

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6150701号
(P6150701)

(45) 発行日 平成29年6月21日(2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(51) Int. Cl.		F I	
G03G	5/05	(2006.01)	G03G 5/05 104B
G03G	5/06	(2006.01)	G03G 5/06 371
			G03G 5/05 101

請求項の数 17 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2013-204613 (P2013-204613)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成25年9月30日(2013.9.30)	(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(65) 公開番号	特開2015-69090 (P2015-69090A)	(74) 代理人	100096943 弁理士 臼井 伸一
(43) 公開日	平成27年4月13日(2015.4.13)	(74) 代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
審査請求日	平成28年9月28日(2016.9.28)	(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】

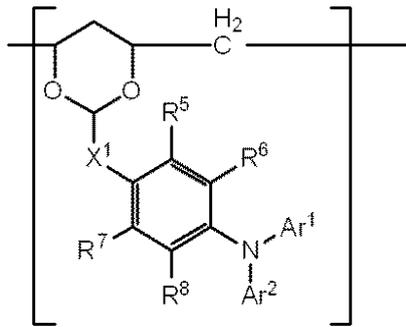
支持体と、電荷発生層と、電荷輸送層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、
 該電荷発生層が、
 ガリウムフタロシアニン結晶、
 含窒素複素環化合物、および
 式(1)で示される構造単位を有する樹脂を含有し、
 該含窒素複素環化合物の複素環中の窒素原子が、
 置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)O R^1$ 、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、および
 置換もしくは無置換の複素環基から選択されるいずれかの置換基
 (ただし、置換のアシル基の置換基は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R¹は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアリール基である。

)

を有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



式 (1)

10

(上記式(1)中、 X^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^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、または、メトキシ基を示す。また、 Ar^1 および Ar^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。)

【請求項 2】

前記含窒素複素環化合物が、ピロール、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、4-ピペリドン、インドール、フェノチアジン、フェノキサジン、またはカルバゾールである請求項1に記載の電子写真感光体。

20

【請求項 3】

前記含窒素複素環化合物の環を構成する窒素原子以外の原子が有する置換基が、水素原子、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複素環基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアルキルオキシカルボニル基である請求項1または2に記載の電子写真感光体。

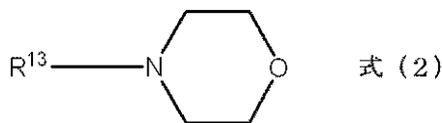
(ただし、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはホルミル基である。)

【請求項 4】

前記含窒素複素環化合物が、式(2)で示される化合物である請求項1から3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

30

【化 2】



式 (2)

(上記式(2)中、 R^{13} は、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)OR^{11}$ 、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。 R^{11} は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。)

40

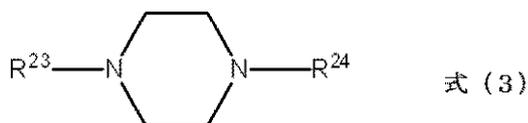
ただし、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基である。)

【請求項 5】

前記含窒素複素環化合物が、式(3)で示される化合物である請求項1から3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

50

【化 3】



(上記式(3)中、 R^{23} および R^{24} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)OR^{21}$ 、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。 R^{21} は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

10

ただし、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基である。)

【請求項 6】

前記含窒素複素環化合物が、式(4)で示される化合物である請求項1から3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

20

【化 4】



(上記式(4)中、 R^{33} は、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)OR^{31}$ 、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。 R^{31} は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

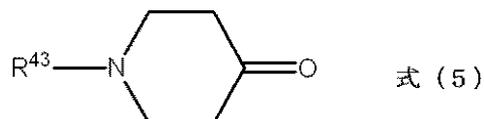
30

ただし、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基である。)

【請求項 7】

前記含窒素複素環化合物が、式(5)で示される化合物である請求項1から3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【化 5】



40

(上記式(5)中、 R^{43} は、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)OR^{41}$ 、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。 R^{41} は、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ケニル基、置換もしくは

50

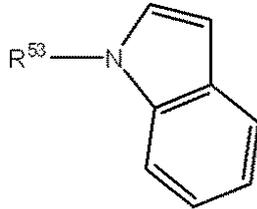
無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

ただし、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基である。

【請求項 8】

前記含窒素複素環化合物が、式(6)で示される化合物である請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【化 6】



式(6)

(上記式(6)中、 R^{53} は、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)OR^{51}$ 、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。 R^{51} は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

ただし、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基である。

【請求項 9】

前記式(2)~(6)中、 R^{13} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{33} 、 R^{43} 、 R^{53} が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、または、フェニル基である請求項 4 から 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

前記電荷発生層における、前記含窒素複素環化合物の含有量が、前記ガリウムフタロシアニン結晶の含有量に対して、0.01質量%以上20質量%以下である請求項 1 から 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、前記含窒素複素環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である請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】

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

【請求項 13】

前記式(1)中の R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 がすべて水素原子である請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 14】

前記式(1)中の電子供与性置換基がアルキル基である、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 15】

前記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 の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に強いピークを有する結晶形のヒドロキ

10

20

30

40

50

シガリウムフタロシアニン結晶である請求項 1 から 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】

請求項 1 から 1 5 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、転写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 1 7】

請求項 1 から 1 5 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、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。

【発明の詳細な説明】

10

【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、650～820nm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子写真感光体の開発が進められている。また、最近は、高解像度化に向けて、発振波長が短波長である半導体レーザーの光に高い感度を有する電子写真感光体の開発も進め

20

【0003】

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から短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知られている。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が報告されている。

【0004】

ところが、ガリウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体は、フォトキャリア（正孔および電子）の発生量が多いため、正孔輸送物質によって移動した正孔の対としての電子が感光層（電荷発生層）中に滞留しやすい。このため、ガリウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体には、ゴーストと呼ばれる現象が発生しやすいという課題がある。具体的には、出力画像中、前回転時に光が照射された部分のみ濃度が濃くなるポジゴーストや、前回転時に光が照射された部分のみ濃度が薄くなるネガゴーストが見られる。

30

【0005】

また、ガリウム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、顔料粒子の分散性が十分ではない場合があり、電子写真特性が低下しやすいという課題もある。

【0006】

特許文献 1 では、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

【0007】

また、特許文献 2 では、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させられることを報告している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2012 - 32781 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 182556 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 9 】

現在、様々な環境下においてゴーストを抑制することが望まれている。様々な環境の中でも、ゴーストが特に発生しやすいのは低温低湿環境であるが、本発明者らの検討の結果、特許文献1および2に記載の技術では、低温低湿環境下におけるゴーストを抑制する効果が十分ではない場合があった。

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、低温低湿環境下であっても、ゴーストが抑制された電子写真感光体、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。

【 0 0 1 1 】

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】

【 0 0 1 2 】

本発明は、支持体と、電荷発生層と、電荷輸送層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、

該電荷発生層が、

ガリウムフタロシアニン結晶、

含窒素複素環化合物、および

下記式(1)で示される構造単位を有する樹脂を含有し、

該含窒素複素環化合物の複素環中の窒素原子が、

置換もしくは無置換のアシル基、(C=O)O R¹、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基から選択されるいずれかの置換基

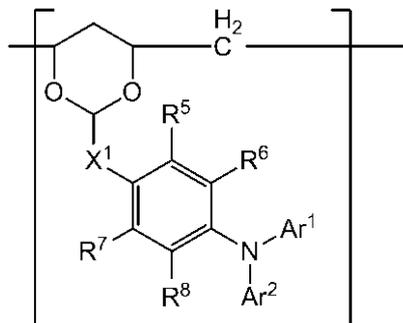
(ただし、置換のアシル基の置換基は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R¹は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

該置換のアルキル基の置換基、該置換のアルケニル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアリール基である。

)

を有することを特徴とする電子写真感光体である。

【化1】



式(1)

(上記式(1)中、X¹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し、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、または、メトキシ基を示す。また、Ar¹およびAr²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。)

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写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プロセスカートリッジである。

【0014】

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電子写真装置である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、低温低湿環境下であっても、ゴーストが抑制された電子写真感光体、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。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【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1-2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。

【図4】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の粉末X線回折図である。

20

【図5】ゴースト評価用画像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の電子写真感光体は、上記のとおり、支持体と、電荷発生層と、電荷輸送層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、

該電荷発生層が、

ガリウムフタロシアニン結晶、

含窒素複素環化合物、および

下記式(1)で示される構造単位を有する樹脂を含有することを特徴とする。

30

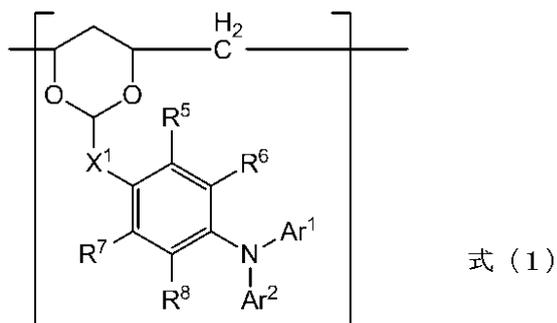
含窒素複素環化合物の複素環中の窒素原子は置換基を有する。この置換基が、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)O-R^1$ 、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基から選択されるいずれかの置換基であることを特徴とする。

置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R¹は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

置換のアルキル基の置換基、置換のアルケニル基の置換基、置換のアリール基の置換基、置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアリール基である。

40

【化 2】



(上記式(1)中、 X^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^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、または、メトキシ基を示す。また、 Ar^1 および Ar^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。)

【0018】

また、上記含窒素複素環化合物は、ピロール、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、4-ピペリドン、インドール、フェノチアジン、フェノキサジン、またはカルバゾールであることが好ましい。その中でも、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、4-ピペリドン、インドールがより好ましい。

【0019】

また、上記含窒素複素環化合物の環を構成する窒素原子以外の原子(例えば、炭素原子)が有する置換基は、以下のものが挙げられる。すなわち、水素原子、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複素環基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルケニル基、アルコキシ基、またはアルキルオキシカルボニル基が好ましい。

【0020】

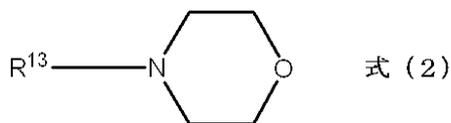
このとき、該置換のアルキル基の置換基、該置換のアリール基の置換基、該置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、またはホルミル基であることがより好ましい。

【0021】

さらに、低温低湿環境下のゴーストを抑制する効果の点で特に好ましい含窒素複素環化合物は、下記式(2)~(6)で示される化合物である。

【0022】

【化 3】

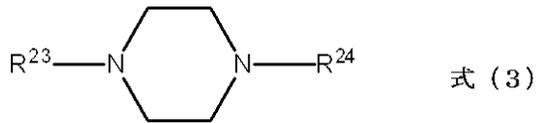


R^{13} は、置換もしくは無置換のアシル基、 $(C=O)$ O R^{11} 、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。 R^{11} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

置換のアルキル基の置換基、置換のアルケニル基の置換基、置換のアリール基の置換基、置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基がより好ましい。

【0023】

【化4】



R²³ および R²⁴ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアシル基、(C=O) O R²¹、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R²¹ は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

10

置換のアルキル基の置換基、置換のアルケニル基の置換基、置換のアリール基の置換基、置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基がより好ましい。

【0024】

【化5】



20

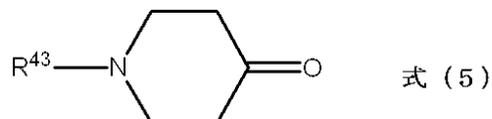
R³³ は、置換もしくは無置換のアシル基、(C=O) O R³¹、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R³¹ は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

置換のアルキル基の置換基、置換のアルケニル基の置換基、置換のアリール基の置換基、置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基がより好ましい。

30

【0025】

【化6】



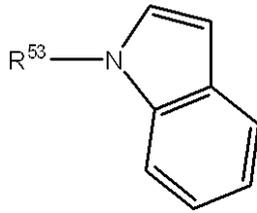
R⁴³ は、置換もしくは無置換のアシル基、(C=O) O R⁴¹、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R⁴¹ は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

40

置換のアルキル基の置換基、置換のアルケニル基の置換基、置換のアリール基の置換基、置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基がより好ましい。

【0026】

【化 7】



式 (6)

R⁵³ は、置換もしくは無置換のアシル基、(C=O)O R⁵¹、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。置換のアシル基の置換基は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基である。R⁵¹ は、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ケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、または、置換もしくは無置換の複素環基を示す。

10

置換のアルキル基の置換基、置換のアルケニル基の置換基、置換のアリール基の置換基、置換の複素環基の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基がより好ましい。

【0027】

また、上記式(2)~(6)中、R¹³、R²³、R²⁴、R³³、R⁴³、R⁵³は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、または、フェニル基であることが好ましい。

20

【0028】

また、上記電荷発生層における上記含窒素複素環化合物の含有量は、上記ガリウムフタロシアニン結晶の含有量に対して、0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

【0029】

さらに、上記ガリウムフタロシアニン結晶は、上記含窒素複素環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であることが好ましい。

【0030】

以下に、本発明の電子写真感光体に含有される含窒素複素環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。

30

【0031】

【化 8】

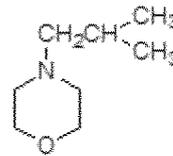
例示化合物 (1)



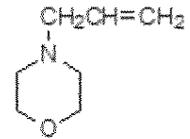
例示化合物 (2)



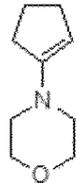
例示化合物 (3)



例示化合物 (4)



例示化合物 (5)



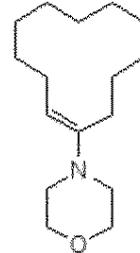
例示化合物 (6)



例示化合物 (7)



例示化合物 (8)



10

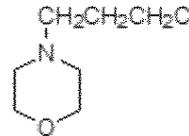
例示化合物 (9)



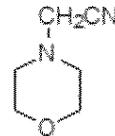
例示化合物 (10)



例示化合物 (11)

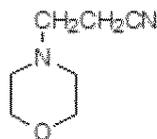


例示化合物 (12)

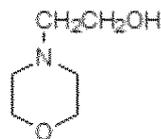


20

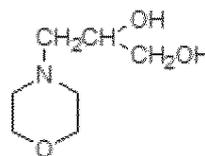
例示化合物 (13)



例示化合物 (14)



例示化合物 (15)



例示化合物 (16)



30

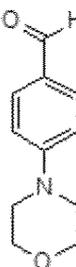
例示化合物 (17)



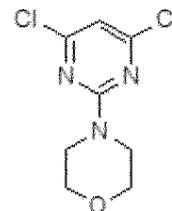
例示化合物 (18)



例示化合物 (19)

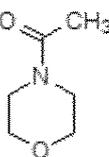


例示化合物 (20)

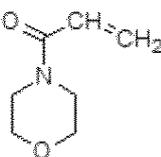


40

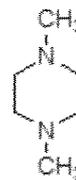
例示化合物 (21)



例示化合物 (22)



例示化合物 (23)

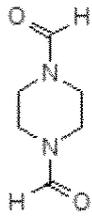


例示化合物 (24)



【化 9】

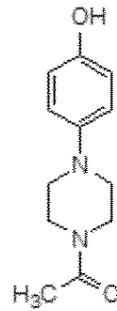
例示化合物 (25)



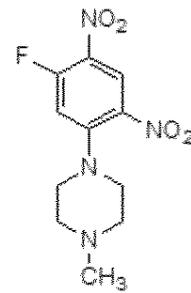
例示化合物 (26)



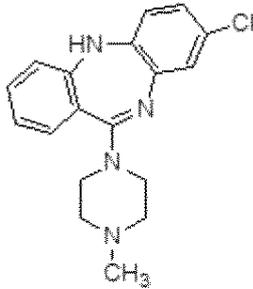
例示化合物 (27)



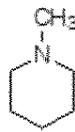
例示化合物 (28)



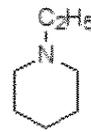
例示化合物 (29)



例示化合物 (30)



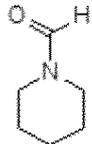
例示化合物 (31)



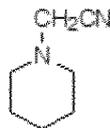
例示化合物 (32)



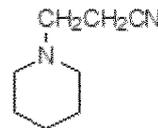
例示化合物 (33)



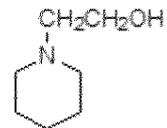
例示化合物 (34)



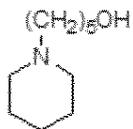
例示化合物 (35)



例示化合物 (36)



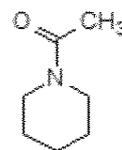
例示化合物 (37)



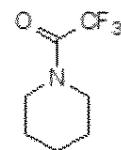
例示化合物 (38)



例示化合物 (39)



例示化合物 (40)



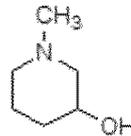
例示化合物 (41)



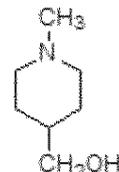
例示化合物 (42)



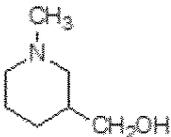
例示化合物 (43)



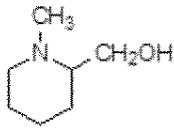
例示化合物 (44)



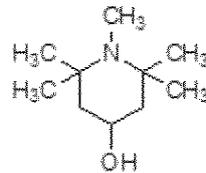
例示化合物 (45)



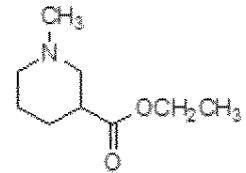
例示化合物 (46)



例示化合物 (47)



例示化合物 (48)



【0033】

10

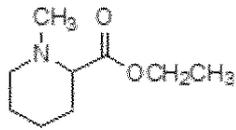
20

30

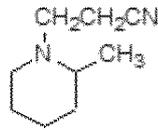
40

【化 1 0】

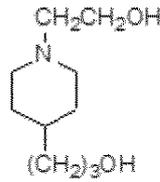
例示化合物 (49)



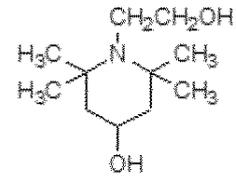
例示化合物 (50)



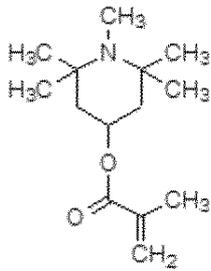
例示化合物 (51)



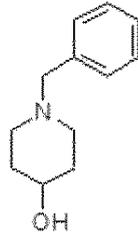
例示化合物 (52)



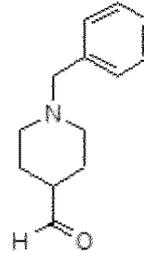
例示化合物 (53)



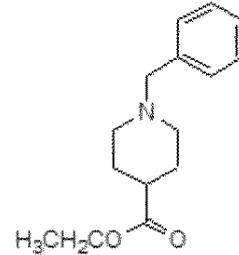
例示化合物 (54)



例示化合物 (55)

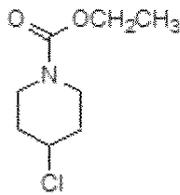


例示化合物 (56)

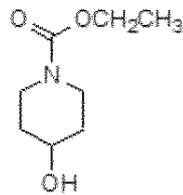


10

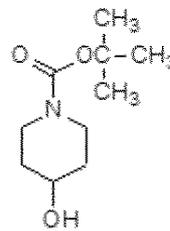
例示化合物 (57)



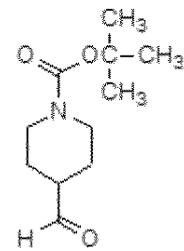
例示化合物 (58)



例示化合物 (59)

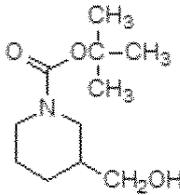


例示化合物 (60)

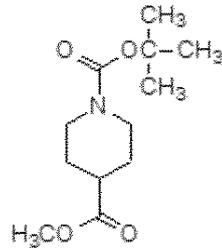


20

例示化合物 (61)



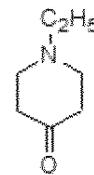
例示化合物 (62)



例示化合物 (63)

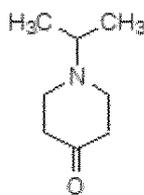


例示化合物 (64)

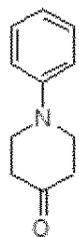


30

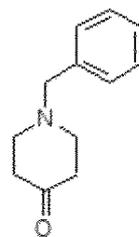
例示化合物 (65)



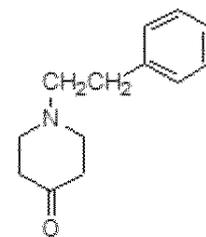
例示化合物 (66)



例示化合物 (67)

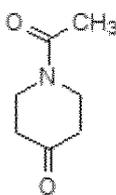


例示化合物 (68)

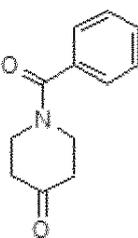


40

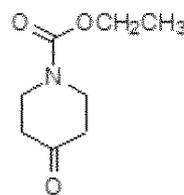
例示化合物 (69)



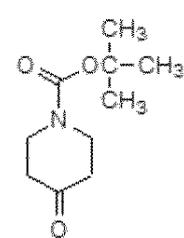
例示化合物 (70)



例示化合物 (71)



例示化合物 (72)

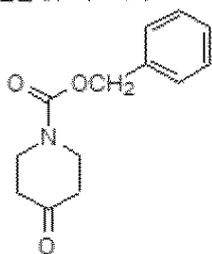


【 0 0 3 4】

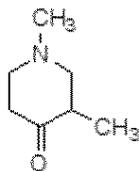
50

【化 1 1】

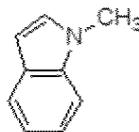
例示化合物 (7 3)



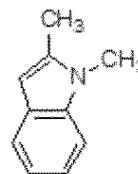
例示化合物 (7 4)



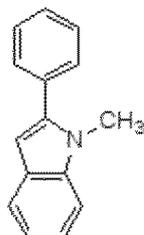
例示化合物 (7 5)



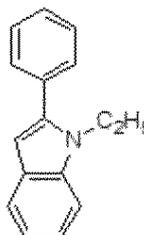
例示化合物 (7 6)



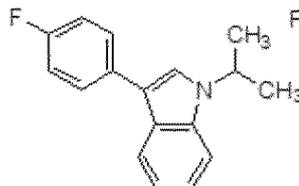
例示化合物 (7 7)



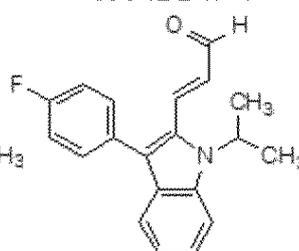
例示化合物 (7 8)



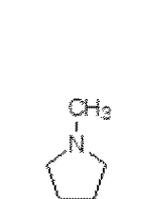
例示化合物 (7 9)



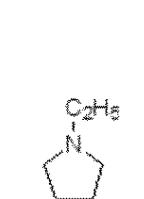
例示化合物 (8 0)



例示化合物 (8 1)



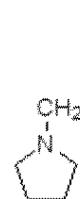
例示化合物 (8 2)



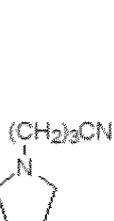
例示化合物 (8 3)



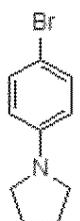
例示化合物 (8 4)



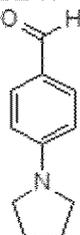
例示化合物 (8 5)



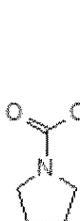
例示化合物 (8 6)



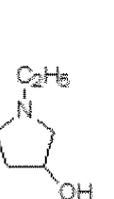
例示化合物 (8 7)



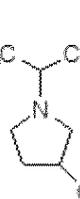
例示化合物 (8 8)



例示化合物 (8 9)



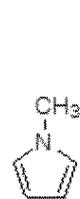
例示化合物 (9 0)



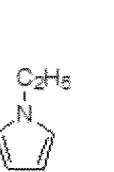
例示化合物 (9 1)



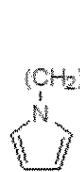
例示化合物 (9 2)



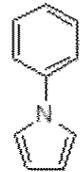
例示化合物 (9 3)



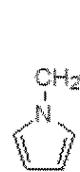
例示化合物 (9 4)



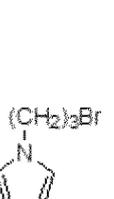
例示化合物 (9 5)



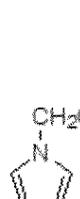
例示化合物 (9 6)



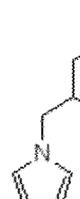
例示化合物 (9 7)



例示化合物 (9 8)



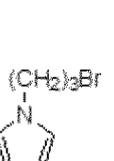
例示化合物 (9 9)



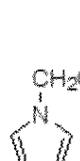
例示化合物 (1 0 0)



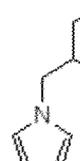
例示化合物 (9 8)



例示化合物 (9 9)



例示化合物 (1 0 0)



例示化合物 (1 0 0)



【 0 0 3 5 】

10

20

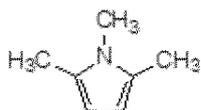
30

40

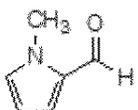
50

【化 1 2】

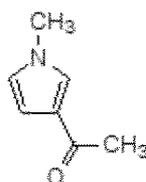
例示化合物 (101)



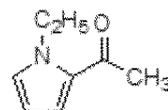
例示化合物 (102)



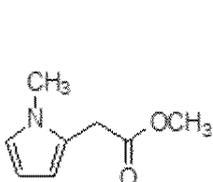
例示化合物 (103)



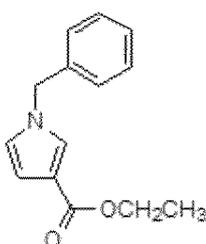
例示化合物 (104)



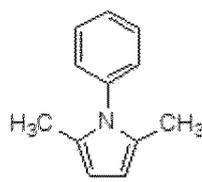
例示化合物 (105)



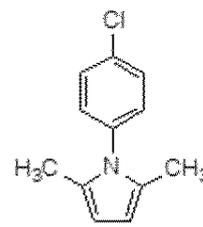
例示化合物 (106)



例示化合物 (107)

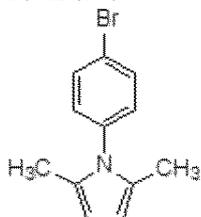


例示化合物 (108)

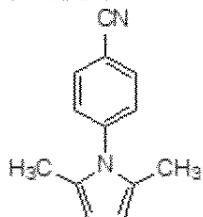


10

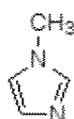
例示化合物 (109)



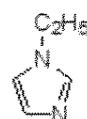
例示化合物 (110)



例示化合物 (111)

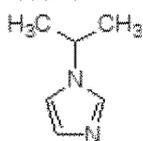


例示化合物 (112)

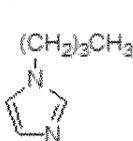


20

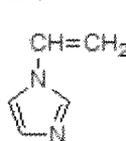
例示化合物 (113)



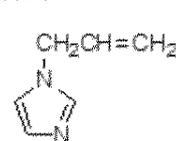
例示化合物 (114)



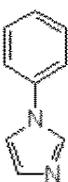
例示化合物 (115)



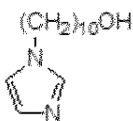
例示化合物 (116)



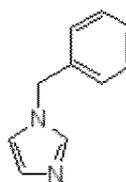
例示化合物 (117)



例示化合物 (118)



例示化合物 (119)



例示化合物 (120)

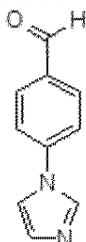


30

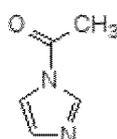
例示化合物 (121)



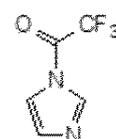
例示化合物 (122)



例示化合物 (123)

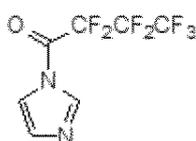


例示化合物 (124)

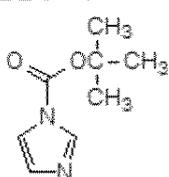


40

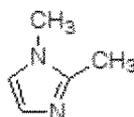
例示化合物 (125)



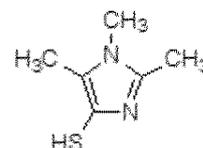
例示化合物 (126)



例示化合物 (127)



例示化合物 (128)

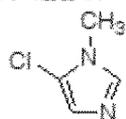


【0036】

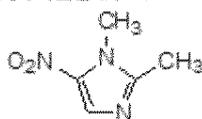
50

【化 1 3】

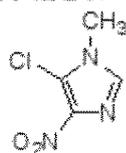
例示化合物 (1 2 9)



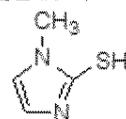
例示化合物 (1 3 0)



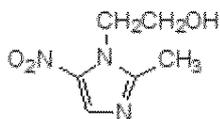
例示化合物 (1 3 1)



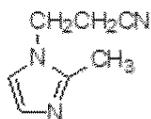
例示化合物 (1 3 2)



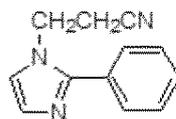
例示化合物 (1 3 3)



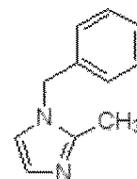
例示化合物 (1 3 4)



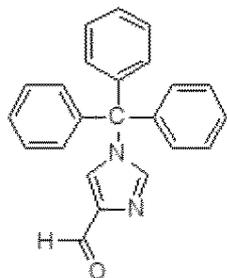
例示化合物 (1 3 5)



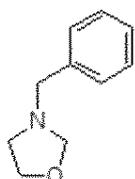
例示化合物 (1 3 6)



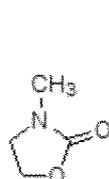
例示化合物 (1 3 7)



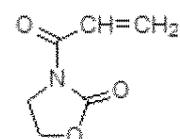
例示化合物 (1 3 8)



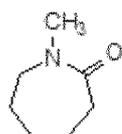
例示化合物 (1 3 9)



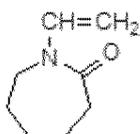
例示化合物 (1 4 0)



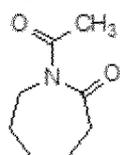
例示化合物 (1 4 1)



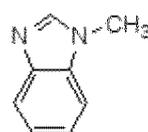
例示化合物 (1 4 2)



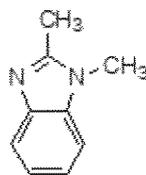
例示化合物 (1 4 3)



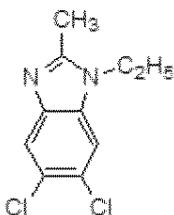
例示化合物 (1 4 4)



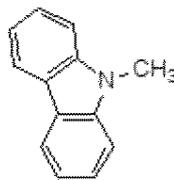
例示化合物 (1 4 5)



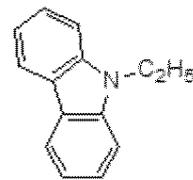
例示化合物 (1 4 6)



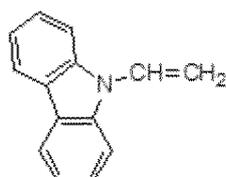
例示化合物 (1 4 7)



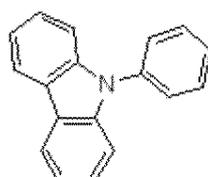
例示化合物 (1 4 8)



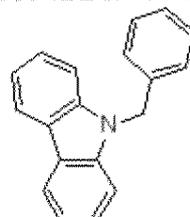
例示化合物 (1 4 9)



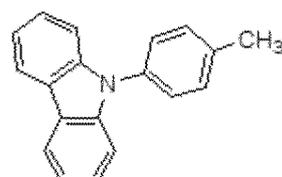
例示化合物 (1 5 0)



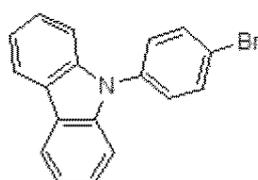
例示化合物 (1 5 1)



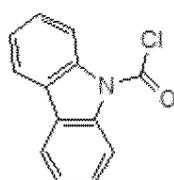
例示化合物 (1 5 2)



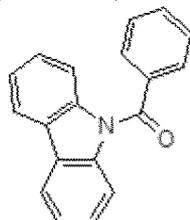
例示化合物 (1 5 3)



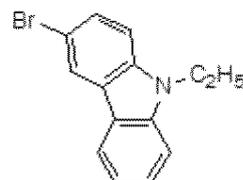
例示化合物 (1 5 4)



例示化合物 (1 5 5)



例示化合物 (1 5 6)



【 0 0 3 7】

10

20

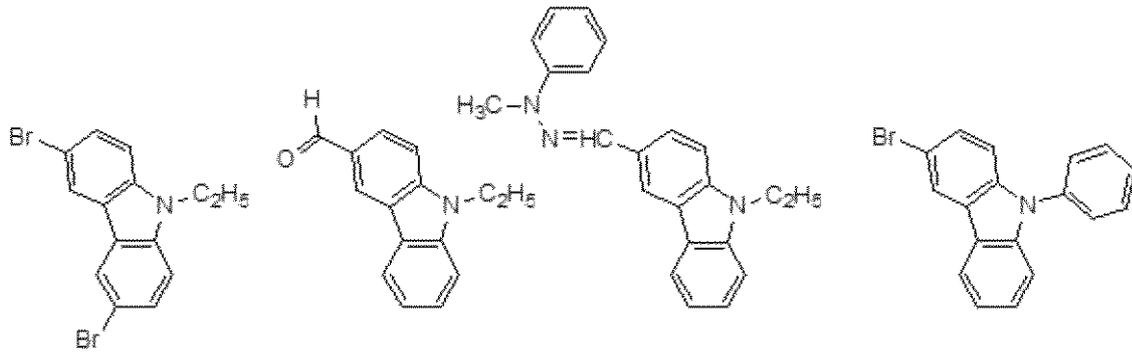
30

40

50

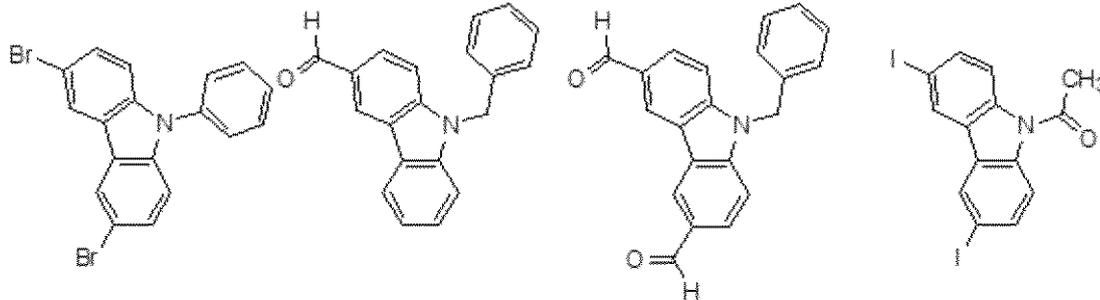
【化 1 4】

例示化合物 (157) 例示化合物 (158) 例示化合物 (159) 例示化合物 (160)



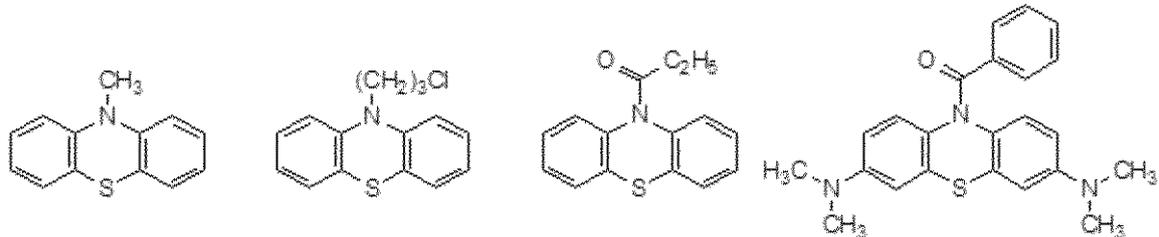
10

例示化合物 (161) 例示化合物 (162) 例示化合物 (163) 例示化合物 (164)

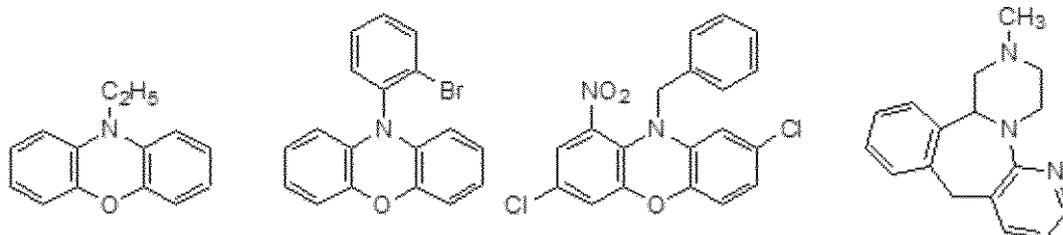


20

例示化合物 (165) 例示化合物 (166) 例示化合物 (167) 例示化合物 (168)



例示化合物 (169) 例示化合物 (170) 例示化合物 (171) 例示化合物 (172)



30

【0038】

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としては、例えば、ガリウムフタロシアニン分子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。

40

【0039】

また、ガリウムフタロシアニン結晶は、N,N-ジメチル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であることが好ましい。

【0040】

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、ブ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、好ましく、中でもヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶がより好ましい。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

50

てヒドロキシ基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。

【0041】

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、CuK α 線のX線回折におけるブラッグ角 2θ の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が高画質の点で特に好ましい。

【0042】

含窒素複素環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、結晶内に含窒素複素環化合物を取込んでいることを意味する。

10

【0043】

含窒素複素環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。

本発明の含窒素複素環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、アシッドペースティング法により得られたガリウムフタロシアニン、含窒素複素環化合物を溶剤と混合して、湿式ミリング処理により結晶変換する工程により得られる。

【0044】

ここでい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、質量基準でガリウムフタロシアニンの5～30倍が好ましい。上記含窒素複素環化合物の使用量は、質量基準でガリウムフタロシアニンの0.1～10倍が好ましい。

20

【0045】

本発明のガリウムフタロシアニン結晶が含窒素複素環化合物を結晶内に含有しているかどうかについて、得られたガリウム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される。

30

【0046】

例えば、含窒素複素環化合物を溶解できる溶剤によるミリング処理、またはミリング後の洗浄工程を行った場合、得られたガリウムフタロシアニン結晶をNMR測定する。含窒素複素環化合物が検出された場合は、含窒素複素環化合物が結晶内に含有されていると判断することができる。

【0047】

一方、含窒素複素環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、得られたガリウムフタロシアニン結晶をNMR測定し、上記含窒素複素環化合物が検出された場合は下記の方法で判断した。

40

含窒素複素環化合物を加えて得られたガリウムフタロシアニン結晶、含窒素複素環化合物を加えない以外同様に調製して得られたガリウムフタロシアニン結晶、および含窒素複素環化合物単体を個別にTG測定した。含有させたい含窒素複素環化合物を加えて得られたガリウムフタロシアニン結晶のTG測定結果が、含窒素複素環化合物を加えずに得られたガリウムフタロシアニン結晶と含窒素複素環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場合。この場合は、ガリウムフタロシアニン結晶と含窒素複素環化合物との混合物、または、ガリウムフタロシアニン結晶の表面に上記含窒素複素環化合物が単に付着しているものであると解釈できる。

50

【 0 0 4 8 】

一方、含有させたい含窒素複素環化合物を加えて得られたガリウムフタロシアニン結晶のTG測定結果が、含有させたい含窒素複素環化合物単体のTG測定の結果より高温で重量減少を示している場合。この場合は、含有させたい含窒素複素環化合物がガリウムフタロシアニン結晶内に含有されていると判断することができる。

【 0 0 4 9 】

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。

[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 / DTA 220U） 10

雰囲気：窒素気流化（ $300\text{ m}^2 / \text{min}$ ）

測定範囲：35 から600

昇温スピード：10 / min

[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 20

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

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 30

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

[NMR測定]

使用測定器：BRUKER製、AVANCEIII 500

溶媒：重硫酸（ D_2SO_4 ）

【 0 0 5 0 】

本発明に用いられる式（1）で示される構造単位を有する樹脂（以下、「本発明のポリビニルアセタール」とも称する。）は、通常のプロ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とを、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。 40

【 0 0 5 1 】

式（1）で示される構造単位を有する樹脂の重量平均分子量は10,000～500,000の範囲にあることが好ましく、30,000～100,000の範囲にあることがより好ましい。この範囲の分子量であると、電荷発生物質の分散安定性や層の成膜性が良好となり、より好ましい。

【 0 0 5 2 】

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 50

とが好ましく、50～85モル%であることがより好ましい。アセタール化度がこの範囲内であると、溶剤に対する樹脂の溶解性が良好となる。

【0053】

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。

【0054】

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。

10

【0055】

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。

【0056】

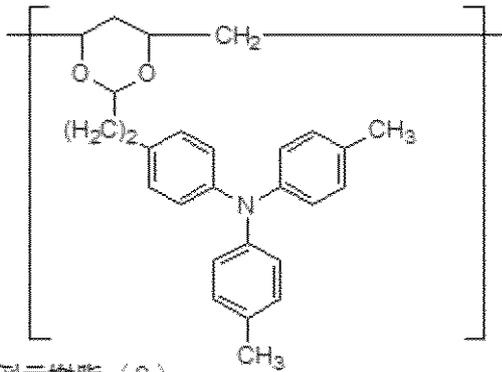
以下に、式(1)で示される構造単位を有する樹脂の具体例（例示樹脂）を例示する。以下の X^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Ar^1 および Ar^2 は、上記一般式(1)の X^1 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Ar^1 および Ar^2 である。

20

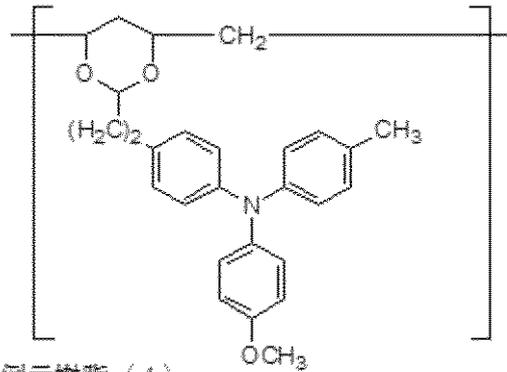
【0057】

【化 1 5】

例示樹脂 (1)

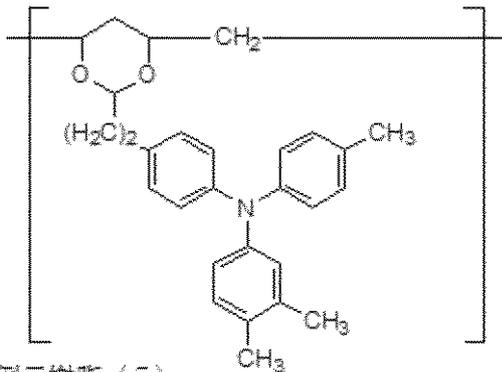


例示樹脂 (2)

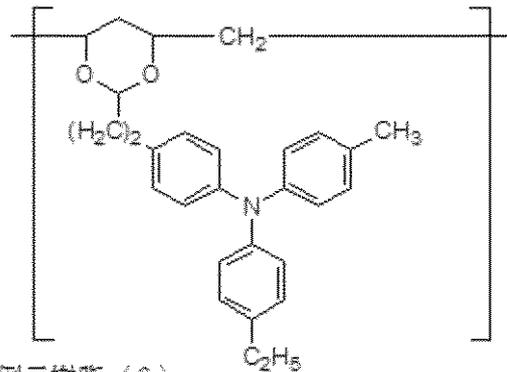


10

例示樹脂 (3)

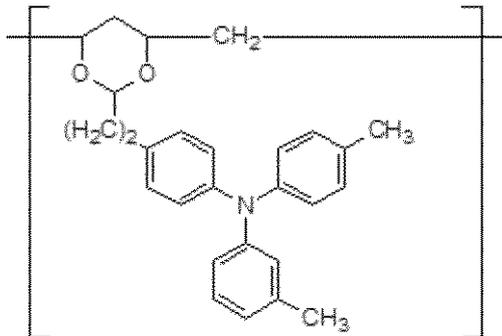


例示樹脂 (4)

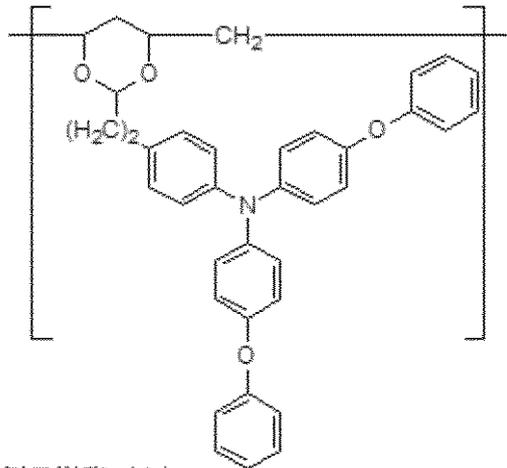


20

例示樹脂 (5)

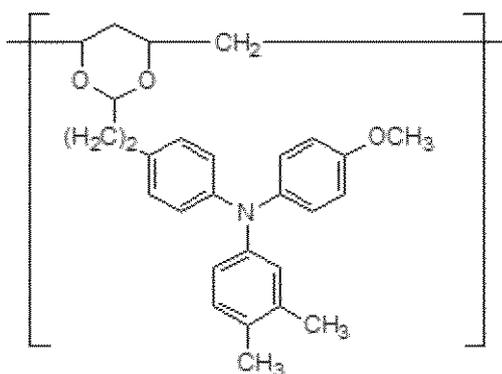


例示樹脂 (6)

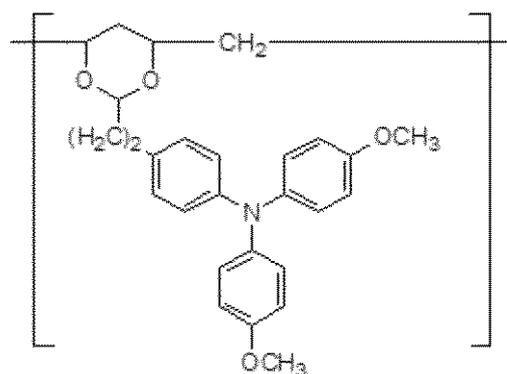


30

例示樹脂 (7)



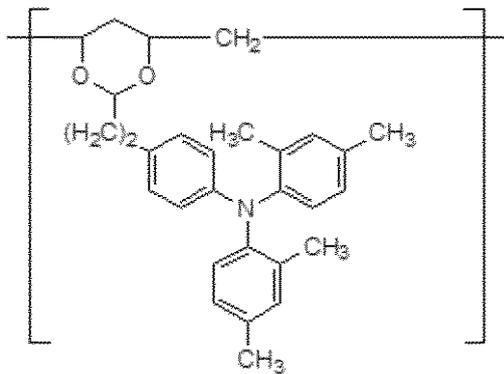
例示樹脂 (8)



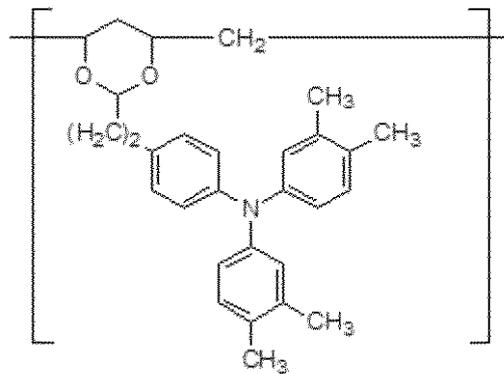
40

【化 1 6】

例示樹脂 (9)

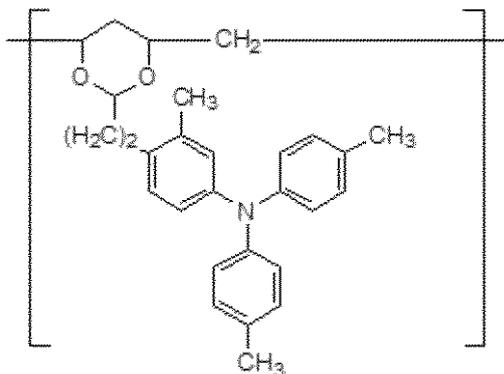


例示樹脂 (10)

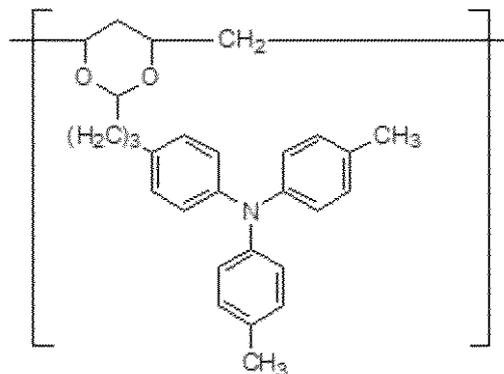


10

例示樹脂 (11)

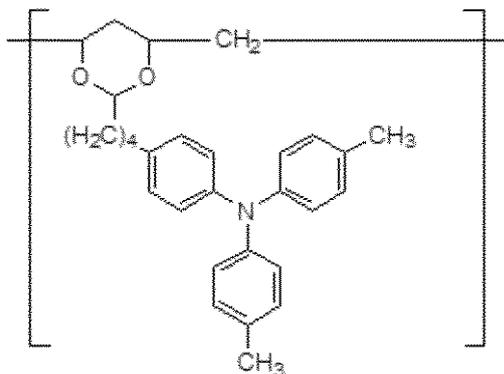


例示樹脂 (12)



20

例示樹脂 (13)



30

【0059】

上記式(1)において、X¹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、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はすべて水素原子であることが好ましい。また、Ar¹およびAr²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。

40

【0060】

本発明の電子写真感光体の感光層は、電荷発生層と、その上に電荷輸送層とを積層した積層型感光層である。電荷発生層は、上述の通りである。電荷輸送層は、電荷輸送物質を含有する。

【0061】

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)であればよい。その材料としては、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、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やフィルム状などが挙げられる。

50

【0062】

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。これらは、適当な溶剤に溶解させて支持体上に塗布される。

下引き層の膜厚は0.3～5.0 μmであることが好ましい。

【0063】

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。

【0064】

電荷発生層は、ガリウムフタロシアニン結晶、および含窒素複素環化合物を式（1）で示される構造単位を有する樹脂とともに溶剤に分散させる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塗布して塗膜を形成し、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。

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。

電荷発生層中、ガリウムフタロシアニン結晶（A）、含窒素複素環化合物（B）および式（1）で示される構造単位を有する樹脂（C）の割合は、 $[(A) + (B)] : (C) = 5 : 1 \sim 1 : 2$ （質量比）の範囲であることが好ましい。

また、ガリウムフタロシアニン結晶および含窒素複素環化合物の割合は、 $(A) : (B) = 99.99 : 0.01 \sim 80 : 20$ （質量比）の範囲であることが好ましい。

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。

【0065】

電荷輸送層は、主として電荷輸送物質と結着樹脂とを溶剤中に溶解させた電荷輸送層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させて形成することができる。

電荷輸送層の膜厚は、5～40 μmであることが好ましく、特に10～25 μmであることが好ましい。

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。

【0066】

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。

【0067】

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、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、塩化ビニリデン樹脂、およびアクリロニトリル共重合体などの樹脂が挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が好ましい。

【0068】

各層の塗布方法としては、浸漬塗布法（ディッピング法）、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法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。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

感光層上には、感光層を保護することを目的として、保護層を設けてもよい。

保護層は、樹脂を適当な有機溶剤によって溶解させて得られた保護層用塗布液を感光層の上に塗布して乾燥させることによって形成できる。保護層に用いられる樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネートZ樹脂、変性ポリカーボネート樹脂など）、ナイロン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体およびスチレン-アクリロニトリル共重合体が挙げられる。また、保護層は、該保護層用塗布液を感光層の上に塗布して、加熱、電子線、紫外線などによって硬化させることによっても形成できる。保護層の膜厚は、0.05～20 μmであることが好ましい

10

【 0 0 7 0 】

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

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

1は円筒状（ドラム状）の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

20

【 0 0 7 3 】

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る。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。

【 0 0 7 4 】

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。

30

【 0 0 7 5 】

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

40

【 0 0 7 6 】

転写材7にトナー像を転写した後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9により、トナー（転写残りトナー）などの付着物の除去を受けて清浄される。近年開発されているクリーナレスシステムにより、転写残りトナーを直接、現像器などで除去することもできる。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。

【 0 0 7 7 】

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、転写手段6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

50

持してプロセスカートリッジを形成する。このプロセスカートリッジを電子写真装置本体に対して着脱自在に構成することができる。例えば、帯電手段3、現像手段5、転写手段6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する。電子写真装置本体のレールなどの案内手段12を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。

【0078】

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。

10

【0079】

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】

【0080】

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)を用いる方法、または、単位面積当たりの質量から比重換算する方法で求めた。

20

【0081】

〔合成例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、この温度を維持した。次に、この温度(30℃)で三塩化ガリウム3.75部を投入した。投入時の混合液の水分濃度値は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。

30

【0082】

次に、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。

40

【0083】

〔合成例2〕

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、この温度を維持した。次に、この温度(30℃)で三塩化ガリウム3.75部を投入した。投入時の混合液の水分濃度値は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。

50

【0084】

〔実施例 1 1〕

合成例 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン顔料（含水ヒドロキシガリウムフタロシアン顔料）6.6 kg をハイパー・ドライ乾燥機（商品名：HD 06R、周波数（発振周波数）：2455 MHz ± 15 MHz、日本バイオコン（株）製）を用いて以下のように乾燥させた。

【0085】

合成例 1 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン顔料を、専用円形プラスチックトレイにフィルタープレスから取り出したままの固まりの状態（含水ケーキ厚 4 cm 以下）で載せ、遠赤外線はオフ、乾燥機の内壁の温度は 50 °C になるように設定した。そして、マイクロ波照射時は真空ポンプとリークバルブを調整し、真空度を 4.0 ~ 10.0 kPa に調整した。

10

【0086】

まず、第 1 工程として、4.8 kW のマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアン顔料に 50 分間照射し、次に、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて 2 kPa 以下の高真空にした。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアン顔料の固形分は 88 % であった。

【0087】

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 ~ 10.0 kPa）に調整した後、1.2 kW のマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアン顔料に 5 分間照射し、また、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて 2 kPa 以下の高真空にした。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ン顔料の固形分は 98 % であった。

20

【0088】

さらに第 3 工程として、第 2 工程でのマイクロ波の出力を 1.2 kW から 0.8 kW に代えた以外は第 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）。

【0089】

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 ~ 10.0 kPa）に復圧した後、0.4 kW のマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアン顔料に 3 分間照射し、また、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて 2 kPa 以下の高真空にした。この第 4 工程をさらに 7 回繰り返した（計 8 回）。

30

【0090】

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ン結晶（顔料）を 1.52 kg 得た。

【0091】

次に、得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶 0.5 部、例示化合物（7）（製品コード：P0196、東京化成工業（株）製）2.0 部、および、N,N-ジメチルホルムアミド 9.5 部を、直径 0.8 mm のガラスビーズ 15 部とともに、室温（23 °C）下で 45 時間、ボールミルを用いてミリング処理した。この分散液からガリウムフタロシアン結晶を 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。

40

【0092】

また、NMR 測定により、得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶内に、プロトン比率から換算し、例示化合物（7）が 0.54 質量%、N,N-ジメチルホルムアミドが 2.13 質量% 含有されていることが確認された。例示化合物（7）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（7）は結晶内に含有することが分かる。

【0093】

50

〔実施例 1 2〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物(7)2.0部を使用しなかったこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 2 のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図を図 3 に示す。

【0094】

〔実施例 1 3〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物(7)2.0部を1.0部に代え、また、ボールミルで45時間のミリング処理を、ペイントシェーカー(東洋精機社製)で21時間のミリング処理に代えた。それ以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 3 のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

10

また、実施例 1 1 と同様にして、NMR測定によりヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中に例示化合物(7)が0.19質量%、N,N-ジメチルホルムアミドが2.28質量%含有されていることが確認された。

【0095】

〔実施例 1 4〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物(7)2.0部を例示化合物(16)(製品コード:T2215、東京化成工業(株)製)1.0部に代えたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 4 のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

20

また、実施例 1 1 と同様にして、NMR測定によりヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中に例示化合物(16)が0.70質量%、N,N-ジメチルホルムアミドが2.04質量%含有されていることが確認された。

【0096】

〔実施例 1 5〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物(7)2.0部を例示化合物(9)(製品コード:P1646、東京化成工業(株)製)1.0部に代えたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 5 のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図を図 4 に示す。

また、実施例 1 1 と同様にして、NMR測定によりヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中に例示化合物(9)が1.67質量%、N,N-ジメチルホルムアミドが1.79質量%含有されていることが確認された。

30

【0097】

〔実施例 1 6〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物(7)2.0部を例示化合物(66)1.0部に代え、また、ボールミルでのミリング処理時間を45時間から50時間に代えた。それ以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 6 のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

また、実施例 1 1 と同様にして、NMR測定によりヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中に例示化合物(66)が0.06質量%、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。

40

【0098】

〔実施例 1 7〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物(7)2.0部を例示化合物(10)(製品コード:F0157、東京化成工業(株)製)1.0部に代えたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして、実施例 1 7 のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

また、実施例 1 1 と同様にして、NMR測定によりヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶中に例示化合物(10)が0.22質量%、N,N-ジメチルホルムアミドが2.34質量%含有されていることが確認された。

50

【 0 0 9 9 】

〔 実施例 1 8 〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物 (7) 2 . 0 部を例示化合物 (1) (製品コード : M 0 3 7 0 、 東京化成工業 (株) 製) 0 . 5 部に代えたこと以外は、実施例 1 1 と同様に、実施例 1 8 のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

また、実施例 1 1 と同様に、NMR 測定によりヒドロキシガリウムフタロシアン結晶中に例示化合物 (1) が 0 . 3 8 質量 % 、 N , N - ジメチルホルムアミドが 2 . 0 4 質量 % 含有されていることが確認された。

【 0 1 0 0 】

〔 実施例 1 9 〕

実施例 1 8 において用いた例示化合物 (1) 0 . 5 部を 2 . 0 部に代え、また、N , N - ジメチルホルムアミドをジメチルスルホキシドに代えたこと以外は、実施例 1 8 と同様に、実施例 1 9 のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

また、実施例 1 1 と同様に、NMR 測定によりヒドロキシガリウムフタロシアン結晶中に例示化合物 (1) が 1 . 2 9 質量 % 、 ジメチルスルホキシドが 2 . 3 0 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 1 0 〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物 (7) 2 . 0 部を例示化合物 (2) (製品コード : E 0 1 4 5 、 東京化成工業 (株) 製) 1 . 0 部に代えたこと以外は、実施例 1 1 と同様に、実施例 1 1 0 のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 2 と同様であった。

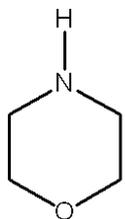
また、実施例 1 1 と同様に、NMR 測定によりヒドロキシガリウムフタロシアン結晶中に例示化合物 (2) が 0 . 6 3 質量 % 、 N , N - ジメチルホルムアミドが 2 . 1 3 質量 % 含有されていることが確認された。

【 0 1 0 2 】

〔 比較例 1 1 〕

実施例 1 1 において用いた例示化合物 (7) 2 . 0 部を下記式 (7) で示される含窒素複素環化合物 (製品コード : M 0 4 6 5 、 東京化成工業 (株) 製) 1 . 0 部

【 化 1 7 】



式 (7)

に変更した。それ以外は、実施例 1 1 と同様に、比較例 1 1 のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図は図 3 と同様であった。

また、実施例 1 1 と同様に、NMR 測定によりヒドロキシガリウムフタロシアン結晶中に上記式 (7) で示される含窒素複素環化合物が 0 . 5 5 質量 % 、 N , N - ジメチルホルムアミドが 2 . 0 3 質量 % 含有されていることが確認された。

【 0 1 0 3 】

〔 実施例 2 1 〕

直径 2 4 mm 、 長さ 2 5 7 mm のアルミニウムシリンダーを支持体 (円筒状支持体) とした。

【 0 1 0 4 】

次に、酸化スズで被覆されている硫酸バリウム粒子 (商品名 : パストラン P C 1 、 三井金属鉱業 (株) 製) 6 0 部、酸化チタン粒子 (商品名 : T I T A N I X J R 、 テイカ (

10

20

30

40

50

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、シリコン樹脂粒子(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、および、メタノール50部をボールミルに入れ、20時間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上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を140℃で1時間加熱し、塗膜を硬化させることによって、膜厚が20μmの導電層を形成した。

【0105】

次に、N-メトキシメチル化ナイロン6(商品名:トレジンEF30T、ナガセケムテックス(株)製)25部をメタノール/n-ブタノール=2/1混合溶液480部に溶解(65℃での加熱溶解)させてなる溶液を冷却した。その後、溶液をメンブランフィルター(商品名:FP022、孔径:0.22μm、住友電気工業(株)製)で濾過して、下引き層用塗布液を調製した。このようにして調製した下引き層用塗布液を上述の導電層上に浸漬法によって塗布し、得られた塗膜を温度100℃のオーブンで10分間加熱乾燥することにより、膜厚が0.45μmの下引き層を形成した。

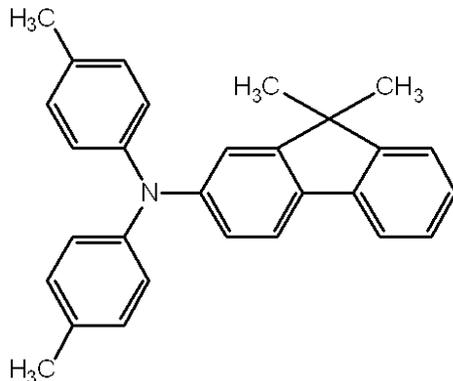
【0106】

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)20部、例示樹脂(1)10部、および、シクロヘキサノン519部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4時間分散処理した。その後、酢酸エチル764部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を100℃で10分間乾燥させることによって、膜厚が0.18μmの電荷発生層を形成した。

【0107】

次に、下記式(8)で示されるトリアリールアミン化合物(正孔輸送物質)70部、

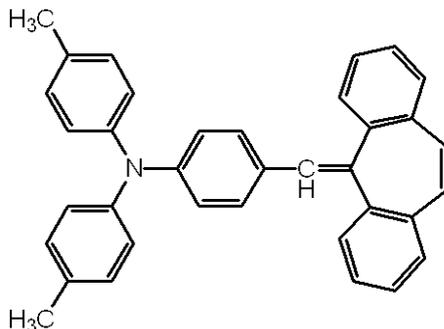
【化18】



式(8)

下記式(9)で示されるトリアリールアミン化合物(正孔輸送物質)10部、

【化19】



式(9)

および、ポリカーボネート(商品名:ユーピロンZ200、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製)100部を、モノクロロベンゼン630部に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布

して塗膜を形成し、得られた塗膜を120で1時間乾燥させることによって、膜厚が19 μm の電荷輸送層（正孔輸送層）を形成した。

【0108】

導電層、下引き層、電荷発生層および電荷輸送層の塗膜の加熱処理は、各温度に設定されたオープンを用いて行った。以下同様である。

以上のようにして、円筒状（ドラム状）の実施例2-1の電子写真感光体を製造した。

【0109】

〔実施例2-2〕

実施例2-1において、電荷発生層用塗布液の調製を以下のように変更した以外は、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製造した。

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（電荷発生物質）20部、例示化合物（7）0.001部、例示樹脂（1）10部、および、シクロヘキサノン519部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4時間分散処理した。その後、酢酸エチル764部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を100で10分間乾燥させることによって、膜厚が0.18 μm の電荷発生層を形成した。

【0110】

〔実施例2-3〕

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例示化合物（7）0.001部を0.004部に変更したこと以外は、実施例2-2と同様にして、実施例2-3の電子写真感光体を製造した。

【0111】

〔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）20部を実施例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（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、実施例2-1と同様にして、実施例2-4の電子写真感光体を製造した。

【0112】

〔実施例2-5〕

実施例2-1において、電荷発生層用塗布液の調製を以下のように変更した以外は、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製造した。

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）20部、例示化合物（7）0.89部、例示樹脂（1）10部、および、シクロヘキサノン519部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4時間分散処理した。その後、酢酸エチル764部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を100で10分間乾燥させることによって、膜厚が0.18 μm の電荷発生層を形成した。

【0113】

〔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例示化合物（7）0.89部を1.89部に代えたこと以外は、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製造した。

【0114】

〔実施例2-7〕

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化合物（7）0.89部を5.89部に代えたこと以外は、実施例2-5と同様にして、実施例2-7の電子写真感光体を製造した。

【0115】

〔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実施例1-1で得られたヒ

10

20

30

40

50

ドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）20部を実施例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（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、実施例2-1と同様にして、実施例2-8の電子写真感光体を製造した。

【0116】

〔実施例2-9〕

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（電荷発生物質）20部を実施例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（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、実施例2-1と同様にして、実施例2-9の電子写真感光体を製造した。

【0117】

〔実施例2-10〕

実施例2-1において、電荷発生層用塗布液の調製を以下のように変更した以外は、実施例2-1と同様にして、実施例2-10の電子写真感光体を製造した。

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（電荷発生物質）20部、例示化合物（26）（製品コード：M1624、東京化成工業（株）製）0.2部、例示樹脂（1）10部、および、シクロヘキサノン519部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4時間分散処理した。その後、酢酸エチル764部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を100℃で10分間乾燥させることによって、膜厚が0.18μmの電荷発生層を形成した。

【0118】

〔実施例2-11〕

実施例2-10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）10部を例示樹脂（12）10部に代えたこと以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-11の電子写真感光体を製造した。

【0119】

〔実施例2-12〕

実施例2-10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）10部を例示樹脂（11）10部に代えたこと以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-12の電子写真感光体を製造した。

【0120】

〔実施例2-13〕

実施例2-10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）10部を例示樹脂（6）10部に代えたこと以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-13の電子写真感光体を製造した。

【0121】

〔実施例2-14〕

実施例2-10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）10部を例示樹脂（7）10部に代えたこと以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-14の電子写真感光体を製造した。

【0122】

〔実施例2-15〕

実施例2-10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（26）0.2部を例示化合物（38）（製品コード：B3930、東京化成工業（株）製）0.2部に代えた。それ以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-15の電子写真感光体を製造した。

【0123】

〔実施例2-16〕

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（電荷発生物質）20部を実施例1-6で得られた

10

20

30

40

50

ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、実施例2-1と同様にして、実施例2-16の電子写真感光体を製造した。

【0124】

〔実施例2-17〕

実施例2-10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(26)0.2部を例示化合物(75)(製品コード：M0561、東京化成工業(株)製)0.2部に代えた。それ以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-17の電子写真感光体を製造した。

【0125】

〔実施例2-18〕

実施例2-10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(26)0.001部を例示化合物(4)(製品コード：A0756、東京化成工業(株)製)0.2部に代えた。それ以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-18の電子写真感光体を製造した。

【0126】

〔実施例2-19〕

実施例2-10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(26)0.2部を例示化合物(24)(製品コード：D2635、東京化成工業(株)製)0.2部に代えた。それ以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-19の電子写真感光体を製造した。

【0127】

〔実施例2-20〕

実施例2-10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(26)0.2部を例示化合物(51)(製品コード：H0360、東京化成工業(株)製)0.2部に代えた。それ以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-20の電子写真感光体を製造した。

【0128】

〔実施例2-21〕

実施例2-10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(26)0.2部を例示化合物(69)(製品コード：A1398、東京化成工業(株)製)0.2部に代え、また、例示樹脂(1)10部を例示樹脂(9)10部に代えた。それ以外は、実施例2-10と同様にして、実施例2-21の電子写真感光体を製造した。

【0129】

〔実施例2-22〕

実施例2-21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(69)0.2部を例示化合物(76)(製品コード：D1391、東京化成工業(株)製)0.2部に代えた。それ以外は、実施例2-21と同様にして、実施例2-22の電子写真感光体を製造した。

【0130】

〔実施例2-23〕

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（電荷発生物質）20部を実施例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（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、実施例2-1と同様にして、実施例2-23の電子写真感光体を製造した。

【0131】

〔実施例2-24〕

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（電荷発生物質）20部を実施例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（電荷発生物質）20部に変更した。例示樹脂(1)10部を例示樹脂(9)10部に代えたこと以外は、実施例2-1と同様にして、実

10

20

30

40

50

実施例 2 24 の電子写真感光体を製造した。

【0132】

〔実施例 2 25〕

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（電荷発生物質）20部を実施例 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（電荷発生物質）20部に変更した。また、例示樹脂（1）10部を例示樹脂（2）10部に代えたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして、実施例 2 25 の電子写真感光体を製造した。

【0133】

〔実施例 2 26〕

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（電荷発生物質）20部を実施例 1 10 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）20部に変更した。また、例示樹脂（1）10部を例示樹脂（8）10部に代えたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして、実施例 2 26 の電子写真感光体を製造した。

【0134】

〔実施例 2 27〕

実施例 2 10 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（26）0.2部を例示化合物（54）（製品コード：B2252、東京化成工業（株）製）0.2部に代え、また、例示樹脂（1）10部を例示樹脂（13）10部に代えた。それ以外は、実施例 2 10 と同様にして、実施例 2 27 の電子写真感光体を製造した。

【0135】

〔実施例 2 28〕

実施例 2 1 において、電荷発生層用塗布液の調製を以下のように変更した以外は、実施例 2 1 と同様にして、実施例 2 28 の電子写真感光体を製造した。

合成例 2 で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料（電荷発生物質）20部、例示化合物（57）（製品コード：E0732、東京化成工業（株）製）0.2部、例示樹脂（1）10部、および、シクロヘキサノン 519部を、直径 1mm のガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4時間分散処理した。その後、酢酸エチル 764部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 100 で 10 分間乾燥させることによって、膜厚が 0.27 μm の電荷発生層を形成した。

【0136】

〔実施例 2 29〕

実施例 2 28 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（57）0.2部を例示化合物（7）0.2部に代え、また、例示樹脂（1）10部を例示樹脂（6）10部に代えた。それ以外は、実施例 2 28 と同様にして、実施例 2 29 の電子写真感光体を製造した。

【0137】

〔実施例 2 30〕

実施例 2 10 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（26）0.2部を例示化合物（85）（製品コード：C1231、東京化成工業（株）製）0.2部に代えた。それ以外は、実施例 2 10 と同様にして、実施例 2 30 の電子写真感光体を製造した。

【0138】

〔実施例 2 31〕

実施例 2 10 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（26）0.2部を例示化合物（163）（製品コード：B2805、東京化成工業（株）製）0.2部に代えた。それ以外は、実施例 2 10 と同様にして、実施例 2 31 の電子写真感光体を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 9 】

〔 実施例 2 3 2 〕

実施例 2 1 0 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 (2 6) 0 . 2 部を例示化合物 (1 0 0) (製品コード : N 0 5 8 4 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 1 0 と同様にして、実施例 2 3 2 の電子写真感光体を製造した。

【 0 1 4 0 】

〔 実施例 2 3 3 〕

実施例 2 1 0 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 (2 6) 0 . 2 部を例示化合物 (5) (製品コード : C 1 0 4 0 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 1 0 と同様にして、実施例 2 3 3 の電子写真感光体を製造した。

10

【 0 1 4 1 】

〔 実施例 2 3 4 〕

実施例 2 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 (6 9) 0 . 2 部を例示化合物 (5 3) (製品コード : P 1 5 1 3 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 2 1 と同様にして、実施例 2 3 4 の電子写真感光体を製造した。

【 0 1 4 2 】

〔 実施例 2 3 5 〕

実施例 2 1 0 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 (2 6) 0 . 2 部を例示化合物 (1 1 7) (製品コード : P 2 0 3 0 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 1 0 と同様にして、実施例 2 3 5 の電子写真感光体を製造した。

20

【 0 1 4 3 】

〔 実施例 2 3 6 〕

実施例 2 1 0 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 (2 6) 0 . 2 部を例示化合物 (1 3 1) (製品コード : C 1 6 4 6 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 1 0 と同様にして、実施例 2 3 6 の電子写真感光体を製造した。

30

【 0 1 4 4 】

〔 実施例 2 3 7 〕

実施例 2 1 0 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 (2 6) 0 . 2 部を例示化合物 (1 4 1) (製品コード : M 0 6 8 6 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 1 0 と同様にして、実施例 2 3 7 の電子写真感光体を製造した。

【 0 1 4 5 】

〔 実施例 2 3 8 〕

実施例 2 1 0 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 (2 6) 0 . 2 部を例示化合物 (1 3 8) (製品コード : B 1 3 3 9 、東京化成工業 (株) 製) 0 . 2 部に代えた。それ以外は、実施例 2 1 0 と同様にして、実施例 2 3 8 の電子写真感光体を製造した。

40

【 0 1 4 6 】

〔 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 (電荷発生物質) 2 0 部を実施例 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 (電荷発生物質) 2 0 部に変更し、また、例示樹脂 (1) 1 0 部をポリビニルブチラール (商品名 : エスレック B X 1 、積水化学工業 (株) 製) 1 0 部に代えた。それ以外は、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製造した。

50

【0147】

〔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ニン結晶（電荷発生物質）20部を実施例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（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、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製造した。

【0148】

〔比較例2-3〕

実施例2-1において、電荷発生層用塗布液の調製に用いた例示樹脂（1）10部を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）10部に代えた。それ以外は、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製造した。

10

【0149】

〔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）20部を比較例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（電荷発生物質）20部に変更した。それ以外は、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製造した。

【0150】

〔比較例2-5〕

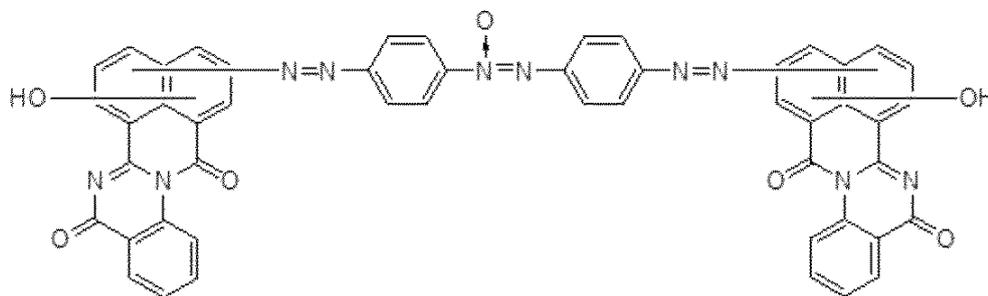
実施例2-1において、電荷発生層用塗布液の調製を以下のように変更した以外は、実施例2-1と同様にして、比較例2-5の電子写真感光体を製造した。

20

【0151】

下記式（10）で示されるビスアゾ顔料20部、例示化合物（7）0.2部、例示樹脂（1）8部、および、シクロヘキサノン380部を、直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、20時間分散処理した。その後、酢酸エチル640部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を80℃で10分間乾燥させることによって、膜厚が0.28μmの電荷発生層を形成した。

【化20】



式（10）

30

【0152】

〔実施例2-1～2-38および比較例2-1～2-5の評価〕

実施例2-1～2-38および比較例2-1～2-5で作製した電子写真感光体について、23/50%RHの常温常湿環境下および15/10%RHの低温低湿環境下でゴーストの評価を行った。

40

【0153】

評価用の電子写真装置として、ヒューレットパッカード社製のレーザービームプリンター（商品名：Color Laser Jet CP3525dn）の改造機を用いた。改造点としては、前露光を点灯せず、帯電条件とレーザー露光量は可変で作動するようにした。また、製造した電子写真感光体をシアン色用のプロセスカートリッジに装着して、シアン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レーザービームプリンター本体に装着しなくても作動するようにした。

50

【 0 1 5 4 】

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

【 0 1 5 5 】

電子写真感光体の表面電位は、初期暗部電位が - 5 0 0 V、明部電位が - 1 5 0 Vとなるように設定した。電位設定の際の電子写真感光体の表面電位の測定には、プロセスカートリッジの現像位置に電位プローブ（商品名：model 6 0 0 0 B - 8、トレック・ジャパン（株）製）を装着した。装着したこの電位プローブを用い、電子写真感光体の長手方向中央部の電位を表面電位計（商品名：model 1 3 4 4、トレック・ジャパン（株）製）を使用して測定した。

10

【 0 1 5 6 】

まず、23 / 5 0 % R H の常温常湿環境下で、ゴーストの評価を行った。その後、同環境下で1, 0 0 0 枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後でのゴーストの評価を行った。常温常湿環境下における評価結果を表1に示す。

【 0 1 5 7 】

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 / 1 0 % R H の低温低湿環境下で3日間放置した後、ゴーストの評価を行った。そして、同環境下で1, 0 0 0 枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後でのゴーストの評価を行った。低温低湿環境下における評価結果を表1に示す。

【 0 1 5 8 】

通紙耐久試験時は、印字率1%のE文字画像を、A4サイズの普通紙にシアン単色で形成した。

20

【 0 1 5 9 】

評価の基準は、以下のとおりである。

ゴースト評価用画像は、図5に示すように、画像の先頭部にベタ黒501で四角の画像を出した後、1ドット桂馬パターンのハーフトーン画像504を出力することによって形成した。図5において、符号502は白部分（白画像）であり、符号503はゴーストが観測される部分を表す。まず、1枚目にベタ白画像を出力し、その後、ゴースト評価用画像を連続して5枚出力し、次に、ベタ黒画像を1枚出力した後、再度、ゴースト評価用画像を5枚出力する、という順番で画像出力を行い、合計10枚のゴースト評価用画像で評価した。

30

【 0 1 6 0 】

ゴーストの評価は、1ドット桂馬パターン画像濃度とゴースト部（ゴーストが生じうる部分）の画像濃度との濃度差を、分光濃度計（商品名：X - R i t e 5 0 4 / 5 0 8、X - R i t e（株）製）を用いて測定することで行った。1枚のゴースト評価用画像で10点測定し、それら10点の平均をとって1枚の結果とした。そして、10枚のゴースト評価用画像すべてを同様に測定した後、それらの平均値を求め、各例の濃度差とした。この濃度差は、値が小さいほど、ゴーストの程度が小さく、良好であることを意味する。表1中、「初期」とは、常温常湿環境下または低温低湿環境下での1, 0 0 0 枚の通紙耐久試験を行う前における濃度差を意味し、「耐久後」とは、常温常湿環境下または低温低湿環境下での1, 0 0 0 枚の通紙耐久試験を行った後における濃度差を意味する。

40

【 0 1 6 1 】

【表 1】

表1

	濃度差			
	常温常湿環境下		低温低湿環境下	
	初期	耐久後	初期	耐久後
実施例2—1	0.019	0.021	0.020	0.022
実施例2—2	0.023	0.030	0.028	0.031
実施例2—3	0.025	0.027	0.024	0.028
実施例2—4	0.017	0.020	0.022	0.025
実施例2—5	0.018	0.023	0.018	0.025
実施例2—6	0.022	0.024	0.021	0.024
実施例2—7	0.022	0.025	0.022	0.026
実施例2—8	0.020	0.025	0.022	0.028
実施例2—9	0.022	0.022	0.022	0.025
実施例2—10	0.023	0.027	0.026	0.025
実施例2—11	0.026	0.031	0.028	0.037
実施例2—12	0.023	0.033	0.024	0.036
実施例2—13	0.027	0.032	0.027	0.035
実施例2—14	0.027	0.031	0.026	0.035
実施例2—15	0.022	0.027	0.022	0.028
実施例2—16	0.019	0.020	0.022	0.022
実施例2—17	0.020	0.023	0.020	0.028
実施例2—18	0.021	0.024	0.025	0.027
実施例2—19	0.022	0.027	0.027	0.026
実施例2—20	0.025	0.028	0.025	0.030
実施例2—21	0.024	0.024	0.023	0.029
実施例2—22	0.023	0.028	0.024	0.029
実施例2—23	0.019	0.023	0.023	0.026
実施例2—24	0.020	0.022	0.022	0.022
実施例2—25	0.021	0.031	0.020	0.032
実施例2—26	0.023	0.030	0.021	0.029
実施例2—27	0.030	0.035	0.029	0.037
実施例2—28	0.028	0.034	0.037	0.037
実施例2—29	0.025	0.035	0.030	0.039
実施例2—30	0.025	0.026	0.026	0.030
実施例2—31	0.029	0.029	0.026	0.029
実施例2—32	0.024	0.030	0.028	0.031
実施例2—33	0.024	0.026	0.028	0.030
実施例2—34	0.027	0.033	0.031	0.031
実施例2—35	0.031	0.029	0.028	0.036
実施例2—36	0.029	0.035	0.030	0.038
実施例2—37	0.026	0.030	0.033	0.032
実施例2—38	0.030	0.033	0.031	0.035
比較例2—1	0.047	0.071	0.052	0.136
比較例2—2	0.038	0.052	0.045	0.103
比較例2—3	0.037	0.059	0.046	0.109
比較例2—4	0.036	0.053	0.040	0.084
比較例2—5	0.037	0.049	0.047	0.114

10

20

30

40

【符号の説明】

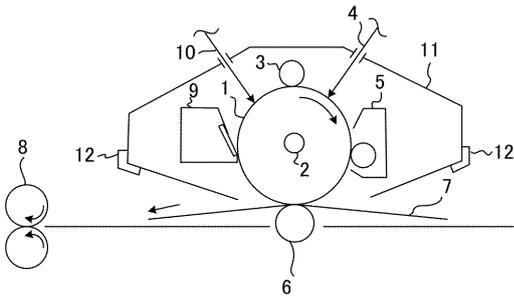
【 0 1 6 2 】

- 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

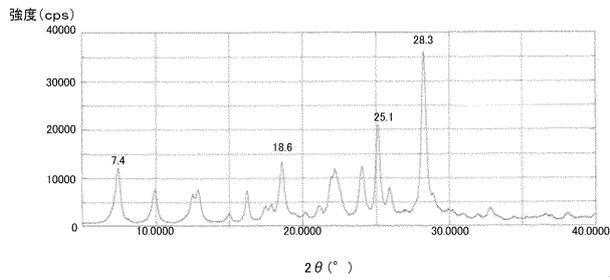
50

- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ
- 12 案内手段

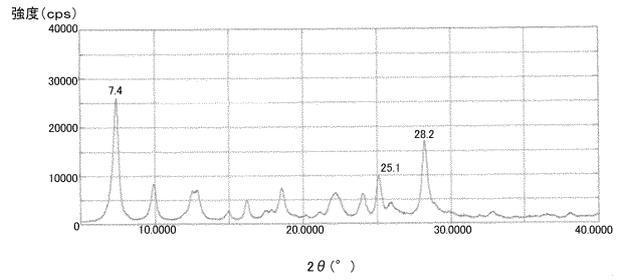
【図1】



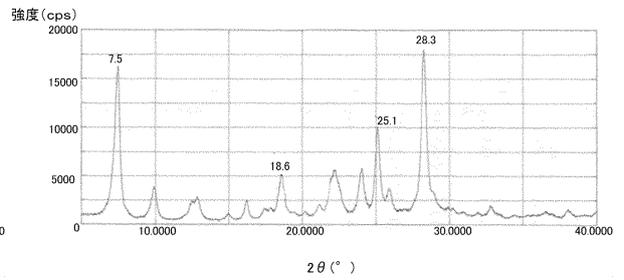
【図2】



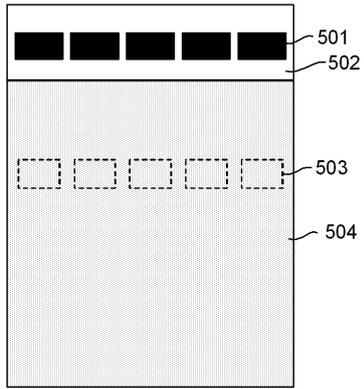
【図3】



【図4】



【 図 5 】



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 渡口 要
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 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2008-158003(JP,A)
特開2007-182556(JP,A)
特開平05-210250(JP,A)
特開平05-232720(JP,A)
特開平05-333572(JP,A)
特開平02-244055(JP,A)
特開2013-136728(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0137025(US,A1)
特開2014-119560(JP,A)
特開2014-134783(JP,A)
特開2014-134773(JP,A)
特開2015-007761(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/00 - 5/16