

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-105156

(P2016-105156A)

(43) 公開日 平成28年6月9日(2016.6.9)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
<b>G03G</b>	<b>5/05</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	5/05	101	2H068
<b>G03G</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	5/05	104B	
			G03G	5/06	371	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2015-211937 (P2015-211937)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成27年10月28日 (2015.10.28)		キヤノン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-234939 (P2014-234939)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(32) 優先日	平成26年11月19日 (2014.11.19)	(74) 代理人	100094112
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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) 【要約】

【課題】かぶりを極力抑えた高品質な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。

【解決手段】支持体、該支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、該電荷発生層が、有機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し、該有機化合物が、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - プロピルホルムアミド、N - ビニルホルムアミド、及びN - メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種であり、該有機化合物を該ガリウムフタロシアニン結晶中のフタロシアニンに対して0.1質量%以上1.5%以下含有するガリウムフタロシアニン結晶であり、該電荷輸送層が、式(1)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。



【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体および該支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体であって、

該電荷発生層が、有機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し

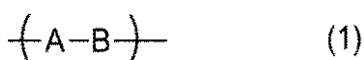
、  
該有機化合物が、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - プロピルホルムアミド、N - ビニルホルムアミド、及びN - メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種であり、

該有機化合物の含有量が、該ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して0.1質量%以上1.5質量%以下であり、

10

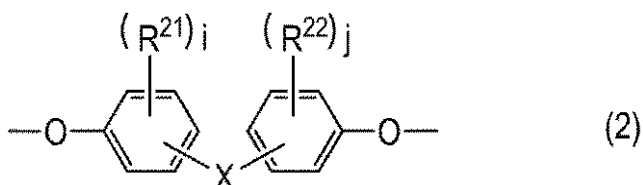
該電荷輸送層が、式(1)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化 1】



(式(1)中のAは式(2)で示される2価の基を示す。Bは、式(4)で示される2価の基、または式(5)で示される2価の基を示す。)

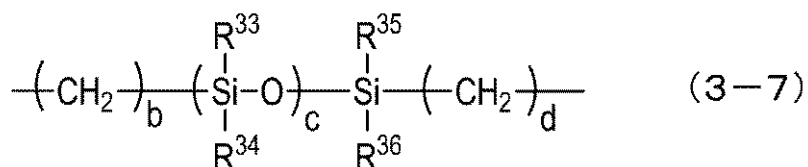
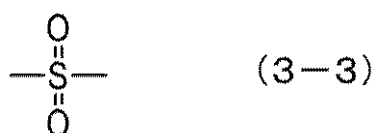
## 【化 2】



20

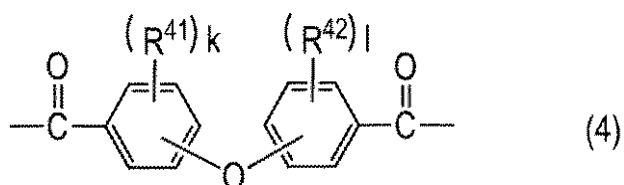
(式(2)中の $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $i$ 、 $j$ はそれぞれ独立に0~4の整数を示す。式(2)中のXは、式(3-1)~(3-7)のいずれかで示される基である。)

【化 3】



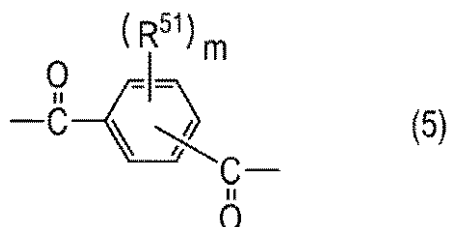
(式(3-1)中の $\text{R}^{31}$ 及び $\text{R}^{32}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または $\text{R}^{31}$ 及び $\text{R}^{32}$ が結合してシクロアルキル環もしくは複素環を形成するのに必要な基を示す。式(3-7)中の $\text{R}^{33} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を示す。式(3-4)中の $a$ 、式(3-7)中の $b$ 及び $d$ は0～20の整数、 $c$ は1～500の整数を示す。)

【化 4】



(式(4)中の $\text{R}^{41}$ 及び $\text{R}^{42}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $k$ 、 $l$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。)

## 【化 5】



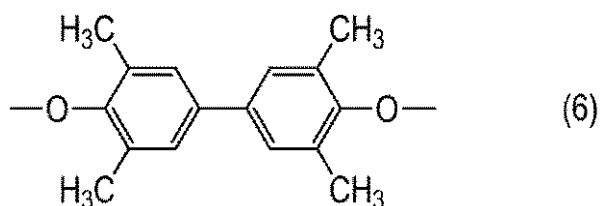
(式(5)中の $R^{51}$ は、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $m$ は0～4の整数を示す。)

10

## 【請求項 2】

前記式(2)で示される2価の基が、式(6)で示される2価の基である請求項1に記載の電子写真感光体。

## 【化 6】

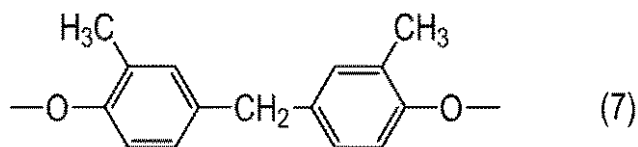


20

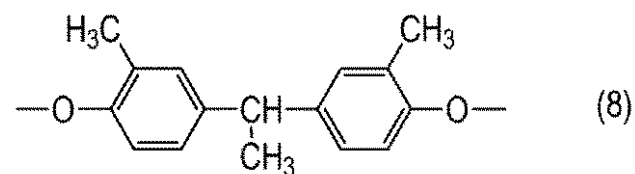
## 【請求項 3】

前記式(2)で示される2価の基が、式(7)～(9)のいずれかで示される2価の基である請求項1に記載の電子写真感光体。

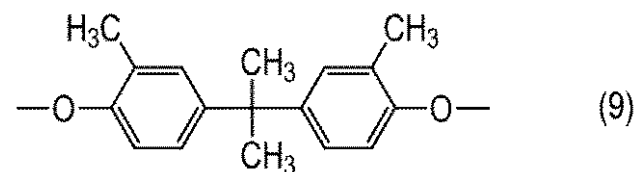
## 【化 7】



30



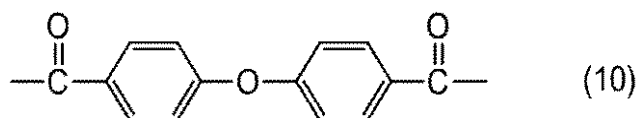
40



## 【請求項 4】

前記式(4)で示される2価の基が、式(10)で示される2価の基である請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

## 【化 8】



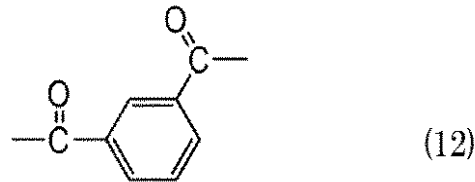
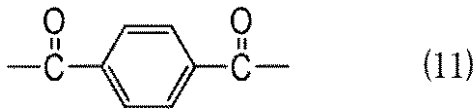
## 【請求項 5】

前記式(5)で示される2価の基が、式(11)または(12)で示される2価の基で

50

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。

【化 9】



10

【請求項 6】

前記有機化合物の含有量が、前記ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して 0.4 質量%以上 1.4 質量%以下である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記有機化合物が、N - メチルホルムアミド、N - プロピルホルムアミド、及び N - ビニルホルムアミドからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

20

【請求項 8】

前記電荷輸送層が、双極子モーメント 1.0 D 以下の溶媒を使用して形成された層である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記双極子モーメント 1.0 D 以下の溶媒が、キシレン、ジメトキシメタンである請求項 8 に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

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 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】

前記ガリウムフタロシアニン結晶が、クロロガリウムフタロシアニン結晶である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 12】

前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量が、80000 以上、300000 以下である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、およ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 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、ならびに、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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】

【0002】

現在、電子写真感光体は電荷発生機能（電荷発生層）と電荷輸送機能（電荷輸送層）と

50

をそれぞれ別々の層に分担させた機能分離型積層感光体が一般的である。

【0003】

電荷発生機能を有する電荷発生物質としては、像露光手段としてよく用いられている半導体レーザーの発振波長が650～820nmと長波長であるため、これらの長波長の光に高い感度を有する電荷発生物質の開発が進められている。

【0004】

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る。特にオキシチタニウムフタロシアニンやガリウムフタロシアニンは、優れた感度特性を有しており、これまでに様々な結晶形や改良製法が報告されている。

【0005】

特許文献1には、極性有機溶剤を含有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が開示されている。N,N-ジメチルホルムアミドなどを変換溶剤に使用することにより結晶内に取り込まれ、優れた感度特性を有する結晶が得られている。しかしながら、その反面、生成したフォトキャリアが感光層に残存しやすく、その残留フォトキャリアが起点となって、かぶりや黒点といった画像欠陥を起こしやすいという課題があった。

【0006】

一方、電荷輸送機能を有する電荷輸送層としては、電荷輸送機能を有することと電子写真感光体の最表面に位置することから、機械的強度と放電劣化の少ないことが求められている。したがって、高モビリティーな電荷輸送物質の開発、および機械的強度と放電に強い樹脂の開発が進められている。

【0007】

特に、感光体の繰り返し使用での削れによる電荷輸送層の薄膜化によって電界強度が上昇し、かぶり（本来トナーが現像されるべきでない部分に、薄くトナーが現像されてしまう現象）が発生することが問題となっている。

【0008】

特許文献2には、耐摩耗性に優れたポリアリレート樹脂が記載され、耐摩耗性に優れた感光体が得られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平7-331107号公報

【特許文献2】特開平10-20514号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

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対応、トナー消費量抑制の観点から更なるかぶりの改善が望まれている。

【0011】

本発明の目的は、機能分離型積層感光体の電荷発生層中の電荷発生物質の改良、および電荷輸送層の改良により、電荷輸送層が感光体の繰り返し使用により薄膜化してもかぶりを十分に抑えた高品質な画像を出力可能な電子写真感光体を提供することにある。

【0012】

また、本発明の他の目的は、上記電子写真感光体を有する電子写真装置、プロセスカートリッジを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、支持体、該支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体であって、

該電荷発生層が、有機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し

10

20

30

40

50

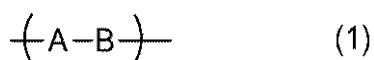
、  
該有機化合物が、ジメチルスルホキシド、N，N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N - プロピルホルムアミド、N - ビニルホルムアミド、及びN - メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種であり、

該有機化合物の含有量が該ガリウムフタロシアニン結晶中のフタロシアニン化合物に対して0.1質量%以上1.5質量%以下であり、

該電荷輸送層が、式(1)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0014】

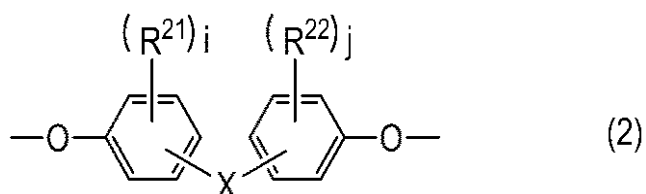
【化1】



(式(1)中のAは式(2)で示される2価の基を示す。Bは、式(4)で示される2価の基、または式(5)で示される2価の基を示す。)

【0015】

【化2】

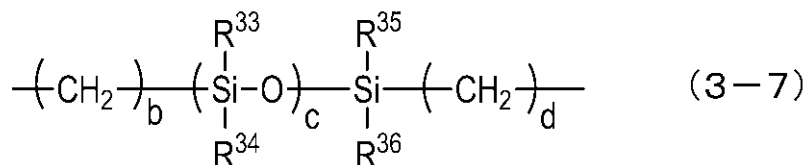
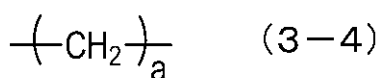
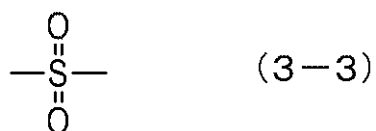
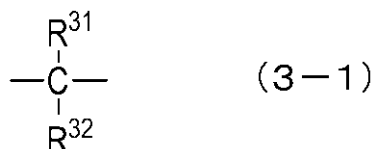


(式(2)中の $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $i$ 、 $j$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。式(2)中のXは、式(3-1)～(3-7)のいずれかで示される基である。)

10

20

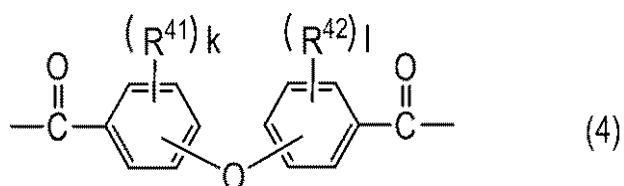
【化 3】



(式(3-1)中の $\text{R}^{31}$ 及び $\text{R}^{32}$ は、水素原子、ハロゲン原子、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リール基、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ルケニル基、または $\text{R}^{31}$ 及び $\text{R}^{32}$ が結合してシクロアルキル環もしくは複素環を形成するのに必要な基を示す。式(3-7)中の $\text{R}^{33} \sim \text{R}^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を示す。式(3-4)中の $a$ 、式(3-7)中の $b$ 及び $d$ は0～20の整数、 $c$ は1～500の整数を示す。)

【0016】

【化 4】



(式(4)中の $\text{R}^{41}$ 及び $\text{R}^{42}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $k$ 、 $l$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。)

【0017】

10

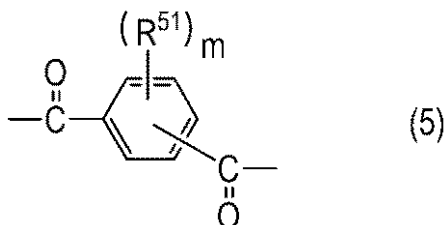
20

30

40



## 【化 5】



(式(5)中の $R^{51}$ は、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $m$ は0～4の整数を示す。)

10

## 【0018】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、および、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。

## 【0019】

また、本発明は、上記電子写真感光体、ならびに、帯電手段、像露光手段、現像手段、および、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。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明によれば、かぶりを十分に抑えた高品質な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。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【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。

【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1-12で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図である。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

本発明の電子写真感光体は、上記のとおり、支持体、該支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、

該電荷発生層が、有機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。

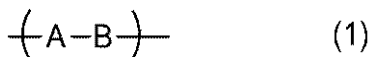
該有機化合物が、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミド、及びN-メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種である。

該有機化合物は該ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して0.1質量%以上1.5質量%以下含有され、

40

該電荷輸送層が、式(1)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂を含有することを特徴とする。

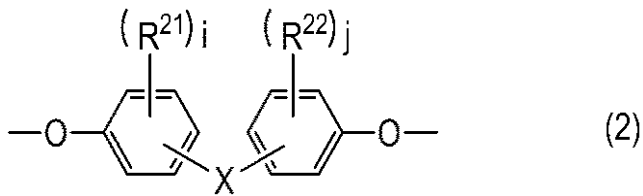
## 【化 6】



(式(1)中のAは式(2)で示される2価の基を示す。Bは、式(4)で示される2価の基、または式(5)で示される2価の基を示す。)

## 【0023】

【化 7】



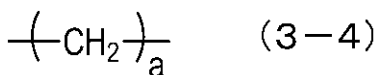
(式(2)中の $R^{21}$ および $R^{22}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $i$ 、 $j$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。式(2)中の $X$ は、式(3-1)～(3-7)のいずれかで示される基である。)

10

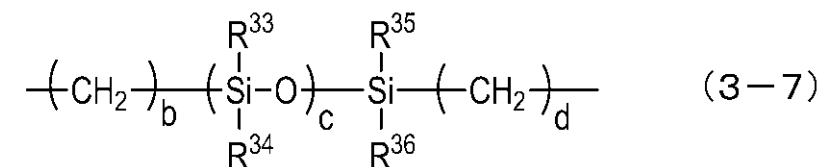
【化 8】



20



30

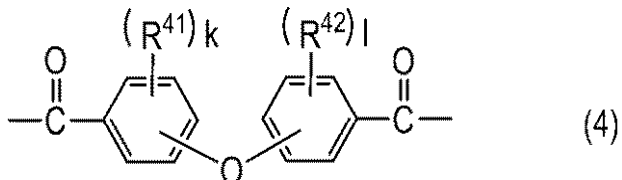


40

(式(3-1)中の $R^{31}$ 及び $R^{32}$ は、水素原子、ハロゲン原子、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リール基、置換もしくは無置換のアルケニル基、または $R^{31}$ 及び $R^{32}$ が結合してシクロアルキル環もしくは複素環を形成するのに必要な基を示す。式(3-7)中の $R^{33}$ ～ $R^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を示す。式(3-4)中の $a$ 、式(3-7)中の $b$ 及び $d$ は0～20の整数、 $c$ は1～500の整数を示す。)

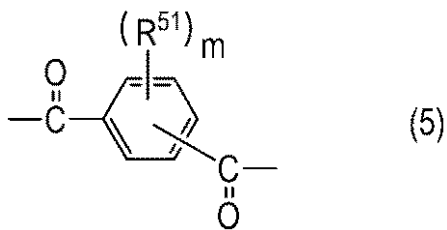
【0024】

## 【化 9】



(式(4)中の $R^{41}$ 及び $R^{42}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $k$ 、 $l$ はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。)

## 【化 10】

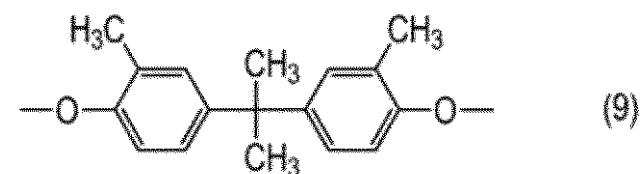
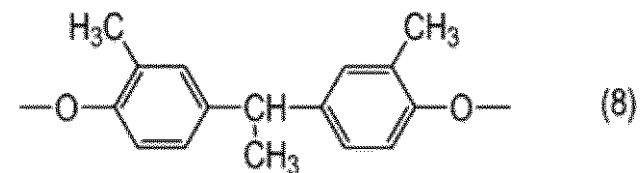
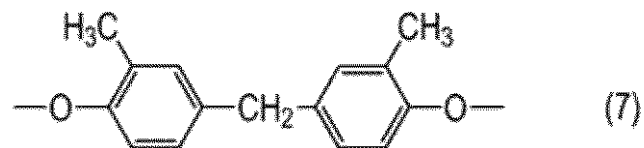
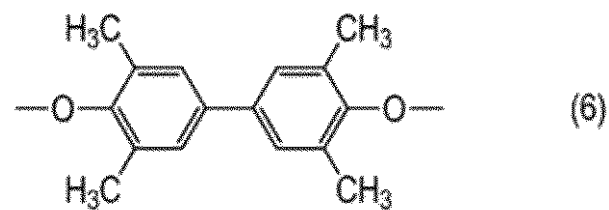


(式(5)中の $R^{51}$ は、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 $m$ は0～4の整数を示す。)

## 【0025】

式(2)示される2価の基は、式(6)～(9)のいずれかで示される2価の基であることが好ましい。

## 【化 11】

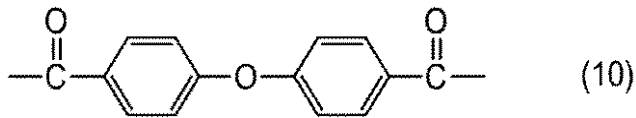


## 【0026】

式(4)で示される2価の基は、式(10)で示される2価の基であることが好ましい。

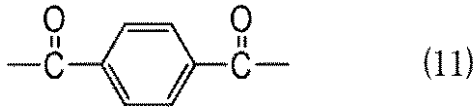
。

## 【化 1 2】

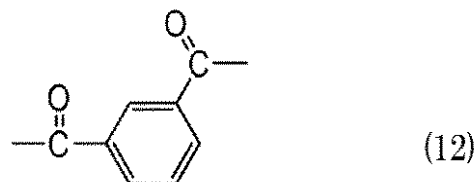


上記 ( 5 ) で示される 2 価の基は、式 ( 1 1 ) または ( 1 2 ) で示される 2 価の基であることが好ましい。

## 【化 1 3】



10



## 【 0 0 2 7】

式 ( 2 ) 中の  $R^{2\ 1}$  および  $R^{2\ 2}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基が好ましい。

20

## 【 0 0 2 8】

式 ( 3 ) 中の  $R^{3\ 1}$  および  $R^{3\ 2}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、フッ化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基 ( 特にイソプロピル基 )、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

30

## 【 0 0 2 9】

また、式 ( 3 ) 中の  $R^{3\ 1}$  と  $R^{3\ 2}$  とが結合してシクロアルキル環 ( すなわち、シクロアルキリデン基 ) または複素環を形成してもよい。形成されるシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基などが挙げられ、形成される複素環基としては、ピロリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピランなどが挙げられるが、これらの中でも、シクロヘキシリデン基が好ましい。

## 【 0 0 3 0】

式 ( 3 - 4 ) 中の  $a$  は、0 ~ 20 の整数である。

40

## 【 0 0 3 1】

式 ( 3 - 7 ) 中の  $R^{3\ 3} \sim R^{3\ 6}$  は、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、フッ化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基 ( 特にイソプロピル基 )、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

## 【 0 0 3 2】

また、式 ( 3 - 7 ) 中の  $b$  及び  $d$  は、0 ~ 20 の整数である。

50

## 【 0 0 3 3 】

さらに、式 ( 3 - 7 ) 中の  $c$  は、1 ~ 5 0 0 の整数である。

## 【 0 0 3 4 】

式 ( 4 ) 中の  $R^{4\ 1}$  および  $R^{4\ 2}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基が好ましい。

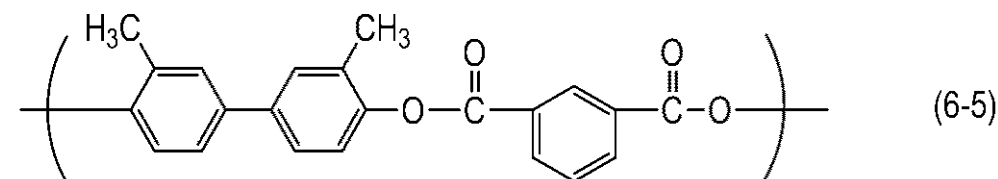
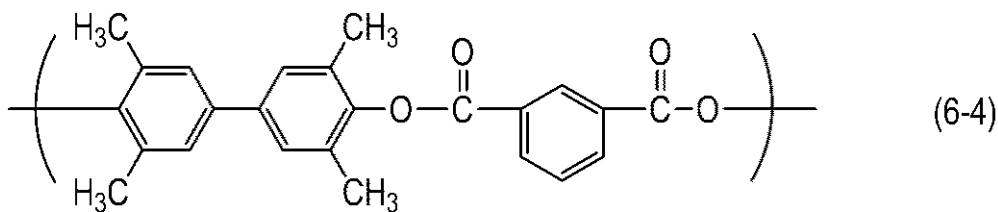
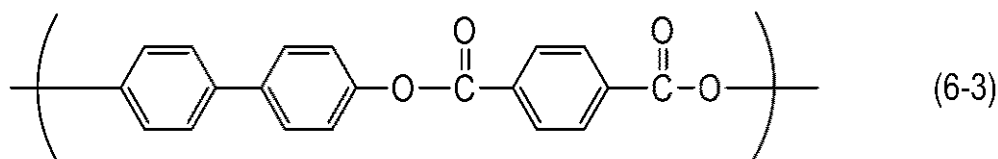
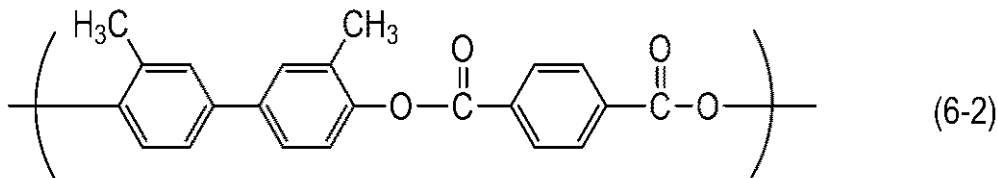
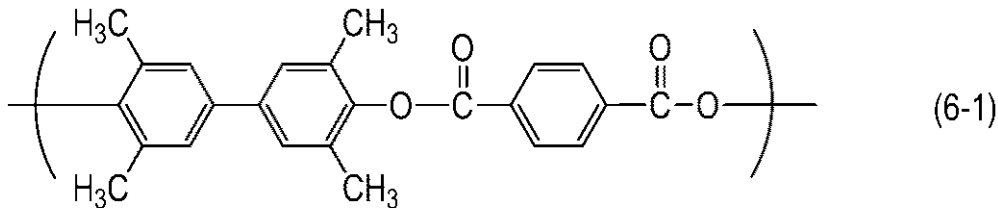
## 【 0 0 3 5 】

式 ( 5 ) 中の  $R^{5\ 1}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基が好ましい。

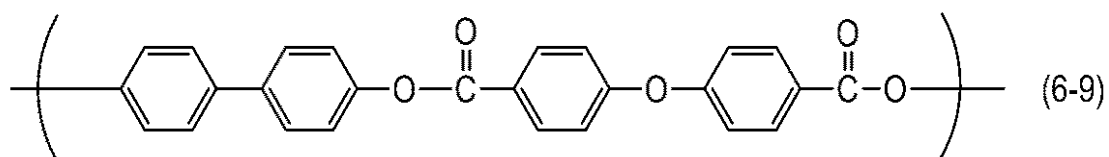
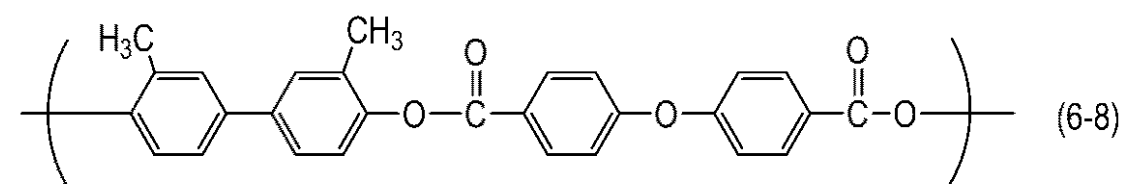
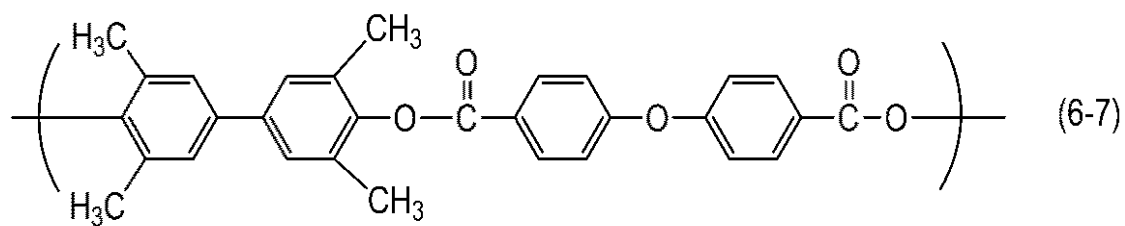
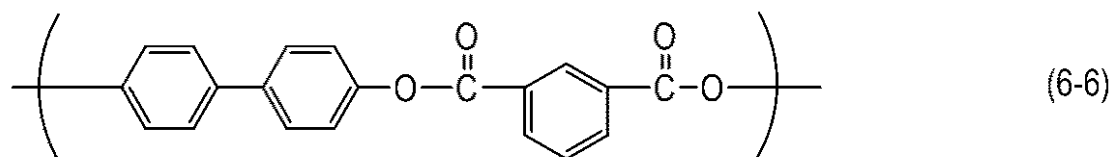
## 【 0 0 3 6 】

式 ( 1 ) で示される構造単位的具体例を以下に示す。

## 【 化 1 4 】



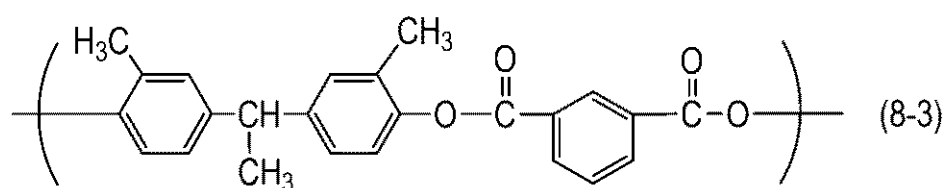
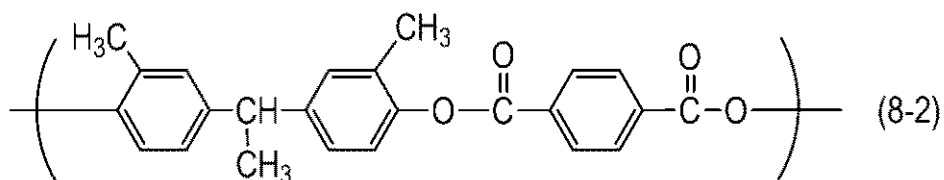
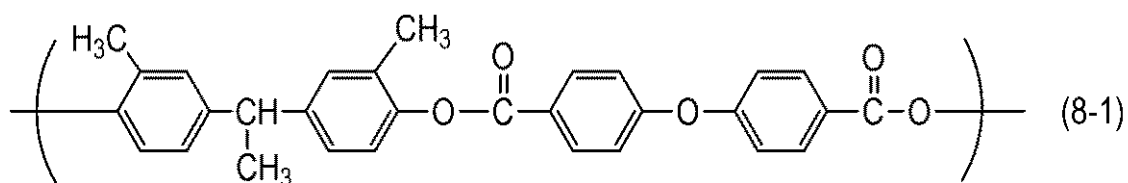
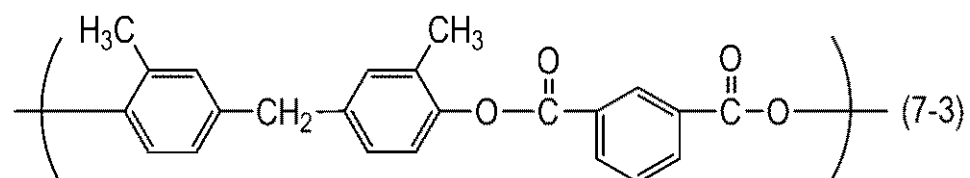
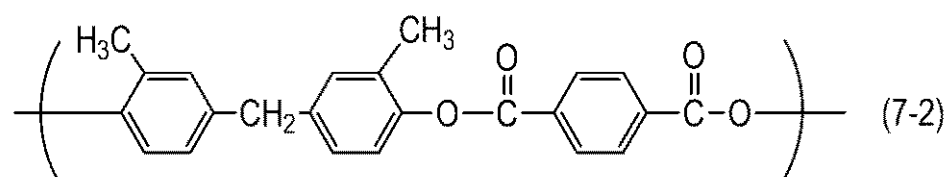
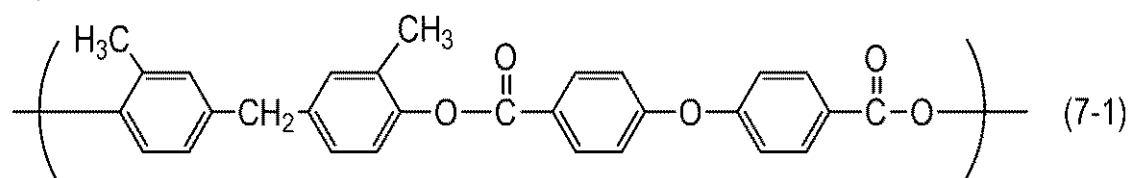
【化 1 5】



10

20

【化 1 6】

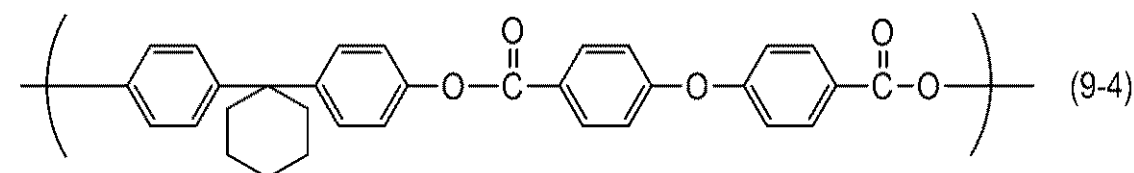
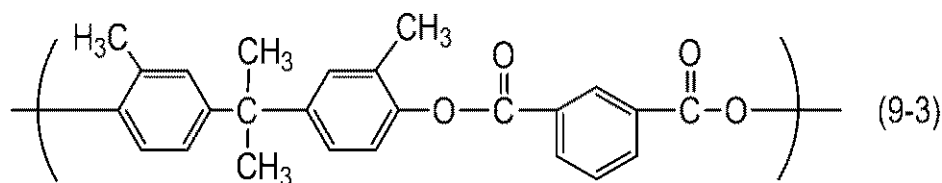
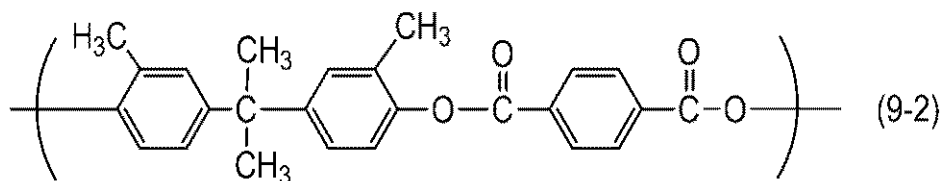
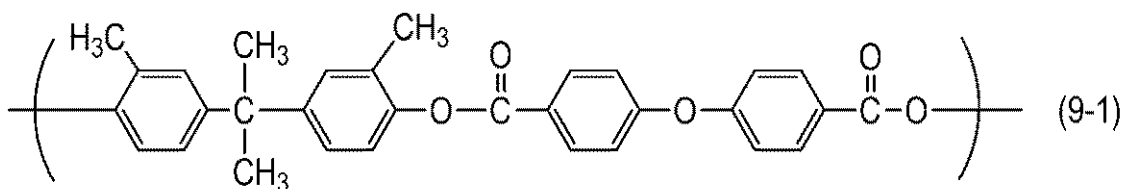


10

20

30

## 【化 17】



## 【0037】

式(1)で示される構造単位を含むポリエステル樹脂は、重量平均分子量が80000以上であることが好ましい。重量平均分子量が80000以上であれば、機械的強度が高く、電子写真感光体の耐久性に優れる。さらには、重量平均分子量が90000以上であることが好ましい。

## 【0038】

一方、式(1)で示される構造単位を含むポリエステル樹脂の重量平均分子量は30000以下であることが好ましい。重量平均分子量30000以下であれば、このポリエステル樹脂を含有する塗布液の塗布性が良好となる。特に20000以下であることがより好ましい。

## 【0039】

式(1)で示される構造単位を含むポリエステル樹脂は、ジカルボン酸エステルと水酸基を有する化合物とのエステル交換法によって合成することが可能である。また、ジカルボン酸ハライドなどの2価の酸ハロゲン化物とビスフェノールなどの水酸基を有する化合物との重合反応によっても合成することも可能である。前記方法のうち、重量平均分子量が上記範囲のものを製造するには、後者の合成方法によって合成することが好ましい。

## 【0040】

本発明において、樹脂の重量平均分子量は、常法に従い、以下のようにして測定されたものである。

すなわち、測定対象樹脂をテトラヒドロフラン中に入れ、数時間放置した後、振盪しながら測定対象樹脂とテトラヒドロフランとよく混合し(測定対象樹脂の合一体がなくなるまで混合し)、さらに12時間以上静置した。

その後、東ソー(株)製のサンプル処理フィルターマイショリディスクH-25-5を通過させたものをGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)用試料とした。

次に、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、GPC用試料を10μl注

10

20

30

40

50



入して、測定対象樹脂の重量平均分子量を測定した。カラムには、東ソー（株）製のカラム TSK gel Super HM-M を用いた。

【0041】

測定対象樹脂の重量平均分子量の測定にあたっては、測定対象樹脂が有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料には、アルドリッチ社製の単分散ポリスチレンの分子量が、3500、12000、40000、75000、98000、120000、240000、500000、800000、1800000 のものを10点用いた。検出器には RI（屈折率）検出器を用いた。

【0042】

本発明の樹脂で共重合である樹脂の共重合比の確認は、一般的な手法である樹脂の  $^1\text{H}$ -NMR 測定による樹脂を構成している水素原子のピーク面積比による換算法を行うことで共重合比の確認を行っている。

【0043】

本発明のガリウムフタロシアニン結晶に含まれる有機化合物は複数種であってよく、有機化合物の含有量はトータルでガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して0.1質量%以上1.5質量%以下である。

また、有機化合物の含有量がガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニン化合物に対して0.4質量%以上1.4質量%以下含有するフタロシアニン結晶であることがより好ましい。

【0044】

また、有機化合物は、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミド、及びN-メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種である。さらには、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、およびN-ビニルホルムアミドからなる群より選択される少なくとも1種のアミド化合物であることが好ましい。

【0045】

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、クロロガリウムフタロシアニン結晶、プロモガリウムフタロシアニン結晶、ヨードガリウムフタロシアニン結晶が、本発明が有効に作用し、好ましい。中でもヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、クロロガリウムフタロシアニン結晶が特に好ましい。ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウム原子が軸配位子としてヒドロキシ基を有するものである。クロロガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウム原子が軸配位子として塩素原子を有するものである。プロモガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウム原子が軸配位子として臭素原子を有するものである。ヨードガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウム原子が軸配位子としてヨウ素原子を有するものである。

【0046】

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  $2\theta$  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高感度の点でより好ましい。

【0047】

また、クロロ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  $2\theta \pm 0.2^\circ$  において  $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$  および  $28.3^\circ$  にピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶であることが高感度の点でより好ましい。

【0048】

有機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の製造方法について説明する。

本発明の有機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、ガリウムフタロシアニンを有機化合物を含む溶剤に加えて湿式ミリング処理することにより、ガリウム

10

20

30

40

50

フタロシアニンの結晶変換を行う工程で得られる。湿式ミリング処理に用いるガリウムフタロシアニンは、アシッドペースティング法により、または乾式ミリング処理することにより得られたガリウムフタロシアニンであることが好ましい。

ここで行う湿式ミリング処理とは、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。湿式ミリング時間は、30～3000時間程度が好ましい。特に好ましい方法は、10～100時間おきにサンプルをとり、NMR測定によりガリウムフタロシアニン結晶中の有機化合物の含有量を確認することである。湿式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。

【0049】

10

前記有機化合物の使用量は、質量基準でガリウムフタロシアニン結晶の5～30倍が好ましい。

【0050】

本発明のガリウムフタロシアニン結晶が前記有機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、得られたガリウムフタロシアニン結晶をNMR測定することにより決定した。

本発明の電子写真感光体に含有されるガリウムフタロシアニン結晶の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。

[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

20

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

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

30

インシデントモノクロメーター：使用

カウンターモノクロメーター：不使用

発散スリット：開放

発散縦制限スリット：10.00mm

散乱スリット：開放

受光スリット：開放

平板モノクロメーター：使用

カウンター：シンチレーションカウンター

[<sup>1</sup>H-NMR測定]

使用測定器：BRUKER製、AVANCEIII 500

40

溶媒：重硫酸(D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

【0051】

本発明の感光層は、有機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電荷発生層と

式(1)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂を含有した電荷輸送層とを積層した積層型感光体である。また、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は電荷発生層が下層である。

【0052】

本発明に用いられる支持体は、導電性を有するもの(導電性支持体)が好ましい。例えば、アルミニウムやステンレスなどの金属や合金、あるいは導電層を設けた金属、合金、

50

プラスチックおよび紙などが挙げられ、形状としては円筒状またはフィルム状などが挙げられる。

【0053】

本発明において、支持体と感光層の間には、バリア機能と接着機能を持つ下引き層（中間層とも呼ばれる。）を設けることもできる。

下引き層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、にかわおよびゼラチンなどが用いられる。下引き層は、上記材料を含有する下引き層用塗布液を支持体上に塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させて形成することができる。また、抵抗制御剤として金属酸化物を添加することもある。

10

下引き層の膜厚は0.3～5.0 μmであることが好ましい。

【0054】

さらに、支持体と下引き層との間に、支持体のムラや欠陥の被覆、干渉縞防止を目的とした導電層を設けることが好適である。

導電層は、カーボンブラック、金属粒子および金属酸化物などの導電性粒子を、結着樹脂中に分散して形成することができる。

導電層の膜厚は5～40 μmであることが好ましく、特に10～30 μmであることが好ましい。

【0055】

電荷発生層は、有機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結着樹脂とともに溶剤に分散させることによって調製された電荷発生層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

20

電荷発生層の膜厚は、0.05～1 μmであることが好ましく、0.1～0.3 μmであることがより好ましい。

【0056】

電荷発生層における前記有機化合物を含有したガリウムフタロシアニン結晶の含有量は、電荷発生層の全質量に対して40質量%以上85質量%以下であることが好ましく、60質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

【0057】

電荷発生層に用いる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、アクリロニトリル共重合体およびポリビニルベンザールなどの樹脂が挙げられる。これらの中でも、ガリウムフタロシアニン結晶の分散性の観点から、ポリビニルブチラル、ポリビニルベンザールが好ましい。

30

【0058】

電荷輸送層は、電荷輸送物質と式(1)で示される構造単位を含むポリエステル樹脂を溶剤中に溶解させた電荷輸送層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させて形成することができる。また、電荷輸送層にトナーの転写効率を上げる目的で離型剤、汚れなどを防止する目的で指紋付着防止剤、削れを防止する目的でフィラー、およびドラム表面の潤滑性を上げる目的で滑剤などを添加しても良い。

40

【0059】

本発明による電子写真感光体の電荷輸送層の作製に使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶剤；

トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤；

1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；

ハロゲン原子で置換されたクロロホルムなどの炭化水素溶剤；

などが用いられる。これら溶剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。これらの溶剤のなかでも、双極子モーメント1.0 D以下の溶媒が好ましい。

双極子モーメント1.0 D以下の溶媒としては、キシレン（m-キシレン、o-キシレン

50

)、トルエン、1,4-ジオキサン、ジメトキシメタンが挙げられるが、中でもo-キシレン、ジメトキシメタンがより好ましい。

【0060】

電荷輸送層を形成する際、これらの溶剤を、式(1)で示される構造単位を含むポリエステル樹脂および電荷輸送物質と組み合わせて用いることにより、塗工性に優れ、繰り返し使用時にもかぶりを生じにくい電子写真感光体が得られる。

電荷輸送層の膜厚は、5~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に7~25 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0061】

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、特に30~60質量%であることが好ましい。

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

【0062】

各層の塗布方法としては、浸漬塗布法(ディッピング法)、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法およびビームコーティング法などの塗布方法を用いることができる。

【0063】

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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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。

【0067】

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。

【0068】

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、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

10

20

30

40

50

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。

【0069】

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てもよい。そして、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。

【0070】

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。

【0071】

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。

【実施例】

【0072】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、これら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。また、以下に記載の「部」は、「質量部」を意味する。

【0073】

〔合成例1-1〕

窒素フローの雰囲気下、フタロニトリル5.46部および - 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℃まで昇温させた後、この温度を維持した。次に、この温度(30℃)で三塩化ガリウム3.75部を投入した。投入時の混合液の水分値は150ppmであった。その後、温度200℃まで昇温させた。次に、窒素フローの雰囲気下、温度200℃で4.5時間反応させた後、冷却し、温度150℃に達したときに生成物を濾過した。得られた濾過物をN,N-ジメチルホルムアミドを用いて温度140℃で2時間分散洗浄した後、濾過した。得られた濾過物をメタノールで洗浄した後、乾燥させ、クロロガリウムフタロシアニン顔料を4.65部(収率71%)得た。

【0074】

〔合成例1-2〕

合成例1-1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料4.65部を、温度10℃で濃硫酸139.5部に溶解させ、攪拌下、氷水620部中に滴下して再析出させて、フィルタープレスを用いて濾過した。得られたウエットケーキ(濾過物)を2%アンモニア水で分散洗浄した後、フィルタープレスを用いて濾過した。次いで、得られたウエットケーキ(濾過物)をイオン交換水で分散洗浄した後、フィルタープレスを用いた濾過を3回繰り返し、その後、固形分23%の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)を得た(アシッドペースティング処理)。

【0075】

次に、得られた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)6.6kgをハイパー・ドライ乾燥機(商品名:HD-06R、周波数(発振周波数):2455MHz±15MHz、日本バイオコン(株)製)を用いて以下のように乾燥させた。

【0076】

得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を、専用円形プラスチックトレイにフィルタープレスより取り出したままの固まりの状態（含水ケーキ厚 4 c m 以下）で載せ、遠赤外線はオフ、乾燥機の内壁の温度は 5 0 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 ~ 1 0 . 0 k P a に調整した。

【 0 0 7 7 】

まず、第 1 工程として、4 . 8 k W 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 0 分間照射し、次に、マイクロ波を一旦切ってリークバルブを一旦閉じて 2 k P a 以下の高真空にした。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は 8 8 % であった。

10

【 0 0 7 8 】

第 2 工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を前記設定値内（4 . 0 ~ 1 0 . 0 k P a ）に調整した。その後、1 . 2 k W 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、マイクロ波を一旦切ってリークバルブを一旦閉じて 2 k P a 以下の高真空にした。この第 2 工程をさらに 1 回繰り返した（計 2 回）。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は 9 8 % であった。

【 0 0 7 9 】

さらに第 3 工程として、第 2 工程でのマイクロ波を 1 . 2 k W から 0 . 8 k W に代えた以外は第 2 工程と同様にしてマイクロ波照射を行った。この第 3 工程をさらに 1 回繰り返した（計 2 回）。

20

【 0 0 8 0 】

さらに第 4 工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を前記設定値内（4 . 0 ~ 1 0 . 0 k P a ）に復圧した。その後、0 . 4 k W 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、マイクロ波を一旦切ってリークバルブを一旦閉じて 2 k P a 以下の高真空にした。この第 4 工程をさらに 7 回繰り返した（計 8 回）。

【 0 0 8 1 】

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を 1 . 5 2 k g 得た。

【 0 0 8 2 】

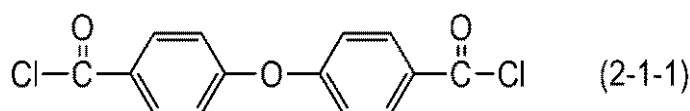
30

〔合成例 2 - 1 〕

以下に、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で 1 0 0 % が式（ 9 - 1 ）で示される構造単位であるポリエステル樹脂の合成方法を示す。

式（ 2 - 1 - 1 ）

【化 1 8 〕



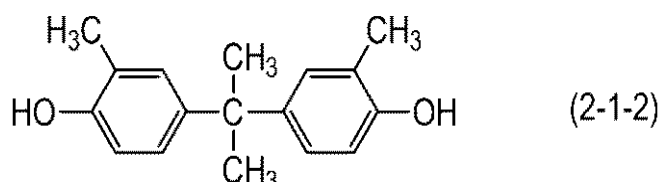
で示される構造を有するジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド 1 6 7 部を、ジクロロメタン 1 5 6 0 部に溶解させ、酸クロライド溶液を調製した。

40

【 0 0 8 3 】

また、上記酸クロライド溶液とは別に、式（ 2 - 1 - 2 ）

【化 1 9 〕



で示される構造を有する 2 , 2 - ビス（ 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ）プロパン 1 4 5 部を 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 3 5 0 0 部に溶解させた。これに、重合触媒と

50

してトリブチルベンジルアンモニウムクロライド 1.3 部を添加して攪拌し、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン溶液を調製した。

次に、酸クロライド溶液を2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を25 以下に保ち、攪拌しながら、3 時間行った。

その後、酢酸50 部の添加により重合反応を終了させ、水相が中性になるまで水での洗浄を繰り返した。

洗浄後、攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させ、この重合物を真空乾燥させて、式(9 - 1)で示される構造単位であるポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、重量平均分子量(Mw)と記載する)は、130000であった。

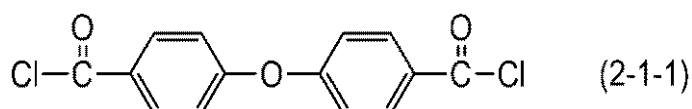
【0084】

〔合成例2 - 2〕

以下に、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で49%が式(9 - 1)で示される構造単位であり、21%が式(9 - 2)で示される構造単位であり、21%が式(6 - 7)で示される構造単位であり、9%が式(6 - 1)で示される構造単位であるポリエステル樹脂の合成方法を示す。

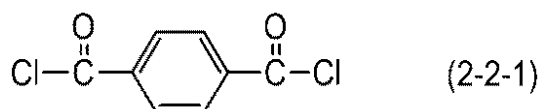
式(2 - 1 - 1)

【化20】



で示される構造を有するジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド115部と、式(2 - 2 - 1)

【化21】

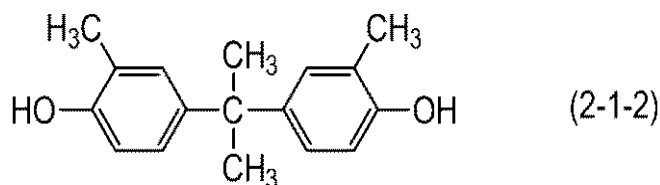


で示されるテレフタル酸クロライド34部を、ジクロロメタンに溶解させ、ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライドとテレフタル酸クロライド混合溶液を調製した。

【0085】

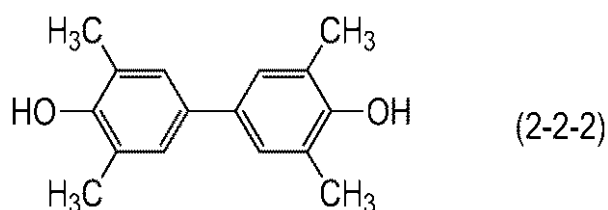
また、上記酸クロライド溶液とは別に、式(2 - 1 - 2)

【化22】



で示される構造を有する2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン100部と、式(2 - 2 - 2)

【化23】



で示されるテトラメチルピフェノール40.5部を、10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。これに、重合触媒としてトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して攪拌し、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパンとテトラメチ

10

20

30

40

50

ルピフェノール混合溶液を調製した。

【 0 0 8 6 】

次に、酸クロライド溶液を 2 , 2 - ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパンとテトラメチルピフェノール混合溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を 2 5 以下に保ち、攪拌しながら、3 時間行った。

その後、酢酸の添加により重合反応を終了させ、水相が中性になるまで水での洗浄を繰り返した。

洗浄後、攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させた。この重合物を真空乾燥させて、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で 4 9 % が式 ( 9 - 1 ) で示される構造単位であり、2 1 % が式 ( 9 - 2 ) で示される構造単位であり、2 1 % が式 ( 6 - 7 ) で示される構造単位であり、9 % が式 ( 6 - 1 ) で示される構造単位であるポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂の重量平均分子量 ( M w ) は、1 3 0 0 0 0 であった。

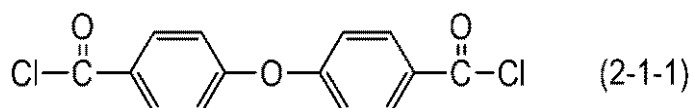
【 0 0 8 7 】

〔 合成例 2 - 3 〕

以下に、合成例として、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で 7 3 % が式 ( 9 - 1 ) で示される構造単位であり、2 3 % が式 ( 9 - 3 ) で示される構造単位であるポリエステル樹脂の合成方法を示す。

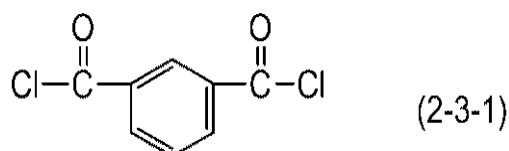
式 ( 2 - 1 - 1 )

【 化 2 4 】



で示される構造を有するジフェニルエーテルジカルボン酸クロライド 1 2 0 部と、式 ( 2 - 3 - 1 )

【 化 2 5 】

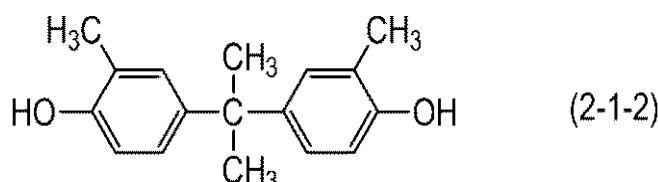


で示されるイソフタル酸クロライド 3 0 . 5 部を、ジクロロメタンに溶解させ、ジフェニルエーテルジカルボン酸クロライドとイソフタル酸クロライド混合溶液を調製した。

【 0 0 8 8 】

また、上記酸クロライド溶液とは別に、式 ( 2 - 1 - 2 )

【 化 2 6 】



で示される構造を有する 2 , 2 - ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン 1 4 3 部を 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。これに、重合触媒としてトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して攪拌し、2 , 2 - ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン溶液を調製した。

【 0 0 8 9 】

次に、酸クロライド溶液を 2 , 2 - ビス ( 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を 2 5 以下に保ち、攪拌しながら、3 時間行った。

その後、酢酸の添加により重合反応を終了させ、水相が中性になるまで水での洗浄を繰



繰り返した。

洗浄後、攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させた。この重合物を真空乾燥させて、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で 73% が式 (9-1) で示される構造単位であり、23% が式 (9-3) で示される構造単位であるポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、120000 であった。

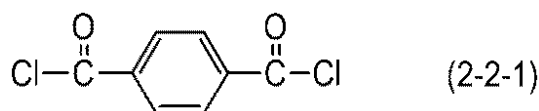
【0090】

〔合成例 2-4〕

以下に、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で 35% が式 (9-2) で示される構造単位であり、35% が式 (9-3) で示される構造単位であり、15% が式 (6-1) で示される構造単位であり、15% が式 (6-4) で示される構造単位であるポリエステル樹脂の合成方法を示す。

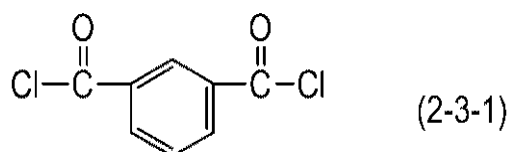
式 (2-2-1)

【化 27】



で示される構造を有するテレフタル酸クロライド 56.5 部と、式 (2-3-1)

【化 28】

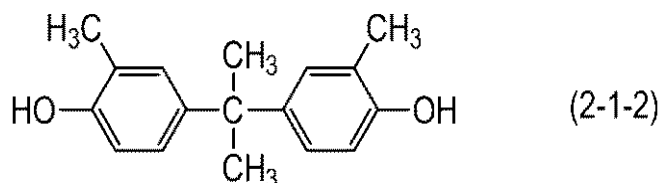


で示されるイソフタル酸クロライド 56.5 部を、ジクロロメタンに溶解させ、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライド混合溶液を調製した。

【0091】

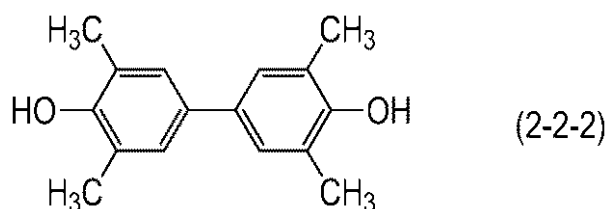
また、上記酸クロライド溶液とは別に、式 (2-1-2)

【化 29】



で示される構造を有する 2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 100 部と、式 (2-2-2)

【化 30】



で示されるテトラメチルピフェノール 40.5 部を、10% 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。これに、重合触媒としてトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して攪拌し、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンとテトラメチルピフェノール混合溶液を調製した。

【0092】

次に、酸クロライド溶液を 2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンとテトラメチルピフェノール混合溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を 25 以下に保ち、攪拌しながら、3 時間行った。

その後、酢酸の添加により重合反応を終了させ、水相が中性になるまで水での洗浄を繰り返した。

洗浄後、攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させた。この重合物を真空乾燥させて、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で35%が式(9-2)で示される構造単位であり、35%が式(9-3)で示される構造単位であり、15%が式(6-1)で示される構造単位であり、15%が式(6-4)で示される構造単位であるポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は、140000であった。

【0093】

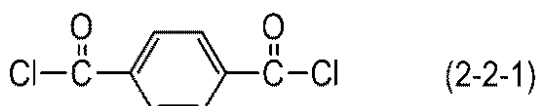
〔合成例2-5〕

10

以下に、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で50%が式(6-1)で示される構造単位であり、50%が式(6-4)で示される構造単位であるポリエステル樹脂の合成方法を示す。

式(2-2-1)

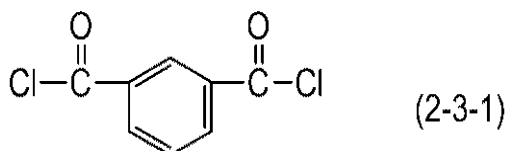
【化31】



で示される構造を有するテレフタル酸クロライド57部と、式(2-3-1)

【化32】

20



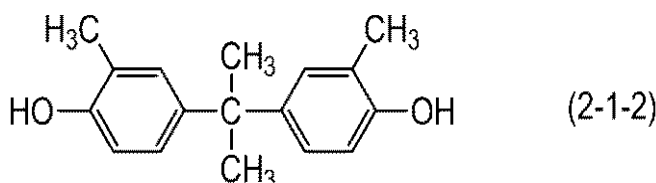
で示されるイソフタル酸クロライド57部を、ジクロロメタンに溶解させ、テレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライド混合溶液を調製した。

【0094】

また、上記酸クロライド溶液とは別に、式(2-1-2)

【化33】

30



で示される構造を有する2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン144部を10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた。これに、重合触媒としてトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して攪拌し、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンとテトラメチルピフェノール混合溶液を調製した。

【0095】

40

次に、酸クロライド溶液を2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンとテトラメチルピフェノール混合溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を25以下に保ち、攪拌しながら、3時間行った。

その後、酢酸の添加により重合反応を終了させ、水相が中性になるまで水での洗浄を繰り返した。

洗浄後、攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させた。この重合物を真空乾燥させて、ポリエステル樹脂中の全構成単位中、モル比換算で50%が式(6-1)で示される構造単位であり、50%が式(6-4)で示される構造単位であるポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は、110000であった。

【0096】

50

## 〔実施例 1 - 1〕

合成例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン 0.5 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湿式ミリング処理を室温 (23 ) 下、120 rpm の条件で 400 時間行った。この分散液からヒドロキシ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 0.45 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、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内に、プロトン比率から換算し、N, N - ジメチルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 1.4 質量 % 含有されていることが確認された。N, N - ジメチルホルムアミドはテトラヒドロフランに相溶することから、N, N - ジメチルホルムアミドは結晶内に含有することが分かる。

## 【0097】

## 〔実施例 1 - 2〕

実施例 1 - 1 において、湿式ミリング処理時間を 400 時間から 2000 時間に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.43 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、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内に、プロトン比率から換算し、N, N - ジメチルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 0.8 質量 % 含有されていることが確認された。

## 【0098】

## 〔実施例 1 - 3〕

実施例 1 - 1 において、N, N - ジメチルホルムアミド 10 部をジメチルスルホキシド 10 部に、湿式ミリング処理時間を 400 時間から 300 時間に変更した。それ以外は、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、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内に、プロトン比率から換算し、ジメチルスルホキシドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 1.5 質量 % 含有されていることが確認された。

## 【0099】

## 〔実施例 1 - 4〕

実施例 1 - 3 において、湿式ミリング処理時間を 300 時間から 2000 時間に変更した以外は、実施例 1 - 3 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 0.39 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、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内に、プロトン比率から換算し、ジメチルスルホキシドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 0.7 質量 % 含有されていることが確認された。

## 【0100】

## 〔実施例 1 - 5〕

実施例 1 - 1 において、N, N - ジメチルホルムアミド 10 部を N - メチルホルムアミド 10 部に、湿式ミリング処理時間を 400 時間から 200 時間に変更した。それ以外は、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 0.45 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、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内に、プロトン比率から換算し、N - メチルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガ

リウムフタロシアニンに対して 1 . 2 質量 % 含有されていることが確認された。

【 0 1 0 1 】

〔 実施例 1 - 6 〕

実施例 1 - 5 において、ミリング処理時間を 2 0 0 時間から 1 0 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 5 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 . 4 3 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、実施例 1 - 6 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - メチルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 0 . 5 質量 % 含有されていることが確認された。

10

【 0 1 0 2 】

〔 実施例 1 - 7 〕

実施例 1 - 1 において、N , N - ジメチルホルムアミド 1 0 部を N - n - プロピルホルムアミド 1 0 部に、湿式ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 3 5 0 時間に変更した。それ以外は、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 . 4 5 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、実施例 1 - 7 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - n - プロピルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 1 . 5 質量 % 含有されていることが確認された。

20

【 0 1 0 3 】

〔 実施例 1 - 8 〕

実施例 1 - 7 において、湿式ミリング処理時間を 3 5 0 時間から 1 0 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 7 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 . 4 3 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、実施例 1 - 8 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - n - プロピルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 0 . 9 質量 % 含有されていることが確認された。

30

【 0 1 0 4 】

〔 実施例 1 - 9 〕

実施例 1 - 1 において、N , N - ジメチルホルムアミド 1 0 部を N - ビニルホルムアミド 1 0 部に、湿式ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 1 0 0 0 時間に変更した。それ以外は、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 . 4 5 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、実施例 1 - 9 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - ビニルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 1 . 2 質量 % 含有されていることが確認された。

40

【 0 1 0 5 】

〔 実施例 1 - 1 0 〕

実施例 1 - 9 において、湿式ミリング処理時間を 1 0 0 0 時間から 6 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 9 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 . 4 5 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、実施例 1 - 1 0 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - ビニルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 1 . 5 質量 % 含有されていることが確認された。

【 0 1 0 6 】

〔 実施例 1 - 1 1 〕

50

実施例 1 - 1 において、N, N - ジメチルホルムアミド 10 部を N - メチル - 2 - ピロリドン 10 部に、湿式ミリング処理時間を 400 時間から 800 時間に変更した。それ以外は、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 0.44 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、実施例 1 - 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内に、プロトン比率から換算し、N - メチル - 2 - ピロリドンが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 1.4 質量% 含有されていることが確認された。

【0107】

〔実施例 1 - 1 2〕

合成例 1 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料 0.5 部、および、直径 0.8 mm のガラスビーズ 20 部とともにボールミルで乾式ミリング処理を室温 (23 ) 下で 40 時間行った。そこに N, N - ジメチルホルムアミド 10 部を加え湿式ミリング処理を室温 (23 ) 下で 100 時間行った。

この分散液からクロロ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、クロロガリウムフタロシアニン結晶を 0.44 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、実施例 1 - 1 2 で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N, N - ジメチルホルムアミドが、結晶中のクロロキシガリウムフタロシアニンに対して 1.0 質量% 含有されていることが確認された。

【0108】

〔実施例 1 - 1 3〕

実施例 1 - 1 2 において、N, N - ジメチルホルムアミド 10 部を N - メチルホルムアミド 10 部に変更した以外は、実施例 1 - 1 2 と同様に処理し、クロロガリウムフタロシアニン結晶を 0.45 部得た。得られたクロロシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 3 と同様であった。

また、NMR 測定により、実施例 1 - 1 3 で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - メチルホルムアミドが、結晶中のクロロキシガリウムフタロシアニンに対して 1.5 質量% 含有されていることが確認された。

【0109】

〔比較例 1 - 1〕

実施例 1 - 1 において、湿式ミリング処理時間を 400 時間から 48 時間に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0.46 部得た。

また、NMR 測定により、比較例 1 - 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N, N - ジメチルホルムアミドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 2.1 質量% 含有されていることが確認された。

【0110】

〔比較例 1 - 2〕

実施例 1 - 3 において、湿式ミリング処理時間を 300 時間から 48 時間に変更した以外は、実施例 1 - 3 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 0.41 部得た。

また、NMR 測定により、比較例 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内に、プロトン比率から換算し、ジメチルスルホキシドが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して 2.1 質量% 含有されていることが確認された。

【0111】

〔比較例 1 - 3〕

実施例 1 - 1 1 において、湿式ミリング処理時間を 800 時間から 48 時間に変更した以外は、実施例 1 - 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.

10

20

30

40

50

4 4 部得た。

また、NMR測定により、比較例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内に、プロトン比率から換算し、N - メチル - 2 - ピロリドンが、結晶中のヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して3 . 0質量%含有されていることが確認された。

【0112】

〔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PC1、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。

【0113】

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 . 7μmの下引き層を形成した。

【0114】

次に、実施例1 - 1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）10部、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBX - 1、積水化学工業（株）製）5部、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、6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 . 22μmの電荷発生層を形成した。

【0115】

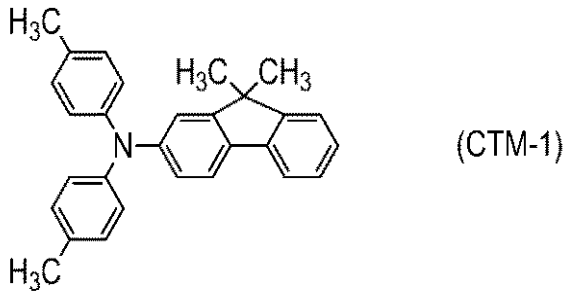
次に、式（CTM - 1）で示される化合物（電荷輸送物質）6部、式（CTM - 2）で示される化合物（電荷輸送物質）3部、合成例2 - 1で得られたポリエステル樹脂10部を、テトラヒドロフラン（双極子モーメント1 . 63D）70部およびトルエン（双極子モーメント0 . 36D）20部に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。

10

20

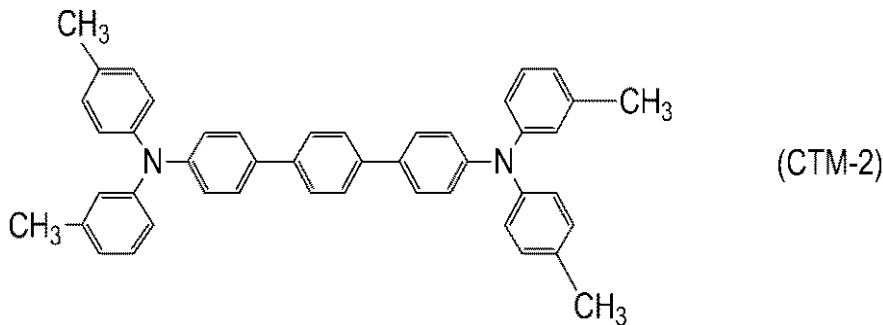
30

【化 3 4】



(CTM-1)

10



(CTM-2)

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 1 2 5 で乾燥させることによって、膜厚が 1 5 . 5 μ m の電荷輸送層を形成した。

20

【 0 1 1 6 】

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。

【 0 1 1 7 】

〔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。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 1 で得られた樹脂から合成例 2 - 4 で得られた樹脂に変更した以外は、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。

30

【 0 1 1 8 】

〔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。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 1 で得られた樹脂から合成例 2 - 3 で得られた樹脂に変更した以外は、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 1 1 9 】

〔実施例 2 - 4〕

実施例 2 - 2 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の実施例 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。それ以外は、実施例 2 - 2 と同様にして実施例 2 - 4 の電子写真感光体を作製した。

40

【 0 1 2 0 】

〔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を実施例 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に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 1 で得られた樹脂から合成例 2 - 2 で得られた樹脂に変更し、溶媒をテトラヒドロフランから o - キシレン（双極子モーメント 0 . 6 4 D ）に、トルエンからジメ

50

トキシメタン（双極子モーメント 0.99 D）に変更した。それ以外は、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。

【0121】

〔実施例 2 - 6〕

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を実施例 1 - 6 で得られたヒドロキシガリウム結晶に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 2 で得られた樹脂から合成例 2 - 1 で得られた樹脂に変更した以外は、実施例 2 - 5 と同様にして実施例 2 - 6 の電子写真感光体を作製した。

【0122】

〔実施例 2 - 7〕

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を実施例 1 - 7 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。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 1 で得られた樹脂から合成例 2 - 5 で得られた樹脂に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 7 の電子写真感光体を作製した。

【0123】

〔実施例 2 - 8〕

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を実施例 1 - 8 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。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際の樹脂を合成例 2 - 2 で得られた樹脂 10 部から、  
合成例 2 - 2 で得られた樹脂 = 7 部  
ポリカーボネート A 型樹脂 = 2 部  
ポリカーボネート C 型樹脂 = 1 部  
に変更した以外は、実施例 2 - 5 と同様にして実施例 2 - 8 の電子写真感光体を作製した。

【0124】

〔実施例 2 - 9〕

実施例 2 - 7 において、電荷発生層用塗布液を調製する際の実施例 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を実施例 1 - 9 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。それ以外は、実施例 2 - 7 と同様にして実施例 2 - 9 の電子写真感光体を作製した。

【0125】

〔実施例 2 - 10〕

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を実施例 1 - 10 で得られたヒドロキシガリウム結晶に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 2 で得られた樹脂から合成例 2 - 4 で得られた樹脂に変更し、式（PcSi - 1）で示される滑剤を 0.1 部加えた。それ以外は、実施例 2 - 5 と同様にして実施例 2 - 10 の電子写真感光体を作製した。

10

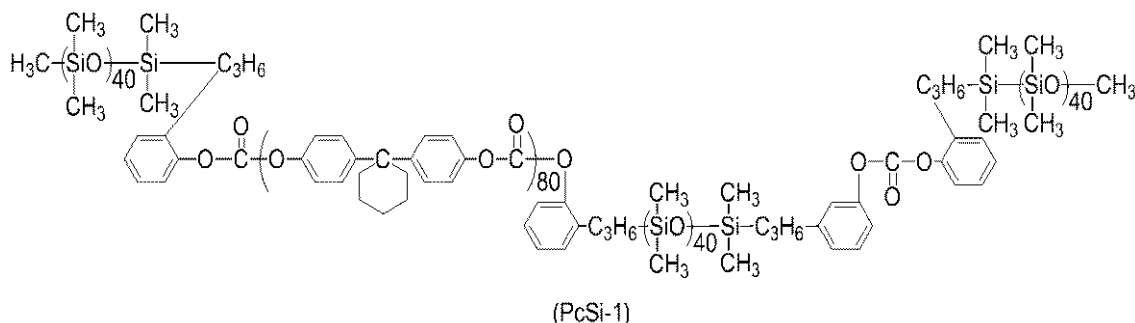
20

30

40



## 【化 3 5】



10

## 【 0 1 2 6 】

## 〔 実施例 2 - 1 1 〕

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を実施例 1 - 1 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 2 で得られた樹脂から合成例 2 - 5 で得られた樹脂に変更した以外は、実施例 2 - 5 と同様にして実施例 2 - 1 1 の電子写真感光体を作製した。

## 【 0 1 2 7 】

## 〔 実施例 2 - 1 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を実施例 1 - 1 2 で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際のポリエステル樹脂を合成例 2 - 1 で得られた樹脂から合成例 2 - 5 で得られた樹脂に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 1 2 の電子写真感光体を作製した。

20

## 【 0 1 2 8 】

## 〔 実施例 2 - 1 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を実施例 1 - 1 3 で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際の樹脂を合成例 2 - 2 で得られた樹脂 10 部から、

30

ポリアリレート樹脂（商品名：U - ポリマー、ユニチカ（株）製）＝ 5 部

ポリカーボネート Z 型樹脂（商品名：ユーピロン、三菱エンジニアプラスチック（株）製）＝ 5 部

に変更した以外は、実施例 2 - 5 と同様にして実施例 2 - 1 3 の電子写真感光体を作製した。なお、U - ポリマーは、ポリ 4 , 4 ' - イソプロピリデンジフェニレンテレフタレート / イソフタレートコポリマーであり、式 ( 1 ) で示される構造単位を有するポリエステル樹脂である。

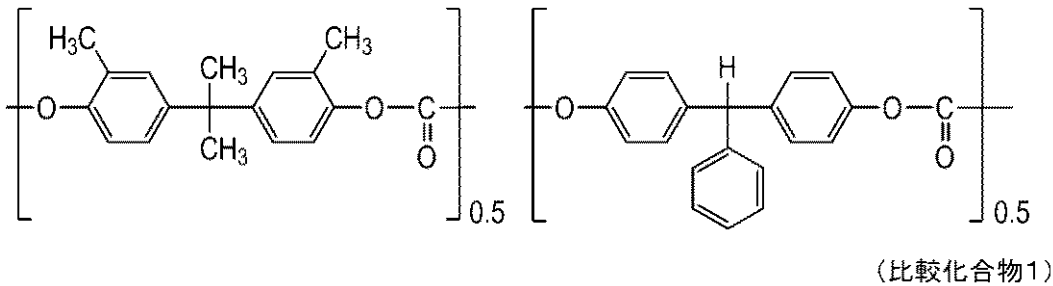
## 【 0 1 2 9 】

## 〔 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を比較例 1 - 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した。また、電荷輸送層用塗布液を調製する際の合成例 2 - 1 で得られたポリエステル樹脂を（比較化合物 1）に変更した以外は、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。

40

## 【化 3 6】



## 【 0 1 3 0 】

## 〔 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実施例 1 - 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を比較例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した。また、電荷輸送層用塗布液を調製する際の合成例 2 - 1 で得られたポリエステル樹脂を(比較化合物 1)に変更した以外は、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。

## 【 0 1 3 1 】

## 〔 比較例 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実施例 1 - 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を比較例 1 - 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した。また、電荷輸送層用塗布液を調製する際の合成例 2 - 1 で得られたポリエステル樹脂を(比較化合物 1)に変更した以外は、実施例 2 - 1 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 3 2 】

## 〔 比較例 2 - 4 〕

実施例 2 - 3 において、電荷輸送層用塗布液を調製する際の合成例 2 - 3 で得られたポリエステル樹脂を(比較化合物 1)に変更した以外は、実施例 2 - 3 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 3 3 】

## 〔 比較例 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実施例 1 - 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を比較例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した。さらに、電荷輸送層用塗布液を調製する際の合成例 2 - 1 で得られたポリエステル樹脂をポリアリレート樹脂(商品名: U - ポリマー、ユニチカ(株)製)に変更したこと以外は、実施例 2 - 1 と同様にして比較例 2 - 5 の電子写真感光体を作製した。

## 【 0 1 3 4 】

## 〔 比較例 2 - 6 〕

実施例 2 - 1 1 において、電荷輸送層用塗布液を調製する際の合成例 2 - 5 で得られたポリエステル樹脂を(比較化合物 1)に変更した以外は、実施例 2 - 1 1 と同様にして比較例 2 - 6 の電子写真感光体を作製した。

## 【 0 1 3 5 】

## 〔 実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 3 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 の評価 〕

実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 3 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 の電子写真感光体について、10,000 枚繰返し使用後の出力画像におけるカブリ評価を行った。

## 【 0 1 3 6 】

評価装置としては、HP 製レーザービームプリンター CP - 4525 を、電子写真感光体の帯電電位(暗部電位)を調整できるように改造し、暗部電位を - 450 V に設定して用いた。評価は、温度 23、相対湿度 50 % 環境下で行った。

## 【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

## &lt; かぶり評価 &gt;

A 4 サイズの普通紙を用い、印字比率 4 % のテストチャートによる画像出力を 1 0 , 0 0 枚行い、その後、白べた画像を出力して、かぶりの画像ランク評価を行った。画像ランクは A A、A、B、C、D、E、F、G でランク分けした。A A が最も良いことを示す。A ~ D までは本発明の効果が得られているレベルとした。実施例および比較例の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

	耐久後かぶりランク
実施例 2-1	C
実施例 2-2	B
実施例 2-3	D
実施例 2-4	B
実施例 2-5	A
実施例 2-6	AA
実施例 2-7	B
実施例 2-8	A
実施例 2-9	B
実施例 2-10	B
実施例 2-11	A
実施例 2-12	B
実施例 2-13	A
比較例 2-1	F
比較例 2-2	F
比較例 2-3	G
比較例 2-4	G
比較例 2-5	F
比較例 2-6	E

10

20

## 【符号の説明】

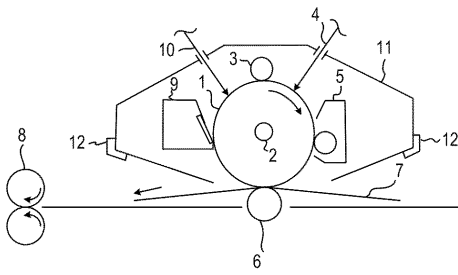
【 0 1 3 9 】

- 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
- 1 0 前露光光
- 1 1 プロセカートリッジ
- 1 2 案内手段

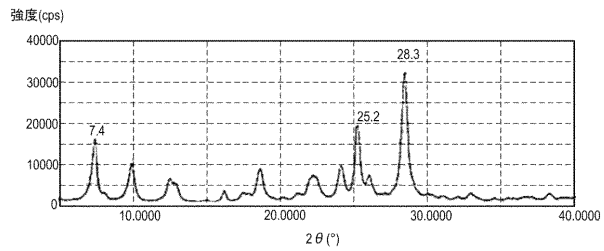
30

40

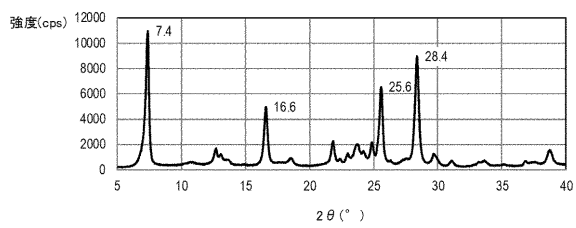
【 図 1 】



【 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 川原 正隆  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 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 3 0 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 3 0 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 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内  
(72)発明者 渡口 要  
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内  
F ターム(参考) 2H068 AA13 AA19 BA39 BA60 BB27 BB52 EA14 FA01