

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-102933

(P2016-102933A)

(43) 公開日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/06 371	2H068
G03G 5/05 (2006.01)	G03G 5/05 101	
	G03G 5/05 104B	
	G03G 5/05 102	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2014-241864 (P2014-241864)	(71) 出願人	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26年11月28日 (2014.11.28)	(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】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】高品質な画像を出力可能な電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法ならびに、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供する。

【解決手段】電荷発生層が有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有し、有機化合物(P)が、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であり、有機化合物(P)の含有量が、ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して0.1質量%以上1.5質量%以下であり、電荷輸送層がシロキサン構造を有する樹脂を含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

前記電荷発生層が有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有し、

前記有機化合物(P)が、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であり、

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

前記電荷輸送層がシロキサンの構造を有する樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記電荷輸送層が、さらにシロキサン構造を有しない樹脂を含有し、

シロキサン構造を有する樹脂の含有量が、電荷輸送層に含有される全樹脂に対して0.1質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記電荷輸送層が、1気圧における沸点が150以上の化合物(Q)を含有する請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記化合物(Q)の含有量が、電荷輸送層の全質量に対して0.001質量%以上2質量%以下である請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記化合物(Q)が温度23、1気圧で液体であり、

前記電荷輸送層が、

前記化合物(Q)と、

トルエンおよびキシレンのいずれかと

を含む塗布液を用いて形成されたものである請求項3または4に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記化合物(Q)が、ガリウムフタロシアニン結晶の含有する有機化合物(P)と混和性を有する化合物である請求項3～5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記化合物(Q)が、安息香酸エチル、安息香酸メチル、酢酸ベンジル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、炭酸プロピレンおよびγ-ブチロラクトンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項3～6のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記有機化合物(P)の含有量が、ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して0.3質量%以上1.2質量%以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記有機化合物(P)が、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミドからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1～8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あるいはクロロガリウムフタロシアニン結晶のいずれかである請求項1～9のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法であって、
前記製造方法が、
結晶内に前記有機化合物 (P) を含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有する塗布液の塗膜を乾燥させて電荷発生層を形成させる工程と、
前記シロキサン構造を有する樹脂を含有する塗布液の塗膜を乾燥させて電荷輸送層を形成させる工程と
を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、
電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

10

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、ならびに、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、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】

20

【0002】

電子写真感光体は、電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ電荷発生層および電荷輸送層に分担させた機能分離型の積層感光体が一般的である。

【0003】

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

【0004】

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

30

【0005】

特許文献 1 には、極性有機溶剤を含有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が開示されている。N, N - ジメチルホルムアミドなどを変換溶剤に使用することにより結晶内に取り込まれ、優れた感度特性を有する結晶が得られている。しかしながら、優れた感度特性を有する反面、繰り返し使用後の電氣的劣化として、フォトメモリーが発生する場合がある。フォトメモリーは、プロセスカートリッジや電子写真装置の繰り返し使用後のメンテナンスなどを行う際に、電子写真感光体が蛍光灯などの光を浴びることで生成したキャリアが感光層に滞留することで発生する。この状態で画像形成を行うと、光を浴びた部分と光を浴びていない部分との間に電位差が生じ、画像上では濃度ムラを有する画像欠陥となる。

40

【0006】

一方、電子写真感光体の表面層である電荷輸送層には、帯電、露光、現像、転写およびクリーニングなどの電氣的、機械的な外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。それらの中でもクリーニングに関しては、電荷輸送層に対し、接触部材 (クリーニングブレードなど) との摩擦力の低減 (潤滑性) も求められている。特に、電子写真装置の使用開始時には、電子写真感光体の表面に潤滑効果を有する現像剤が存在しないため、電子写真感光体の表面に潤滑性を付与することが必要となる。

【0007】

電子写真感光体の表面に潤滑性を付与することを目的として、特許文献 2 には、ポリジ

50

メチルシロキサンなどのシリコンオイルを電子写真感光体の表面層に添加する方法が提案されている。しかしながら、添加後の表面層が白濁し、濃度低下やムラ等の画像欠陥が発生しやすい場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平7-331107号公報

【特許文献2】特開平7-13368号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

近年、電子写真プロセスの高速化が進んでおり、高速プロセスで使用する際に、画像欠陥のない、高品質の画像が形成されることが求められている。

【0010】

本発明の目的は、電荷発生層中の電荷発生物質の改良と電荷輸送層の改良を同時に行うことにより、高速プロセスで使用しても使用開始時から良好なクリーニング性を有し、さらに、繰返し使用後のフォトメモリーが改善された高品質な画像を出力可能な電子写真感光体を提供することにある。

【0011】

また、本発明の他の目的は、前記電子写真感光体の製造方法、前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、電子写真装置を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

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

前記電荷発生層が有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有し、

前記有機化合物(P)が、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であり、

30

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

前記電荷輸送層がシロキサン構造を有する樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

また、本発明は、前記の電子写真感光体の製造方法であって、

前記製造方法が、

結晶内に前記有機化合物(P)を含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有する塗布液の塗膜を乾燥させて電荷発生層を形成させる工程と、

前記シロキサン構造を有する樹脂を含有する塗布液の塗膜を乾燥させて電荷輸送層を形成させる工程と

40

を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法に関する。

【0013】

また、本発明は、前記の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジに関する。

【0014】

また、本発明は、前記の電子写真感光体、ならびに、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置に関する。

【発明の効果】

【0015】

50

本発明によれば、高速プロセスで使用しても使用開始時から良好なクリーニング性を有し、繰返し使用後のフォトメモリーも改善された高品質な画像を出力可能な電子写真感光体を提供することができる。さらに、前記電子写真感光体の製造方法、ならびに、前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【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1-13で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図である。

【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、支持体および該支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とを有する。

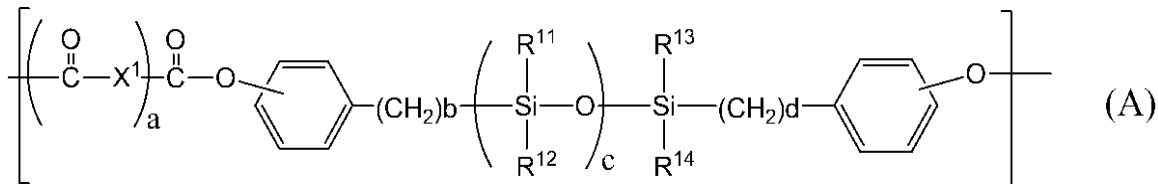
電荷発生層が有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶を含有し、有機化合物(P)の含有量が、ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニンに対して0.1質量%以上1.5質量%以下である。有機化合物(P)は、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、N-ビニルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。

そして、前記電荷輸送層がシロキサン構造を有する樹脂を含有する。

【0018】

電荷輸送層が含有するシロキサン構造を有する樹脂としては、下記式(A)の構造単位を有する樹脂が挙げられる(ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂)。

【化1】

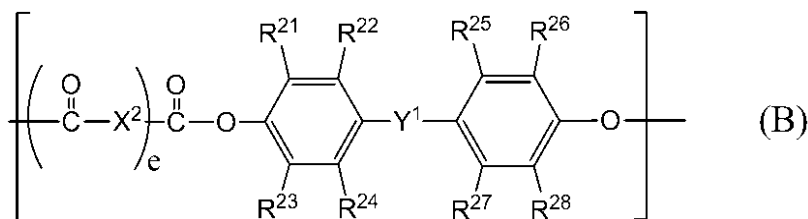


(上記式(A)中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基から選ばれるいずれかを示し、 a は0または1の整数、 b および d は1~20の整数、 c は1~500の整数を示す。 X^1 は m -フェニレン基、 p -フェニレン基、または二つの p -フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。)

【0019】

また、式(A)の構造単位を有する樹脂は、下記式(B)の構造単位を有する樹脂との共重合体であることが好ましい。

【化2】



(上記式(B)中の $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、または、アルコキシ基を示す。 Y^1 は、単結合、炭素数が1~3個のアルキル基で

10

20

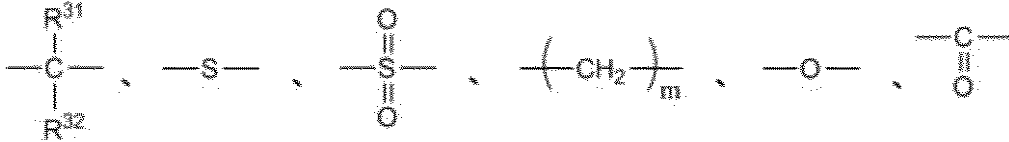
30

40

50

置換もしくは無置換の5～8員環のシクロアルキリデン基、または、以下に示す2価の基を示す。

【化3】

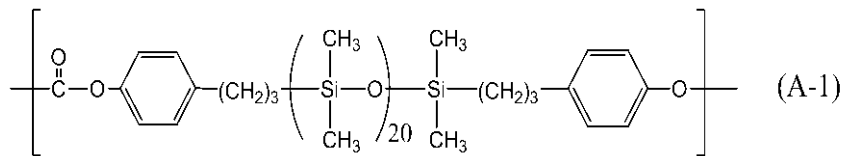


ここで、 R^{31} および R^{32} は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のアルケニル基である。 e は0または1の整数を示す。 m は2～5の整数を示す。 X^2 は m -フェニレン基、 p -フェニレン基、または二つの p -フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。) 10

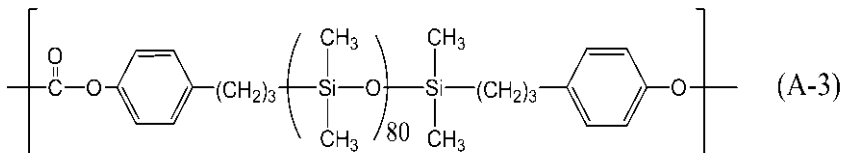
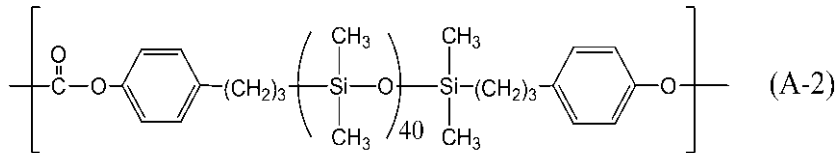
【0020】

以下に、上記式(A)の構造単位および上記式(B)の構造単位的具体例を示す。

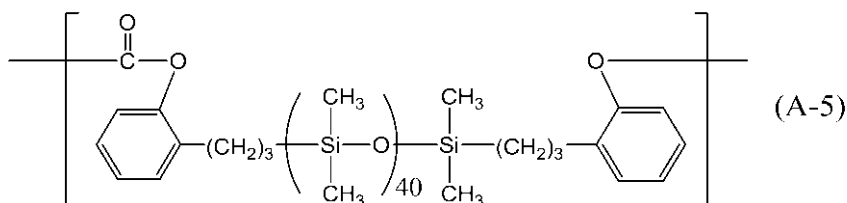
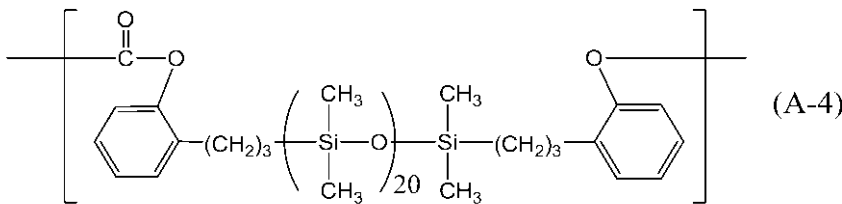
【化4】



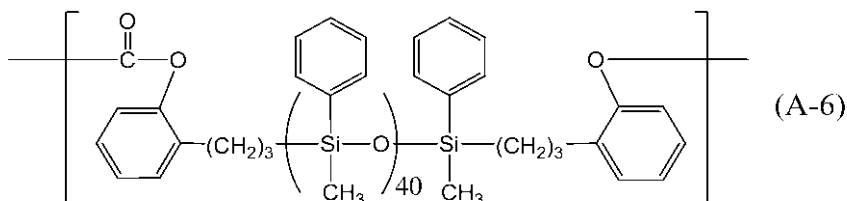
20



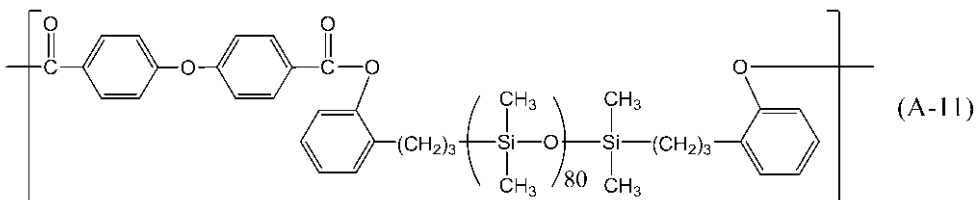
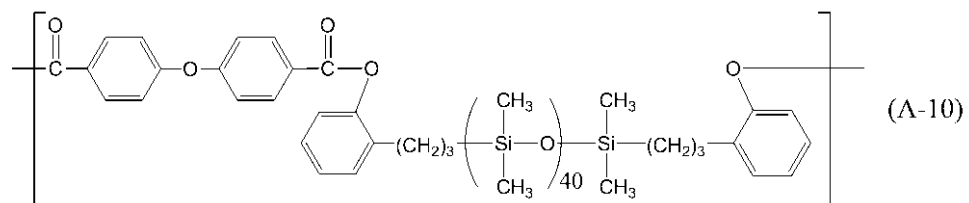
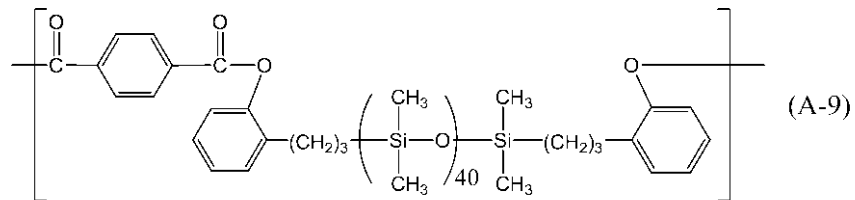
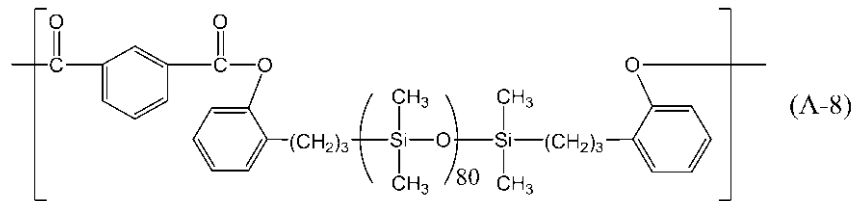
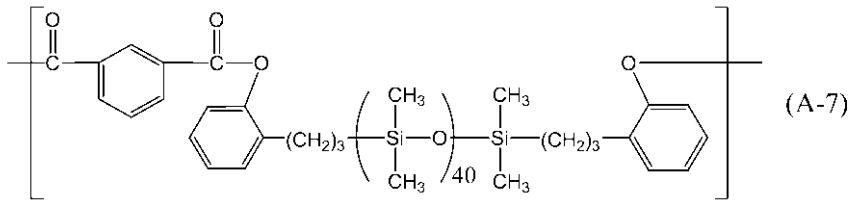
30



40



【化5】



10

20

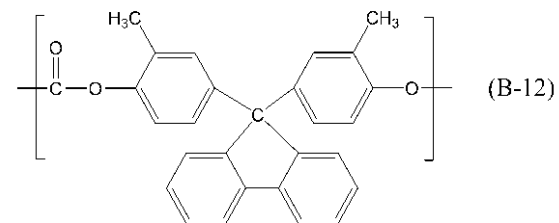
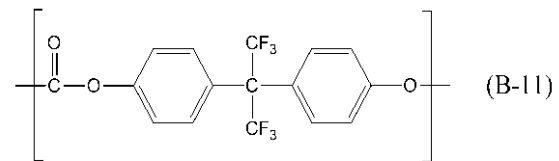
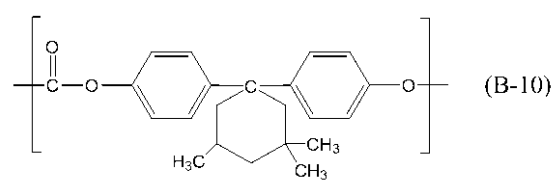
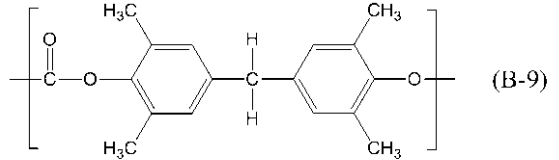
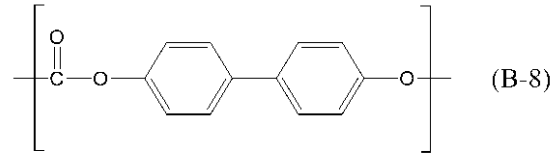
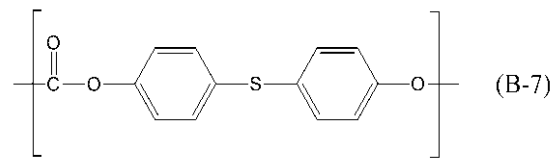
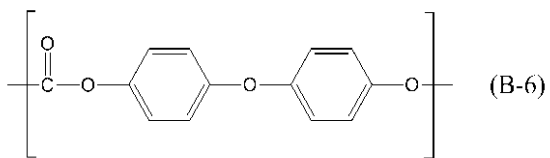
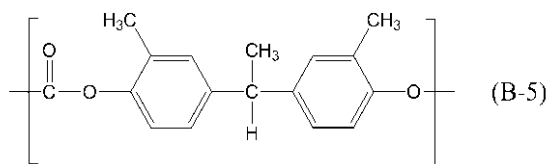
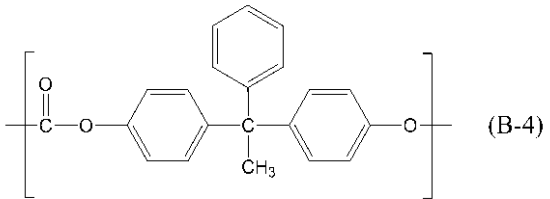
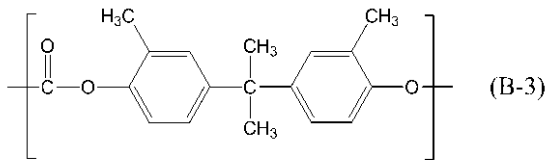
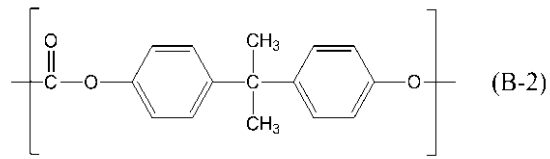
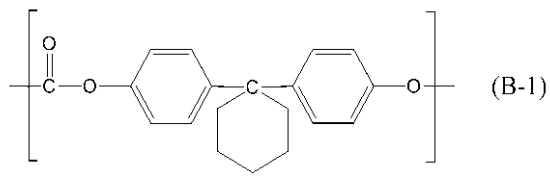
30

【0021】

式(A)の構造単位としては、(A-4)、(A-5)、(A-7)、(A-8)、(A-10)および(A-11)で示される構造単位が好ましい。

【0022】

【化 6】

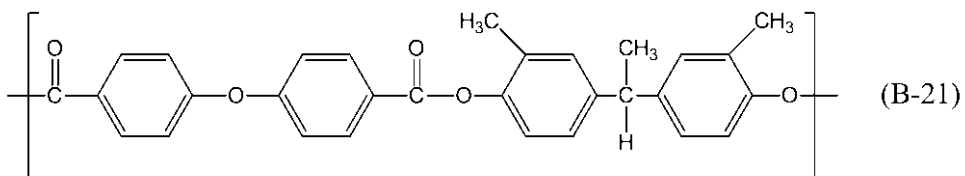
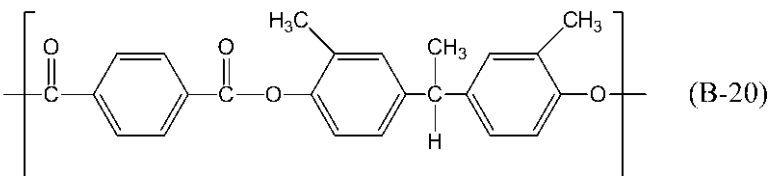
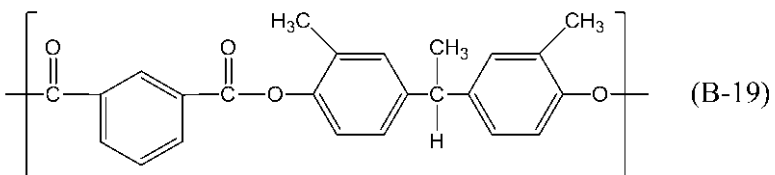
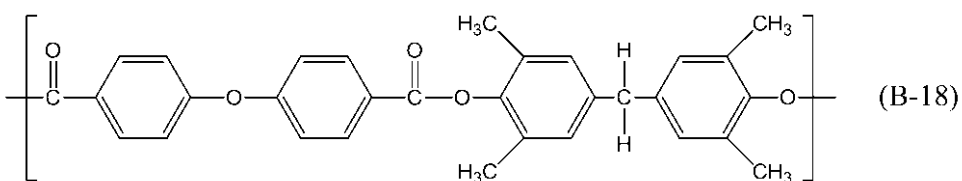
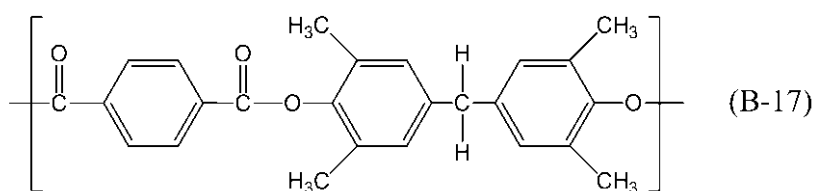
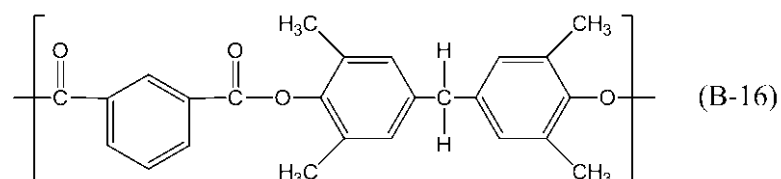
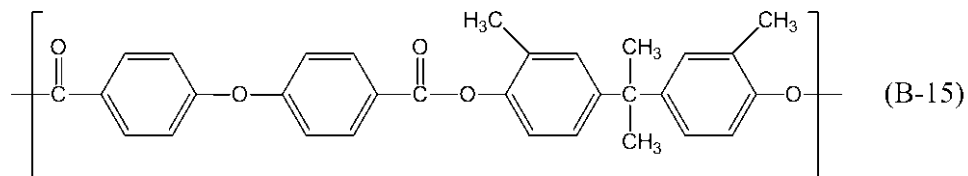
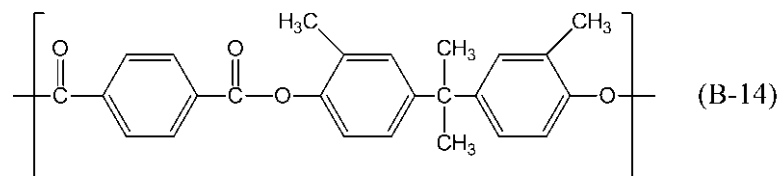
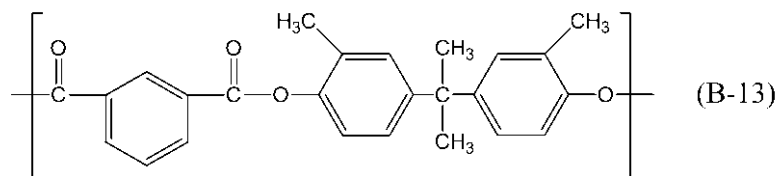


10

20

30

【化 7】



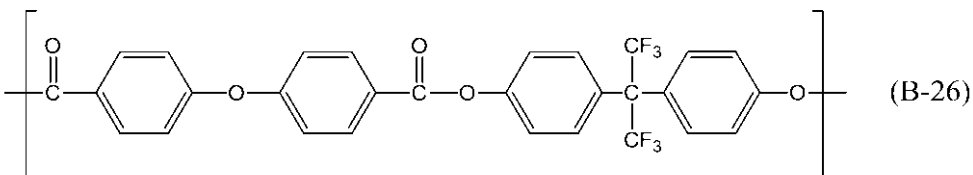
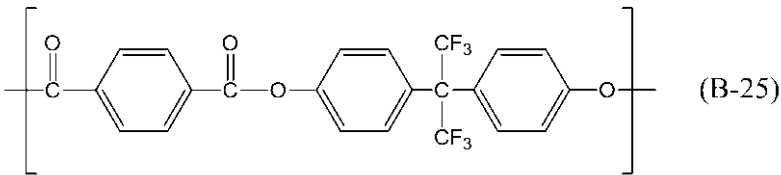
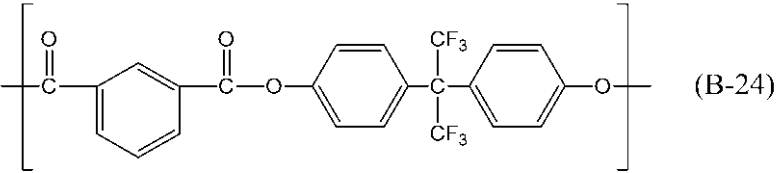
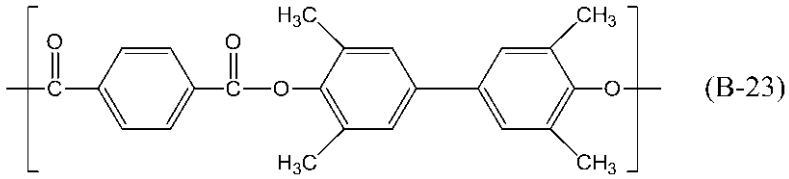
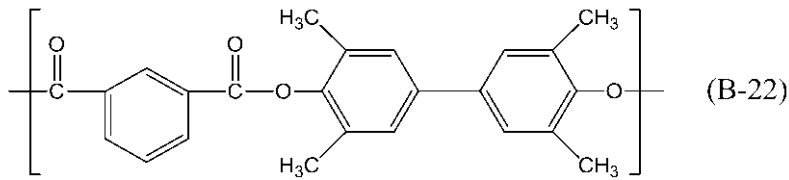
10

20

30

40

【化 8】



10

20

【0023】

式(B)の構造単位としては、(B-10)、(B-12)、(B-13)、(B-14)、(B-16)、(B-17)、(B-21)、(B-22)および(B-23)で示される構造単位が好ましい。

30

【0024】

シロキサン構造を有する樹脂として、式(A)の構造単位および式(B)の構造単位を有する樹脂(共重合体)の具体例を表1に示す。表1中、PCはポリカーボネート樹脂、PEはポリエステル樹脂をそれぞれ示す。また、式(A)の構造単位および式(B)の構造単位の欄の括弧内の数値は混合比を示す。

【0025】

【表 1】

表1

シロキサン構造を有する樹脂	式(A)の構造単位	式(B)の構造単位	式(A)と式(B)の重合比(モル比)	重量平均分子量
PC-1	A-1	B-1	1:9	50000
PC-2	A-4	B-1	1:9	40000
PC-3	A-5	B-1	1:7	40000
PC-4	A-4	B-6	1:9	50000
PC-5	A-4	B-8	1:9	60000
PC-6	A-4	B-10	1:9	40000
PC-7	A-4	B-11	1:9	50000
PC-8	A-4	B-12	2:8	40000
PC-9	A-4	B-1+B-11(6/2.5)	1.5:8.5	60000
PE-1	A-7+A-9(5/5)	B-13+B-14(5/5)	1:9	40000
PE-2	A-7+A-9(5/5)	B-16+B-17(7/3)	2:8	50000
PE-3	A-7+A-9(5/5)	B-22+B-23(5/5)	1:9	40000
PE-4	A-7+A-9(5/5)	B-24+B-25(7/3)	3:7	40000

10

【0026】

20

上記のポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂の共重合形態は、ブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合などのいずれの形態であってもよい。

【0027】

これらのポリカーボネート樹脂、およびポリエステル樹脂は、公知の方法で合成することができる。例えば、特開2007-047655号公報、特開2007-072277号公報に記載の方法で合成することができる。本発明においても同様の合成法を用いた。

【0028】

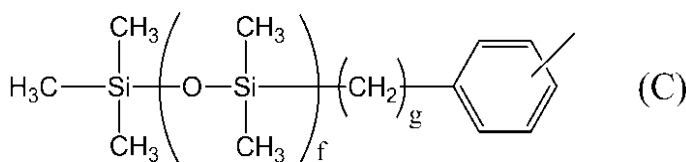
上記のポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂の重量平均分子量としては、20,000以上300,000以下が好ましく、より好ましくは、40,000以上200,000以下が好ましい。本発明において、樹脂の重量平均分子量とは、常法に従い、特開2007-79555号公報に記載の方法により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

30

【0029】

また、上記のポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂は、末端にシロキサン構造を有する構造であってもよい。末端のシロキサン構造を式(C)に示す。

【化9】



40

式(C)中、fおよびgは、括弧内の構造の繰り返し数を示し、ポリカーボネート樹脂またはポリエステル樹脂に対するfの平均値は20以上100以下であり、gの平均値は1以上10以下である。より好ましくは、fの平均値が30以上60以下であり、gの平均値が3以上10以下である。

【0030】

式(A)の構造単位および式(B)の構造単位を有するシロキサン樹脂は、樹脂の片末端、または両末端に上記式(C)で示される末端構造を有することができる。上記式(C)で示される末端構造を樹脂の片末端に有する場合は、分子量調節剤(末端停止剤)を用いる。この分子量調節剤としては、フェノール、p-クミルフェノール、p-tert-

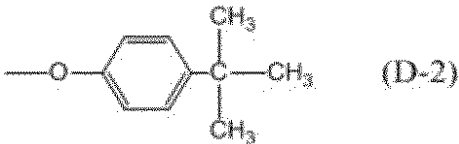
50

ブチルフェノール、安息香酸などが挙げられる。本発明においては、フェノール、p - t e r t - ブチルフェノールが好ましい。

【0031】

上記式(C)で示される末端構造を樹脂の片末端に有する場合において、もう一方の片末端の構造(他の末端構造)は、下記に示される構造である。

【化10】



10

【0032】

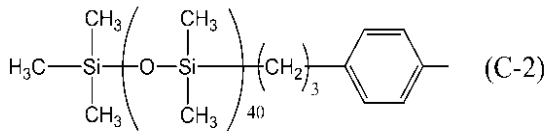
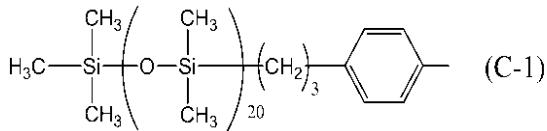
なお、式(C)および式(D-2)では、式(A)の構造単位および式(B)の構造単位の末端が酸素原子の場合、それらの構造単位との間にカルボニル基を必要とする。式(D-1)では、式(A)の構造単位および式(B)の構造単位の末端が酸素原子の場合、式(D-1)の酸素原子は不要となる。

【0033】

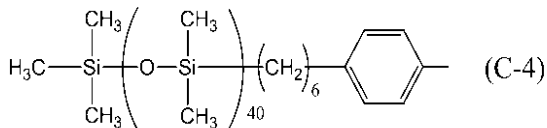
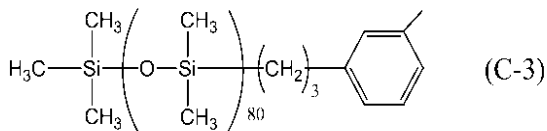
以下に、式(C)で示される末端シロキサン構造の具体例を示す。この中でも(C-2)および(C-4)の構造が好ましい。

20

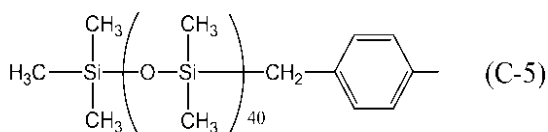
【化11】



30



40

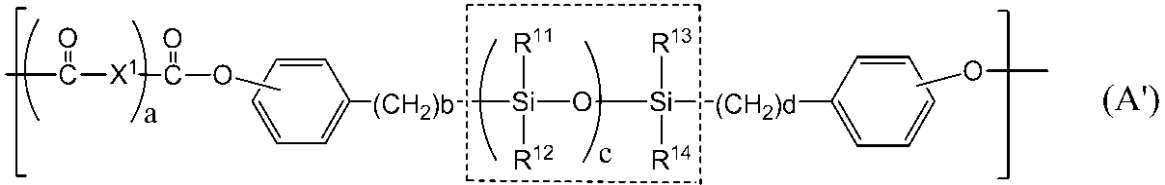


【0034】

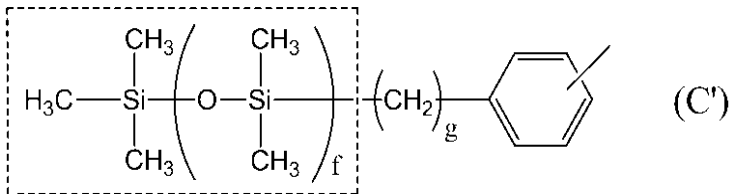
なお、式(A)および式(C)における、シロキサン構造を有する樹脂のシロキサン構造とは下記式で示すように、点線の枠内の構造を意味する。

50

【化12】



【化13】



10

【0035】

本発明において、上記のポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂は、公知の方法で合成することができる。例えば、特開2007-199688号公報に記載の方法で合成することができる。

【0036】

本発明においても同様の合成方法を用い、ポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂に応じた原材料を用いて、表2に示すポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂を合成した。なお、得られたポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂は、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて分画分離した後、各分画成分を¹H-NMR測定し、上記シロキサン部位の樹脂中の対比により樹脂組成の確定を行った。合成したポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂の具体例を表2に示す。

20

【0037】

【表2】

表2

シロキサン構造を有する樹脂	式(A)の構造単位	式(B)の構造単位	式(A)と式(B)の重合比(モル比)	片方の末端構造	他方の末端構造	重量平均分子量
PC-10	—	B-1	—	C-2	C-2	40000
PC-11	—	B-8	—	C-1	D-1	50000
PC-12	A-4	B-1	2:8	C-2	D-2	60000
PC-13	A-5	B-1	1:7	C-2	C-2	50000
PE-5	—	B-13+B-14(5/5)	—	C-2	C-2	40000
PE-6	—	B-22+B-23(5/5)	—	C-2	D-2	40000
PE-7	A-7+A-9(5/5)	B-24+B-25(7/3)	2:8	C-2	C-2	50000
PE-8	A-7+A-9+A-10+A-11 (2.25/0.75/5.25/1.75)	B-24+B-25(7/3)	2:8	C-2	C-2	60000

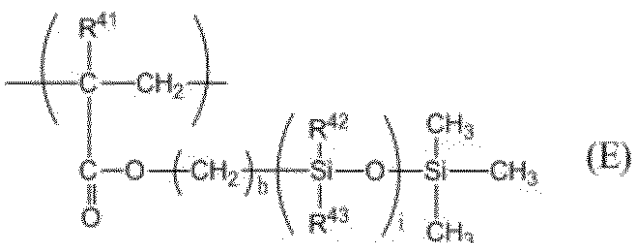
30

【0038】

本発明において、シロキサン構造を有する樹脂は、下記式(E)で示される構造単位を有するアクリル樹脂であってもよい。特に、下記式(F)または下記式(G)で示される構造単位との共重合体であることが好ましい。

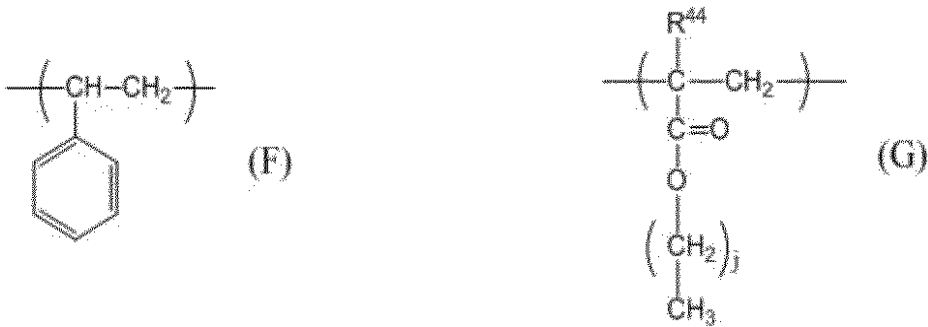
40

【化14】



50

【化 1 5】



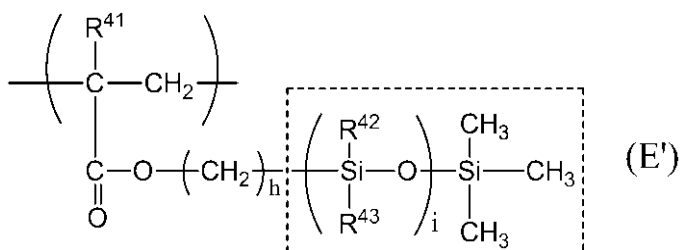
10

上記の式 (E) 中、 R^{41} は、水素、またはメチル基を示す。h は、括弧内の繰り返し数を示し、h の平均値は 0 以上 5 以下である。 $R^{42} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基またはフェニル基を示す。i は、括弧内の繰り返し数を示し、i の平均値は 10 以上 50 以下である。また、式 (G) 中、 R^{44} は水素、メチル基、フェニル基を表す。j は、0 または 1 を示す。

【0039】

式 (E) で示される構造単位を有するアクリル樹脂のシロキサン構造とは、下記式で示すように、点線の枠内の構造を意味する。

【化 1 6】

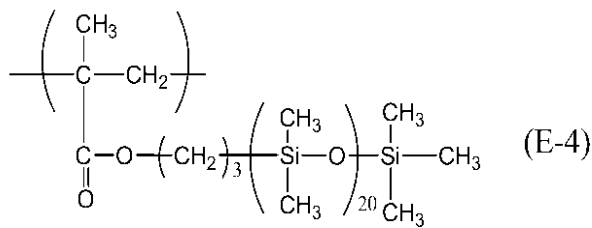
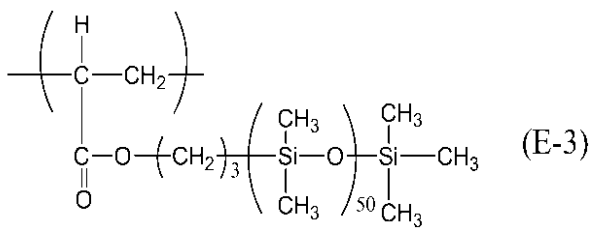
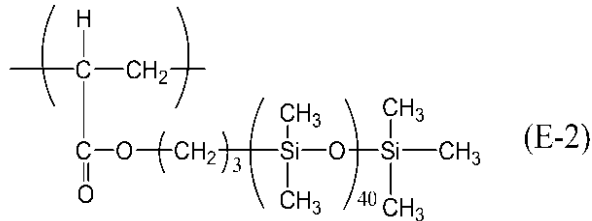
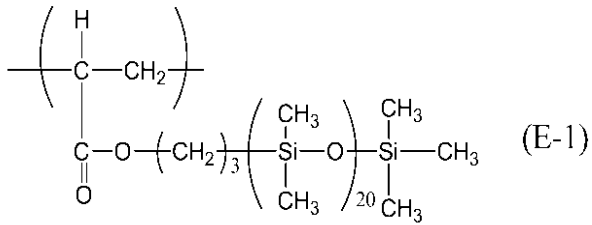


20

【0040】

式 (E) で示される構造単位的具体例を以下に示す。

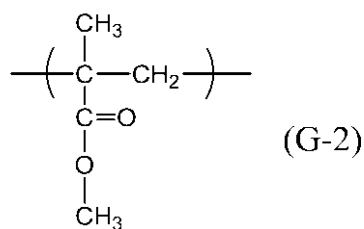
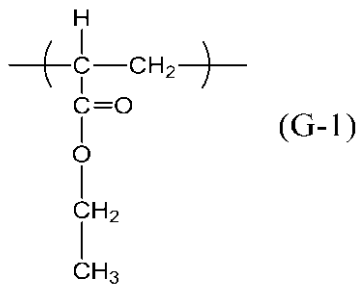
【化 1 7】



【 0 0 4 1】

式 (G) で示される構造単位 of 具体例を以下に示す。

【化 1 8】



【 0 0 4 2】

シロキサン構造を有するアクリル樹脂の合成例を表 3 に示す。これらの中でも A C - 1

10

20

30

40

50

および AC - 2 で表わされる樹脂が好ましい。

【 0 0 4 3 】

【 表 3 】

表3

シロキサン構造を有する樹脂	式(E)の構造単位	式(F)または式(G)の構造単位	式(E)と式(F)または式(G)の重合比(モル比)	重量平均分子量
AC-1	E-1	F	1:9	100000
AC-2	E-2	F	1:9	90000
AC-3	E-3	G-2	2:8	100000

10

【 0 0 4 4 】

これらのアクリル樹脂は、公知の方法、例えば、特開昭58-167606号公報や特開昭62-75462号公報に記載の方法で合成することができる。

【 0 0 4 5 】

本発明では、上記のシロキサン構造を有する樹脂に対し、結着樹脂としてシロキサン構造を有しない樹脂を併用することができる。シロキサン構造を有しない樹脂としては、前記式(B)で示される構造単位を有する樹脂等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

本発明の電子写真感光体の電荷輸送層に含有される、シロキサン構造を有する樹脂の含有量は、電荷輸送層に含有される全樹脂の全質量に対して、0.1質量%以上50質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、1質量%以上40質量%以下である。

20

【 0 0 4 7 】

本発明の電荷輸送層には、1気圧における沸点が150以上の化合物(Q)の少なくとも1種を含有させることができる。化合物(Q)としては、安息香酸メチル(沸点198、融点-15)、安息香酸エチル(沸点213、融点-34)、酢酸ベンジル(沸点212、融点-51)、3-エトキシプロピオン酸エチル(沸点166、融点-75)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(沸点179、融点-72)、炭酸プロピレン(沸点240、融点-55)、およびγ-ブチロラクトン(沸点204、融点-44)が好ましい。

30

また、化合物(Q)は、温度23、1気圧で液体であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

これらの化合物を含有することにより、電荷輸送層の潤滑性と、繰り返し使用後のフォトメモリー抑制の効果が向上する。化合物(Q)の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して、0.001質量%以上2質量%以下であることが好ましい。0.001質量%以上1.5質量%以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明においては、電荷輸送層用塗布液に化合物(Q)を含有させ、この電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、塗膜を加熱乾燥させて電荷輸送層を形成する。

40

【 0 0 5 0 】

本発明において、化合物(Q)は、電荷輸送層を形成する際の加熱乾燥工程により揮発しやすいため、電荷輸送層用塗布液に添加する化合物(Q)の含有量は、電荷輸送層に含有する化合物(Q)の含有量よりも多くすることが好ましい。したがって、電荷輸送層用塗布液に添加する化合物(Q)の含有量は、電荷輸送層用塗布液の全重量に対して、5質量%以上50質量%以下が好ましい。より好ましくは、5質量%以上40質量%以下である。

【 0 0 5 1 】

電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は、以下に示す測定方法により求めることができる。HP7694 Headspace sampler(アジレント・テクノロジー(株

50

製)およびHP6890 series GC System(アジレント・テクノロジー(株)製)を用いて測定した。製造した電子写真感光体の電荷輸送層を5mm×40mm片(試料片)に切り出し、バイアル瓶にいれ、ヘッドスペースサンプラー(HP7694 Headspace sampler)の設定をOven 150、Loop 170、Transfer Line 190に設定し、発生したガスをガスクロマトグラフィー(HP6890 series GC System)で測定した。該電荷輸送層の質量は、測定後、バイアル瓶から取り出した試料片の質量と、電荷輸送層を剥がした該試料片の質量の差分から求めた。電荷輸送層を剥がした試料片とは、メチルエチルケトンに5分間浸漬し、電荷輸送層を剥がした後、100、5分間で乾燥させたものである。

【0052】

次に、本発明のガリウムフタロシアニン結晶は、有機化合物(P)を結晶内に含有する。有機化合物(P)は複数種であってよく、有機化合物の含有量はガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニン化合物に対して0.1質量%以上1.5質量%以下である。また、有機化合物(P)の含有量は、ガリウムフタロシアニン結晶中のガリウムフタロシアニン化合物に対して0.3質量%以上1.2質量%以下であることがより好ましい。

【0053】

また、有機化合物(P)は、N-メチルホルムアミド、N-プロピルホルムアミド、またはN-ビニルホルムアミドからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。さらに、有機化合物(P)と、前記の化合物(Q)は混和性を有することが好ましい。

【0054】

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

【0055】

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 において $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.3^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶であることが高感度という点でより好ましい。

【0056】

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

【0057】

有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶の製造方法について説明する。

本発明の有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶は、ガリウムフタロシアニンを有機化合物を含む溶剤に加えて湿式ミリング処理することにより、ガリウムフタロシアニンの結晶変換を行う工程で得られる。有機化合物(P)含んだ溶剤を用いてミリング処理することにより得られる。湿式ミリング処理に用いるガリウムフタロシアニンは、アシッドペースティング法により、または乾式ミリング処理することにより得られたガリウムフタロシアニンであることが好ましい。

【0058】

ここでいう湿式ミリング処理とは、例えば、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナボールなどの分散剤とともにサンドミル、ボールミルなどのミリング装置を用いて行う処理である。湿式ミリング時間は、30～3000時間程度が好ましい。特に好ましい方法は、10～100時間おきにサンプルをとり、¹H-NMR測定によりガリウムフタロシアニン結晶中の有機化合物(P)の含有量を確認することである。湿式ミリング処理で用いる分散剤の質量は、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。

【0059】

有機化合物(P)の使用量は、質量基準でガリウムフタロシアニン結晶の5～30倍であることが好ましい。

【0060】

本発明のガリウムフタロシアニン結晶内の有機化合物(P)の含有量は、ガリウムフタロシアニン結晶の¹H-NMR測定により決定することができる。

【0061】

本発明の電子写真感光体に含有されるガリウムフタロシアニン結晶のX線回折および¹H-NMRの測定は、以下の条件で行った。

[粉末X線回折測定]

使用測定機：理学電気(株)製、X線回折装置RINT-TTRII

X線管球：Cu

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法：2 / スキャン

スキャン速度：4.0°/min

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

[¹H-NMR測定]

使用測定器：BRUKER製、AVANCEIII 500

溶媒：重硫酸(D₂SO₄)

【0062】

本発明の感光層は、有機化合物(P)を結晶内に含有するガリウムフタロシアニン結晶(以下、有機化合物(P)含有ガリウムフタロシアニン結晶と略す)を含有する電荷発生層と、シロキサ構造を有する樹脂を含有した電荷輸送層とを積層した積層型感光体である。また、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は、電荷発生層が下層である。

【0063】

本発明の電子写真感光体に用いられる支持体は、導電性を有するもの(導電性支持体)が好ましい。例えば、アルミニウムやステンレスなどの金属や合金、あるいは導電層を設けた金属、合金、プラスチックおよび紙などが挙げられ、形状としては円筒状またはフィルム状などが挙げられる。

【0064】

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

10

20

30

40

50

間層)を設けることもできる。

【0065】

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

下引き層の膜厚は0.3～5.0 μmであることが好ましい。

【0066】

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。

【0067】

電荷発生層は、有機化合物(P)含有ガリウムフタロシアニン結晶を結着樹脂とともに溶剤に分散させることによって調製された電荷発生層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

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

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

電荷輸送層は、電荷輸送物質、シロキサン構造を有する樹脂、および結着樹脂(シロキサン構造を有しない樹脂)を溶剤中に溶解させた電荷輸送層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させて形成することができる。

【0071】

本発明による電子写真感光体の電荷輸送層の作製に使用する溶媒としては、

アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、

酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、

トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤、

1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、

ハロゲン原子で置換されたクロロホルムなどの炭化水素溶剤

などが用いられる。これら溶剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0072】

これらの中でも、電荷輸送物質、シロキサン構造を有する樹脂、および結着樹脂(シロキサン構造を有しない樹脂)を良好に溶解させるという観点から、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤が好ましい。また、環境対応の観点から、それらの中でもトルエン、キシレンを使用することがより好ましい。さらに、塗膜の均一性の観点から、ジメトキシメタン、テトラヒドロフランなどの低沸点溶剤と併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0073】

本発明ではこれらの溶剤に化合物(Q)を溶剤として混合させて使用することができる。化合物(Q)の沸点は、150以上であり、上記の芳香族炭化水素溶剤や低沸点溶剤の沸点よりも高いものを使用する。このような溶剤の構成では、電荷輸送層用塗布液を塗布した後の乾燥工程において、塗膜中の化合物(Q)の割合が高くなる。塗膜中の化合物(Q)の介在により、シロキサン構造を有する樹脂と結着樹脂の相溶性が低下して、塗膜中での両樹脂の分離が進みやすい。そのため、結着樹脂と比較して、乾燥時に表面側に移行しやすいシロキサン構造を有する樹脂は、電荷発生層と電荷輸送層の界面近傍から遠ざかると考えられる。このとき、使用開始時から潤滑性に優れた電荷輸送層を有する電子写真感光体が得られる。

10

【0074】

電荷輸送層の膜厚は、5~40 μm であることが好ましく、特に7~25 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。

【0075】

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。

20

【0076】

電荷輸送層にはトナーの転写効率を上げる目的で離型剤、削れを防止する目的でフィラーなどを添加してもよい。

【0077】

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。

【0078】

本発明では、電荷発生層に本発明の有機化合物(P)を含有するガリウムフタロシアニン結晶を用い、電荷輸送層にシロキサン構造を有する樹脂を用いることで、使用開始時から良好なクリーニング性が得られると同時に、高速プロセスの繰返し使用で疲労した場合でもフォトメモリーを改善することができる。前記したように、シロキサン構造を有する樹脂は電荷輸送層を形成させる際の乾燥時に電荷輸送層の表面側に移行しやすい。そのため、電荷発生層との界面側では、電荷輸送物質と結着樹脂が良好に相溶した状態になりやすい。このとき、電荷発生物質として有機化合物(P)を含有するガリウムフタロシアニン結晶が使用されていると、電荷輸送層と電荷発生層との界面状態がキャリア移動に対して著しく有利な方向にシフトし、キャリアの滞留が軽減されて、フォトメモリーが改善されることが考えられる。

30

【0079】

さらに、電荷輸送層を塗布する際に、電荷輸送層用塗布液に化合物(Q)を用いることで、前記した潤滑性の改善に加えて、さらにフォトメモリーが改善されることが明らかになった。その理由として以下の2点が考えられる。

40

【0080】

まず、前記したように、シロキサン構造を有する樹脂が電荷発生層と電荷輸送層との界面側から電荷輸送層の表面側に移動しやすくすることで、電荷輸送層と電荷発生層との界面におけるキャリア移動が有利となる点が挙げられる。

【0081】

さらに、ガリウムフタロシアニン結晶の有機化合物(P)と、電荷輸送層用塗布液の化合物(Q)が混和性を有することで、電荷輸送層と電荷発生層との界面において、キャリア移動の障壁が緩和され、キャリアが移動しやすくなる点が挙げられる。

50

【0082】

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。

【0083】

図1において、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。

【0084】

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ある。

10

【0085】

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。

20

【0086】

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。

【0087】

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。

30

【0088】

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

40

【0089】

像露光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。

【0090】

前記の帯電、露光、現像および転写等における本発明の電子写真プロセスのスピードはサイクルタイムで表す。これは、電子写真感光体における電子写真プロセスが1周期するのに要する時間（秒）を意味する。本発明では、近年の高速化に対応するために、サイクルタイムは0.4秒以下に設定されている。

50

【0091】

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】

【0092】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下に記載の「部」は、「質量部」を意味する。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例の電子写真感光体の各層の膜厚は、渦電流式膜厚計(Fischer scope、フィッシャーインスツルメント社製)で求め、または、単位面積当たりの質量から比重換算で求めた。

10

【0093】

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

20

【0094】

〔合成例2〕

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料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。得られたウェットケーキ(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、得られたウェットケーキ(濾過物)をイオン交換水で分散洗浄した後、フィルタープレスを用いた濾過を3回繰り返し、その後、固形分23%のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料(含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料)を得た(アシッドペースティング処理)。

30

【0095】

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

【0096】

得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を、専用円形プラスチックトレイにフィルタープレスより取り出したままの固まりの状態(含水ケーキ厚4cm以下)で載せ、遠赤外線はオフ、乾燥機の内壁の温度は50℃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4.0~10.0kPaに調整した。

40

【0097】

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

【0098】

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(4.0~10.0kPa)に調整した後、1.2kWのマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に5分間照射し、また、マイクロ波を一旦切ってからリークバルブを

50

閉じて 2 k P a 以下の高真空にした。この第 2 工程をさらに 1 回繰り返した（計 2 回）。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は 9 8 % であった。

【 0 0 9 9 】

第 3 工程として、第 2 工程でのマイクロ波を 1 . 2 k W から 0 . 8 k W に変更した以外は第 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）。

【 0 1 0 0 】

第 4 工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を前記設定値内（ 4 . 0 ~ 1 0 . 0 k P a ）に復圧した後、 0 . 4 k W のマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に 3 分間照射し、また、マイクロ波を一旦切ってからリークバルブを閉じて 2 k P a 以下の高真空にした。この第 4 工程をさらに 7 回繰り返した（計 8 回）。

10

【 0 1 0 1 】

以上、合計 3 時間を要して、含水率 1 % 以下のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を 1 . 5 2 k g 得た。

【 0 1 0 2 】

〔実施例 1 - 1 〕

合成例 2 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 0 . 5 部、および、N , N - ジメチルホルムアミド 1 0 部を、直径 0 . 8 m m のガラスビーズ 2 0 部とともにボールミルで湿式ミリング処理を室温（ 2 3 ）下、 1 2 0 r p m の条件で 4 0 0 時間行った。この分散液からガリウムフタロシアニン結晶を N , N - ジメチルホルムアミドを用いて取り出し、濾過し、濾過器上をテトラヒドロフランで十分に洗浄した。濾取物を真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 5 部得た。得られた結晶の粉末 X 線回折図を図 2 に示す。

20

また、¹H - N M R 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N , N - ジメチルホルムアミドが 1 . 4 質量%含有されていることが確認された。N , N - ジメチルホルムアミドはテトラヒドロフランに相溶することから、N , N - ジメチルホルムアミドは結晶内に含有されていることが分かる。

【 0 1 0 3 】

〔実施例 1 - 2 〕

実施例 1 - 1 において、湿式ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 2 0 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 3 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

30

また、¹H - N M R 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N , N - ジメチルホルムアミドが 0 . 8 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 0 4 】

〔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 1 0 部をジメチルスルホキシド 1 0 部に、湿式ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 3 0 0 時間に変更した。それ以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 1 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。

40

また、¹H - N M R 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、ジメチルスルホキシドが 1 . 3 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 0 5 】

〔実施例 1 - 4 〕

実施例 1 - 3 において、湿式ミリング処理時間を 3 0 0 時間から 2 0 0 0 時間に変更し

50

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 . 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。

また、 ^1H -NMR 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、ジメチルスルホキシドが 0 . 7 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 0 6 】

〔実施例 1 - 5 〕

実施例 1 - 1 において、N , N - ジメチルホルムアミド 1 0 部を N - メチルホルムアミド 1 0 部に、湿式ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 2 0 0 時間に変更した。それ以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 5 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、 ^1H -NMR 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - メチルホルムアミドが 1 . 2 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 0 7 】

〔実施例 1 - 6 〕

実施例 1 - 5 において、湿式ミリング処理時間を 2 0 0 時間から 1 0 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 5 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 3 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、 ^1H -NMR 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - メチルホルムアミドが 0 . 5 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 0 8 】

〔実施例 1 - 7 〕

実施例 1 - 1 において、N , N - ジメチルホルムアミド 1 0 部を N - n - プロピルホルムアミド 1 0 部に、ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 5 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 5 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、 ^1H -NMR 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - n - プロピルホルムアミドが 1 . 5 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 0 9 】

〔実施例 1 - 8 〕

実施例 1 - 7 において、湿式ミリング処理時間を 5 0 0 時間から 1 0 0 0 時間に変更した以外は、実施例 1 - 7 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 3 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であった。

また、 ^1H -NMR 測定により、本実施例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N - n - プロピルホルムアミドが 0 . 9 質量%含有されていることが確認された。

【 0 1 1 0 】

〔実施例 1 - 9 〕

実施例 1 - 1 において、N , N - ジメチルホルムアミド 1 0 部を N - ビニルホルムアミド 1 0 部に、湿式ミリング処理時間を 4 0 0 時間から 6 0 0 時間に変更した。それ以外は、実施例 1 - 1 と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を 0 . 4 5 部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末 X 線回折は、図 2 と同様であ

10

20

30

40

50

った。

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、本実施例で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、 N-ビニルホルムアミド が1.5質量%含有されていることが確認された。

【0111】

〔実施例1-10〕

実施例1-9において、ミリング処理時間を600時間から1000時間に変更した以外は、実施例1-9と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を0.45部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折は、図2と同様であった。

10

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、本実施例で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、 N-ビニルホルムアミド が1.0質量%含有されていることが確認された。

【0112】

〔実施例1-11〕

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、ミリング処理時間を400時間から800時間に変更した以外は、実施例1-1と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を0.44部得た。得られたヒドロキシガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折は、図2と同様であった。

20

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、本実施例で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、 N-メチル-2-ピロリドン が1.4質量%含有されていることが確認された。

【0113】

〔実施例1-12〕

合成例1で得られたクロロガリウムフタロシアン顔料0.5部、および N,N-ジメチルホルムアミド 10部を室温(23)下、マグネチックスターラーで湿式ミリング処理を4時間行った。

この分散液からクロロ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、クロロガリウムフタロシアン結晶を0.47部得た。得られた結晶の粉末X線回折図を図3に示す。

30

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、本実施例で得られたクロロ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、 N,N-ジメチルホルムアミド が0.7質量%含有されていることが確認された。

【0114】

〔実施例1-13〕

実施例1-12において、 N,N-ジメチルホルムアミド 10部を N-メチルホルムアミド 10部に、湿式ミリング処理時間を4時間から24時間に変更した以外は、実施例1-12と同様に処理し、クロロガリウムフタロシアン結晶を0.45部得た。得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折は、図3と同様であった。

40

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、本実施例で得られたクロロ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、 N-メチルホルムアミド が0.4質量%含有されていることが確認された。

【0115】

〔比較例1-1〕

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

また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、本比較例で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、 N,N-ジメチルホルムアミド が2.1質量%含

50

有されていることが確認された。

【0116】

〔比較例1-2〕

実施例1-3において、湿式ミリング処理時間を300時間から48時間に変更した以外は、実施例1-3と同様に処理し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を0.41部得た。

また、¹H-NMR測定により、本比較例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、ジメチルスルホキシドが2.1質量%含有されていることが確認された。

【0117】

〔比較例1-3〕

実施例1-11において、湿式ミリング処理時間を800時間から400時間に変更した以外は、実施例1-11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。

また、¹H-NMR測定により、本比較例で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶内に、プロトン比率から換算し、N-メチル-2-ピロリドンが1.6質量%含有されていることが確認された。

【0118】

〔実施例2-1〕

酸化スズで被覆した硫酸バリウム粒子（商品名：パストランPC1、三井金属鉱業（株）製）60部、酸化チタン粒子（商品名：TITANIX JR、テイカ（株）製）15部、レゾール型フェノール樹脂（商品名：フェノライト J-325、DIC（株）製、固形分70質量%）43部、シリコンオイル（商品名：SH28PA、東レシリコン（株）製）0.015部、シリコン樹脂（商品名：トスパール120、東芝シリコン（株）製）3.6部、2-メトキシ-1-プロパノール 50部、メタノール 50部を20時間、ボールミルで分散処理することによって、導電層用塗布液を調製した。

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

【0119】

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

この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって、膜厚が0.7μmの下引き層を形成した。

【0120】

次に、実施例1-1で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）10部、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業（株）製）5部、シクロヘキサノン200部、および直径1mmのガラスビーズ400部をサンドミルに入れ、4時間分散処理した。この分散液に、シクロヘキサノン100部、酢酸エチル300部を加えて希釈することによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を10分間100℃で乾燥させることによって、膜厚が0.22μmの電荷発生層を形成した。

【0121】

次に、下記式（CTM-1）で示される化合物（電荷輸送物質）6部、下記式（CTM-2）で示される化合物（電荷輸送物質）3部、シロキサ構造を有する樹脂（PC-1）1部、上記式（B-1）で示される構造単位を有する樹脂（結着樹脂）9部、トルエン35部、ジメトキシメタン25部および安息香酸メチル（化合物（Q））15部を混合し、溶解液を調製することによって、電荷輸送層用塗布液とした。電荷輸送層用塗布液の構成

10

20

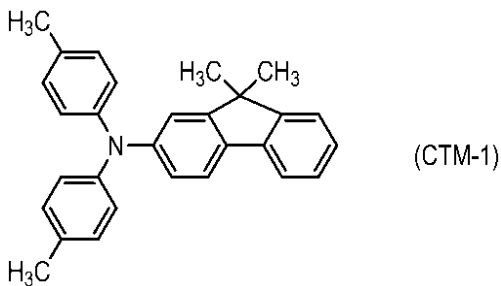
30

40

50

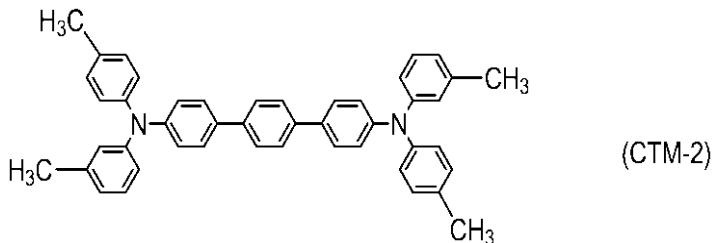
の一部を表 4 に示す。

【化 1 9】



10

【化 2 0】



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 2 5 、 4 5 分間で乾燥させることによって、膜厚が 2 3 . 5 μ m の電荷輸送層を形成した。

20

【 0 1 2 2】

このようにして、本実施例の電子写真感光体を作製した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、 1 . 2 質量 % であった。

【 0 1 2 3】

次に、作製した電子写真感光体について、繰り返し使用後の出力画像におけるフォトメモリー評価を行った。評価装置としては、ヒューレットパッカード社レーザービームプリンター (P 4 5 1 0) を用いた。なお、レーザービームプリンター本体のサイクルタイムが 0 . 2 3 秒となるように駆動系および制御系を改造した。

【 0 1 2 4】

まず、電子写真感光体を上記レーザービームプリンターのプロセスカートリッジに装着し、温度 2 0 、相対湿度 1 0 % の環境下に設置した。初期画像評価として、ハーフトーンとアルファベット文字の画像出力を行った。続けて、ハーフトーンの画像出力を 1 0 , 0 0 0 枚行った。なお、現像剤が途中で無くなった場合は、プロセスカートリッジに現像剤を補充し、画像出力を継続させた。その後、電子写真感光体をプロセスカートリッジから取出し、電子写真感光体の表面において、周方向の一部を遮光し、蛍光灯を用いて遮光していない部分に 1 7 0 0 l u x の光を 5 分間照射した。その電子写真感光体を別の未使用のプロセスカートリッジに装着し、ハーフトーンの画像出力を行った。そのハーフトーンの画像に対し、遮光した部分と遮光していない部分の濃度差 (ムラ) をランク評価した。

30

40

【 0 1 2 5】

画像ランクの判断基準を以下に示す。

- A : 濃度差が確認できない。
- B : 極軽微な濃度差がある。
- C : 軽微な濃度差がある。
- D : 濃度差があるが、照射部と非照射部の境界線が鮮明ではない。
- E : 明確な濃度差があり、一部の照射部と非照射部の境界線が鮮明である。
- F : 明確な濃度差があり、全ての照射部と非照射部の境界線が鮮明である。

また、クリーニング性の評価として、上記のハーフトーンとアルファベット文字の初期画像からクリーニング不良に起因したスジや文字欠けの有無を確認した。画像ランクの判

40

断基準を以下に示す。

- A：スジ、文字欠けが確認できない。
- B：極軽微なスジあるいは文字欠けのいずれかがある。
- C：軽微なスジあるいは文字欠けがある。
- D：画像の一部に鮮明なスジ、文字欠けがある。
- E：画像の全面に鮮明なスジ、文字欠けがある。

【0126】

評価結果を表5に示す。

【0127】

〔実施例2-2〕

実施例2-1において、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および化合物(Q)を表4に示す構成に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.4質量%であった。評価結果を表5に示す。

10

【0128】

〔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ニン結晶を実施例1-2で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および化合物(Q)を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.5質量%であった。評価結果を表5に示す。

20

【0129】

〔実施例2-4〕

実施例2-1において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例1-2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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および化合物(Q)を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、0.8質量%であった。評価結果を表5に示す。

30

【0130】

〔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ニン結晶を実施例1-3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂、結着樹脂および化合物(Q)を表4に示す構成に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.0質量%であった。評価結果を表5に示す。

40

【0131】

〔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ニン結晶を実施例1-3で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂、結着樹脂および化合物(Q)を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエン35部および安息香酸メチル(化合物(Q))15部を、トルエン40部および炭酸プロピレン(化合物(Q))10部にそれぞれ変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガ

50

スクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.8質量%であった。評価結果を表5に示す。

【0132】

〔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ニン結晶を実施例1-4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサ構造を有する樹脂、結着樹脂および化合物(Q)を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.3質量%であった。評価結果を表5に示す。

10

【0133】

〔実施例2-8〕

実施例2-1において、電荷発生層用塗布液を調製する際のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例1-4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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサ構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.2質量%であった。評価結果を表5に示す。

20

【0134】

〔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1-5で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサ構造を有する樹脂を表4に示す構成に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.1質量%であった。評価結果を表5に示す。

【0135】

〔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1-5で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサ構造を有する樹脂を表4に示す構成に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.2質量%であった。評価結果を表5に示す。

30

【0136】

〔実施例2-11〕

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1-6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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサ構造を有する樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.3質量%であった。評価結果を表5に示す。

40

【0137】

〔実施例2-12〕

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1-6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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサ構造を有する樹脂を表4に示す構成に変更

50

更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンを *o*-キシレンに変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.3 質量%であった。評価結果を表 5 に示す。

【0138】

〔実施例 2 - 13〕

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 - 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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂を表 4 に示す構成に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.2 質量%であった。評価結果を表 5 に示す。

10

【0139】

〔実施例 2 - 14〕

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 - 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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂を表 4 に示す構成に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.3 質量%であった。評価結果を表 5 に示す。

20

【0140】

〔実施例 2 - 15〕

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 - 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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表 4 に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンを *o*-キシレンに変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.2 質量%であった。評価結果を表 5 に示す。

30

【0141】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例 1 - 8 で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表 4 に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンを *o*-キシレンに変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.3 質量%であった。評価結果を表 5 に示す。

40

【0142】

〔実施例 2 - 17〕

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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表 4 に示す構成に変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物 (Q) の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.3 質量%であった。評価結果を表 5 に示す。

40

【0143】

〔実施例 2 - 18〕

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

50

、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.1質量%であった。評価結果を表5に示す。

【0144】

〔実施例2-19〕

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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.2質量%であった。評価結果を表5に示す。

10

【0145】

〔実施例2-20〕

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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエンをo-キシレンに変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、1.2質量%であった。評価結果を表5に示す。

20

【0146】

〔実施例2-21〕

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1-11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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエン35部および安息香酸メチル(化合物(Q))15部を、o-キシレン45部および安息香酸メチル(化合物(Q))5部にそれぞれ変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、0.5質量%であった。評価結果を表5に示す。

30

【0147】

〔実施例2-22〕

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1-11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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエン35部および安息香酸メチル(化合物(Q))15部を、o-キシレン48部および安息香酸メチル(化合物(Q))2部にそれぞれ変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、0.03質量%であった。評価結果を表5に示す。

40

【0148】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例1-12で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のトルエン35部および安息香酸メチル(化合物(Q))15部を、o-キシレン30部および安息香酸エチル(化合物(Q))20部にそれぞれ変更した以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感

50

光体を作製し、評価した。電荷輸送層中の化合物(Q)の含有量は上記のガスクロマトグラフィーを用いて測定した結果、2.0質量%であった。評価結果を表5に示す。

【0149】

〔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ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を実施例1-13で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層に化合物(Q)を用いなかった以外は、実施例2-1と同様にして本実施例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

【0150】

〔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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際の安息香酸メチル(化合物(Q))を使用せず、ジメトキシメタン25部をテトラヒドロフラン40部に変更し、電荷輸送層用塗布液にジメチルシリコンオイル(商品名:KF-96-100cs、信越化学(株)社製)5部を添加した以外は、実施例2-1と同様にして本比較例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

【0151】

〔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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、

電荷輸送層用塗布液を調製する際の安息香酸メチル(化合物(Q))を使用せず、ジメトキシメタン25部をテトラヒドロフラン40部に変更した以外は、

実施例2-1と同様にして本比較例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

【0152】

〔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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際の安息香酸メチル(化合物(Q))を使用せず、ジメトキシメタン25部をテトラヒドロフラン40部に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本比較例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

【0153】

〔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実施例1-11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、電荷輸送層用塗布液を調製する際のシロキサン構造を有する樹脂および結着樹脂を表4に示す構成に変更し、電荷輸送層用塗布液を調製する際の安息香酸メチル(化合物(Q))を使用せず、ジメトキシメタン25部をテトラヒドロフラン40部に変更した以外は、実施例2-1と同様にして本比較例の電子写真感光体を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

【0154】

10

20

30

40

【表 4】

表4

	シロキサン構造を有する樹脂	シロキサン構造を有する樹脂の含有量 (質量%、対全樹脂)	結着樹脂の構造単位	化合物(Q)
実施例2-1	PC-1	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-2	PC-2	10	B-1	安息香酸エチル
実施例2-3	PC-3	10	B-1	酢酸ベンジル
実施例2-4	PC-4	10	B-1	3-エトキシプロピオン酸エチル
実施例2-5	PC-5	10	B-22+B-23(5/5)	ジエチレングリコールエチルメチルエーテル
実施例2-6	PC-6	20	B-22+B-23(5/5)	炭酸プロピレン
実施例2-7	PC-7	40	B-22+B-23(5/5)	γ-ブチロラクトン
実施例2-8	PC-8	50	B-22+B-23(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-9	PC-9	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-10	PC-10	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-11	PC-11	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-12	PC-12	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-13	PC-13	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-14	PE-1	10	B-1	安息香酸メチル
実施例2-15	PE-2	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-16	PE-3	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-17	PE-4	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-18	PE-5	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-19	PE-6	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-20	PE-7	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-21	PE-8	10	B-13+B-14(5/5)	安息香酸メチル
実施例2-22	AC-1	0.1	B-1	安息香酸メチル
実施例2-23	AC-2	1	B-1	安息香酸エチル
実施例2-24	AC-3	2	B-1	-
比較例2-1	ジメチルシロキサン	10	B-2	-
比較例2-2	-	-	B-3+B-5(5/5)	-
比較例2-3	-	-	B-26	-
比較例2-4	-	-	B-2	-

10

20

30

【表 5】

表5

	画像ランク (フォトメモリー)	画像ランク (クリーニング不良)
実施例2-1	C	B
実施例2-2	B	B
実施例2-3	B	B
実施例2-4	B	C
実施例2-5	C	C
実施例2-6	C	C
実施例2-7	B	B
実施例2-8	B	C
実施例2-9	A	A
実施例2-10	A	C
実施例2-11	A	C
実施例2-12	A	A
実施例2-13	A	A
実施例2-14	B	C
実施例2-15	A	C
実施例2-16	A	B
実施例2-17	B	B
実施例2-18	B	B
実施例2-19	B	B
実施例2-20	A	A
実施例2-21	B	A
実施例2-22	C	C
実施例2-23	B	B
実施例2-24	C	C
比較例2-1	F	A
比較例2-2	E	D
比較例2-3	E	E
比較例2-4	D	D

10

20

30

【0155】

実施例2-1～2-24では、クリーニング不良やフォトメモリーに起因した画像欠陥が改善された高品質な画像が得られた。

【符号の説明】

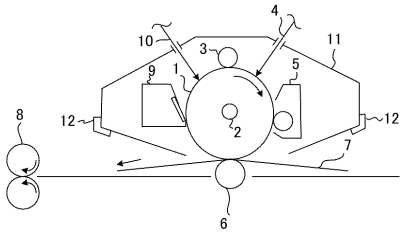
【0156】

- 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
- 11 プロセカートリッジ
- 12 案内手段

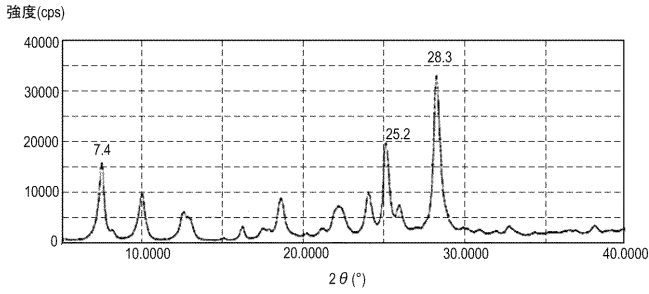
40

50

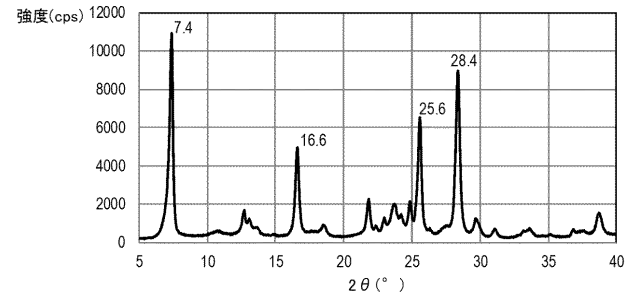
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(72)発明者 雲井 郭文

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 日當 翔馬

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 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

Fターム(参考) 2H068 AA13 AA14 AA19 AA34 AA35 AA37 BA39 BA60 BB23 BB25
EA14 FA18 FA27