

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6061660号
(P6061660)

(45) 発行日 平成29年1月18日(2017. 1. 18)

(24) 登録日 平成28年12月22日(2016. 12. 22)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 5/06 (2006.01) G O 3 G 5/06 3 7 1

G O 3 G 5/05 (2006.01) G O 3 G 5/05 1 0 4 B

G O 3 G 5/06 3 1 2

請求項の数 32 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2012-273710 (P2012-273710)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成24年12月14日 (2012. 12. 14)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-119560 (P2014-119560A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成26年6月30日 (2014. 6. 30)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成27年12月10日 (2015. 12. 10)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100107401
			弁理士 高橋 誠一郎
		(74) 代理人	100106183
			弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

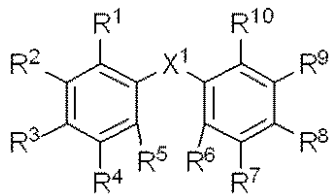
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体および該支持体上に単層型感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層が、

- (a) ガリウムフタロシアニン結晶、
(b) 下記式 (1) で示されるアミン化合物

【化 1】



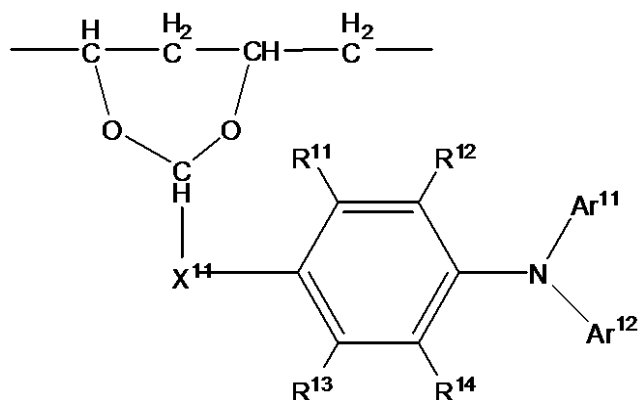
(1)

10

(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。) および、

20

(c) 下記式(2)で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂
【化2】



(2)

10

(式(2)中、 X^{11} は、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のプロピレン基、または、置換もしくは無置換のブチレン基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、メトキシ基を示す。 Ar^{11} および Ar^{12} は、それぞれ独立に、電子供与性置換基を1個以上有するフェニル基を示す。)、

を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】

20

前記感光層が、前記式(1)で示されるアミン化合物を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有する請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記感光層中の、(a)のガリウムフタロシアニン結晶、(b)のアミン化合物および(c)のポリビニルアセタール樹脂の割合が、{(a)+(b)}:(c)=5:1~1:2(質量比)の範囲であり、かつ

(a)のガリウムフタロシアニン結晶および(b)のアミン化合物の割合が、(a):(b)=99.5:0.5~80:20(質量比)の範囲である、請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

30

前記式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基である請求項1~3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項5】

前記置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基における置換もしくは無置換のアルキル基が、アルコキシ基で置換されたアルキル基、アリール基で置換されたアルキル基、または、無置換のアルキル基である請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項6】

前記置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基が、ジアルキルアミノ基である請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項7】

40

前記ジアルキルアミノ基が、ジメチルアミノ基、または、ジエチルアミノ基である請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項8】

前記 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換の環状アミノ基である請求項1~3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項9】

前記置換もしくは無置換の環状アミノ基が、モルホリノ基、または、ピペリジノ基である請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項10】

前記アミン化合物が、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンである請求項

50

1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 1】

前記ガリウムフタロシアニン結晶がヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 2】

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が、Cu K 線の X 線回折におけるブラッグ角 2θ において $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.3^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項 1 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 3】

前記式 (2) 中の X^{11} が無置換のエチレン基である請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 4】

前記式 (2) 中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} がすべて水素原子である請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 5】

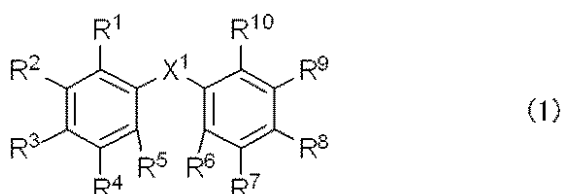
前記式 (2) 中の電子供与性置換基がアルキル基である請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 6】

支持体および該支持体上に電荷発生層および電荷輸送層を、この順に有する積層型感光層を有する電子写真感光体において、
該電荷発生層が、

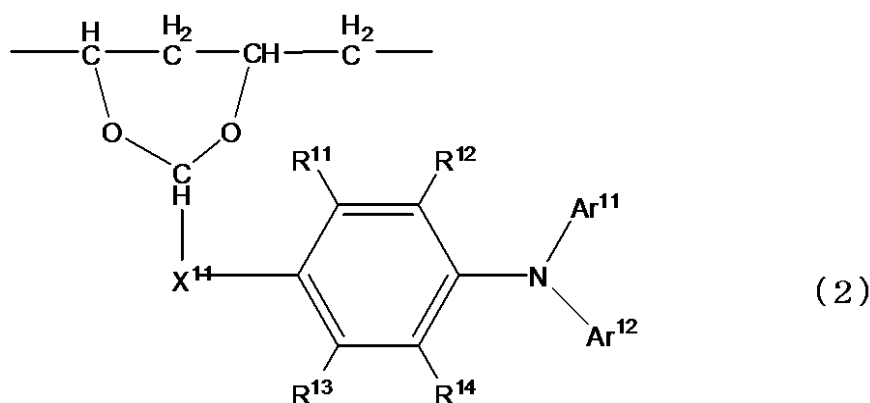
- (a) ガリウムフタロシアニン結晶、
- (b) 下記式 (1) で示されるアミン化合物

【化 1】



(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。) および、
(c) 下記式 (2) で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂

【化 2】



(式(2)中、 X^{11} は、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のプロピレン基、または、置換もしくは無置換のブチレン基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、メトキシ基を示す。 Ar^{11} および Ar^{12} は、それぞれ独立に、電子供与性置換基を1個以上有するフェニル基を示す。)、

を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項17】

前記電荷発生層が、前記式(1)で示されるアミン化合物を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有する請求項16に記載の電子写真感光体。

【請求項18】

前記電荷発生層中の、(a)のガリウムフタロシアニン結晶、(b)のアミン化合物および(c)のポリビニルアセタール樹脂の割合が、{(a)+(b)}:(c)=5:1~1:2(質量比)の範囲であり、かつ

(a)のガリウムフタロシアニン結晶および(b)のアミン化合物の割合が、(a):(b)=99.5:0.5~80:20(質量比)の範囲である、請求項16または17に記載の電子写真感光体。

【請求項19】

前記式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基である請求項16~18のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項20】

前記置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基における置換もしくは無置換のアルキル基が、アルコキシ基で置換されたアルキル基、アリール基で置換されたアルキル基、または、無置換のアルキル基である請求項19に記載の電子写真感光体。

【請求項21】

前記置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基が、ジアルキルアミノ基である請求項19に記載の電子写真感光体。

【請求項22】

前記ジアルキルアミノ基が、ジメチルアミノ基、または、ジエチルアミノ基である請求項21に記載の電子写真感光体。

【請求項23】

前記 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換の環状アミノ基である請求項16~18のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項24】

前記置換もしくは無置換の環状アミノ基が、モルホリノ基、または、ピペリジノ基である請求項23に記載の電子写真感光体。

【請求項25】

前記アミン化合物が、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンである請求項16~18のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項26】

前記ガリウムフタロシアニン結晶がヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項16~25のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項27】

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が、CuK α 線のX線回折におけるブラッグ角 2θ において $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.3^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項26に記載の電子写真感光体。

【請求項28】

前記式(2)中の X^{11} が無置換のエチレン基である請求項16~27のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項29】

前記式(2)中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} がすべて水素原子である請求項

10

20

30

40

50

1 6 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 3 0】

前記式(2)中の電子供与性置換基がアルキル基である請求項1 6 ~ 2 9のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 3 1】

請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体の表面を帯電するための帯電手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段、および、該トナー像が転写材に転写された後の該電子写真感光体の表面のトナーを除去するためのクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも 1 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。

10

【請求項 3 2】

請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体の表面を帯電するための帯電手段、帯電された該電子写真感光体の表面に像露光光を照射して静電潜像を形成するための像露光手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段、および、該電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写するための転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0 0 0 1】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

現在、電子写真分野における像露光手段としてよく用いられている半導体レーザーの発振波長は、650 ~ 820 nm と長波長であるため、これらの長波長の光に高い感度を有する電子写真感光体の開発が進められている。

【0 0 0 3】

電子写真感光体の材料として用いられるフタロシアニン顔料は、こうした長波長領域までの光に高い感度を有する電荷発生物質として有効であり、特にオキシチタニウムフタロシアニンやガリウムフタロシアニンは、優れた感度特性を有しており、これまでに様々な結晶形が報告されている。

30

【0 0 0 4】

ところが、フタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体は、優れた感度特性を有している反面、生成したフォトキャリアが感光層に残存しやすく、一種のメモリーとして、ゴースト現象などの電位変動を起こしやすいという課題があった。

【0 0 0 5】

特許文献 1 には、電荷発生層に特定のアミン化合物を添加することによりゴーストが改善できることを報告している。

40

【0 0 0 6】

また、特許文献 2 には、電荷発生層用樹脂として特定のトリフェニルアミン骨格を有する樹脂を用いることにより分散性、および光感度を向上できることを報告している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 7】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 3 2 7 8 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 1 8 2 5 5 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 8 】

以上、電子写真感光体に関して、様々な改善が試みられている。

しかしながら、近年のさらなる高画質化に対しては、様々な環境下においてゴースト現象による画質劣化のさらなる改善が望まれている。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、上記課題を解決し、常温常湿環境下のみならず、特に厳しい条件である低温低湿環境下であっても、ゴースト現象による画像欠陥が少ない画像を出力可能な電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

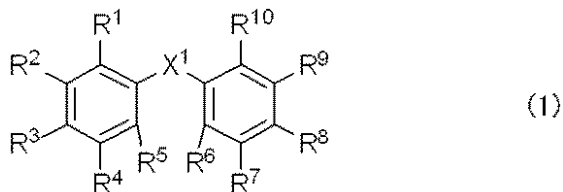
【 0 0 1 0 】

本発明は、支持体および該支持体上に単層型感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が、

(a) ガリウムフタロシアニン結晶、

(b) 下記式 (1) で示されるアミン化合物

【化 1】

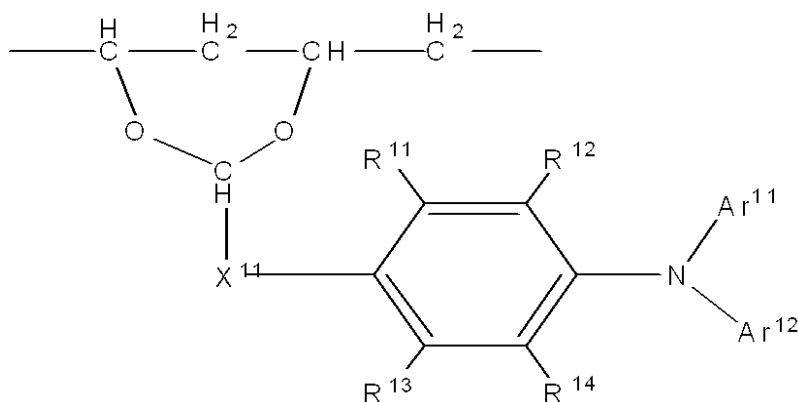


20

(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。) および、
(c) 下記式 (2) で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂

30

【化 2】



40

(式 (2) 中、 X^{11} は、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のプロピレン基、または、置換もしくは無置換のブチレン基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、メトキシ基を示す。 Ar^{11} および Ar^{12} は、それぞれ独立に、電子供与性置換基を 1 個以上有するフェニル基を示す。)、

を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

さらに、本発明は、支持体および該支持体上に電荷発生層および電荷輸送層を、この順に有する積層型感光層を有する電子写真感光体において、

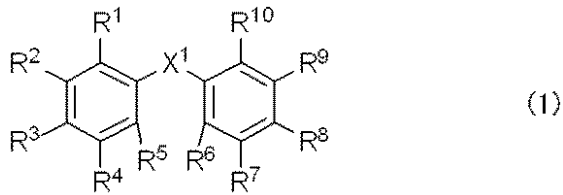
50

該電荷発生層が、

(a) ガリウムフタロシアニン結晶、

(b) 下記式(1)で示されるアミン化合物

【化3】

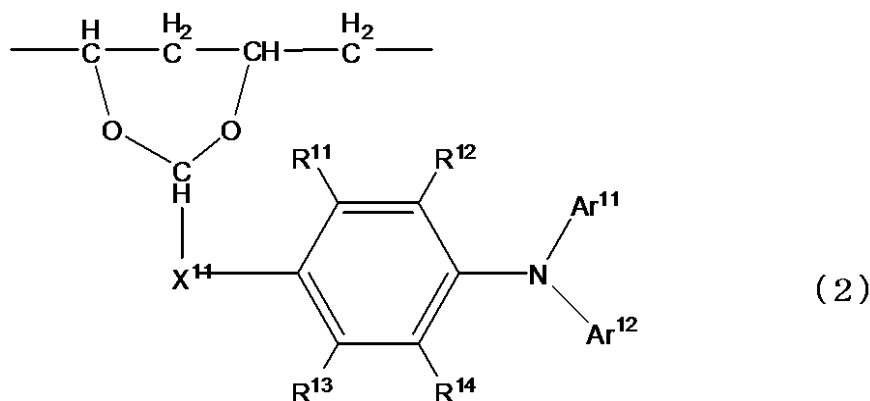


10

(式(1)中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。)および、

(c) 下記式(2)で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂

【化4】



20

(式(2)中、 X^{11} は、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のプロピレン基、または、置換もしくは無置換のブチレン基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、メトキシ基を示す。 Ar^{11} および Ar^{12} は、それぞれ独立に、電子供与性置換基を1個以上有するフェニル基を示す。)、

を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0011】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、該電子写真感光体の表面を帯電するための帯電手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段、および、トナー像が転写材に転写された後に該電子写真感光体の表面のトナーを除去するためのクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも1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である。

40

【0012】

また、本発明は、上記電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体の表面を帯電するための帯電手段、帯電された該電子写真感光体の表面に像露光光を照射して静電潜像を形成するための像露光手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段、および、該電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写するための転写手段を有することを特徴とする電子写真装置である。

50

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、常温常湿環境下のみならず、特に厳しい条件である低温低湿環境下であっても、ゴースト現象による画像欠陥が少ない画像を出力可能な電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の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2】実施例1-1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図である。

【図3】実施例1-2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図である。

【発明を実施するための形態】

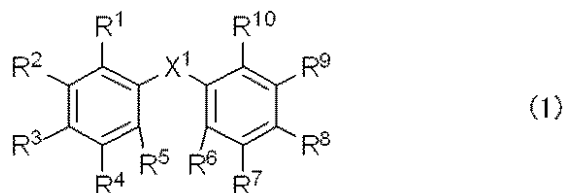
【0015】

本発明の電子写真感光体は、上記のとおり、支持体および該支持体上に単層型感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層が、

- (a) ガリウムフタロシアニン結晶、
- (b) 下記式(1)で示されるアミン化合物

20

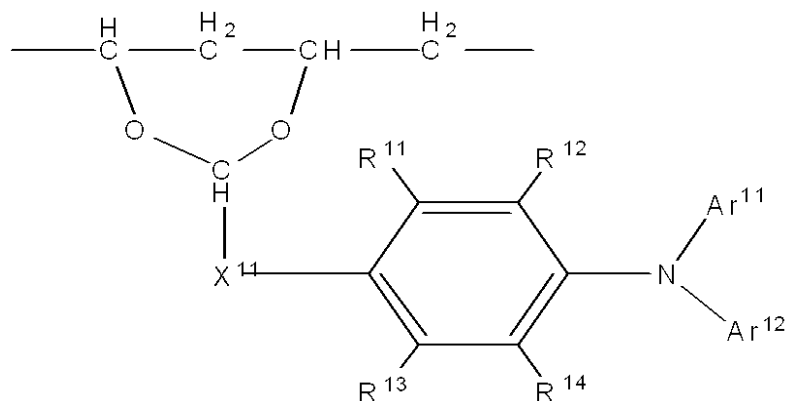
【化5】



(式(1)中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。)および、
(c) 下記式(2)で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂

30

【化6】



40

(式(2)中、 X^{11} は、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のプロピレン基、または、置換もしくは無置換のブチレン基を示す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} お

50

よび $R^{1\ 4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、メトキシ基を示す。 $A r^{1\ 1}$ および $A r^{1\ 2}$ は、それぞれ独立に、電子供与性置換基を 1 個以上有するフェニル基を示す。)、

を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

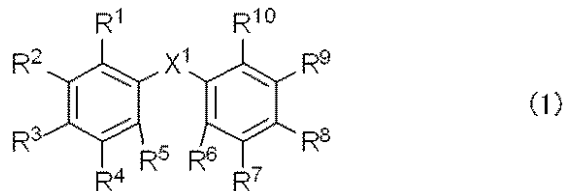
さらに、本発明の電子写真感光体は、上記のとおり、支持体および該支持体上に電荷発生層および電荷輸送層を、この順に有する積層型感光層を有する電子写真感光体において

、
該電荷発生層が、

(a) ガリウムフタロシアニン結晶、

(b) 下記式 (1) で示されるアミン化合物

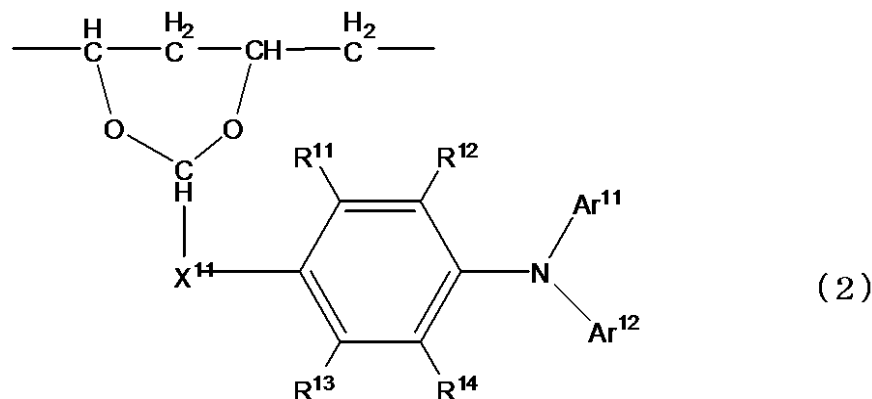
【化 7】



(式 (1) 中、 $R^{1\sim 10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 $R^{1\sim 10}$ の少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。) および、

(c) 下記式 (2) で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂

【化 8】



(式 (2) 中、 $X^{1\ 1}$ は、置換もしくは無置換のエチレン基、置換もしくは無置換のプロピレン基、または、置換もしくは無置換のブチレン基を示す。 $R^{1\ 1}$ 、 $R^{1\ 2}$ 、 $R^{1\ 3}$ および $R^{1\ 4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、または、メトキシ基を示す。 $A r^{1\ 1}$ および $A r^{1\ 2}$ は、それぞれ独立に、電子供与性置換基を 1 個以上有するフェニル基を示す。)、

を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【 0 0 1 6 】

また、上記式 (1) 中の $R^{1\sim 10}$ の少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換のアルキルで置換されたアミノ基であることが好ましい。その中でも、該置換もしくは無置換のアルキルが、アルコキシ基で置換されたアルキル基、アリール基で置換されたアルキル基、または、無置換のアルキル基であることがより好ましい。

【 0 0 1 7 】

さらに、上記式 (1) 中の $R^{1\sim 10}$ は、ジアルキルアミノ基であることが好ましく

10

20

30

40

50

、その中でも、ジメチルアミノ基、または、ジエチルアミノ基であることがより好ましい。

【0018】

また、上記式(1)中の $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つは、置換もしくは無置換の環状アミノ基であることも好ましい。ここで環状アミノ基としては、3～8員までの環状アミノ基が好ましく、環を構成する炭素原子の少なくとも1つが酸素、窒素原子などで置き換わっていても良い。その中でも、6員の環状アミノ基である、モルホリノ基、または、ピペリジノ基であることがより好ましい。

【0019】

さらに、ゴースト現象による画像欠陥を抑制する効果の点で特に好ましいアミン化合物は、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンである。

10

【0020】

また、上記式(1)における、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の環状アミノ基の各基が有してもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基や、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基や、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基などのアリール基や、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子や、ニトロ基や、シアノ基や、ハロメチル基などが挙げられる。これらの中でも、アリール基、アルコキシ基が好ましい置換基である。

20

【0021】

また、上記式(1)における、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の環状アミノ基の各基が有してもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基や、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基や、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基などのアリール基や、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子や、ヒドロキシ基や、ニトロ基や、シアノ基や、ハロメチル基などが挙げられる。これらの中でも、アリール基、アルコキシ基が好ましい置換基である。

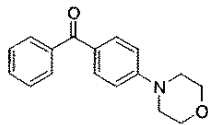
30

【0022】

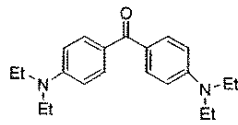
以下に、本発明の電子写真感光体の感光層に含有されるアミン化合物の好ましい具体例(例示化合物)を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【化 5】

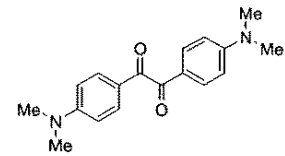
例示化合物 (1)



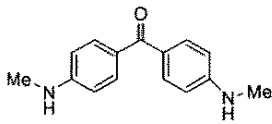
例示化合物 (2)



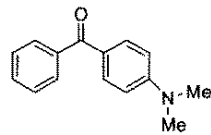
例示化合物 (3)



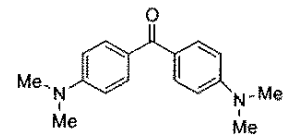
例示化合物 (4)



例示化合物 (5)

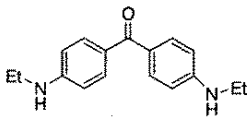


例示化合物 (6)

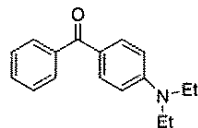


10

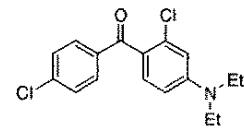
例示化合物 (7)



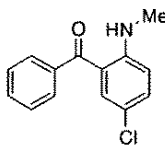
例示化合物 (8)



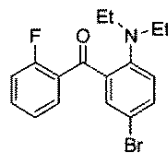
例示化合物 (9)



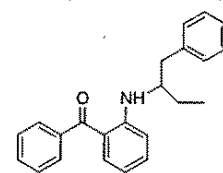
例示化合物 (10)



例示化合物 (11)

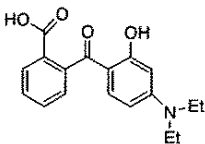


例示化合物 (12)

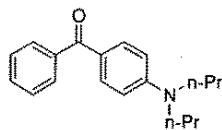


20

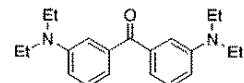
例示化合物 (13)



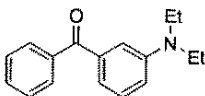
例示化合物 (14)



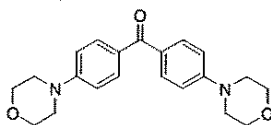
例示化合物 (15)



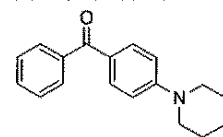
例示化合物 (16)



例示化合物 (17)

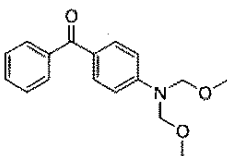


例示化合物 (18)

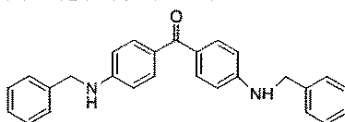


30

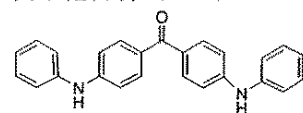
例示化合物 (19)



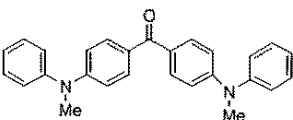
例示化合物 (20)



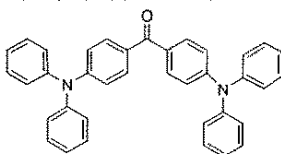
例示化合物 (21)



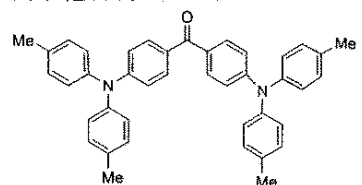
例示化合物 (22)



例示化合物 (23)



例示化合物 (24)



40

【0023】

上記例示化合物中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、n-Prはプロピル基(n-プロピル基)を示す。

【0024】

本発明のガリウムフタロシアニン結晶としては、例えば、ガリウムフタロシアニン分子

50

のガリウム原子に軸配位子としてハロゲン原子、ヒドロキシ基、または、アルコキシ基を有するものが挙げられる。また、フタロシアニン環にハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0025】

また、ガリウムフタロシアニン結晶が、さらにN, N - ジメチルアミノホルムアミドを結晶内に含有しているガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。

【0026】

ガリウムフタロシアニン結晶の中でも、優れた感度を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（ガリウム原子が軸配位子としてヒドロキシ基を有するもの）、プロモガリウムフタロシアニン結晶（ガリウム原子が軸配位子として臭素原子を有するもの）、ヨードガリウムフタロシアニン結晶（ガリウム原子が軸配位子としてヨウ素原子を有するもの）が、本発明が有効に作用し、好ましく、中でもヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が特に好ましい。

【0027】

さらに、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の中でも、Cu K 線のX線回折におけるブラッグ角 2θ において $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.3^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶であることがゴースト現象による画像欠陥を抑制する効果の点でより好ましい。

【0028】

また、前記式(1)で示される化合物を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶は、ゴースト抑制効果が顕著で特に好ましい。

【0029】

前記式(1)で示される化合物を結晶内に含有するフタロシアニン結晶は、結晶内に前記式(1)で示される化合物を取込んでいることを意味する。

【0030】

前記式(1)で示される化合物を結晶内に含有するフタロシアニン結晶の製造方法について説明する。

【0031】

本発明の前記式(1)で示される化合物を結晶内に含有するフタロシアニン結晶は、好ましくはアシッドペースティング法により処理した低結晶性のフタロシアニンを湿式ミリング処理により結晶変換する工程において、前記式(1)で示される化合物を加え、溶剤を用いてミリング処理することにより得られる。

【0032】

ここで行うミリング処理とは、例えば、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナボールなどの分散剤とともにサンドミル、ボールミルなどのミリング装置を用いて行う処理である。ミリング時間は、10～60時間程度が好ましい。特に好ましい方法は、5～10時間おきにサンプルをとり、結晶のブラッグ角を確認することである。ミリング処理で用いる分散剤の量は、質量基準でガリウムフタロシアニンの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、N - メチルホルムアミド、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。溶剤の使用量は、質量基準でフタロシアニンの5～30倍が好ましい。前記式(1)で示される化合物の使用量は、質量基準でフタロシアニンの0.1～10倍が好ましい。

【0033】

本発明のフタロシアニン結晶が前記式(1)で示される化合物を結晶内に含有しているかどうかについて、本発明においては、得られたフタロシアニン結晶をNMR測定、および熱重量(TG)測定のデータを解析することにより決定した。

【0034】

例えば、前記式(1)で示される化合物を溶解できる溶剤によるミリング処理、または

10

20

30

40

50

ミリング後の洗浄工程を行った場合、得られたフタロシアニン結晶をNMR測定し、前記式(1)で示される化合物が検出された場合は、前記式(1)で示される化合物が結晶内に含有していると判断することができる。

【0035】

一方、前記式(1)で示される化合物がミリング処理に使用した溶剤に不溶、かつミリング後の洗浄溶剤にも不溶な場合、得られたフタロシアニン結晶をNMR測定し、前記式(1)で示される化合物が検出された場合は下記の要領で判断した。

【0036】

前記式(1)で示される化合物を加えた系で得られたフタロシアニン結晶、前記式(1)で示される化合物を加えない以外同様に調製して得られたフタロシアニン結晶、および前記式(1)で示される化合物単体を個別にTG測定した。前記式(1)で示される化合物を加えた系で得られたフタロシアニン結晶のTG測定結果が、それを加えない系で得られたフタロシアニン結晶と前記式(1)で示される化合物との個別の測定結果を単に所定の比率で混合したものと解釈できるなら、その系は結晶と前記式(1)で示される化合物との混合物、または、その結晶の表面に前記式(1)で示される化合物が単に付着しているものであると解釈できる。

10

【0037】

一方、前記式(1)で示される化合物を加えた系で得られたフタロシアニン結晶のTG測定結果が、それを加えない系で得られたフタロシアニン結晶のTG測定結果より、加えた前記式(1)で示される化合物単体の重量減少が終了する温度より高温で重量減少が増加していれば、前記式(1)で示される化合物がフタロシアニン結晶内に含有していると判断することができる。

20

【0038】

本発明のフタロシアニン結晶のTG測定、X線回折およびNMRの測定は、次の条件で行ったものである。

【0039】

[TG測定]

使用測定機：セイコー電子工業(株)製、TG/DTA同時測定装置(商品名：TG/DTA220U)

雰囲気：窒素気流化(300m²/min)

30

測定範囲：35 から 600

昇温スピード：10 /min

【0040】

[粉末X線回折測定]

使用測定機：理学電気(株)製、X線回折装置RINT-TTRII

X線管球：Cu

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法：2 / スキャン

スキャン速度：4.0°/min

40

サンプリング間隔：0.02°

スタート角度(2θ)：5.0°

ストップ角度(2θ)：40.0°

アタッチメント：標準試料ホルダー

フィルター：不使用

インシデントモノクロ：使用

カウンターモノクロメーター：不使用

発散スリット：開放

発散縦制限スリット：10.00mm

散乱スリット：開放

50

受光スリット：開放
 平板モノクロメーター：使用
 カウンター：シンチレーションカウンター

【0041】

[NMR測定]

使用測定器：BRUKER製、AVANCEIII 500

溶媒：重硫酸(D_2SO_4)

【0042】

本発明に用いられる式(2)で示される繰り返し構造単位を有するポリビニルアセタール樹脂は、通常のブチラール樹脂と同様な方法で合成することが可能である。すなわち、ポリビニルアルコールと電子供与性の置換トリアリールアミン骨格を有するアルデヒドを、例えばエタノールとトルエンの混合溶剤中で塩酸や硫酸などの酸の存在下、20～70で反応させることによって合成することができる。

10

【0043】

本発明のポリビニルアセタール樹脂の重量平均分子量は10000～500000の範囲にあることが好ましく、30000～100000の範囲にあることがより好ましい。分子量が小さすぎると、電荷発生物質の分散安定性や層の成膜性が不十分になることがある。分子量が大きすぎると、合成時のハンドリングに不具合が生じやすく、また、電荷発生物質分散時の粘度が高くなるので、分散不良を引き起こすこともある。

【0044】

20

また、本発明のポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は30モル%以上であることが好ましく、50～85モル%であることがより好ましい。アセタール化度が低すぎると、溶剤に対する樹脂の溶解性が低下しすぎることがあり、また、電子供与性の置換トリアリールアミン骨格の数が少なくなるために、本発明の効果が十分得られない場合がある。一方、アセタール化度が85モル%より高いアセタール化度を有する樹脂は、合成するのが難しい。

【0045】

また、本発明においては、原料のポリビニルアルコールに由来する残存酢酸ビニル成分の含有率は低いほど好ましい。原料のポリビニルアルコールとしては、ケン化度が85%以上のものを原料として使用することが好ましい。ケン化度が85%より低いとアセタール化度が低くなりやすい。

30

【0046】

電子供与性の置換基としては、メチル基、エチル基およびプロピル基などのアルキル基や、メトキシ基およびエトキシ基などのアルコキシ基や、フェニル基や、フェノキシ基や、ベンジル基などが挙げられる。

【0047】

本発明のポリビニルアセタール樹脂を電子写真感光体の感光層(電荷発生層)に用いる際、本発明のポリビニルアセタール樹脂とともに他の樹脂を混合して用いてもよい。その混合割合は、樹脂全質量に対して、本発明のポリビニルアセタール樹脂が50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

40

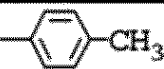

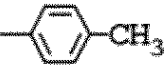
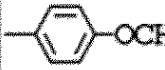
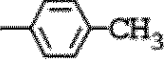
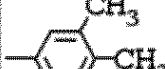
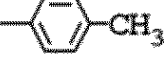
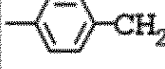
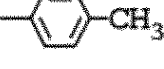
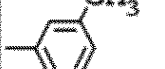
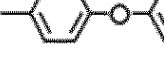
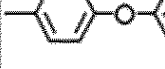
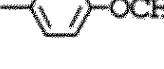
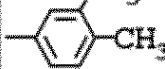




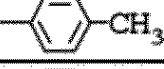
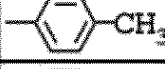






【0048】

以下の表1に、本発明のポリビニルアセタール樹脂の具体例(例示樹脂)を例示する。以下の X^{11} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 Ar^{11} および Ar^{12} は、上記一般式(2)の X^{11} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 Ar^{11} および Ar^{12} である。

【0049】

【表 1】

表1

	X^{11}	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	Ar^{11}	Ar^{12}
例示樹脂 (1)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (2)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (3)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (4)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (5)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (6)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (7)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (8)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (9)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (10)	$-(CH_2)_2-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (11)	$-(CH_2)_2-$	-CH ₃	-H	-H	-H		
例示樹脂 (12)	$-(CH_2)_3-$	-H	-H	-H	-H		
例示樹脂 (13)	$-(CH_2)_4-$	-H	-H	-H	-H		

【0050】

上記一般式(2)において、 X^{11} はエチレン基(無置換のエチレン基)であることが好ましい。また、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} はすべて水素原子であることが好ましい。また、 Ar^{11} および Ar^{12} が有している上記電子供与性置換基はアルキル基であることが好ましく、その中でも、メチル基またはエチル基がより好ましい。

【0051】

本発明の電子写真感光体の感光層としては、電荷発生物質および電荷輸送物質を単一の層に含有させた単層型感光層であってもよいし、電荷発生物質を含有する電荷発生層および電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する積層型感光層であってもよい。電子写真特

10

20

30

40

50

性の観点からは、積層型感光層が好ましい。また、積層型感光層の中でも、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した順層型感光層がより好ましい。

【0052】

感光層を積層型感光層とする場合は、電荷発生層が上記(a)、(b)および(c)を含有することが好ましい。

【0053】

感光層を積層型感光層とする場合、電荷発生層は、以下のようにして形成することができる。すなわち、(a)のガリウムフタロシアニン結晶と、(b)のアミン化合物および(c)のポリビニルアセタール樹脂を溶剤に溶解させた液とを混合し、分散処理を行うことによって、電荷発生層用塗布液を調製する。この電荷発生層用塗布液を支持体上に塗布し、これを乾燥させることによって電荷発生層を形成することができる。

10

【0054】

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、液衝突型分散機などの分散機を用いることができる。

【0055】

電荷発生層中、(a)のガリウムフタロシアニン結晶、(b)のアミン化合物および(c)のポリビニルアセタール樹脂の割合は、{(a)+(b)}:(c)=5:1~1:2(質量比)の範囲であることが好ましい。

【0056】

また、(a)のガリウムフタロシアニン結晶および(b)のアミン化合物の割合は、(a):(b)=99.5:0.5~80:20(質量比)の範囲であることが好ましい。

20

【0057】

また、電荷発生層の膜厚は5 μm以下であることが好ましく、0.05~1 μmであることがより好ましい。

【0058】

感光層を積層型感光層とする場合、電荷輸送層は、電荷輸送物質と結着樹脂を溶剤に溶解させて得られる電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

【0059】

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、チアゾール化合物およびトリアリルメタン化合物などが挙げられる。

30

【0060】

また、電荷輸送層用の結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂および塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂などが挙げられる。

【0061】

また、電荷輸送層の膜厚は4~35 μmであることが好ましく、8~20 μmであることがより好ましい。

40

【0062】

感光層を単層型感光層とする場合、感光層は、上記電荷発生層用塗布液と同様の液に電荷輸送物質および必要に応じて他の樹脂を添加して得られる単層型感光層用塗布液を支持体上に塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

【0063】

単層型感光層中、(a)のガリウムフタロシアニン結晶、(b)のアミン化合物および(c)のポリビニルアセタール樹脂の割合は、{(a)+(b)}:(c)=1:1~1:5(質量比)の範囲であることが好ましい。

【0064】

また、単層型感光層における(a)のガリウムフタロシアニン結晶および(b)のアミ

50

ン化合物の割合の好適な範囲は、積層型感光層の電荷発生層におけるそれと同様である。

【0065】

また、単層型感光層の膜厚は5～30 μmであることが好ましく、8～20 μmであることがより好ましい。

【0066】

本発明の電子写真感光体に用いられる支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）であればよく、その材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金および白金などが挙げられる。

【0067】

また、このような金属あるいは合金を、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレートおよびアクリル樹脂など）上に真空蒸着法によって被覆形成した支持体であってもよい。また、導電性粒子（例えば、カーボンブラックおよび銀粒子など）を結着樹脂とともにプラスチックまたは金属もしくは合金の基体上に被覆してなる支持体であってもよい。また、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させてなる支持体であってもよい。

【0068】

支持体の形状としては、例えば、ドラム状、シート状およびベルト状などが挙げられるが、適用される電子写真装置に最も適した形状にすることが好ましい。

【0069】

本発明の電子写真感光体においては、支持体と感光層との間に、バリヤー機能や接着機能などの機能を持つ下引き層（中間層）を設けてもよい。下引き層は、例えば、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど）、ポリウレタンおよび酸化アルミニウムなどによって形成することができる。

下引き層の膜厚は20 μm以下であることが好ましく、0.5～5 μmであることがより好ましい。

【0070】

また、感光層上には、感光層を保護し、電子写真感光体の耐久性を向上させることを目的として、保護層を設けてもよい。

保護層は、例えば、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリカーボネート（ポリカーボネートZ、変性ポリカーボネートなど）、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマーおよびスチレン-アクリロニトリルコポリマーなどの樹脂を溶剤に溶解させて得られる保護層用塗布液を感光層上に塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。あるいは、保護層用塗布液を感光層上に塗布し、これを加熱し、または、これに電子線もしくは紫外線などを照射し、硬化させることによって形成することもできる。

保護層の膜厚は0.1～10 μmであることが好ましい。

【0071】

また、保護層中には、導電性粒子や紫外線吸収剤やフッ素原子含有樹脂粒子などの潤滑性粒子などを含有させてもよい。導電性粒子としては、例えば、酸化スズ、シリカなどの金属酸化物粒子が好ましい。

【0072】

図1は、本発明の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。

【0073】

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。

【0074】

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、正または負の所定

10

20

30

40

50

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、像露光手段（不図示）から像露光光 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ていく。像露光光 4 は、例えば、スリット露光やレーザービーム走査露光などの像露光手段から出力される、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された光である。

【0075】

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 内に收容されたトナーで現像（正規現像または反転現像）され、電子写真感光体 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。

10

【0076】

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て、像定着手段 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。

【0077】

転写材 7 にトナー像を転写材に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、クリーナレスシステムも開発され、転写残りトナーを直接、現像器などで除去することもできる。さらに、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。なお、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。

20

【0078】

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 およ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カートリッジを形成し、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 およ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して、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 とすることができる。

30

【0079】

像露光光 4 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光であってもよい。または、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動もしくは液晶シャッターアレイの駆動などにより放射される光であってもよい。

【0080】

本発明の電子写真感光体 1 は、レーザービームプリンター、CRT プリンター、LED プリンター、FAX、液晶プリンターおよびレーザー製版などの電子写真応用分野にも幅広く適用することができる。

40

【実施例】

【0081】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。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。なお、実施例および比較例の電子写真感光体の各層の膜厚は、渦電流式膜厚計（Fischer scope、フィッシャーインスツルメント社製）で求め、または、単位面積当たりの質量から比重換算で求めた。

【0082】

〔実施例 1 - 1〕

50

特開 2011-94101 号公報に記載の合成例 1 に続いて実施例 1-1 と同様に処理して得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン 0.5 部、例示化合物 (1) (製品コード: 159400050、アクロス オルガニクス (株) 製) 1.0 部、および、N, N-ジメチルホルムアミド 10 部を、直径 0.8 mm のガラスビーズ 20 部とともにボールミルでミリング処理を室温 (23) 下で 40 時間行った。この分散液からガリウムフタロシアニン結晶を N, N-ジメチルホルムアミドを用いて取り出し、濾過し、濾過器上をテトラヒドロフランで十分に洗浄した。濾取物を真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.50 部得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図を図 2 に示す。

また、NMR 測定によりフタロシアニン結晶内にプロトン比率から換算して例示化合物 (1) が 0.31 質量%、N, N-ジメチルホルムアミドが 2.05 質量% 含有されていることが確認された。例示化合物 (1) は N, N-ジメチルホルムアミドに溶解することから、例示化合物 (1) は結晶内に含有されていることが分かる。

【0083】

〔実施例 1-2〕

実施例 1-1 において、例示化合物 (1) 1.0 部を例示化合物 (2) (製品コード: B0139、東京化成工業 (株) 製) 0.5 部に、ミリング処理時間を 40 時間から 55 時間に代えた以外は、実施例 1-1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.46 部得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図を図 3 に示す。

また、NMR 測定によりフタロシアニン結晶内にプロトン比率から換算して例示化合物 (2) が 0.16 質量%、N, N-ジメチルホルムアミドが 1.88 質量% 含有されていることが確認された。例示化合物 (2) は N, N-ジメチルホルムアミドに溶解することから、例示化合物 (2) は結晶内に含有されていることが分かる。

【0084】

〔実施例 1-3〕

実施例 1-1 において、例示化合物 (1) 1.0 部を例示化合物 (4) (製品コード: B1433、東京化成工業 (株) 製) 1.0 部に代えた以外は、実施例 1-1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.50 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、NMR 測定によりフタロシアニン結晶内にプロトン比率から換算して例示化合物 (4) が 0.28 質量%、N, N-ジメチルホルムアミドが 2.14 質量% 含有されていることが確認された。例示化合物 (4) は N, N-ジメチルホルムアミドに溶解することから、例示化合物 (4) は結晶内に含有されていることが分かる。

【0085】

〔実施例 1-4〕

実施例 1-1 において、例示化合物 (1) 1.0 部を上記合成例で得られた例示化合物 (24) 1.0 部に代えた以外は、実施例 1-1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.34 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、NMR 測定によりフタロシアニン結晶内にプロトン比率から換算して例示化合物 (24) が 0.16 質量%、N, N-ジメチルホルムアミドが 2.21 質量% 含有されていることが確認された。例示化合物 (24) は N, N-ジメチルホルムアミドに溶解することから、例示化合物 (24) は結晶内に含有されていることが分かる。

【0086】

〔実施例 1-5〕

実施例 1-1 において、例示化合物 (1) を加えなかった以外は、実施例 1-1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.40 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、NMR 測定によりフタロシアニン結晶内にプロトン比率から換算して、N, N-ジメチルホルムアミドが 1.93 質量% 含有されていることが確認された。

【0087】

〔実施例 2 - 1〕

酸化スズで被覆した硫酸バリウム粒子（商品名：パストラン PC 1、三井金属鉱業（株）製）60部、酸化チタン粒子（商品名：TITANIX JR、テイカ（株）製）15部、レゾール型フェノール樹脂（商品名：フェノライト J - 325、大日本インキ化学工業（株）製、固形分70質量%）43部、シリコンオイル（商品名：SH28PA、東レシリコン（株）製）0.015部、シリコン樹脂（商品名：トスパール120、東芝シリコン（株）製）3.6部、2 - メトキシ - 1 - プロパノール 50部、メタノール 50部からなる溶液を20時間、ボールミルで分散処理することによって、導電層用塗布液を調製した。

この導電層用塗布液を、支持体としてのアルミニウムシリンダー（直径24mm）上に浸漬塗布し、得られた塗膜を30分間140℃で乾燥させることによって、膜厚が15μmの導電層を形成した。

【0088】

次に、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミラン CM8000、東レ（株）製）10部およびメトキシメチル化6ナイロン樹脂（商品名：トレジン EF - 30T、帝国化学（株）製）30部を、メタノール400部／n - ブタノール200部の混合溶剤に溶解させることによって、下引き層用塗布液を調製した。

この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって、膜厚が0.5μmの下引き層を形成した。

【0089】

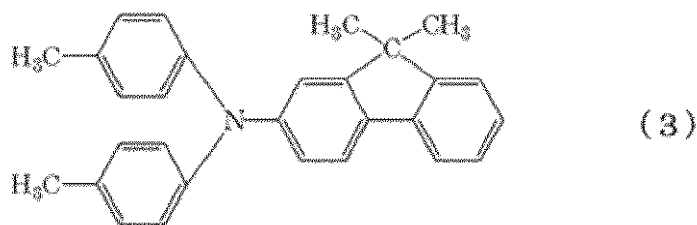
次に、実施例 1 - 5 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）10部、例示化合物（1）0.2部、例示樹脂（1）5部、および、シクロヘキサノン250部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、3時間分散処理し、これに酢酸エチル250部を加えて希釈することによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を10分間100℃で乾燥させることによって、膜厚が0.16μmの電荷発生層を形成した。

【0090】

次に、下記式（3）で示される化合物（電荷輸送物質）8部、および、ポリカーボネート（商品名：ユーピロン Z - 200、三菱ガス化学（株）製）10部を、モノクロロベンゼン70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。

【化 6】



この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を1時間110℃で乾燥させることによって、膜厚が23nmの電荷輸送層を形成した。

【0091】

このようにして、円筒状（ドラム状）の実施例 2 - 1 の電子写真感光体を作製した。

【0092】

〔実施例 2 - 2〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示樹脂（1）5部を例示樹脂（8）5部に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 2 の電子写真感光体を作製した。

【0093】

〔実施例 2 - 3〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示樹脂 (1) 5 部を例示樹脂 (9) 5 部に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 3 の電子写真感光体を作製した。

【 0 0 9 4 】

〔 実施例 2 - 4 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、また例示化合物 (1) 0 . 2 部を加えなかった以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 4 の電子写真感光体を作製した。

【 0 0 9 5 】

〔 実施例 2 - 5 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示化合物 (1) 0 . 2 部を例示化合物 (2) 0 . 2 部に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 5 の電子写真感光体を作製した。

【 0 0 9 6 】

〔 実施例 2 - 6 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示樹脂 (1) 5 部を例示樹脂 (6) 5 部に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 6 の電子写真感光体を作製した。

【 0 0 9 7 】

〔 実施例 2 - 7 〕

実施例 2 - 4 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 4 と同様にして実施例 2 - 7 の電子写真感光体を作製した。

【 0 0 9 8 】

〔 実施例 2 - 8 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 8 の電子写真感光体を作製した。

【 0 0 9 9 】

〔 実施例 2 - 9 〕

実施例 2 - 4 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 4 と同様にして実施例 2 - 9 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 0 】

〔 実施例 2 - 1 0 〕

実施例 2 - 4 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 4 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 4 と同様にして実施例 2 - 1 0 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 1 】

〔 比較例 2 - 1 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示樹脂 (1) 5 部をポリビニルブチラル (商品名 : エスレック B X - 1 、積水化学工業 (株) 製) 5 部に代え、また、例示化合物 (1) を加えなかった以外は、実施例 2 - 1 と同様にして比較例 2 - 1 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 2 】

〔 比較例 2 - 2 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示樹脂 (1) 5 部をポリビニルブチラル (商品名 : エスレック B X - 1 、積水化学工業 (株) 製) 5 部に代えた以外は、実施例 2 - 1 と同様にして比較例 2 - 2 の電子写真感光体を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

〔 比較例 2 - 3 〕

実施例 2 - 5 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示樹脂 (1) 5 部をポリビニルブチラル (商品名 : エスレック B X - 1、積水化学工業 (株) 製) 5 部に代えた以外は、実施例 2 - 5 と同様にして比較例 2 - 3 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 4 】

〔 比較例 2 - 4 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の例示化合物 (1) を加えなかった以外は、実施例 2 - 1 と同様にして比較例 2 - 4 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 5 】

〔 実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 0 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 4 の評価 〕

実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 0 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 4 で作製した電子写真感光体について、ゴースト画像評価を行った。

【 0 1 0 6 】

評価用の電子写真装置としては、日本ヒューレットパカード (株) 製のレーザービームプリンター (商品名 : C o l o r L a s e r J e t C P 3 5 2 5 d n) を、以下に示す改造を施して用いた。すなわち、前露光は点灯せず、帯電条件と像露光量は可変で作動するようにした。また、シアン色用のプロセスカートリッジに作製した電子写真感光体を装着してシアンのプロセスカートリッジのステーションに取り付け、他の色用のプロセスカートリッジをプリンター本体に装着せずとも作動するようにした。

【 0 1 0 7 】

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。

【 0 1 0 8 】

まず、23 / 55 % R H の常温常湿環境下で、初期の暗部電位が - 500 V、明部電位が - 100 V になるように帯電条件と像露光量を調整した。電位設定の際のドラム状電子写真感光体の表面電位の測定は、カートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ (商品名 : m o d e l 6 0 0 0 B - 8、トレック・ジャパン (株) 製) を装着し、円筒状の電子写真感光体の中央部の電位を表面電位計 (商品名 : m o d e l 3 4 4、トレック・ジャパン (株) 製) を使用して測定した。

【 0 1 0 9 】

その後、同条件下でゴースト画像評価を行った。その後、1000 枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後および耐久試験 15 時間後でのゴースト画像評価を行った。常温常湿環境下における評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

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 % R H の低温低湿環境下で 3 日間放置した後、ゴースト画像評価を行った。そして、同条件下で 1000 枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後および耐久試験 15 時間後でのゴースト画像評価を行った。低温低湿環境下における評価結果を表 2 に合わせて示す。

【 0 1 1 1 】

なお、通紙耐久試験は、印字率 1 % で E 文字画像を A 4 サイズの普通紙にシアン単色で印字する条件で行った。

【 0 1 1 2 】

また、ゴースト画像評価の方法は、以下のようにした。

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

10

20

30

40

50

けを行った。

【 0 1 1 3 】

4 種類のゴーストチャートとは、プリント書き出し位置から 3 0 m m 以降のハーフトーンパターンのみ異なるチャートで、ハーフトーンは以下の 4 種類である。

(1) 横 * 1 ドット、1 スペースの印字 (レーザー露光) パターン。

(2) 横 * 2 ドット、2 スペースの印字 (レーザー露光) パターン。

(3) 横 * 2 ドット、3 スペースの印字 (レーザー露光) パターン。

(4) 桂馬パターンの印字 (レーザー露光) パターン。(将棋の桂馬の動きのように 6 マスに 2 ドット印字するパターン)

* : 横とは、レーザースキャナーの走査方向 (出力された用紙では水平方向) を指す。

【 0 1 1 4 】

ゴースト画像のランク分けは以下のように行った。なお、ランク 3 以上は、本発明の効果が十分に得られていないと判断した。

ランク 1 : いずれのゴーストチャートでもゴーストは見えない。

ランク 2 : 特定のゴーストチャートでゴーストがうっすら見える。

ランク 3 : いずれのゴーストチャートでもゴーストがうっすら見える。

ランク 4 : 特定のゴーストチャートでゴーストが見える。

ランク 5 : いずれのゴーストチャートでもゴーストが見える。

ランク 6 : 特定のゴーストチャートでゴーストがはっきり見える。

【 0 1 1 5 】

【 表 2 】

表2 ゴースト画像評価結果

	常温常湿環境下			低温低湿環境下		
	初期	耐久試験 直後	耐久試験 15時間後	初期	耐久試験 直後	耐久試験 15時間後
	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク
実施例 2 - 1	1	2	1	1	2	2
実施例 2 - 2	1	2	2	2	2	2
実施例 2 - 3	1	2	2	2	2	2
実施例 2 - 4	1	1	1	1	2	1
実施例 2 - 5	1	2	1	1	2	2
実施例 2 - 6	1	2	1	1	2	2
実施例 2 - 7	1	1	1	1	1	1
実施例 2 - 8	1	1	1	1	1	1
実施例 2 - 9	1	1	1	1	2	2
実施例 2 - 1 0	1	2	1	1	2	2
比較例 2 - 1	4	5	4	5	6	5
比較例 2 - 2	2	2	2	2	3	2
比較例 2 - 3	2	3	3	2	3	3
比較例 2 - 4	3	4	3	4	5	4

【 符号の説明 】

【 0 1 1 6 】

1 電子写真感光体

2 軸

3 帯電手段

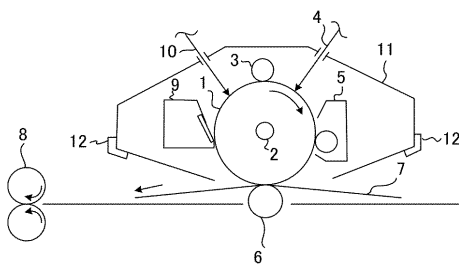
4 像露光光

5 現像手段

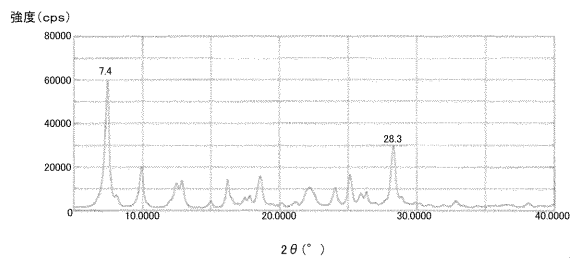
6 転写手段

- 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 プロセカートリッジ
- 12 案内手段

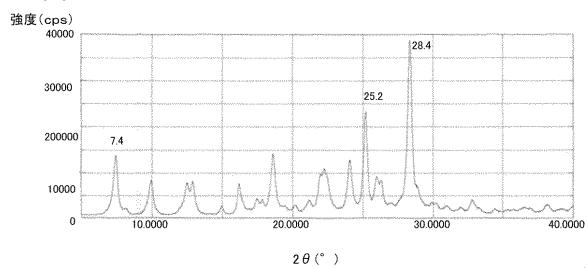
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(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

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開2012-032781(JP,A)

特開平07-331107(JP,A)

特開平02-097954(JP,A)

特開2007-182556(JP,A)

特開2008-158003(JP,A)

特開平11-174701(JP,A)

特開2013-137515(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/00 - 5/16