

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5827612号
(P5827612)

(45) 発行日 平成27年12月2日 (2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日 (2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 B 67/18 (2006. 01)

G 0 3 G 5/06 (2006. 01)

G 0 3 G 5/00 (2006. 01)

C 0 9 B 67/20 (2006. 01)

C 0 9 B 67/50 (2006. 01)

C 0 9 B 67/18 B

G 0 3 G 5/06 3 7 1

G 0 3 G 5/00 1 0 1

C 0 9 B 67/20 A

C 0 9 B 67/50 Z

請求項の数 18 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-244472 (P2012-244472)
 (22) 出願日 平成24年11月6日 (2012. 11. 6)
 (65) 公開番号 特開2013-136728 (P2013-136728A)
 (43) 公開日 平成25年7月11日 (2013. 7. 11)
 審査請求日 平成26年10月3日 (2014. 10. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-262020 (P2011-262020)
 (32) 優先日 平成23年11月30日 (2011. 11. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
 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

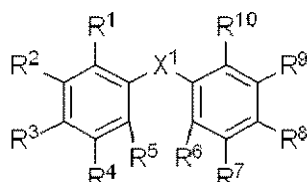
(54) 【発明の名称】 ガリウムフタロシアニン結晶の製造方法、及び該ガリウムフタロシアニン結晶の製造方法を用いた電子写真感光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガリウムフタロシアニン結晶の製造方法において、溶剤にガリウムフタロシアニンと下記式(1)で示されるアミン化合物を加えてミリング処理することによって該ガリウムフタロシアニンの結晶変換を行う工程を有することを特徴とするガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【化 1】



(1)

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

【請求項 2】

10

20

前記結晶変換によって得られた前記ガリウムフタロシアニン結晶が、前記式(1)で示されるアミン化合物を結晶内に含有する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に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項3】

前記 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基である請求項1又は2に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項4】

前記置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基における置換もしくは無置換のアルキル基が、アルコキシ基で置換されたアルキル基、アリール基で置換されたアルキル基、または、無置換のアルキル基である請求項3に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

10

【請求項5】

前記置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基が、ジアルキルアミノ基である請求項4に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項6】

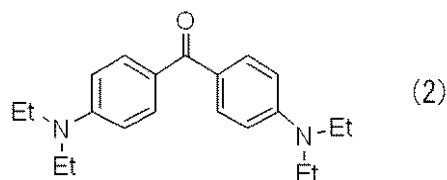
前記ジアルキルアミノ基が、ジメチルアミノ基、または、ジエチルアミノ基である請求項5に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項7】

前記アミン化合物が、下記式(2)で示されるアミン化合物である請求項6に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

20

【化2】



(式(2)中、Etはエチル基を示す。)

【請求項8】

前記 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが、置換もしくは無置換の環状アミノ基である請求項1又は2に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

30

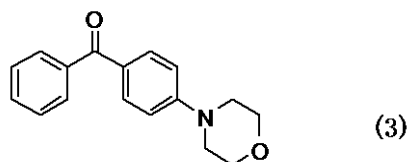
【請求項9】

前記置換もしくは無置換の環状アミノ基が、モルホリノ基、または、1-ピペリジノ基である請求項8に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項10】

前記アミン化合物が、下記式(3)で示されるアミン化合物である請求項9に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【化3】



40

【請求項11】

前記溶剤にガリウムフタロシアニンと式(1)で示されるアミン化合物を加えてミリング処理されるガリウムフタロシアニンが、アシッドペースティング法により処理した低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンである請求項1～10のいずれか1項に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項12】

50

前記ミリング処理が、少なくとも溶剤、ガリウムフタロシアニン及び式(1)で示されるアミン化合物を含む分散液をミリング処理することを特徴とする、請求項1から11のいずれか1項に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項13】

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1～12のいずれか1項に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項14】

前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が、CuK α 線のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ において 7.4° および 28.3° にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項13に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

10

【請求項15】

前記溶剤が、アミド系溶剤、およびスルホキッド系溶剤の内から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項16】

前記溶剤が、N,N-ジメチルホルムアミド、およびジメチルスルホキッドから選ばれる少なくとも一種である請求項15に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

【請求項17】

支持体及び該支持体上に形成された、ガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、請求項1から16のいずれか1項に記載のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法で得られたガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を作製することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項18】

前記感光層が、ガリウムフタロシアニン結晶を結着樹脂溶液中に分散させて得ら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を特徴とする、請求項17に記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガリウムフタロシアニン結晶の製造方法、及び該ガリウムフタロシアニン結晶の製造方法を用いた電子写真感光体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来から、フタロシアニン系顔料は着色用途の他、電子写真感光体、太陽電池、センサー等に用いられる電子材料として注目され、検討されている。

【0003】

現在、電子写真感光体の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、 $650 \sim 820 \text{ nm}$ と長波長であるため、これらの長波長の光に高い感度を有する電子写真感光体の開発が進められている。

【0004】

40

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

【0005】

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

【0006】

また、ガリウムフタロシアニンにおいては、結晶形が同じでも使用原料や溶剤といった製造法、及び反応温度や仕込み比等の製造条件の差により電子写真感光体として使用する

50

場合、電子写真特性が著しく変化し特に、感度、帯電性に著しく違いが出ることがわかっている。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 には、フタロシアニン顔料のアシッドペースティング工程時に特定の有機電子アクセプターを添加することにより増感効果をもたらすことが報告されている。しかしながら、この手法では添加物の化学変化の懸念、および、所望の結晶形への変換が困難である問題がある。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 2 には、顔料と特定の有機電子アクセプターとを湿式粉碎処理することにより結晶変換と同時に結晶の表面に有機電子アクセプターを取り込み、電子写真特性を改善したことが報告されている。しかしながら、この特定の有機電子アクセプターを結晶表面に取り込んだ場合でも、電荷発生層用塗布液の製造時に同じ有機電子アクセプターを添加するいわゆる分散時添加と構成も効果も同じである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 4 0 2 3 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 6 - 7 2 3 0 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

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。

【 0 0 1 1 】

近年の印刷速度の高速化、印刷画質の高画質化に対して、さらなる感度向上と、ゴースト現象による画質劣化の改善が望まれている。しかしながら、感度を向上させようとすると、ゴースト現象が悪化するというジレンマが存在し、さらなる高感度化と高画質化の両立は困難であった。

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、上記課題を解決できる電荷発生物質として優れた特性を有するガリウムフタロシアニン結晶を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

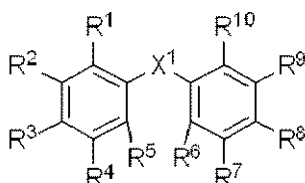
また、本発明の他の目的は、さらなる高感度化と共に、常温常湿環境下だけでなく、特に厳しい条件である低温低湿環境下であっても、ゴースト現象による画像欠陥が少ない画像を出力可能な電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明は、ガリウムフタロシアニン結晶の製造方法において、溶剤にガリウムフタロシアニンと下記式 (1) で示されるアミン化合物を加えてミリング処理することによって該ガリウムフタロシアニンの結晶変換を行う工程を有することを特徴とするガリウムフタロシアニン結晶の製造方法である。

【化 1】



(1)

(上記式 (1) 中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリーロキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換基を有するアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。ただし、 R^1

～ R^{10} の少なくとも1つは、置換もしくは無置換のアリール基で置換されたアミノ基、置換もしくは無置換のアルキル基で置換されたアミノ基、または、置換もしくは無置換の環状アミノ基を示す。 X^1 は、カルボニル基、または、ジカルボニル基を示す。)

【0015】

また、本発明は、支持体および該支持体上に形成された、ガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、上記製造方法で得られたガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を作製することを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、電荷発生物質として優れた特性を有するガリウムフタロシアニン結晶を提供することができる。

【0017】

さらに、さらなる高感度化と共に、常温常湿環境下だけでなく、特に厳しい条件である低温低湿環境下であっても、ゴースト現象による画像欠陥が少ない画像を出力可能な電子写真感光体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【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1-3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1-7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。

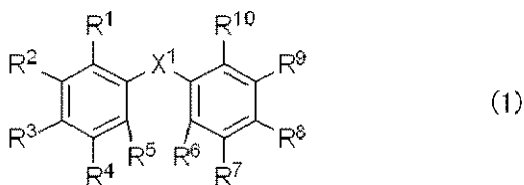
【図5】電子写真感光体の感度および残留電位の評価に関する図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のガリウムフタロシアニン結晶の製造方法は、溶剤にガリウムフタロシアニンと下記式(1)で示されるアミン化合物を加えてミリング処理することによって該ガリウムフタロシアニンの結晶変換を行う工程を有することを特徴とする。

【化2】



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

【0020】

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

10

20

30

40

50

アルキル基であることがより好ましい。

【 0 0 2 1 】

さらに、上記式 (1) 中の $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つは、ジアルキルアミノ基であることが好ましく、その中でも、ジメチルアミノ基、または、ジエチルアミノ基であることがより好ましい。

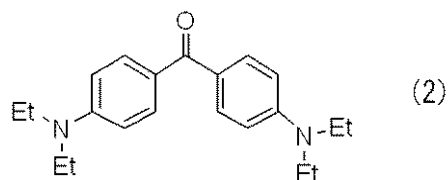
【 0 0 2 2 】

さらに、ゴースト現象による画像欠陥を抑制する効果の点で特に好ましいアミン化合物は、下記式 (2) で示されるアミン化合物である。

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】

10



上記式 (2) 中、E t はエチル基を示す。

【 0 0 2 4 】

また、上記式 (1) 中の $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも 1 つは、置換もしくは無置換の環状アミノ基であることも好ましく、その中でも、モルホリノ基、または、1 - ピペリジノ基であることがより好ましい。

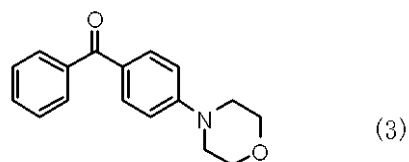
20

【 0 0 2 5 】

さらに、感度を向上する効果の点で特に好ましいアミン化合物は、下記式 (3) で示されるアミン化合物である。

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】



30

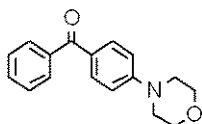
【 0 0 2 7 】

以下に、本発明に使用されるアミン化合物の好ましい具体例 (例示化合物) を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

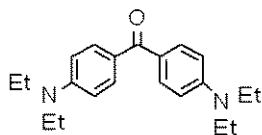
【 0 0 2 8 】

【化 5】

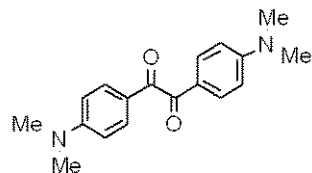
例示化合物 (1)



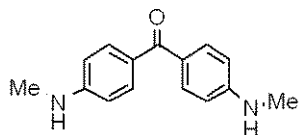
例示化合物 (2)



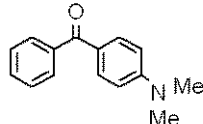
例示化合物 (3)



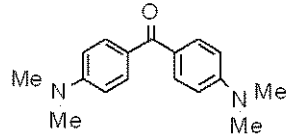
例示化合物 (4)



例示化合物 (5)

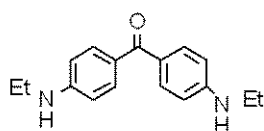


例示化合物 (6)

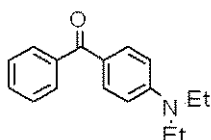


10

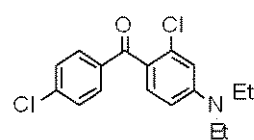
例示化合物 (7)



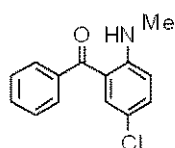
例示化合物 (8)



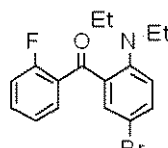
例示化合物 (9)



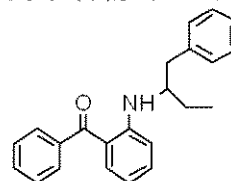
例示化合物 (10)



例示化合物 (11)

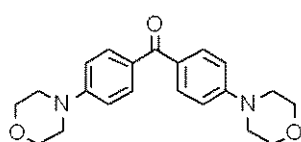


例示化合物 (12)

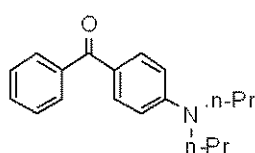


20

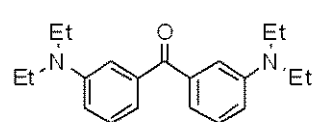
例示化合物 (13)



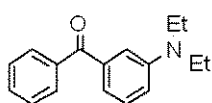
例示化合物 (14)



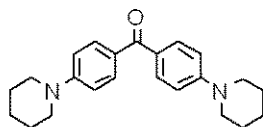
例示化合物 (15)



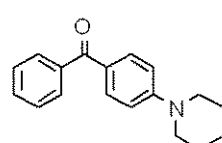
例示化合物 (16)



例示化合物 (17)

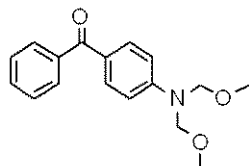


例示化合物 (18)

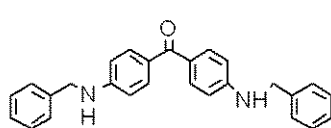


30

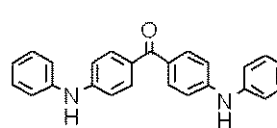
例示化合物 (19)



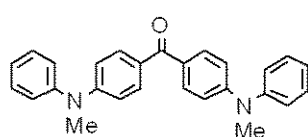
例示化合物 (20)



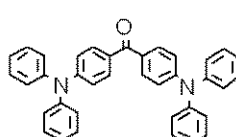
例示化合物 (21)



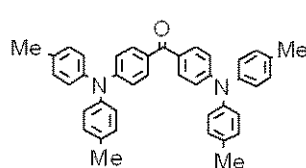
例示化合物 (22)



例示化合物 (23)



例示化合物 (24)



40

【0029】

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

【0030】

本発明で用いられるアミン化合物は市販品として入手することもできるが、合成法の例

50

を以下に示す。

【 0 0 3 1 】

原料としてアミノベンゾフェノンを用い、アミノベンゾフェノンとハロゲン化物との置換反応でアミノ基に置換基を導入することができる。その中でも、金属触媒を用いたアミノベンゾフェノンと芳香族ハロゲン化物との反応が、アリール基置換アミン化合物の合成に有用な方法である。また、還元的アミノ化を用いた反応が、アルキル基置換アミン化合物の合成に有用な方法である。

【 0 0 3 2 】

以下に、例示化合物 (2 4) の具体的な合成例を示す。

【 0 0 3 3 】

以下に示す「部」は、「質量部」を意味する。また、I R (赤外線) 吸収スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計 (商品名 : F T / I R - 4 2 0 、日本分光 (株) 製) で測定した。また、N M R (核磁気共鳴) スペクトルは、核磁気共鳴装置 (商品名 : E X - 4 0 0 、日本電子 (株) 製) で測定した。

【 0 0 3 4 】

〔 合成例 〕

例示化合物 (2 4) の合成

N , N - ジメチルアセトアミド 5 0 部を入れた 3 径フラスコに、4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン 5 . 0 部、ヨードトルエン 2 5 . 7 部、銅粉 9 . 0 部および炭酸カリウム 9 . 8 部を添加して、2 0 時間リフラックスをした後、熱時濾過で固形成分を除去した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラム (溶媒はトルエン) にて精製し、例示化合物 (2 4) を 8 . 1 部得た。

【 0 0 3 5 】

以下に、測定より得られた I R 吸収スペクトルおよび ^1H - N M R スペクトルの特徴的なピークを示す。

I R (cm^{-1} , K B r) : 1 6 4 6 , 1 5 9 4 , 1 5 0 8 , 1 3 1 8 , 1 2 7 7 , 1 1 7 4

^1H - N M R (p p m , CDCl_3 , 4 0) : δ = 7 . 6 3 (d , 4 H) , 7 . 1 1 (d , 8 H) , 7 . 0 4 (d , 8 H) , 6 . 9 3 (d , 4 H) , 2 . 3 3 (s , 1 2 H)

【 0 0 3 6 】

本発明の溶剤中で前記式 (1) と一緒にミリング処理されるガリウムフタロシアニンとしては、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。

【 0 0 3 7 】

ガリウムフタロシアニンの中でも、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 (ガリウム原子が軸配位子としてヒドロキシ基を有するもの) 、プロモガリウムフタロシアニン (ガリウム原子が軸配位子として臭素原子を有するもの) 、ヨードガリウムフタロシアニン (ガリウム原子が軸配位子としてヨウ素原子を有するもの) が好ましい。

【 0 0 3 8 】

さらに、アシッドペースティング法により処理した低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンが、本発明が有効に作用し好ましい。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の製造方法で得られるガリウムフタロシアニン結晶は、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が電荷発生物質として優れた特性を有し好ましく、中でも C u 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° 、および 28.3° 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が特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明の溶剤中で行われるミリング処理工程について説明する。

【 0 0 4 1 】

ここで行うミリング処理とは、例えば、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナボールなどの分散剤とともにサンドミル、ボールミルなどのミリング装置を用いて行う処理である。ミリング時間は、4～60時間程度が好ましい。特に好ましい方法は、4～8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。

【0042】

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。前記式(1)で示されるアミン化合物の使用量は、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。

【0043】

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、N-メチル-2-ピロリドン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。

【0044】

中でも、アミド系溶剤、およびスルホキシド系溶剤の内から選ばれる少なくとも一種であることが、本発明の効果の点で好ましく。さらに、N,N-ジメチルホルムアミド、およびジメチルスルホキシド溶剤の内から選ばれる少なくとも一種であることが、特に好ましい。

【0045】

本発明の得られたガリウムフタロシアニン結晶が前記式(1)で示されるアミン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X線回折測定、およびNMR測定のデータを解析することにより決定した。

【0046】

本発明の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。

【0047】

[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：2θ / 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

インシデントモノクロ：使用

カウンターモノクロメーター：不使用

発散スリット：開放

発散縦制限スリット：10.00mm

散乱スリット：開放

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

【0048】

〔 NMR 測定 〕

使用測定器：BRUKER 製、AVANCE III 500

溶媒：重硫酸 (D_2SO_4)

【 0049 】

本発明で得られたガリウムフタロシアニン結晶は、光導電体としての機能に優れ、電子写真感光体以外にも、太陽電池、センサー、スイッチング素子などに適用することができる。

【 0050 】

次に、本発明で得られたガリウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体における電荷発生物質として適用する場合を説明する。

【 0051 】

感光層には、電荷発生物質および電荷輸送物質をともに含有する単一層からなる感光層（単層型感光層）や、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを積層してなる感光層（積層型感光層）がある。なお、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は逆であってもよい。

【 0052 】

本発明に用いられる支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金および白金を用いることができる。その他にはアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化インジウム - 酸化スズ合金を真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂およびポリフッ化エチレン）、導電性粒子（例えば、アルミニウム粒子、酸化チタン粒子、酸化スズ粒子、酸化亜鉛粒子、カーボンブラック、銀粒子など）を結着樹脂とともにプラスチックまたは前記支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させた支持体や、導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

【 0053 】

本発明においては、支持体および感光層の間にはバリア機能と接着機能とを持つ下引き層（バリア層、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（ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、共重合ナイロンおよび N - アルコキシメチル化ナイロンなど）、ポリウレタン、にかわ、酸化アルミニウムおよびゼラチンなどが用いられる。その膜厚は 0.1 ~ 10 μm 、好ましくは 0.5 ~ 5 μm である。

【 0054 】

単層型感光層を形成する場合、本発明に係るガリウムフタロシアニン結晶の電荷発生物質と電荷輸送物質を結着樹脂溶液中に混合して、この混合液を支持体上に塗布し、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。

【 0055 】

積層型感光層を形成する場合、電荷発生層は、本発明に係るガリウムフタロシアニン結晶を結着樹脂溶液中に分散させて得ら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。また、蒸着によって電荷発生層を形成することもできる。

【 0056 】

電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を溶剤に溶解させて得られ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ることによって形成することができる。

電荷輸送物質としては、例えば、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0057】

各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、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体、ポリビニルベンザールなどの樹脂が用いられる。

【0058】

感光層の塗布方法としては、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、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。

【0059】

感光層が単層型である場合、膜厚は、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

感光層が積層型である場合、電荷発生層の膜厚は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、電荷輸送層の膜厚は、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0060】

感光層が積層型である場合、電荷発生物質の含有量は、電荷発生層の全質量に対して $20 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、 $50 \sim 80$ 質量%であることがより好ましい。また、電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して $20 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $30 \sim 70$ 質量%であることがより好ましい。

【0061】

感光層が単層型である場合、電荷発生物質の含有量は、感光層の全質量に対して $3 \sim 30$ 質量%であることが好ましい。また、電荷輸送物質の含有量は、感光層の全質量に対して $30 \sim 70$ 質量%であることが好ましい。

【0062】

本発明に係るガリウムフタロシアニン結晶を電荷発生物質として用いる場合、他の電荷発生物質と混合して用いることもできる。この場合、ガリウムフタロシアニン結晶の含有率は、全電荷発生物質に対して 50 質量%以上が好ましい。

【0063】

感光層上には、必要に応じて保護層を設けてもよい。保護層はポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリカーボネート（ポリカーボネートZ、変性ポリカーボネートなど）、ナイロン、ポリイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマーなどの樹脂を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上に塗布し、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。

保護層の膜厚は、 $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

保護層には、導電性粒子や紫外線吸収剤などを含有させてもよい。導電性粒子としては、例えば、酸化スズ粒子などの金属酸化物粒子が挙げられる。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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

10

20

30

40

50

ある。

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

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 0 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 などの構成要素のうち、複数の構成要素を容器に納めて一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、このプロセスカートリッジを電子写真装置本体に対して着脱自在に構成することができる。例えば、帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 から選択される少なくとも 1 つを電子写真感光体 1 とともに一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段 12 を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 11 とすることができる。

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

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 】

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

〔 実施例 1 - 1 〕

特開 2011-94101 号公報に記載の合成例 1 に続いて実施例 1-1 と同様に処理して得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン 0.5 部、例示化合物（1）（製品コード：159400050、アクロス オルガニクス（株）製）1.0 部、および、N,N-ジメチルホルムアミド 10 部を、直径 0.8 mm のガラスビーズ 20 部とともにボールミルでミリング処理を室温（23）下で 40 時間行った。この分散液からガリウムフタ

10

20

30

40

50

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0.5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測定により例示化合物(1)が結晶中に0.31%含有されていることが確認された。

【0075】

〔実施例1-2〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部を例示化合物(1)2.0部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.45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。

10

また、NMR測定により例示化合物(1)が結晶中に0.82%含有されていることが確認された。

【0076】

〔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部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.35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線回折を図3に示す。

また、NMR測定により例示化合物(1)が結晶中に0.83%含有されていることが確認された。

20

【0077】

〔実施例1-4〕

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部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.42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3と同様であった。

また、NMR測定により例示化合物(1)が結晶中に1.67%含有されていることが確認された。

【0078】

30

〔実施例1-5〕

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

また、NMR測定により例示化合物(2)が結晶中に0.16%含有されていることが確認された。

【0079】

〔実施例1-6〕

40

実施例1-3において、例示化合物(1)1.0部を例示化合物(2)0.5部に代えた以外は、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0.37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測定により例示化合物(2)が結晶中に0.30%含有されていることが確認された。

【0080】

〔実施例1-7〕

実施例1-4において、例示化合物(1)1.0部を例示化合物(2)0.5部に代えた以外は、実施例1-4と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.

50

46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線回折を図4に示す。

また、NMR測定により例示化合物(2)が結晶中に0.49%含有されていることが確認された。

【0081】

〔実施例1-8〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部を例示化合物(3)(製品コード：B1212、東京化成工業(株)製)1.0部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.43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。

10

また、NMR測定により例示化合物(3)が結晶中に2.09%含有されていることが確認された。

【0082】

〔実施例1-9〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部を例示化合物(4)(製品コード：B1433、東京化成工業(株)製)1.0部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.5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測定により例示化合物(4)が結晶中に0.28%含有されていることが確認された。

20

【0083】

〔実施例1-10〕

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

また、NMR測定により例示化合物(24)が結晶中に0.16%含有されていることが確認された。

【0084】

〔比較例1-1〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部を加えなかった以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.4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。

30

【0085】

〔比較例1-2〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部を4,4'-ジメトキシベンゾフェノン1.0部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.38部得た。

【0086】

〔比較例1-3〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部を3,3'-ジニトロベンゾフェノン1.0部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.4部得た。

40

【0087】

〔比較例1-4〕

実施例1-1において、例示化合物(1)1.0部をベンゾフェノン1.0部に代えた以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.14部得た。

【0088】

〔比較例1-5〕

50

実施例 1 - 1 において、例示化合物 (1) 1 . 0 部をアントラキノン 1 . 0 部に代えた以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶とアントラキノン結晶との混合物を 0 . 8 部得た。

【 0 0 8 9 】

〔 比較例 1 - 6 〕

実施例 1 - 3 において、例示化合物 (1) 1 . 0 部を加えなかった以外は、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 . 2 8 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 3 と同様であった。

【 0 0 9 0 】

〔 比較例 1 - 7 〕

実施例 1 - 4 において、例示化合物 (1) 1 . 0 部を加えなかった以外は、実施例 1 - 4 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 . 3 9 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。

【 0 0 9 1 】

〔 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 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 (株) 製) 1 5 部、レゾール型フェノール樹脂 (商品名 : フェノライト J - 3 2 5 、大日本インキ化学工業 (株) 製、固形分 7 0 質量 %) 4 3 部、シリコンオイル (商品名 : S H 2 8 P A 、東レシリコン (株) 製) 0 . 0 1 5 部、シリコン樹脂 (商品名 : トスパール 1 2 0 、東芝シリコン (株) 製) 3 . 6 部、2 - メトキシ - 1 - プロパノール 5 0 部、メタノール 5 0 部からなる溶液を 2 0 時間、ボールミルで分散処理することによって、導電層用塗布液を調製した。

この導電層用塗布液を、支持体としてのアルミニウムシリンダー (直径 2 4 m m) 上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 3 0 分間 1 4 0 ° で乾燥させることによって、膜厚が 1 5 μ m の導電層を形成した。

【 0 0 9 2 】

次に、共重合ナイロン樹脂 (商品名 : アミラン C M 8 0 0 0 、東レ (株) 製) 1 0 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 E F - 3 0 T 、帝国化学 (株) 製) 3 0 部を、メタノール 4 0 0 部 / n - ブタノール 2 0 0 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 . 5 μ m の下引き層を形成した。

【 0 0 9 3 】

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) 1 0 部、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) 5 部、および、シクロヘキサノン 2 5 0 部を、直径 1 m m のガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、1 時間分散処理し、これに酢酸エチル 2 5 0 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。

【 0 0 9 4 】

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 1 0 分間 1 0 0 ° で乾燥させることによって、膜厚が 0 . 1 6 μ m の電荷発生層を形成した。

【 0 0 9 5 】

次に、下記式 (4) で示される化合物 (電荷輸送物質) 8 部、および、ポリカーボネート (商品名 : ユーピロン Z - 2 0 0 、三菱ガス化学 (株) 製) 1 0 部を、モノクロロベンゼン 7 0 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。

【 0 0 9 6 】

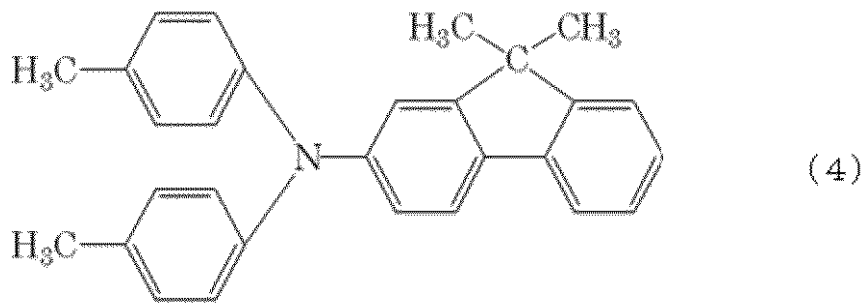
10

20

30

40

【化 6】



10

【 0 0 9 7 】

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 1 0 で乾燥させることによって、膜厚が 2 3 μ m の電荷輸送層を形成した。

【 0 0 9 8 】

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 0 9 9 】

〔 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ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を実施例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 2 の電子写真感光体を作製した。

20

【 0 1 0 0 】

〔 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ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を実施例 1 - 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 3 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 1 】

〔 実施例 2 - 4 〕

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

30

【 0 1 0 2 】

〔 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ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を実施例 1 - 5 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 5 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 3 】

〔 実施例 2 - 6 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を実施例 1 - 6 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以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 6 の電子写真感光体を作製した。

40

【 0 1 0 4 】

〔 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ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を実施例 1 - 7 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 7 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 5 】

〔 実施例 2 - 8 〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロ

50

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以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 8 の電子写真感光体を作製した。

【0106】

〔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作製した。

【0107】

〔実施例 2 - 10〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 10 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして実施例 2 - 10 の電子写真感光体を作製した。

10

【0108】

〔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。

【0109】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例 1 - 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、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。

20

【0110】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例 1 - 3 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、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。

【0111】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例 1 - 4 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして比較例 2 - 4 の電子写真感光体を作製した。

30

【0112】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例 1 - 5 で得られた混合物に変更した以外は、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作製した。

【0113】

〔比較例 2 - 6〕

実施例 2 - 1 において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例 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に変更した以外は、実施例 2 - 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。

40

【0114】

〔比較例 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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を比較例 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以外は、実施例 2 - 1 と同様にして比較例 2 - 7 の電子写真感光体を作製した。

【0115】

〔実施例 2 - 1 ~ 2 - 10 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 7 の評価〕

実施例 2 - 1 ~ 2 - 10 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 7 の電子写真感光体について、光感

50

度特性評価およびゴースト画像評価を行った。

【0116】

(光感度特性評価)

この様にして作製した電子写真感光体を、湾曲NESEAガラスを用いる直接電圧印加方式の電子写真感光体測定装置を用いて光感度特性を測定した。なお、測定シーケンスについては、電子写真感光体をコンデンサとみなし、コンデンサモデルのシーケンスとした。この測定は、図5に示すように進められる。具体的には、まず、電子写真感光体の履歴を除去するために露光光(像露光光)および前露光光を電子写真感光体に照射し、10ミリ秒後に所定の印加電圧(V_a)を電子写真感光体に印加する。次に、20ミリ秒後に電位($V_d + V_c$)を測定し、測定後、電子写真感光体の電位をアースに落とす。次に、計測器に挿入されているコンデンサの分担電位(V_c)の測定を行い、これらの結果から求めた表面電位(V_d)を電子写真感光体の電位とした。なお、 V_d が-700Vになったその20ミリ秒後、ハロゲン光を778nmの干渉フィルターで分光した(像露光波長)光を100ミリ秒間照射し、395ミリ秒後に表面電位を測定する。光感度(500)は表面電位が露光(像露光)により-200Vになるときの光量(cJ/m^2)から求めた。また、1600Luxのハロゲン光(前露光光)を100ミリ秒照射後の500ミリ秒後の表面電位を残留電位とした。評価結果を表1に示す。

10

【0117】

(ゴースト画像評価)

評価用の電子写真装置としては、日本ヒューレットパカード(株)製のレーザービームプリンター(商品名:Color Laser Jet CP3525dn)を、以下に示す改造を施して用いた。すなわち、前露光は点灯せず、帯電条件と像露光量は可変で作動するようにした。また、シアン色用のプロセスカートリッジに作製した電子写真感光体を装着してシアンのプロセスカートリッジのステーションに取り付け、他の色用のプロセスカートリッジをプリンター本体に装着せずとも作動するようにした。

20

【0118】

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

【0119】

まず、23 / 55%RHの常温常湿環境下で、初期の暗部電位が-500V、明部電位が-100Vになるように帯電条件と像露光量を調整した。電位設定の際のドラム状電子写真感光体の表面電位の測定は、カートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ(商品名:model6000B-8、トレック・ジャパン(株)製)を装着し、円筒状の電子写真感光体の中央部の電位を表面電位計(商品名:model344、トレック・ジャパン(株)製)を使用して測定した。

30

【0120】

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

【0121】

次に、電子写真感光体を評価用の電子写真装置とともに15 / 10%RHの低温低湿環境下で3日間放置した後、ゴースト画像評価を行った。そして、同条件下で1000枚の通紙耐久試験を行い、耐久試験直後および耐久試験15時間後でのゴースト画像評価を行った。低温低湿環境下における評価結果を表2に合わせて示す。

40

【0122】

なお、通紙耐久試験は、印字率1%でE文字画像をA4サイズの普通紙にシアン単色で印字する条件で行った。

【0123】

また、ゴースト画像評価の方法は、以下のようにした。

【0124】

50

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

【0125】

4種類のゴーストチャートとは、プリント書き出し位置から30mm以降のハーフトーンパターンのみ異なるチャートで、ハーフトーンは以下の4種類である。

- (1) 横*1ドット、1スペースの印字（レーザー露光）パターン。
- (2) 横*2ドット、2スペースの印字（レーザー露光）パターン。
- (3) 横*2ドット、3スペースの印字（レーザー露光）パターン。
- (4) 桂馬パターンの印字（レーザー露光）パターン。（将棋の桂馬の動きのように6マスに2ドット印字するパターン）

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

【0126】

ゴースト画像のランク分けは以下のように行った。なお、ランク4、5、6は、本発明の効果が十分に得られていないと判断した。

- ランク1：いずれのゴーストチャートでもゴーストは見えない。
- ランク2：特定のゴーストチャートでゴーストがうっすら見える。
- ランク3：いずれのゴーストチャートでもゴーストがうっすら見える。
- ランク4：特定のゴーストチャートでゴーストが見える。
- ランク5：いずれのゴーストチャートでもゴーストが見える。
- ランク6：特定のゴーストチャートでゴーストがはっきり見える。

【0127】

【表1】

表1

光感度特性評価結果

	光感度特性	
	$\Delta 500$ (cJ/nm^2)	残留電位 (-V)
実施例2-1	0.18	10
実施例2-2	0.19	10
実施例2-3	0.15	27
実施例2-4	0.18	29
実施例2-5	0.17	32
実施例2-6	0.17	36
実施例2-7	0.19	37
実施例2-8	0.19	20
実施例2-9	0.19	26
実施例2-10	0.19	25
比較例2-1	0.21	39
比較例2-2	0.21	27
比較例2-3	0.20	19
比較例2-4	0.20	20
比較例2-5	0.41	26
比較例2-6	0.20	39
比較例2-7	0.20	49

【0128】

【表 2】

表2
ゴースト画像評価結果

	常温常湿環境下			低温低湿環境下		
	初期	耐久試験 直後	耐久試験 15時間後	初期	耐久試験 直後	耐久試験 15時間後
	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク	ゴースト ランク
実施例 2－1	2	3	2	2	3	3
実施例 2－2	2	3	2	2	3	2
実施例 2－3	2	3	2	2	3	2
実施例 2－4	2	3	3	3	3	3
実施例 2－5	1	2	2	1	2	2
実施例 2－6	1	2	2	2	2	2
実施例 2－7	2	2	2	2	3	3
実施例 2－8	2	3	2	2	3	3
実施例 2－9	2	3	3	2	3	3
実施例 2－10	2	2	1	1	2	2
比較例 2－1	4	5	4	5	6	5
比較例 2－2	3	4	4	4	5	5
比較例 2－3	5	6	5	6	6	6
比較例 2－4	3	4	4	4	5	4
比較例 2－5	感度が悪く評価できず					
比較例 2－6	4	6	6	5	6	6
比較例 2－7	4	5	5	5	6	6

【符号の説明】

【 0 1 2 9 】

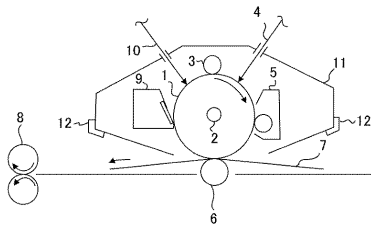
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 像露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ
- 12 案内手段

10

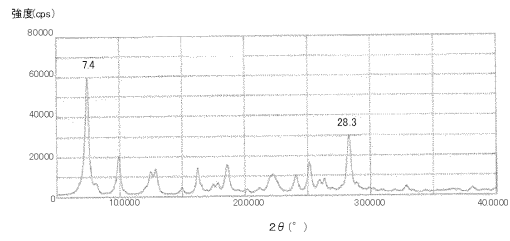
20

30

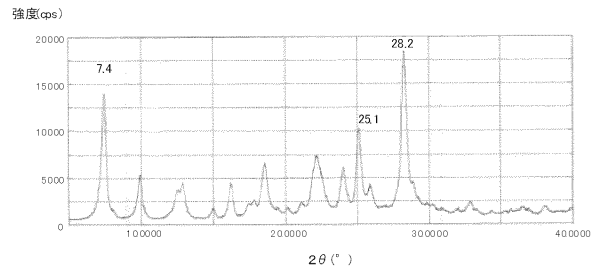
【図 1】



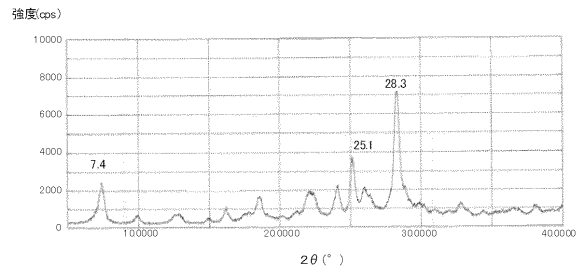
【図 2】



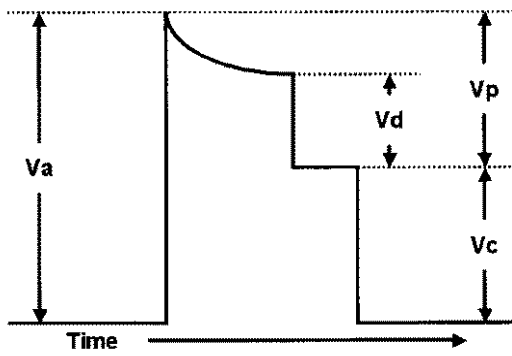
【図 3】



【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 田中 正人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 川原 正隆
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 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 村上 健
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 吉田 晃
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 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開2013-137515(JP,A)
特開2012-032781(JP,A)
特開2006-072304(JP,A)
特開平11-311873(JP,A)
特開平11-035842(JP,A)
特開平08-269356(JP,A)
特開平08-245900(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B 67/00
G03G 5/00
Caplus/REGISTRY(STN)