体の静電特性を連続して繰り返し測定すると、初期帯電電位が大きく低下する。

【0007】これらの現象は、その出力画像の品質を低下させるだけでなく、オキシチタニウムフタロシアニン顔料の製造ばらつきや製造歩留まりを低下させ、実使用上困難な問題であった。そこで前記課題の要因究明として全製造工程における各工程を詳細に見直した所、粗オキシチタニウムフタロシアニンを硫酸処理を行うことでカブリ状黒点の発生が顕著に現れることがわかった。これは硫酸処理時の不純物の吸着等によるもので、繰り返し洗浄を行っても残留不純物が強力に吸着しているため、完全に除去することはできないものと思われる。そのため黒点発生の主要原因と考えられる硫酸処理を行わずに結晶変換させる型オキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造法が必要となった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造方法は、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2°)7.6°、10.2°、12.6°、16.3°、22.5°、24.3°、25.5°、28.6°に強い回折ピークを示す結晶を得るために粗オキシチタニウムフタロシアニン結晶を機械的に磨砕処理した後プロピルアルコールにて結晶転移のために加熱処理することを特徴とする。

【0009】また、本発明の電子写真感光体の製造方法は、少なくとも、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2°)7.6°、10.2°、12.6°、16.3°、22.5°、24.3°、25.5°、28.6°に強い回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン結晶がバインダー樹脂中に分散された

感光層を有する電子写真用感光体の製造方法であって、前記オキソチタニウムフタロシアン結晶が、粗オキソチタニウムフタロシアン結晶を機械的に磨砕処理した後プロピルアルコールにて結晶転移のために加熱処理することで得られることを特徴とする。

【0010】

【作用】本発明では、硫酸処理時の不純物吸着が前記カブリ状黒点発生の主要原因であると考えられる酸処理工程にかわり、ジクロロチタニウムフタロシアンをアンモニア水中で加水分解して得られる粗オキソチタニウムフタロシアン結晶を機械的に磨砕処理した後、プロピルアルコールにて結晶転移を行なうため、硫酸による酸処理工程のち結晶変換させる方法に比べて、得られる顔料中には残留硫酸イオンが皆無であるため、電子写真特性や画像への悪影響のない、安定で高純度なものを容易に収率よく、工業的にも有利に製造することができるものである。

【0011】また、前記化合物を含む電子写真用感光体は、上述の高純度な結晶を電荷発生材料として用いているため、高感度で帯電性や電荷保持率も良好で残留電位も低く繰り返しによる変動もなく非常に安定した電子写真特性を示し、また従来より問題となっていた高湿下での画像欠陥も発生せず、静電特性、画像特性の両面において優れた特性を示す。

【0012】

【実施例】以下、本発明の電子写真用感光体の製造方法について詳細に説明する。前記の電子写真用感光体は導電性支持体上の感光層が、少なくとも電荷発生層上に電荷発生層を積層してなる電子写真用感光体である。

【0013】また、電子写真用感光体の電荷発生層に用いる電荷発生物質は、ジクロロチタニウムフタロシアンをアンモニア水中で加水分解して得られる粗オキソチタニウムフタロシアン結晶を機械的に磨砕処理した後、プロピルアルコールで処理して結晶転移を行なうことで得られる顔料を用いる。溶剤による処理方法としては溶剤中加熱、好ましくは還流下に加熱するのがよい。機械的磨砕処理はボールミルやペイントシェーカー等に行い、処理時間は5時間から300時間かければよく、好ましくは100時間位がよい。プロピルアルコールはn-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールのどちらでもよく、溶剤処理時間は5時間から50時間で十分である。電荷発生層用塗料はこの電荷発生物質に適切なバインダー樹脂と塗料化溶剤を加えて分散塗料化し、電荷発生層用塗料を得る。

【0014】電荷発生層用塗料に用いられるバインダー樹脂は、電荷発生物質の分散性向上、他層との接着性向上、塗布膜の均一性向上、塗工時の流動性調整などの目的で、必要に応じて用いられ、具体的には、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、フッ素樹脂、メタクリル樹

脂、シリコーン樹脂、またはこれらの樹脂の共重合体などが挙げられる。また、塗料化溶剤としては電荷発生物質、バインダー樹脂を溶解あるいは分散させ得るものであればよく、具体的には、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アルコール類などを用いることができる。

【0015】電荷発生層はこの電荷発生層用塗料を用いて浸漬塗工法、スピン塗工法、スプレー塗工法、静電塗工法等の通常の塗布法によって塗布・乾燥し、数 $\mu\text{m}$ の膜厚で形成するが、好ましくは0.02~2 $\mu\text{m}$ の膜厚に形成するのがよい。

【0016】また、電子写真用感光体の電荷輸送層の形成に用いる電荷輸送層用塗料は、少なくとも電荷輸送物質とバインダー樹脂とからなる。電荷輸送物質としては、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ブタジエン化合物等があり、電荷輸送層用塗料は、これらとバインダー樹脂を塗料化溶剤に溶解して得る。電荷輸送層は本塗料を用いて電荷発生層上に浸漬塗工法、スピン塗工法、スプレー塗工法、静電塗工法等の通常の塗布法によって塗布・乾燥し電荷輸送層を形成するが、塗布方法によって結露・ゆず肌等の改善のため適当な添加剤を併せて加えても良い。電荷輸送層の膜厚としては数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ であるが、好ましくは5~25 $\mu\text{m}$ の厚さである。

【0017】電荷輸送層に用いられるバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、メタクリル樹脂、シリコーン樹脂、またはこれらの樹脂の共重合体などが挙げられる。

【0018】また、電子写真用感光体に用いられる導電性支持体は、従来から知られている導電性を有するものであればよく、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属板および金属ドラム、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物からなる板、またはそれらの金属および金属酸化物などを真空蒸着、スパッタリング、ラミネート、塗布などによって付着させ導電性処理した各種プラスチックフィルム、紙などである。

【0019】さらに、電子写真用感光体は、通常の電子写真用感光体と同様に、導電性支持体と電荷発生層との間にカゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアミドなどの接着層またはバリヤー層を設けることができる。

【0020】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に示す組合せに限定されるものではない。

(実施例1) フタロニトリル100gを1-クロロナフタレン770ml中に溶かし、窒素雰囲気下にて攪拌下、四塩化チタン24mlを滴下する。のち温度を徐々に上げ、200~220にて3時間加熱、攪拌を続ける。のち放冷し、130にて吸引濾別する。濾別物はさらに100に温めた1-クロロナフタレン200ml

1にて洗浄する。これをさらにエタノールにて濾液が着色しなくなるまで洗浄する。

【0021】次に、得られたジクロロチタニウムフタロシアンを、アンモニア水400ml、水400mlとともに攪拌下に1時間穏やかに還流する。のち冷却し、吸引濾別して十分水洗する。濾別物を水800mlとともに攪拌下で1時間熱懸濁(80)を行い、冷却後吸引濾別する。この熱懸濁処理をさらに2回繰り返す。次いでジメチルホルムアミド300mlで3回(80~90、1時間)、エタノール300mlで2回(60、1時間)それぞれ攪拌下熱懸濁洗浄を行い精製する。のち50にて真空乾燥し、粗オキソチタニウムフタロシアン82gを得る。

【0022】得られた粗オキソチタニウムフタロシアン20gと直径1mmのガラスビーズ300gを500mlのポリエチレン瓶に入れペイントシェーカーにて50時間粉碎後、n-プロピルアルコール400mlにてビーズから顔料だけを洗い流し、500ml三口フラスコに入れ加熱攪拌下10時間還流する。のち室温にまで冷却後遠心分離器にて分離する。これをシクロヘキサノン400mlずつにて攪拌下2回熱懸濁(60、1時間)を行って洗浄し、最後にエタノール400mlずつにて同様に2回熱懸濁(60、1時間)を行って洗浄したのち真空乾燥する。得られたオキソチタニウムフタロシアン(収量19.0g)のX線回折スペクトルを図1に示す。

【0023】図1から明かなように、ブラッグ角(2±0.2°)7.6°、10.2°、12.6°、16.3°、22.5°、24.3°、25.5°、28.6°に強い回折ピークを示すものであった。

【0024】(実施例2)導電性支持体上の感光層が、少なくとも電荷発生層上に電荷輸送層を積層してなる電子写真用感光体において、前記電荷発生層用塗料として実施例1で製造したオキソチタニウムフタロシアン結晶13.4gとバインダー樹脂としてポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業株式会社 商品名エスレックBL-1)5.36g、メラミン樹脂(大日本インキ化学株式会社 商品名スーパーベッカミンG821)1.34gをn-プロピルアルコール480g、ガラスビーズ300gと共にペイントシェーカーにて15時間分散した分散液をアルマイト処理を施したアルミニウム素管上に、乾燥後の膜厚が0.1μmとなるように塗布して電荷発生層を形成した。

【0025】この電荷発生層の上に4-N,N-ジフェニルアミノ-フェニル Stilben 90gとポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学工業株式会社製 商品名PCZ-300)90gとをトルエン450gに溶解した電荷輸送層用塗料を、上記電荷発生層上に浸漬塗布し、100にて1時間乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、積層型の感光層を有する電子写真用感光体ド

ラムを得た。

【0026】この感光体の静電特性を感光体ドラム特性測定システム(ジェンテック株式会社製CYNTHIA55.SN)を用いて測定した。静電特性は感光体表面電位を-500Vに帯電させた後、800nmにピークをもつ露光光量0.2から4.1μJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーの単色光を照射し、このときの表面電位を光減衰曲線(感度)として測定した。その結果を図2に示す。

【0027】また、上記で作成した感光体ドラムを用いて、初期表面電位が-500Vとなるよう帯電させ1.7μJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーの800nm光を照射させて10000回の繰り返し試験をおこなったところ、初期帯電電位、露光後電位共に、変動のない非常に安定した結果を示した。この結果を図3に示す。

【0028】なお図中の記号はV<sub>i</sub>を初期表面電位、V<sub>r</sub>を露光後電位とする。

(実施例3)実施例2と同じ感光体ドラムを用いて自社画像評価装置で常温常湿下、高温高湿下の2環境にて画像評価を行い、特に高温高湿下においては2000枚プリント後とその後1日放置後のカブリ状黒点をそれぞれ比較した。カブリ状黒点の評価はフォトルトメーターを用いて行い、結果の数値は基準となる紙からの反射率を、評価する画像サンプルのフォトルトメーター測定値より差し引いたもので、この数値が0に近づくほど基準紙の白さに近くなる。2環境での画像サンプルのフォトルトメーター測定値を表1に示す。

【0029】  
【表1】

|                   |              | 実施例3 | 比較例2 |
|-------------------|--------------|------|------|
| 高温高湿<br>(35℃/90%) | 初期           | 0.3  | 1.2  |
|                   | 繰り返し初期       | 0.5  | 3.7  |
|                   | 2000枚プリント直後  | 0.4  | 14.2 |
|                   | 2000枚プリント後放置 | 0.3  | 7.5  |

【0030】(比較例1)実施例1の合成法の中で粗オキソチタニウムフタロシアンをガラスビーズと共にペイントシェーカーで粉碎処理後、n-プロピルアルコールにて溶剤処理を行なう代わりに、粗オキソチタニウムフタロシアンの冷硫酸溶液から常法にて得られる酸処理オキソチタニウムフタロシアンを酢酸n-ブチルにて溶剤処理して得られたオキソチタニウムフタロシアンのX線回折スペクトルを図4に示す。図4から明かなように実施例1と同様の結晶型のオキソチタニウムフタ

ロシアニン結晶が得られていることがわかる。

【0031】次にこのオキソチタニウムフタロシアニン顔料を用いて実施例2と同様の方法にて電子写真用感光体ドラムを作製し、その静電特性を測定した。その結果を図2に示す。また、同じく上記電子写真用感光体を用いて10000回の繰り返し試験を行ったので、その結果を図3に示す。図3からも明らかのように、粗オキソチタニウムフタロシアニン顔料を硫酸で酸処理後溶剤処理すると、実施例1と同じ結晶型の顔料が得られているにも拘らず、繰り返し時において表面電位が低下することがわかる。これは酸処理時の不純物の吸着等によるものと思われる。

【0032】(比較例2)比較例1と同じ電子写真用感光体ドラムを用いて、実施例3と同様の画像評価を行なった。その結果を表1に示す。表からも明らかのように粗オキソチタニウムフタロシアニン顔料を硫酸で酸処理後溶剤処理するという方法では、同じ結晶型が得られているにも拘らず硫酸処理時の残留不純物によるカブリ状黒点が、常温常湿下においても初期から現われており、高温高湿下においては初期でもかなりの黒点が発生し、繰り返しによってさらに増加することがわかる。

(比較例3)実施例1の合成法の中で粗オキソチタニウムフタロシアニンをガラスビーズと共にペイントシェーカーで粉碎処理後、n-プロピルアルコールにて溶剤処理を行なう代わりに、酢酸n-ブチルにて処理する以外は実施例1と同様に溶剤洗浄、真空乾燥を行なって得られたオキソチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルを図5に示す。図5から明らかのように実施例1で得られた純品とは異なった26.1°に強いピークをもつ型のオキソチタニウムフタロシアニン結晶が得

\*られていることがわかる。

【0033】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、ブラッグ角(2 ± 0.2°) 7.6°、10.2°、12.6°、16.3°、22.5°、24.3°、25.5°、28.6°に強い回折ピークを有するオキソチタニウムフタロシアニン結晶を容易に収率よく製造することができ、かつ本発明の方法によって得られるオキソチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いた電子写真用感光体は、高感度で帯電性や電荷保持率も良好で残留電位も低く、かつ繰り返しによる変動もなく、また繰り返し時の帯電電位低下や、高温高湿下におけるカブリ状黒点の発生がなく安定した静電特性と優れた画像特性を示すことから高耐久性感光体として用いられる。また750~800nmの領域に高感度を示すことから、近年要求の高まる半導体レーザープリンター用感光体として適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例で得られた結晶型オキソチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトル図

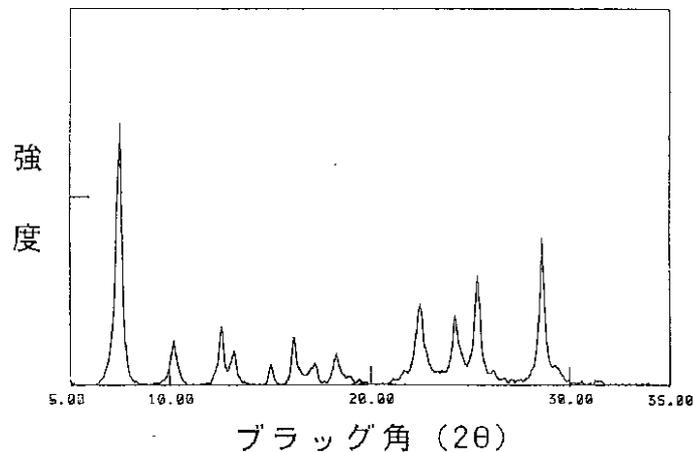
【図2】本発明の実施例2および比較例1で得られた電子写真用感光体ドラムの光減衰曲線図

【図3】本発明の実施例2および比較例1で得られた電子写真用感光体ドラムの繰り返し特性図

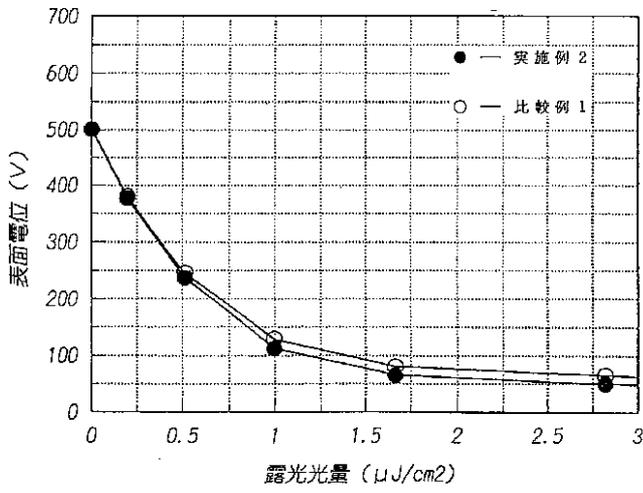
【図4】本発明の比較例1に記載される方法にて得られる結晶型オキソチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトル図

【図5】本発明の比較例3に記載される方法にて得られる結晶型オキソチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトル図

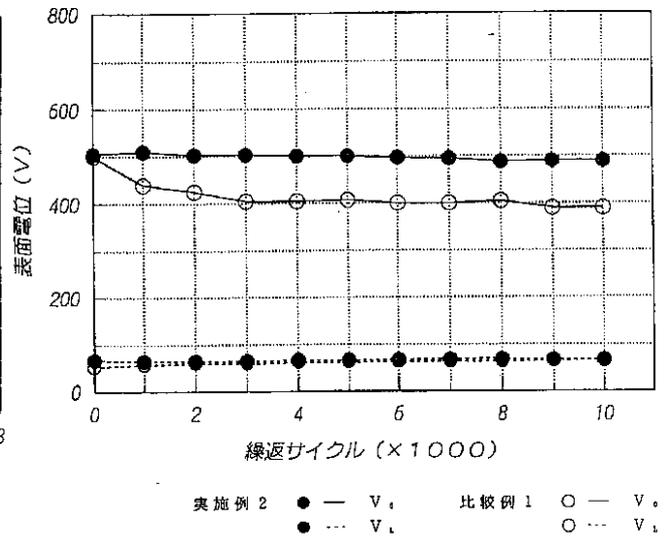
【図1】



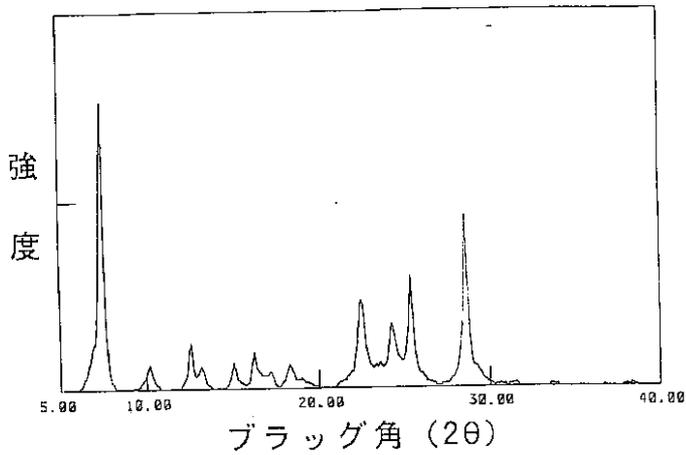
【図2】



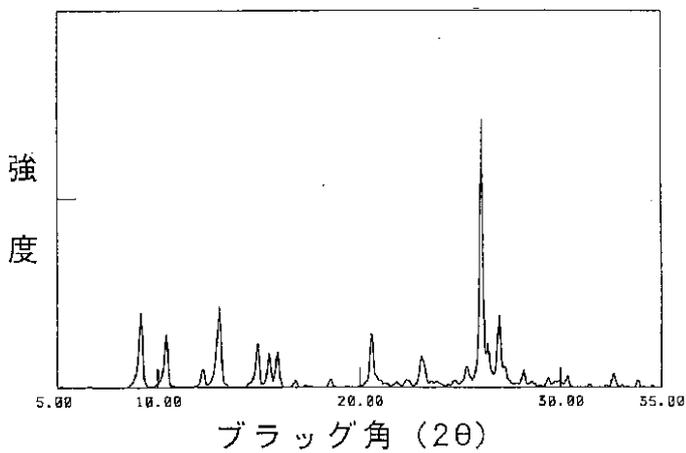
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(72)発明者 前田 正寿  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(72)発明者 久田 均  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(56)参考文献 特開 平 5 - 173345 ( J P , A )

特開 昭61 - 217050 ( J P , A )

特開 平 2 - 308863 ( J P , A )

特開 平 8 - 134372 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C09B 67/50

C09B 67/20

G03G 5/06