



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월27일
(11) 등록번호 10-1248267
(24) 등록일자 2013년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 5/04 (2006.01) *G03G 5/047* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0115610
(22) 출원일자 2009년11월27일
심사청구일자 2010년11월29일
(65) 공개번호 10-2011-0048437
(43) 공개일자 2011년05월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-252076 2009년11월02일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP08146639 A
US04933246 A
KR1020030066361 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

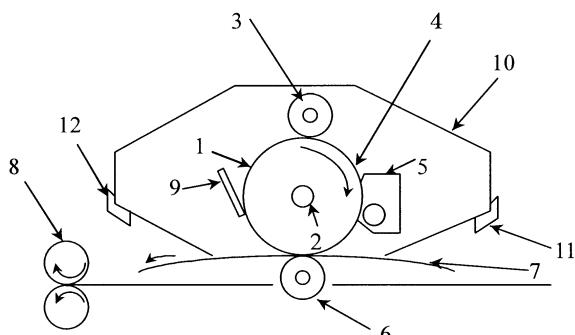
(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
(72) 발명자
세끼도 구니히코
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
나가사까 히데아끼
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박충범, 장수길

심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 전자 사진 감광체, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치

(57) 요약

본 발명은, 도전성 지지체 상에 중간층 및 감광층을 이 순서대로 형성해서 얻어지는 전자 사진 감광체이며, 상기 중간층이 특정한 폴리올레핀 수지 및 특정한 유기 전자 수송 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체, 및 상기 전자 사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

세끼야 미찌요

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

다까기 신지

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

도전성 지지체,

중간층 및

감광층

을 포함하는 전자 사진 감광체로서,

상기 중간층 및 상기 감광층은 이 순서대로 상기 도전성 지지체 상에 형성되며,

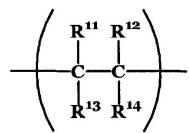
상기 중간층은 폴리올레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유하고,

상기 폴리올레핀 수지는 하기 반복 구조 단위 (A1) 및 (A2)를 함유하는 폴리올레핀 수지를 포함하고,

상기 유기 전자 수송 물질은, 하기 화학식 1로 나타내지는 이미드계 화합물, 하기 화학식 2로 나타내지는 벤즈이미다졸계 화합물, 하기 화학식 3으로 나타내지는 벤즈이미다졸계 화합물, 하기 화학식 4로 나타내지는 벤즈이미다졸계 화합물, 하기 화학식 5로 나타내지는 퀴논계 화합물, 하기 화학식 6으로 나타내지는 퀴논계 화합물, 하기 화학식 7로 나타내지는 퀴논계 화합물, 하기 화학식 8로 나타내지는 시클로펜타디에닐리덴계 화합물, 및 이를 화합물의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는, 전자 사진 감광체.

(A1): 하기 화학식 11로 나타내어지는 반복 구조 단위

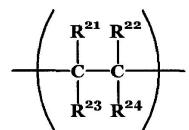
[화학식 11]



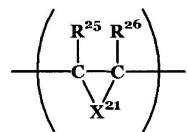
(여기서, R¹¹ 내지 R¹⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

(A2): 하기 화학식 21 또는 22 중 하나로 나타내어지는 반복 구조 단위

[화학식 21]

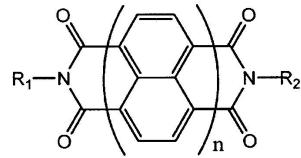


[화학식 22]



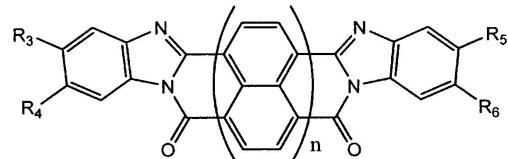
(여기서, R²¹ 내지 R²⁴는, 각각 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 -Y²¹COOH (여기서, Y²¹은, 단일 결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타냄)로 나타내어지는 1가의 기를 나타내고, R²⁵ 및 R²⁶은, 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, X²¹은, -Y²²COOCOY²³- (여기서, Y²² 및 Y²³은, 각각 독립적으로 단일 결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타냄)로 나타내어지는 2가의 기를 나타내며, 단, R²¹ 내지 R²⁴ 중 적어도 1개는 -Y²¹COOH로 나타내어지는 1가의 기를 나타냄)

[화학식 1]



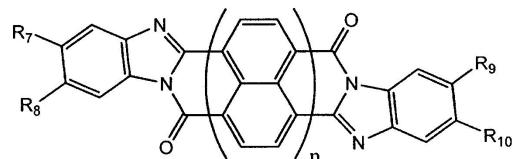
(여기서, 화학식 1 중, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내며, n은 1을 나타냄)

[화학식 2]



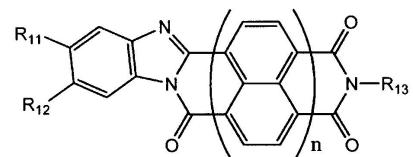
(여기서, 화학식 2 중, R₃ 내지 R₆은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 할로겐기를 나타내고, n은 1을 나타냄)

[화학식 3]



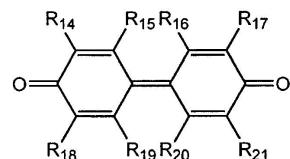
(여기서, 화학식 3 중, R₇ 내지 R₁₀은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 할로겐기를 나타내고, n은 1을 나타냄)

[화학식 4]



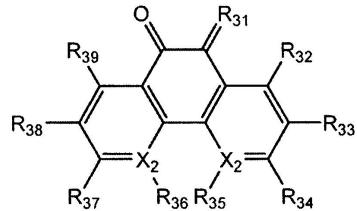
(여기서, 화학식 4 중, R₁₁ 및 R₁₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 할로겐기 또는 니트로기를 나타내고, R₁₃은, 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, n은 1을 나타냄)

[화학식 5]



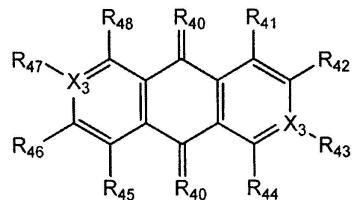
(여기서, 화학식 5 중, R₁₄ 내지 R₂₁은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타내거나, 또는 R(R₁₄ 내지 R₂₁) 중 2개의 임의의 이웃한 기끼리가 서로 결합하여 환상이 될 수 있음)

[화학식 6]



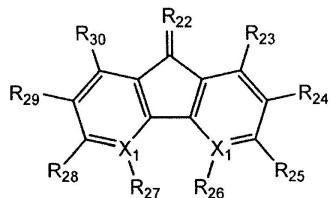
(여기서, 화학식 6 중, R₃₁은, 산소 원자 또는 디시아노메틸렌기를 나타내고, R₃₂ 내지 R₃₉는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 할로겐기 또는 니트로기를 나타내며, X₂는, 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, X₂가 질소 원자를 나타내는 경우, R₃₅ 및 R₃₆은 존재하지 않음)

[화학식 7]



(여기서, 화학식 7 중, R₄₀은, 수소 원자 또는 디시아노메틸렌기를 나타내고, R₄₁ 내지 R₄₈은, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복실기, 할로겐기 또는 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타내며, X₃은, 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, X₃이 질소 원자를 나타낼 경우, R₄₃ 및 R₄₇은 존재하지 않음)

[화학식 8]



(여기서, 화학식 8 중, R₂₂는, 산소 원자, 디시아노메틸렌기 또는 아닐리덴기를 나타내고, 아닐리덴기는 알킬기 를 가질 수 있고, R₂₃ 내지 R₃₀은, 각각 독립적으로 수소 원자, 에스테르기 또는 니트로기를 나타내고, X₁은, 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, X₁이 질소 원자를 나타낼 경우, R₂₆ 및 R₂₇은 존재하지 않음)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지에서의 상기 반복 구조 단위 (A1)의 질량 비율(%)이 68 질량% 이상 96 질량% 이하인, 전자 사진 감광체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지에서의 상기 반복 구조 단위 (A1)은 각각 탄소수가 2 내지 4인, 전자 사진 감광체.

청구항 4

제1항에 따른 전자 사진 감광체와,

대전 장치, 현상 장치, 전사 장치 및 클리닝 장치로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 장치를 포함하는 프로세스 카트리지이며,

상기 전자 사진 감광체와 상기 적어도 1개의 장치를 일체로 지지하고, 전자 사진 장치 본체에 착탈가능한 프로세스 카트리지.

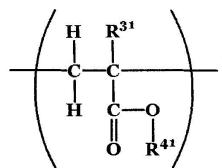
청구항 5

제1항에 따른 전자 사진 감광체,
대전 장치,
노광 장치,
현상 장치 및
전사 장치
를 포함하는 전자 사진 장치.

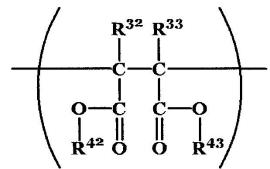
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀 수지가 각각 하기 화학식 (31), (32), (33) 또는 (34)로 나타내지는 반복 구조 단위를 추가로 포함하는 것인, 전자 사진 감광체.

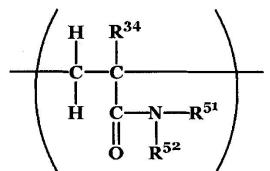
[화학식 31]



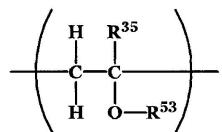
[화학식 32]



[화학식 33]



[화학식 34]



(여기서, 화학식 31 내지 34 중, R³¹ 내지 R³⁵은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴¹ 내지 R⁴³은, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, R⁵¹ 내지 R⁵³은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타냄)

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 사진 감광체, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘의 전자 사진 기술의 발전은 현저하여, 전자 사진 감광체에 매우 고도의 특성이 요구되고 있다. 예를 들어, 전자 사진 감광체의 프로세스 속도는 해마다 증가하여, 전자 사진 감광체의 전위 특성에 대한 요구가 엄격해지고 있다. 또한, 최근에는 각 전자 사진 감광체에 색채화로 대표되는 화질 개선이 요구되어, 색채화에 의해, 사진으로 대표되는 하프톤 화상 및 솔리드 화상의 수가 많아지고, 이러한 화상 품질은 중단 없이 해마다 높아지고 있다. 예를 들어, 화상 1매 내에서 광이 조사된 부분이 임의의 하나의 전자 사진 감광체의 다음 회전에서 하프톤 화상이 될 경우에, 상기 광 조사 부분만의 농도가 증가하는 현상, 소위 포지티브 고스트(ghost) 화상에 대한 허용 범위가, 단색 프린터 또는 단색 복사기의 경우의 허용 범위에 비교하면 현저히 엄격해지고 있다.

[0003] 전자 사진 감광체의 구성은, 아조 안료 또는 프탈로시아닌 안료와 같은 전하 발생 물질을 함유하는 전하 발생층, 및 히드라존 화합물, 트릴아릴아민 화합물 또는 스틸벤 화합물과 같은 정공 수송 물질을 함유하는 정공 수송층으로 이루어지는 적층형의 감광층을 도전성 지지체 상에 형성하는 구성과, 이를 전하 발생 물질과 정공 수송 물질을 함께 함유하는 단층형 감광층을 도전성 지지체 상에 형성하는 구성으로 구별된다. 그러나, 도전성 지지체 상에 이러한 감광층을 형성하는 것 만으로는, 감광층이 박리되거나, 또는 도전성 지지체의 표면에서의 결함(흠집과 같은 형상적 결함 및 불순물과 같은 재질적 결함)이 임의의 하나의 전자 사진 감광체와 함께 형성되는 화상에 직접 반영되어, 혹점 형상 화상 결함이나 백색 빠짐(blank dot)이 발생하는 문제의 원인이 될 경우가 많다. 이러한 문제점을 보상하기 위해서, 많은 전자 사진 감광체 각각에서 중간층이라고 불리는 층이 감광층과 도전성 지지체 사이에 형성되고 있다. 그러나, 전자 사진 감광체의 일부에는 아마도 중간층이 원인이라고 생각되는 특성 악화가 보이는 경우도 있어, 여러가지 수단을 사용해서 중간층의 특성을 개선하려고 하는 시도가 이루어지고 있다(일본 특허 공개(평)9-015889호 공보, 일본 특허 공개(평)9-258468호 공보, 일본 특허 공개(평)9-197702호 공보 및 일본 특허 공개(평)9-127716호 공보). 시도 중에서도, 중간층용 수지로서 열경화성 수지 또는 폴리비닐 부티랄이 사용되고 있지만, 요즘의 특성에 대한 엄격한 요구를 충족하기에 충분한 레벨에 도달하는 것은 아니었다.

[0004] 한편, 유전 특성에 있어 우수한 수지로서는, 예를 들어 폴리올레핀 수지가 알려져있지만, 이 수지를 사용하여, 코팅 특성, 내용제성 및 전자 사진 특성과 같은 중간층에 필요한 특성의 모두를 만족하는 전자 사진 감광체용 중간층의 제안은 이루어지지 않고 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 포지티브 고스트 화상의 수가 저감되어 양호한 출력 화상을 형성할 수 있고, 양호한 광 감도를 갖는 전자 사진 감광체를 제공한다. 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 전자 사진 감광체를 각각 갖는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명자들은, 카르복실산기 및 카르복실산 무수물기 중 적어도 1개를 갖는 에틸렌 유닛을 반복 구조 단위로서 함유하는 폴리올레핀 수지, 및 유기 전자 수송 물질을 함유하는 중간층을 갖는 전자 사진 감광체가, 광 감도의 향상과 포지티브 고스트의 저감을 높은 레벨에서 양립시킬 수 있는 전자 사진 감광체인 것을 발견했다.

[0007] 본 발명자들은 카르복실산기 및 카르복실산 무수물기 중 적어도 1개를 갖는 에틸렌 유닛을 반복 구조 단위로서 포함하는 폴리올레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유하는 중간층을 갖는 전자 사진 감광체가, 이러한 우수한 특성을 갖는 이유에 대해서 다음과 같이 예상하고 있다: 즉, 상기 수지 및 상기 물질 양쪽을 조합했을 경우에 광 감도의 향상과 포지티브 고스트의 저감을 높은 레벨에서 양립시킬 수 있다는 것으로부터, 적당한 전자 취출성(withdrawing characteristic)을 갖는 카르복실산기 또는 카르복실산 무수물기가, 전하 발생층 중에 전하 발생 물질로부터 중간층 중에 유기 전자 수송 물질로의 전자 주입을 촉진하며, 따라서 유기 전자 수송 물질의

근방에 전자 구름의 치우침이 적은 폴리올레핀 수지의 분자쇄가 존재함으로써, 유기 전자 수송 물질의 분자간의 원만한(smooth) 전자 호평 이동을 촉진하는 것에 의한 효과라고 예상하고 있다.

[0008] 즉, 본 발명은 도전성 지지체, 중간층 및 감광층을 포함하는 전자 사진 감광체로서,

[0009] 상기 중간층 및 상기 감광층은 이 순서대로 상기 도전성 지지체 상에 형성되는 전자 사진 감광체이며,

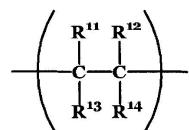
[0010] 상기 중간층은 폴리올레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유하고,

[0011] 상기 폴리올레핀 수지는 하기 반복 구조 단위 (A1) 및 (A2)를 함유하는 폴리올레핀 수지를 포함하고,

[0012] 상기 유기 전자 수송 물질은, 이미드계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 퀴논계 화합물, 시클로펜타디에닐리텐 계 화합물, 아조계 화합물 및 이들 화합물의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 전자 사진 감광체를 제공한다.

[0013] (A1): 하기 화학식 11로 나타내어지는 반복 구조 단위

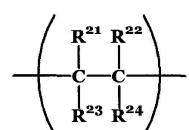
화학식 11



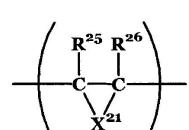
[0014] [0015] (여기서, R^{11} 내지 R^{14} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

[0016] (A2): 하기 화학식 21 또는 22 중 하나로 나타내어지는 반복 구조 단위

화학식 21



화학식 22



[0017] [0018] [0019] (여기서, R^{21} 내지 R^{24} 는, 각각 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 $-Y^{21}COOH$ (여기서, Y^{21} 은, 단일 결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타냄)로 나타내어지는 1가의 기를 나타내고, R^{25} 및 R^{26} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, X^{21} 은, $-Y^{22}COOCOY^{23}$ - (여기서, Y^{22} 및 Y^{23} 은, 각각 독립적으로 단일 결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타냄)로 나타내어지는 2가의 기를 나타내며, 단, R^{21} 내지 R^{24} 중 적어도 1개는 $-Y^{21}COOH$ 로 나타내어지는 1가의 기를 나타냄)

효과

[0020] 본 발명에 따르면, 포지티브 고스트 화상의 수가 저감되어 양호한 출력 화상을 형성할 수 있고, 양호한 광 감도를 갖는 전자 사진 감광체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 전자 사진 감광체를 각각 갖는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

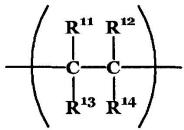
[0021] 본 발명의 다른 특징은 첨부된 도면을 참조로 하기 예시적인 실시형태에 관한 기재로부터 명백해질 것이다.

- [0022] 이하, 본 발명의 전자 사진 감광체에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명의 전자 사진 감광체는, 도전성 지지체 상에 중간층 및 감광층을 이 순서대로 형성해서 얻어지는 전자 사진 감광체이다. 또한, 상기 중간층은 폴리올레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유한다.
- [0024] 본 발명에 사용되는 도전성 지지체의 예로는, 알루미늄, 니켈, 구리, 금 및 철과 같은 금속, 또는 금속의 합금; 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드 또는 유리로 형성된 절연성 지지체 상에 알루미늄, 은 또는 금과 같은 금속, 또는 산화인듐 또는 산화주석과 같은 도전 재료로 형성된 박막을 형성함으로써 얻어지는 도전성 지지체를 들 수 있다.
- [0025] 이러한 도전성 지지체의 표면은, 도전성 지지체의 전기적 특성을 개선시키거나, 또는 전자 사진 감광체를 반도체 레이저와 같은 간섭 광(coherent light) 조사시에 문제가 되는 간섭 무늬를 방지하기 위해서, 양극산화와 같은 전기화학적인 처리 또는 습식 호닝, 블라스팅 또는 절삭과 같은 처리가 수행될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 전자 사진 감광체의 도전성 지지체 상에는, 중간층 및 감광층이 이 순서대로 형성된다.
- [0027] 상기 감광층의 공지된 예로는 단층형 및 적층형을 들 수 있다. 적층형 감광층은, 적어도 전하 발생층과 정공 수송층을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 전하 발생층은, 전하 발생 물질, 결착 수지 및 임의의 다른 성분을 함유해서 형성되는 것이 바람직하다. 전하 발생층은, 예를 들어, 결착 수지를 용제에 용해시키고, 이 용액에 전하 발생 물질을 첨가하고 분산시켜, 얻어지는 전하 발생층용 도포액을 도포하고, 도포된 용액을 건조시키는 방법에 의해 형성할 수 있다. 전하 발생 물질의 분산 시에는, 샌드밀 또는 볼밀과 같은 미디어형 분산기 또는 액 충돌형 분산기를 사용할 수 있다.
- [0029] 전하 발생 물질의 예로는, 모노아조 안료, 비스아조 안료 및 트리스아조 안료와 같은 아조계 안료; 페릴렌산 무수를 및 페릴렌산 이미드와 같은 페릴렌계 안료; 안트라퀴논 유도체, 안토안트론 유도체, 디벤즈페렌퀴논 유도체, 피란트론 유도체, 비올란트론 유도체 및 이소비올란트론 유도체와 같은 안트라퀴논계 또는 다환 쿠논계 안료; 인디고 유도체 및 티오인디고 유도체와 같은 인디고이드계 안료; 금속 프탈로시아닌 및 무 금속 프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌계 안료; 및 비스벤즈이미다졸 유도체와 같은 페리논계 안료를 들 수 있다. 이들 중에서도, 아조계 안료 및 프탈로시아닌계 안료가 바람직하다. 이들 중에서도, 옥시티타늄 프탈로시아닌, 클로로갈륨 프탈로시아닌, 및 히드록시갈륨 프탈로시아닌이 바람직하다.
- [0030] 옥시티타늄 프탈로시아닌으로서, CuK α 를 선원이라고 하는 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.0° , 14.2° , 23.9° 및 27.1° 에 강한 피크를 갖는 옥시티타늄 프탈로시아닌 결정, 및 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.5° , 9.7° , 11.7° , 15.0° , 23.5° , 24.1° 및 27.3° 에 강한 피크를 갖는 옥시티타늄 프탈로시아닌 결정이 바람직하다.
- [0031] 클로로갈륨 프탈로시아닌으로서는, CuK α 를 선원이라고 하는 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° , 16.6° , 25.5° 및 28.2° 에 강한 회절 피크를 갖는 클로로갈륨 프탈로시아닌 결정, 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 6.8° , 17.3° , 23.6° 및 26.9° 에 강한 회절 피크를 갖는 클로로갈륨 프탈로시아닌 결정, 및 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 8.7° , 9.2° , 17.6° , 24.0° , 27.4° 및 28.8° 에 강한 회절 피크를 갖는 클로로갈륨 프탈로시아닌 결정이 바람직하다.
- [0032] 히드록시갈륨 프탈로시아닌으로서는, CuK α 를 선원이라고 하는 X선 회절 스펙트럼에 있어서, 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° , 24.9° 및 28.1° 에 강한 회절 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정, 및 브래그 각도 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° , 9.9° , 12.5° , 16.3° , 18.6° , 25.1° 및 28.3° 에 강한 회절 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명에 있어서, 프탈로시아닌의 결정의 결정형의 CuK α 특성 X선 회절에 있어서의 브래그 각은, 이하의 조건에서 측정했다.
- [0034] 측정 장치: 전자동 X선 회절 장치(상품명: "MXP18" (주) 맥 사이언스제)
- [0035] X선 관: Cu
- [0036] 관 전압: 50kV
- [0037] 관 전류: 300mA

- [0038] 스캔 방법: $2\theta/\Theta$ 스캔
- [0039] 스캔 속도: 2deg./min
- [0040] 샘플링 간격: 0.020deg.
- [0041] 스타트 각도(2θ): 5deg.
- [0042] 스톱 각도(2θ): 40deg.
- [0043] 디버전스 슬릿: 0.5deg.
- [0044] 스캐터링 슬릿: 0.5deg.
- [0045] 리시빙 슬릿: 0.3deg.
- [0046] 만곡 단색 미터 사용
- [0047] 전하 발생층에 사용되는 결착 수지의 예로는, 스티렌, 아세트산 비닐, 염화비닐, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 불화비닐리텐 및 트리플루오로에틸렌과 같은 비닐 화합물로 형성된 중합체 및 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴리비닐 아세탈, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리우레탄, 셀룰로오스 수지, 폐놀 수지, 멜라민 수지, 규소 수지, 및 에폭시 수지를 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 및 폴리비닐 아세탈이 바람직하다. 이들 중에서도 폴리비닐 아세탈이 보다 바람직하다.
- [0048] 전하 발생 물질과 결착 수지와의 비율(전하 발생 물질/결착 수지)은, 질량 비율로, 10/1 내지 1/2가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7/2 내지 1/1이다.
- [0049] 정공 수송층은, 분자 분산 상태의 정공 수송 물질과 결착 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 정공 수송층은, 성막성을 갖는 결착 수지 및 정공 수송 물질을 용제에 용해시키고 얻어진 정공 수송층용 도포액을 도포하고, 도포된 액체를 건조시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0050] 정공 수송 물질의 예로는, 다환 방향족 화합물, 복소환 화합물, 히드라존계 화합물, 스티릴계 화합물, 벤자린계 화합물, 트리아릴아민계 화합물, 트리페닐아민계 화합물, 및 이들의 화합물로 형성된 기를 주쇄 또는 측쇄에 갖는 중합체를 들 수 있다.
- [0051] 정공 수송층에 사용되는 결착 수지의 예로는, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리술폰 및 폴리스티렌을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 폴리카르보네이트 및 폴리아릴레이트가 바람직하다.
- [0052] 또한, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용해서 측정된 분자량은, 중량 평균 분자량(M_w)으로서 10,000 내지 300,000의 것이 바람직하다.
- [0053] 정공 수송 물질과 결착 수지와의 비율(정공 수송 물질/결착 수지)은, 질량 비율로, 10/5 내지 5/10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10/8 내지 6/10이다.
- [0054] 정공 수송층 상에 표면 보호층을 형성할 수 있다. 표면 보호층은, 결착 수지 및 도전성 입자 및/또는 정공 수송 물질을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 보호층은 윤활제와 같은 첨가제를 함유해도 좋다. 또한, 결착 수지 자체가 도전성 또는 정공 수송성을 가질 수 있고, 그 경우에는, 결착 수지 이외에 도전성 입자 또는 정공 수송 물질을 함유시킬 필요가 없다. 결착 수지는 열, 광 또는 방사선에 의해 경화하는 경화성 수지일 수 있거나, 또는 비 경화성의 열가소성 수지일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 전자 사진 감광체에 있어서, 상기 감광층과 도전성 지지체의 사이에는, 폴리울레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유하는 중간층이 형성된다.
- [0056] 상기 중간층은 1층만으로 형성되거나, 또는 복수의 층으로 형성될 수 있다. 중간층이 복수의 층으로 형성되는 경우, 층 중에 적어도 1개는 폴리울레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유한다.
- [0057] 중간층에 있어서의 상기 폴리울레핀 수지의 질량 비율(%)은, 20% 내지 60%인 것이 바람직하다. 또한, 중간 층에 있어서의 상기 유기 전자 수송 물질의 질량 비율(%)은 40% 내지 80%인 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명에서 사용되는 폴리울레핀 수지는, 하기 반복 구조 단위 (A1) 및 (A2)를 포함하는 폴리울레핀 수지이다.

[0059] (A1): 하기 화학식 11로 나타내어지는 반복 구조 단위

[0060] [화학식 11]

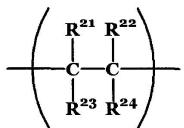


[0061]

[0062] (여기서, R^{11} 내지 R^{14} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타냄)

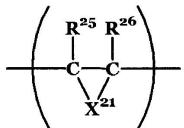
[0063] (A2): 하기 식 21 또는 22 중 하나로 나타내어지는 반복 구조 단위

[0064] [화학식 21]



[0065]

[0066] [화학식 22]



[0067]

[0068] (여기서, R^{21} 내지 R^{24} 는, 각각 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 $-Y^{21}COOH$ (여기서, Y^{21} 은, 단일 결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타냄)로 나타내어지는 1가의 기를 나타내고, R^{25} 및 R^{26} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, X^{21} 은, $-Y^{22}COOCOY^{23}-$ (여기서, Y^{22} 및 Y^{23} 은, 각각 독립적으로 단일 결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 나타냄)로 나타내어지는 2가의 기를 나타내며, 단, R^{21} 내지 R^{24} 중 적어도 1개는 $-Y^{21}COOH$ 로 나타내어지는 1가의 기를 나타냄)

[0069] 상기 단위 (A1)의 화학식 11 중의 R^{11} 내지 R^{14} 는, 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 또는 헥실기가 바람직하고, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기가 보다 바람직하다. 또한, 단위 (A1)로서 각각 탄소수가 2 내지 4인 것이 바람직하다.

[0070] 단위 (A1)은 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체 존재하의 중합 반응에 의해 얻어지고, 단위 (A1) 중 임의의 하나를 구성하는 단량체의 바람직한 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 및 1-부텐과 같은 탄소수 2 내지 4의 알켄을 들 수 있다. 이러한 알켄의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0071] (A1)로 나타내어지는 반복 구조 단위의 질량 비율(%)은, 폴리올레핀 수지의 68 질량% 이상인 것이 바람직하고, 68 질량% 이상 96 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 나아가 75 질량% 이상 94 질량% 이하인 것이 바람직하다.

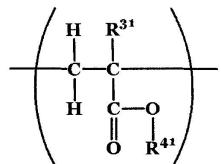
[0072] 상기 단위 (A2)의 화학식 21 중의 R^{21} 내지 R^{24} 중 적어도 1개인 $-Y^{21}COOH$ 로 나타내어지는 1가의 기에서, Y^{21} 은, 단일 결합, 메틸렌기 또는 아릴렌기가 바람직하고, 단일 결합이 보다 바람직하다. R^{21} 내지 R^{24} 의 다른 치환기로서는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 및 프로필기가 바람직하고, 수소 원자 및 메틸기가 보다 바람직하다.

[0073] 화학식 22 중의 R^{25} 내지 R^{26} 의 바람직한 치환기의 예로서는 수소 원자 및 메틸기가 바람직하고, 수소 원자가 보다 바람직하다. X^{21} 로 나타내어지는 산 무수물기 $-Y^{22}COOCOY^{23}-$ 의 Y^{22} 및 Y^{23} 은, 단일 결합 또는 메틸렌기가 바람직하고, 단일 결합이 보다 바람직하다.

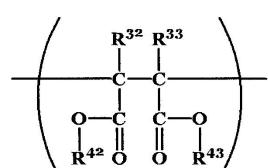
[0074] 상기 단위 (A2)는, 탄소-탄소 이중 결합과, 카르복실산기 및 카르복실산 무수물기 중 적어도 1개를 갖는 단량체 존재하의 중합 반응에 의해 도입될 수 있다.

- [0075] 단위 (A2)를 형성하는 데 사용될 수 있는 단량체의 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 신남산, 헥센산 및 옥탄산, 불포화디카르복실산의 하프 에스테르 및 하프 아미드, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 무수 말레산이 바람직하다.
- [0076] 단위 (A2)의 폴리올레핀 수지에서의 질량 비율(%)은, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2 질량% 이상 6 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0077] 본 발명에 사용하는 폴리올레핀 수지의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 10,000 내지 50,000의 것이 사용된다. 또한, 수지 합성법도 특별히 한정되지 않는다. 상기 폴리올레핀 수지는, 예를 들어 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체의 중합 또는 폴리올레핀 수지와 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 단량체의 그라프트 중합에 의해 얻을 수 있다. 이 경우의 가능한 중합 방법으로서는, 예를 들어 라디칼 중합, 양이온 중합, 음이온 중합, 또는 배위 중합이 가능하고, 구체적으로는 예를 들어, 「새 고분자 실험학 2 고분자의 합성 및 반응(1)」의 제1장 내지 제4장(공립 출판(주)), 일본 특허 공개 제2003-105145호 공보, 일본 특허 공개 제2003-147028호 공보에 기술된 공지의 방법 중 임의의 하나에 의해 수지를 합성할 수 있다.
- [0078] 상기 폴리올레핀 수지는, 상기 단위 (A1) 및 (A2) 이외의 성분(반복 구조 단위)을, 공중합체의 반복 구조 단위로서 더 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0079] 상기 단위 (A1) 및 (A2) 이외의 반복 구조 단위로서는, 특별히 한정되지 않지만, 각각 하기 화학식 31, 32, 33 또는 34로 나타내어지는 반복 구조 단위가 바람직하다.

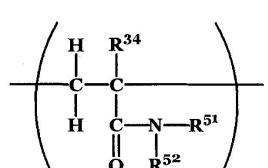
화학식 31



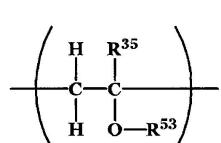
화학식 32



화학식 33



화학식 34



- [0084] 화학식 31 내지 34 중, R³¹ 내지 R³⁵는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴¹ 내지 R⁴³은, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고, R⁵¹ 내지 R⁵³은, 각각 독립적으로 수소 원자 또

는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다.

[0085] 이들 중에서도, 화학식 31이 특히 바람직하고, 또한 R³¹은 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하고, R⁴¹은 메틸기, 에틸기 또는 프로필기가 바람직하다.

[0086] 이들의 반복 구조 단위는, 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 임의의 단량체 존재하의 중합 반응에 의해 얻어진다. 단량체 성분의 예로는, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 부틸, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸 및 메타크릴산 부틸과 같은 아크릴산에스테르류, 말레산 디메틸, 말레산 디에틸 및 말레산 디부틸과 같은 말레산에스테르류, 아크릴산 아미드류, 메틸 비닐에테르 및 에틸 비닐에테르와 같은 알킬비닐 에테르류, 포름산 비닐, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 피발산 비닐, 베르사트산(versatate) 비닐과 같은 비닐에스테르류, 및 비닐에스테르류를 염기성 화합물에 의해 감화해서 얻어지는 비닐알코올, 기타 디엔류, 아크릴로니트릴, 할로겐화 비닐류, 할로겐화 비닐리덴류, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서는, 아크릴산 에스테르류, 메타크릴산에스테르류가 보다 바람직하다.

[0087] 상기 단위 (A1) 및 (A2) 이외의 반복 구조 단위의 폴리올레핀 수지에서의 함유량은, 본 발명의 효과를 발휘하는 한 한정되지 않지만, 5 내지 30 질량%인 것이 바람직하다.

[0088] 반복 구조 단위 (A1) 및 (A2), 및 이들 이외의 반복 구조 단위는, 단지 공중합되어 있고, 그 중합 형태는 한정되는 것이 아니며, 예를 들어 랜덤 공중합, 블록 공중합 또는 그라프트 공중합이어도 좋다.

[0089] 본 발명에 있어서, 수지의 특성은 이하의 방법에 의해 측정 또는 평가했다.

[0090] (1) 단위 (A2)의 함유량

[0091] 폴리올레핀 수지의 산가를 JIS K5407에 준해서 측정하고, 그 값으로부터 단위 (A2)의 함유량(그래프트율)을 다음 식으로부터 구했다.

[0092] 단위 (A2)의 함유량(질량%)=((A2)의 질량)/(원료 폴리올레핀 수지의 질량)×100

[0093] (2) 단위 (A2) 이외의 수지의 구성

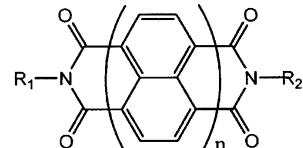
[0094] 단위 (A2) 이외의 단위의 함유량을 o-디클로로벤젠(d4) 중에, 온도 120°C에서 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 분석기(바리언 테크놀러지즈 재팬 리미티드사제, 300 MHz)로 수행해서 측정했다. ¹³C-NMR 분석에서는, 정량성을 고려한 게이트 디커플링(gated decoupling)법을 사용해서 측정했다.

[0095] 본 발명에 있어서, 중간층에 함유되는 유기 전자 수송 물질은, 전자를 수송(반송)하는 능력을 갖는 유기 화합물이다. 본 발명에 있어서는, 용어 "유기 전자 수송 물질"은 전하 발생층에서 발생한 전자를 도전성 지지체측에 반송하는 능력이 있는 물질을 의미한다. 유기 전자 수송 물질은 유기 전자 반송 물질이라고도 불린다. 구체적으로는, 페릴렌 이미드, 페릴렌 레드 189, 페릴렌 레드 178 및 나프틸 이미드와 같은 이미드계 화합물, 페리논 오렌지 및 페리논 레드 194와 같은 벤즈이미다졸계 화합물, 벤조퀴논, 디페노퀴논, 디이미노퀴논, 나프토퀴논, 스틸벤퀴논, 안트라퀴논, 폐난트렌퀴논 및 폐난트롤린퀴논과 같은 퀴논계 화합물, 플루오레닐리덴아닐린, 플루오레닐리덴 말로노니트릴 및 플루오레논과 같은 시클로펜타디에닐렌계 화합물, 모노아조 화합물, 디아조 화합물 및 트리스아조 화합물과 같은 아조계 화합물, 및 이들의 유도체를 들 수 있다.

[0096] 이하에, 유기 전자 수송 물질로서 적합한 화합물 예로서, 구체적인 구조예 (1) 내지 (9)를 나타낸다. 이들의 구조가 바람직하며, 또는 이들 구조를 중합하여 얻어지는 생성물이 바람직하다.

[0097] 이미드계 화합물은 예를 들어, 환상 이미드 구조를 갖고 있는 화합물이며, 화합물 중에 방향환이 축합할 수 있다. 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 1로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

화학식 1

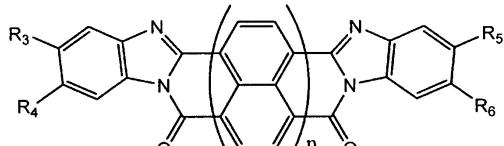


[0098]

[0099] 화학식 1 중, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내며, 알킬기가 가질 수 있는 치환기의 예로는 수산기, 카르복실기 및 알콕시기를 들 수 있고, 아릴기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 알킬기, 니트로기, 시아노기, 카르복실기, 할로겐기, 할로알킬기, 페닐디아제닐기, 수산기 및 히드록시알킬기를 들 수 있으며, n은, 1 또는 2를 나타낸다.

[0100] 벤즈이미다졸계 화합물은 예를 들어, 벤즈이미다졸 환 구조를 갖는 화합물이며, 화합물 중에 방향화이 축합할 수 있다. 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

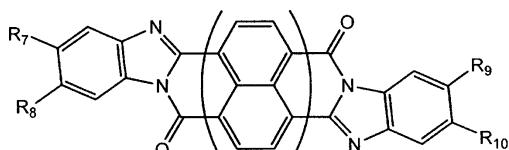
화학식 2



[0101]

[0102] 화학식 2 중, R₃ 내지 R₆은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 할로겐기를 나타내고, n은, 1 또는 2이고, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기로서는, 수산기 및 카르복실기를 들 수 있다.

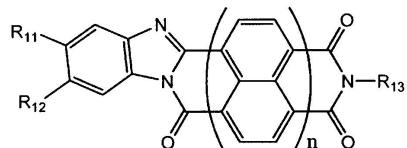
화학식 3



[0103]

[0104] 화학식 3 중, R₇ 내지 R₁₀은, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 할로겐기를 나타내고, n은, 1 또는 2이고, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는 수산기 및 카르복실기를 들 수 있다.

화학식 4



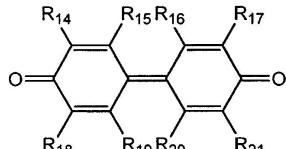
[0105]

[0106] 화학식 4 중, R₁₁ 및 R₁₂는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 할로겐기 또는 니트로기를 나타내고, R₁₃은, 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 수산기 및 카르복실기를 들 수 있고, 아릴기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 알킬기, 니트로기, 시아노기, 카르복실기, 할로겐기 및 할로알킬기를 들 수 있으며, n은, 1 또는 2를 나타낸다.

[0107]

[0107] 퀴논계 화합물은 예를 들어, p-퀴노이드 구조 또는 o-퀴노이드 구조를 갖는 화합물이며, 화합물 중에 방향화이 축합할 수 있거나, 또는 화합물 중에 퀴노이드 구조끼리가 서로 연결될 수 있다. 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 5 내지 7 중 임의의 하나로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

화학식 5

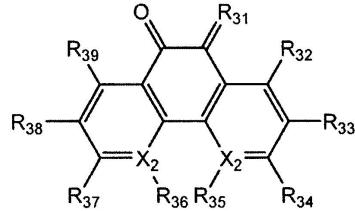


[0108]

[0109] 화학식 5 중, R₁₄ 내지 R₂₁은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타내거나, 또는

$R(R_{14}$ 내지 $R_{21})$ 중 2개의 임의의 이웃한 기끼리가 서로 결합하여 환상이 될 수 있으며, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 수산기 및 카르복실기를 들 수 있으며, $R(R_{14}$ 내지 $R_{21})$ 중 2개의 임의의 이웃한 기끼리가 서로 결합하여 환상이 될 경우에, 그 환상 부분에 알킬기를 가질 수 있다.

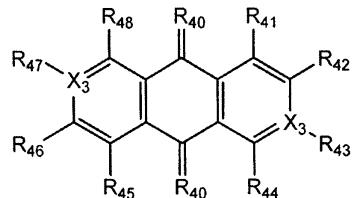
화학식 6



[0110]

[0111] 화학식 6 중, R_{31} 은, 산소 원자 또는 디시아노메틸렌기를 나타내고, R_{32} 내지 R_{39} 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환의 알킬기, 치환 또는 비치환의 아릴기, 할로겐기 또는 니트로기를 나타내며, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 수산기 및 카르복실기를 들 수 있으며, 아릴기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 알킬기, 니트로기, 시아노기, 카르복실기, 할로겐기 및 할로알킬기를 들 수 있고, X_2 는, 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, X_2 가 질소 원자를 나타내는 경우, R_{35} 및 R_{36} 은 존재하지 않는다.

화학식 7



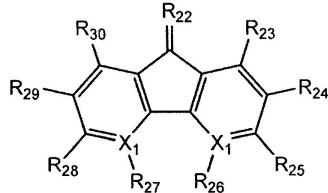
[0112]

[0113] 화학식 7 중, R_{40} 은, 수소 원자 또는 디시아노메틸렌기를 나타내고, R_{41} 내지 R_{48} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 수산기, 카르복실기, 할로겐기 또는 치환 또는 비치환의 알킬기를 나타내며, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 수산기 및 카르복실기를 들 수 있고, X_3 은, 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, X_3 이 질소 원자를 나타낼 경우, R_{43} 및 R_{47} 은 존재하지 않는다.

[0114]

시클로펜타디에닐리덴계 화합물은 예를 들어, 시클로펜타디에닐리덴 구조를 갖고 있는 화합물이며, 화합물 중에 방향화이 축합할 수 있다. 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 8로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

화학식 8

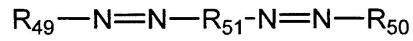


[0115]

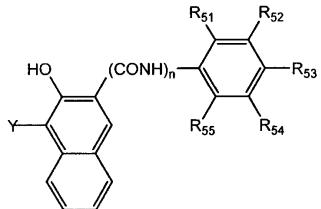
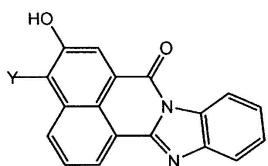
[0116] 화학식 8 중, R_{22} 는, 산소 원자, 디시아노메틸렌기 또는 아닐리텐기를 나타내고, 아닐리텐기는 알킬기를 가질 수 있고, R_{23} 내지 R_{30} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 에스테르기 또는 니트로기를 나타내고, X_1 은, 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, X_1 이 질소 원자를 나타낼 경우, R_{26} 및 R_{27} 은 존재하지 않는다.

[0117]

아조계 화합물은 예를 들어, 아조기를 갖는 화합물이다. 화합물의 구체예로는, 하기 화학식 9로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

화학식 9

[0119] 화학식 9 중, R_{51} 은 플루오레논디일기, 디페닐옥사디아졸디일기 또는 아족시벤젠디일기를 나타내고, R_{49} 및 R_{50} 은, 각각 독립적으로 이하의 화학식 10 또는 1a로 나타내어지는 구조를 갖는 치환기를 나타낸다.

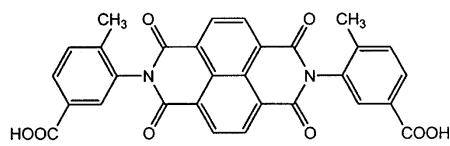
화학식 10**화학식 1a**

[0122] 화학식 10 및 1a 중, R_{51} 내지 R_{55} 는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 할로겐기를 나타내고, 알킬기가 포함할 수 있는 치환기의 예로는, 수산기 및 카르복실기를 들 수 있고, n은, 1 또는 2를 나타내고, Y는, 화학식 9 중에서 R_{49} 과 R_{50} 각각이 아조기와 결합하고 있는 결합 부위를 나타낸다.

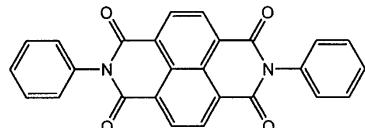
[0123]

이하에 유기 전자 수송 물질의 화합물의 예를 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이들 예에 한정되는 것은 아니다.

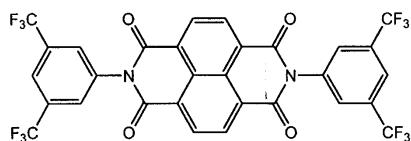
(E 1)



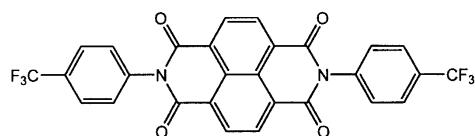
(E 2)



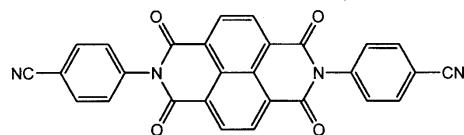
(E 3)



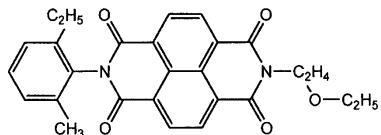
(E 4)



(E 5)

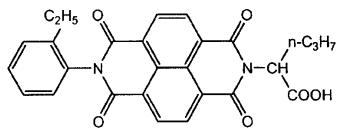


(E 6)

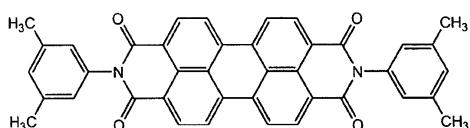


[0124]

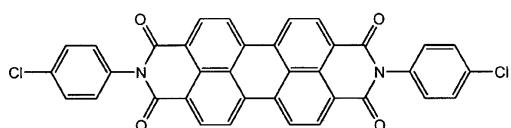
(E 7)



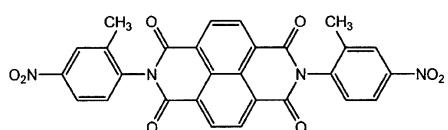
(E 8)



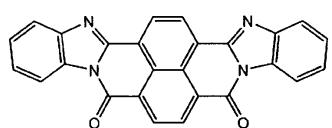
(E 9)



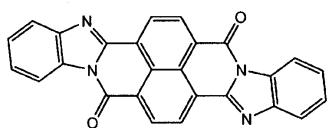
(E 10)



(E 11)

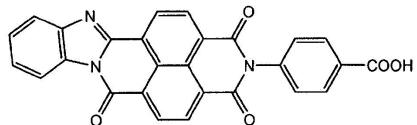


(E 12)

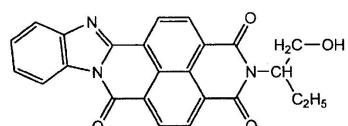


[0125]

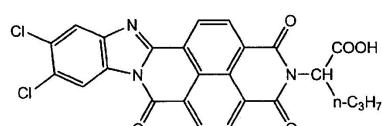
(E 1 3)



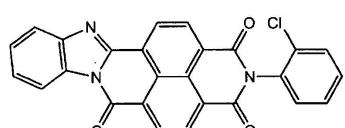
(E 1 4)



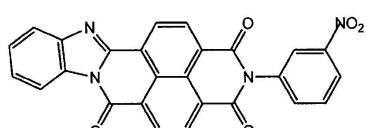
(E 1 5)



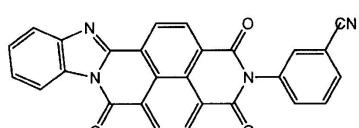
(E 1 6)



(E 1 7)

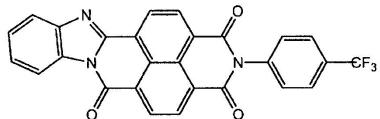


(E 1 8)

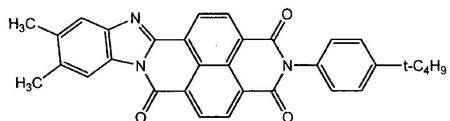


[0126]

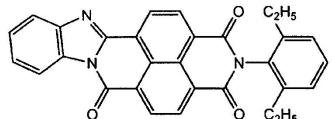
(E 19)



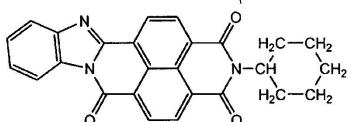
(E 20)



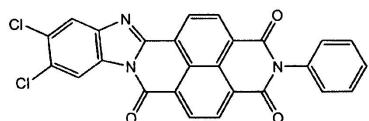
(E 21)



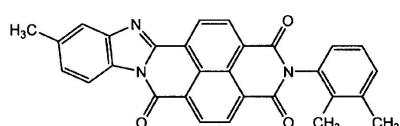
(E 22)



(E 23)

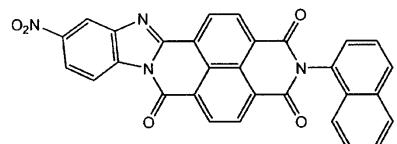


(E 24)

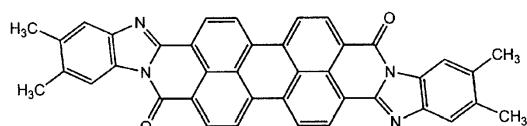


[0127]

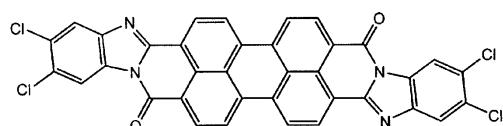
(E 25)



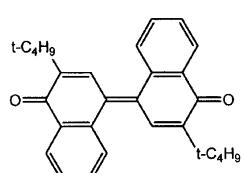
(E 26)



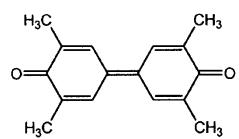
(E 27)



(E 28)

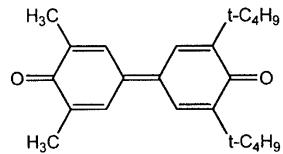


(E 29)

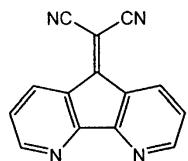


[0128]

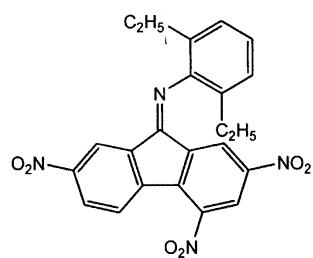
(E 3 0)



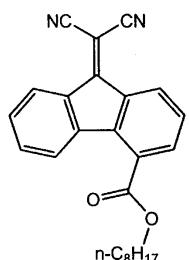
(E 3 1)



(E 3 2)

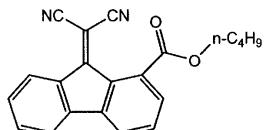


(E 3 3)

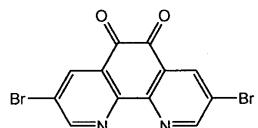


[0129]

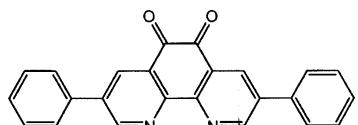
(E 3 4)



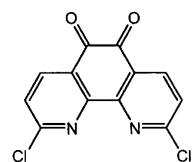
(E 3 5)



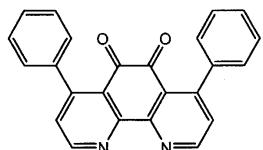
(E 3 6)



(E 3 7)

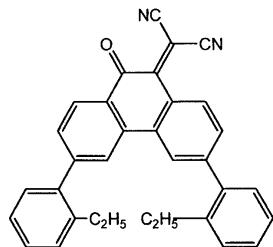


(E 3 8)

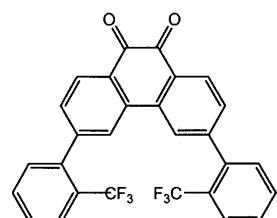


[0130]

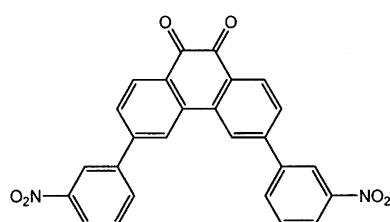
(E 3 9)



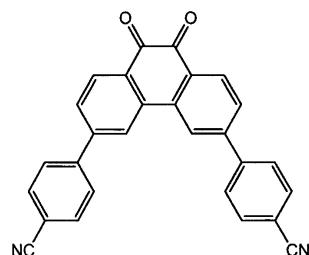
(E 4 0)



(E 4 1)

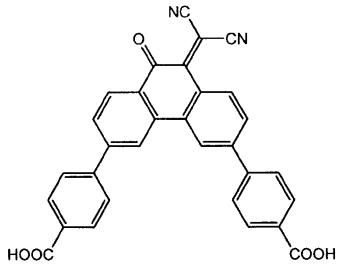


(E 4 2)

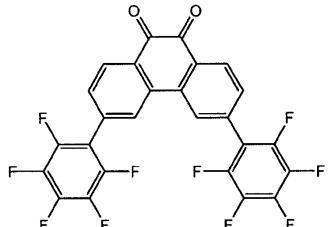


[0131]

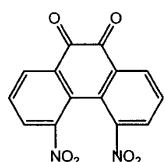
(E 4 3)



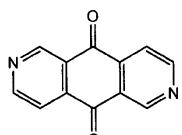
(E 4 4)



(E 4 5)

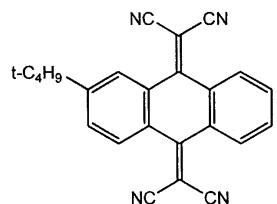


(E 4 6)

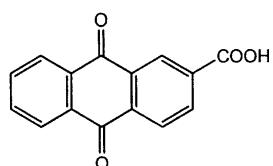


[0132]

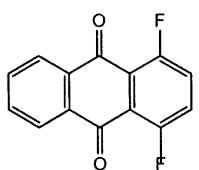
(E 4 7)



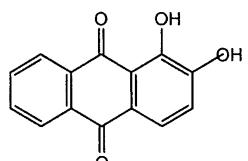
(E 4 8)



(E 4 9)

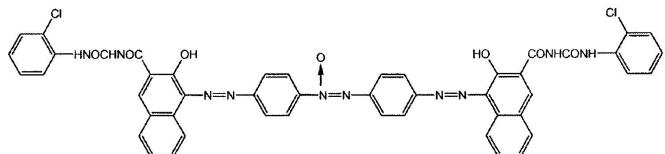


(E 5 0)

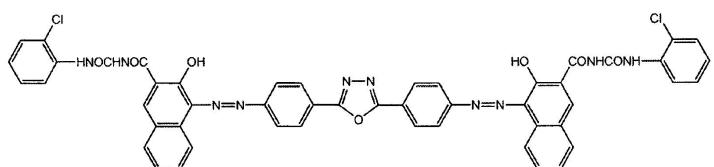


[0133]

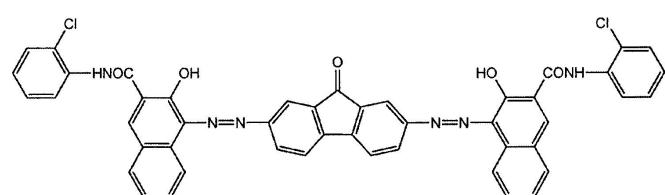
(E 5 1)



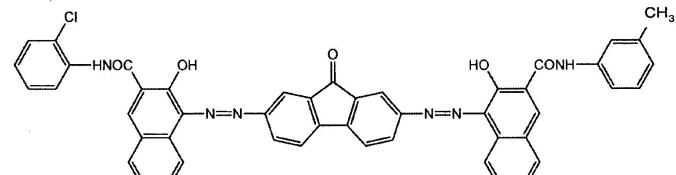
(E 5 2)



(E 5 3)

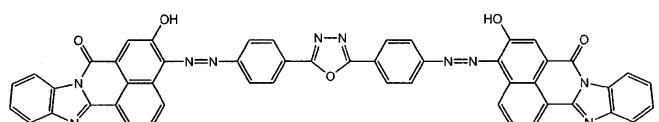


(E 5 4)

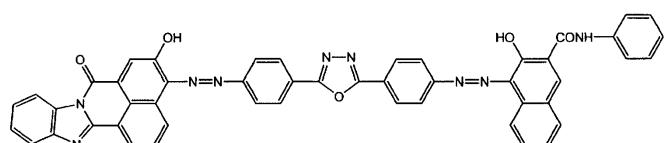


[0134]

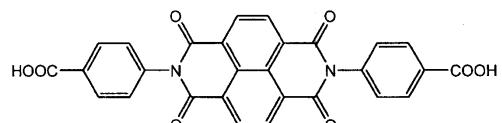
(E 5 5)



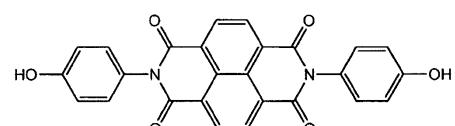
(E 5 6)



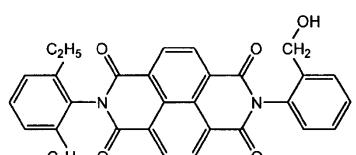
(E 5 7)



(E 5 8)

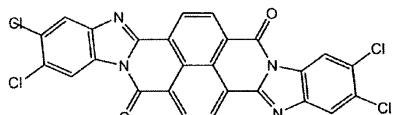


(E 5 9)

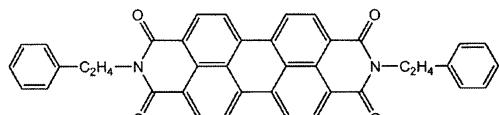


[0135]

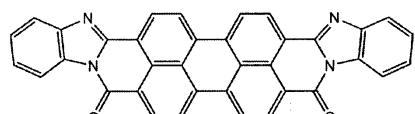
(E 6 0)



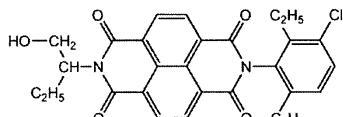
(E 6 1)



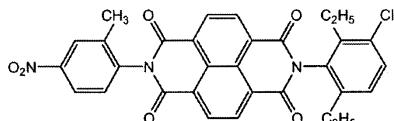
(E 6 2)



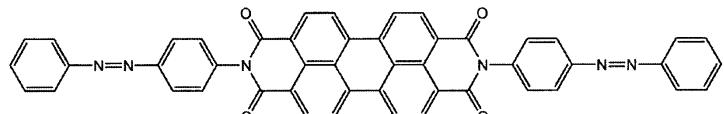
(E 6 3)



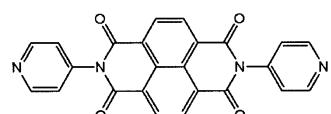
(E 6 4)



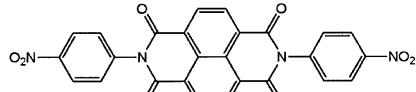
(E 6 5)



(E 6 6)



(E 6 7)



[0136]

[0137]

[0138] 이들 유기 전자 수송 물질 각각은 중간층의 폴리올레핀 수지와 상용할 수 있거나, 또는 유기 전자 수송 물질 분자로 형성된 입자는 중간층의 폴리올레핀 수지중에 분산될 수 있다.

[0139]

또한, 상기 유기 전자 수송 물질은 이하와 같이 입수가능함을 주목해야 한다.

[0140]

화학식 1로 나타내어지는 화합물은, 예를 들어 미국 특허 제4,442,193호 공보, 미국 특허 제4,992,349호 공보 및 미국 특허 제5,468,583호 공보에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나를 사용해서 합성할 수 있다. 화합물은 예를 들어, 도쿄 화성 공업(주), 시그마 알드리치 재팬(주) 또는 존슨 맷세이 재팬 인코포레이티드사로부터 시약으로서 입수가능한 나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물과 모노아민 유도체와의 반응이나, 또는 임의의 이러한 회사로부터 시약으로서 입수가능한 폐릴렌 테트라카르복실산 이무수물과 모노아민 유도체와의 반응에 의해 합성할 수 있다.

[0141]

화학식 2 또는 3으로 나타내어지는 화합물은, 예를 들어 미국 특허 제4,442,193호 공보, 미국 특허 제4,992,349호 공보 및 미국 특허 제5,468,583호 공보에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나를 사용하여, 모노아민 유도체 대신에 1,2-디아닐린 유도체를 사용함으로써 합성할 수 있다. 1,2-디아닐린 유도체는, 예를 들어 도쿄 화성 공업(주), 시그마 알드리치 재팬(주) 또는 존슨 맷세이 재팬 인코포레이티드사로부터 시약으로서 입수가능하다.

[0142]

화학식 4로 나타내어지는 화합물은, 예를 들어 일본 특허 공개 제2004-093791호 공보 및 일본 특허 공개 (평)7-

89962호 공보에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나를 사용해서 합성할 수 있다. 화합물은 예를 들어, 도쿄 화성 공업(주), 시그마 알드리치 재팬(주) 또는 존슨 맷세이 재팬 인코포레이티드사로부터 시약으로서 입수 가능한 나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물과 1,2-디아닐린 유도체와 아민 유도체와의 반응이나, 또는 임의의 이러한 회사로부터 입수가능한 시약으로서 페닐렌 테트라카르복실산 이무수물과 1,2-디아닐린 유도체와 아민 유도체와의 반응에 의해 합성할 수 있다.

[0143] 화학식 5로 나타내어지는 화합물은, 예를 들어 일본 특허 공개 (평)1-206349호 공보 및 PPCI/Japan Hard Copy '98 예고집, p207(1998)에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나를 사용해서 합성할 수 있다. 이 화합물은 예를 들어, 도쿄 화성 공업(주) 또는 시그마 알드리치 재팬(주)로부터 시약으로서 입수가능한 페놀 유도체를 원료로 해서 합성할 수 있다.

[0144] 화학식 6으로 나타내어지는 화합물의 일부는, 예를 들어 도쿄 화성 공업(주), 시그마 알드리치 재팬(주) 또는 존슨 맷세이 재팬 인코포레이티드사에서 시약으로서 입수가능하다. 또한, 입수가능한 페난트렌 유도체나 페난트롤린 유도체를 기초로, 문헌[Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 65, p116-1011(1992) and Chem. Educator No. 6, p227-234(2001)]에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나에 의해 합성할 수 있다. 또한, 이러한 화합물 중에, 이들 문헌에 기재된 페난트렌 유도체 또는 페난트롤린 유도체의 할로겐화물을 기초로, 예를 들어 팔라듐 촉매를 사용한 크로스 커플링 반응에 의해 치환기를 도입할 수도 있다. 이 화합물과 말로노니토릴과의 반응에 의해 디시아노 메틸렌기를 화합물 중에 도입할 수도 있다.

[0145] 화학식 7로 나타내어지는 화합물의 일부는, 예를 들어 도쿄 화성 공업(주), 시그마 알드리치 재팬(주) 또는 존슨 맷세이 재팬 인코포레이티드사로부터 시약으로서 입수가능하다. 또한, 화학식으로 표시되는 화합물은 입수 가능한 화합물을 사용하고, 문헌[Synthesis, Vol. 5, p388-389(1988)]에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나에 의해 합성할 수도 있다. 화합물과 말로노니트릴과의 반응에 의해 디시아노메틸렌기를 이러한 화합물 중에 도입할 수도 있다.

[0146] 화학식 8로 나타내어지는 화합물의 일부는, 예를 들어 도쿄 화성 공업(주), 시그마 알드리치 재팬(주) 또는 존슨 맷세이 재팬 인코포레이티드사로부터 시약으로서 입수가능하다. 또한, 입수가능한 플루오레논 유도체, 아닐린 유도체, 말로노니트릴, 및 임의의 다른 화합물 중 어느 하나를 사용하고, 일본 특허 공개 (평)5-279582호 공보, 미국 특허 제4,562,132호 공보 및 일본 특허 공개 (평)7-70038호 공보에 기재된 공지의 합성 방법 중 임의의 하나를 사용해서 합성할 수 있다.

[0147] 화학식 9로 나타내어지는 화합물은, 예를 들어 일본 화상 학회지 제37권 제3호 p280-288(1998)에 기재된 공지의 합성 방법을 사용해서 합성할 수 있다.

[0148] 중간층이 복수의 층으로 형성되는 경우, 층 중 일부는 폴리올레핀 수지 및 유기 전자 수송 물질을 함유하지 않을 수 있다.

[0149] 이 경우에, 상기 층을 형성하는 데 사용되는 결착 수지의 예로는, 폴리비닐알코올, 폴리비닐 아세탈, 폴리에틸렌 옥시드, 에틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 폴리아미드, 폴리아미드산, 폴리우레탄, 폴리이미드, 멜라민 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 알키드 수지, 및 예를 들어 티탄 및 지르코늄으로 이루어진 각종 금속 퀼레이트 화합물의 중합물, 및 각종 금속 알콕시드의 중합물을 들 수 있다.

[0150] 또한, 중간층은 금, 은 및 알루미늄과 같은 각종 금속 입자, ITO 입자, 산화주석 입자, 도전성 산화티탄 입자, 산화아연 입자, 및 예를 들어 산화주석으로 형성된 도전성 코트층을 형성한 황산바륨 입자 및 산화티탄 입자와 같은 도전성 입자를 함유할 수 있다.

[0151] 이들 전자 사진 감광체를 제작하기 위한 도포액을 도포하는 방법으로는, 예를 들어, 침지 코팅법, 스프레이 코팅법, 커튼 코팅법 또는 스핀 코팅법이 알려져 있지만, 전자 사진 감광체를 제조하는 데 있어서 효율성 및 전자 사진 감광체의 생산성의 관점에서 침지 코팅법이 바람직하다.

[0152] 본 발명의 프로세스 카트리지는, 본 발명의 전자 사진 감광체와, 대전 장치, 현상 장치, 전사 장치 및 클리닝 장치로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 장치를 포함하며, 상기 전자 사진 감광체와 상기 적어도 1개의 장치를 일체로 지지하고, 전자 사진 장치 본체에 착탈가능한 프로세스 카트리지이다.

[0153] 본 발명의 전자 사진 장치는, 본 발명의 전자 사진 감광체, 대전 장치, 노광 장치, 현상 장치 및 전사 장치를 포함하는 전자 사진 장치이다.

- [0154] 이하, 도면을 참조하여, 본 발명의 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치를 설명한다.
- [0155] 도 1에, 본 발명의 전자 사진 감광체를 포함하는 프로세스 카트리지를 갖는 전자 사진 장치의 개략 구성을 나타낸다.
- [0156] 도 1에 있어서, 드럼 형상의 본 발명의 전자 사진 감광체(1)는 회전축(2)을 중심으로 화살표 방향으로 소정의 주속도로 회전된다. 전자 사진 감광체(1)의 둘레면은 회전 과정에 있어서, 대전 장치(3)에 의해 포지티브 또는 네가티브의 소정 전위로 균일하게 대전되고, 계속해서 슬릿 노광이나 레이저 빔 주사 노광과 같은 노광 장치(도시하지 않음)로부터의 노광 광(4)을 받는다. 따라서, 전자 사진 감광체(1)의 둘레면(표면)에 정전 잠상이 순차 형성된다.
- [0157] 다음에, 이렇게 형성된 정전 잠상은 현상 장치(5)(접촉형 또는 비접촉형일 수 있음)으로부터 토너에 의해 현상 된다. 현상에 의해 형성된 토너상은, (도시하지 않은) 급지부로부터 전자 사진 감광체(1)와 전사 장치(6)과의 사이에서 전자 사진 감광체(1)의 회전과 동기로 축출되어서 급지된 전사재(7) 상에, 전사 장치(6)에 의해 순차 전사된다.
- [0158] 상 전사된 전사재(7)는, 전자 사진 감광체의 표면으로부터 분리된 후에, 정착 장치(8)에 도입되어서 상 정착이 수행된다. 결과로서, 복사물(카피)로서 전사재는 장치 외부로 프린트아웃된다.
- [0159] 상 전사 후의 전자 사진 감광체(1)의 표면으로부터, 클리닝 장치(9)에 의해 전사 잔류 토너가 제거되어 표면이 클리닝될 수 있다. 또한, 표면은 전 노광 장치(도시하지 않음)으로부터 전 노광 광에 의해 제전 처리된 후에, 전자 사진 감광체는 화상 형성에 반복 사용된다.
- [0160] 대전 장치(3)은, 코로나 방전을 이용한 스코로트론(scrotron) 대전기 또는 코로트론(corotron) 대전기일 수 있고, 대전 장치로서, 예를 들어 룰러 형상, 블레이드 형상 또는 브러시 형상과 같은 접촉형 대전기를 사용할 수 있다.
- [0161] 본 발명에 있어서는, 상술한 전자 사진 감광체(1), 대전 장치(3), 현상 장치(5), 전사 장치(6) 및 클리닝 장치(9)를 포함하는 구성요소 중 2개 이상을 일체로 결합해서 프로세스 카트리지를 구성하고, 이 프로세스 카트리지를 복사기 또는 레이저 빔 프린터와 같은 전자 사진 장치 본체에 대하여 착탈가능하게 형성하는 절차가 채택될 수 있다.
- [0162] 예를 들어, 대전 장치(3), 현상 장치(5) 및 클리닝 장치(9) 중 적어도 1개를 전자 사진 감광체(1)와 함께 일체로 지지하여, 장치 본체의 레일(11 및 12)과 같은 가이드를 사용해서 장치 본체에 착탈가능한 프로세스 카트리지(10)로 할 수 있다.
- [0163] 또한, 전자 사진 장치가 복사기 또는 프린터일 경우에는, 노광 광(4)은 원고로부터의 반사광 또는 원고를 통한 투과광, 또는 예를 들어, 센서로 원고를 독해하고, 독해된 원고를 신호화하여 얻은 신호에 따라서 수행되는 레이저 빔을 이용한 주사, 또는 LED 어레이의 구동 또는 액정 셔터 어레이의 구동에 의해 조사되는 광이다.
- [0164] 본 발명의 전자 사진 감광체는, 복사기, 레이저 프린터, LED 프린터 및 액정 셔터식 프린터와 같은 일반적인 전자 사진 장치에 적용할 수 있으며, 또한 전자 사진 감광체는 전자 사진 기술을 응용한 디스플레이, 기록 장치, 광 인쇄 장치, 제판 및 팩시밀리와 같은 장치에도 폭넓게 적용할 수 있는 것이다.
- [0165] <실시예>
- [0166] 이하, 실시예에 따라서, 본 발명을 보다 한층 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 형태는 이를 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 이하 기재의 「부」는 「질량부」를 의미한다.
- [0167] (제조예 1: 폴리올레핀 수지 A)
- [0168] 우선, 폴리올레핀 수지(에보닉 데구사 게엠베하(Evonik Degussa GmbH)제, 베스트플라스트(VESTPLAST) 708) 280부를 4개구 플라스크 중에, 질소 분위기하에서 가열 용융시켰다. 그후, 계내 온도를 170°C로 유지하고, 수지를 반응시키는 동안에 불포화 카르복실산으로서 무수 말레산 32부와, 라디칼 발생제로서 디쿠밀 퍼옥시드 5부를 각각 1시간에 걸쳐 수지에 첨가하였다. 그후, 혼합물을 1시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 얻어진 반응물을 아세톤 5,000부 중에 투입하고, 수지를 석출시켰다. 이 수지를 또한 동량의 아세톤으로 4회 세정하여, 미반응의 무수 말레산을 제거하였다. 그후, 잔류물을 감압 건조기 중에서 감압하에 건조하였다. 결과로서, 폴리올레핀 수지 A를 얻었다.

[0169] 계속해서, 교반기 및 히터가 장착된 밀폐가능한 내압 1리터 용적의 유리 용기에, 60부의 폴리올레핀 수지 A, 60부의 이소프로필 알코올, 수지 중의 무수 말레산 단위의 카르복실기에 대하여 1.2배 당량의 트리에틸아민 및 170부의 중류수를 투입하고, 교반 블레이드의 회전 속도를 300rpm으로 설정하여 혼합물을 교반하였다. 그 결과, 용기 저부에는 수지 입상물의 침전은 확인되지 않았지만, 수지가 부유 상태인 것이 확인되었다. 따라서, 이 상태를 유지하면서, 관찰 15분 후에 히터의 전원을 넣어 혼합물을 가열하였다. 이어서, 계내 온도를 140°C로 유지하면서 추가로 60분간 혼합물을 교반했다. 그후, 혼합물을 회전 속도 300rpm으로 교반하면서 공기를 사용하여 계온도를 실온(약 25°C)까지 냉각하였다. 그후, 300 메쉬의 스테인리스제 필터(와이어 직경 0.035mm, 평직)로 혼합물을 가압 여과(공기압 0.2MPa)하였다. 그 결과, 고형분 농도 20 질량%의 폴리올레핀 수지 A의 유백 황색의 균일한 수성 분산액을 얻었다.

[0170] 폴리올레핀 수지 A의 구성은, 수지 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=\text{메틸기})/((A1): \text{화학식 } 11 \text{ 중}, R^{11}=R^{12}=R^{13}=H, R^{14}=\text{에틸기})/((A1): \text{화학식 } 11 \text{ 중}, R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H)/((A2): \text{화학식 } 22 \text{ 중}, R^{25}=R^{26}=H, X^{21}=-Y^{22}\text{COOCOY}^{23}- (Y^{22}=Y^{23}=\text{단일 결합}))=11/61/24/4(질량%)이었다.$

[0171] (제조예 2: 폴리올레핀 수지 B)

[0172] 폴리올레핀 수지(에보닉 테구사 게엠베하제, 베스트플라스틱 408)을 사용한 것 이외에는 폴리올레핀 수지 A의 제조와 마찬가지로 하여, 폴리올레핀 수지 B의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 B의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=\text{메틸기})/((A1): \text{화학식 } 11 \text{ 중}, R^{11}=R^{12}=R^{13}=H, R^{14}=\text{에틸기})/((A1): \text{화학식 } 11 \text{ 중}, R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H)/((A2): \text{화학식 } 22 \text{ 중}, R^{25}=R^{26}=H, X^{21}=-Y^{22}\text{COOCOY}^{23}- (Y^{22}=Y^{23}=\text{단일 결합}))=5/11/78/6(질량%)이었다.$

[0173] (제조예 3: 폴리올레핀 수지 C)

[0174] 다음에, 교반기 및 히터가 장착된 밀폐가능한 내압 1리터 용적의 유리 용기에, 75부의 폴리올레핀 수지 (BONDINE HX-8290, 스미토모 화학 공업(주)제), 90부의 이소프로판올, 수지 중의 무수 말레산 단위의 카르복실기에 대하여 1.2배 당량의 트리에틸아민 및 200부의 중류수를 투입하고, 교반 날개의 회전 속도를 300rpm으로 설정하여 혼합물을 교반하였다. 그 결과, 용기 저부에는 수지의 침전은 확인되지 않았지만, 수지가 부유 상태인 것이 확인되었다. 따라서, 이 상태를 유지하면서, 관찰 15분 후에 히터의 전원을 넣어 혼합물을 가열하였다. 이어서, 계내 온도를 145°C로 유지하면서 추가로 60분간 혼합물을 교반했다. 그후, 혼합물을 회전 속도 300rpm으로 교반하면서 계온도를 실온(약 25°C)까지 냉각하였다. 그후, 300 메쉬의 스테인리스제 필터(와이어 직경 0.035mm, 평직)로 혼합물을 가압 여과(공기압 0.2MPa)하였다. 그 결과, 고형분 농도 20 질량%의 폴리올레핀 수지 C의 유백 황색의 균일한 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 C의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H)/((A2): \text{화학식 } 22 \text{ 중}, R^{25}=R^{26}=H, X^{21}=-Y^{22}\text{COOCOY}^{23}- (Y^{22}=Y^{23}=\text{단일 결합}))/(화학식 31로 나타내어지는 각 반복 구조 단위: $R^{31}=H$, $R^{41}=\text{에틸기})=80/2/18(질량%)이었다.$$

[0175] (제조예 4: 폴리올레핀 수지 D)

[0176] BONDINE HX-8290 대신에 BONDINE HX-8210(스미토모 화학 공업(주)제)을 사용한 것 이외에는 폴리올레핀 수지 C의 제조와 마찬가지로 하여, 폴리올레핀 수지 D의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 D의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H)/((A2): \text{화학식 } 22 \text{ 중}, R^{25}=R^{26}=H, X^{21}=-Y^{22}\text{COOCOY}^{23}- (Y^{22}=Y^{23}=\text{단일 결합}))/(화학식 31로 나타내어지는 반복 구조 단위: $R^{31}=H$, $R^{41}=\text{에틸기})=91/3/6(질량%)이었다.$$

[0177] (제조예 5: 폴리올레핀 수지 E)

[0178] BONDINE HX-8290 대신에 PRIMACOR 5980I(다우 케미칼사제)를 사용한 것 이외에는 폴리올레핀 수지 C의 제조와 마찬가지로 하여, 폴리올레핀 수지 E의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 E의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H)/((A2): \text{화학식 } 21 \text{ 중}, R^{21}=R^{22}=R^{23}=H, R^{24}=-Y^{21}\text{COOH}(Y^{21}=\text{단일 결합})=80/20(질량%)이었다.$

[0179] (제조예 6: 폴리올레핀 수지 F)

[0180] BONDINE HX-8290 대신에 BONDINE AX-8390(스미토모 화학 공업(주)제)을 사용한 것 이외에는 폴리올레핀 수지 C

의 제조와 마찬가지로 하여, 폴리올레핀 수지 F의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 F의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A2): 화학식 22 중, $R^{25}=R^{26}=R^{13}=H$, $X^{21}=-Y^{22}COOCOY^{23}-$ ($Y^{22}=Y^{23}=$ 단일 결합))/(화학식 31로 나타내어지는 각 반복 구조 단위: $R^{31}=H$, $R^{41}=$ 에틸기))=68/2/30(질량%)이었다.

[0181] (제조예 7: 폴리올레핀 수지 G)

이하 절차를 채택한 것 이외에는 제조예 1과 마찬가지로 하여 폴리올레핀 수지 G의 수성 분산액을 얻었다. 우선, 폴리올레핀 수지(에보닉 테구사 게엠베하제, 베스트플라스트 708) 280부를 가열 용융시켰다. 그후, 계내 온도를 180°C로 유지하고, 수지를 반응시키는 동안에 무수 말레산 120부와, 디쿠밀 퍼옥시드 10부를 수지에 각각 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 그후, 혼합물을 3시간 동안 반응시켰다. 이 폴리올레핀 수지 G의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 메틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 에틸기)/((A2): 화학식 22 중, $R^{25}=R^{26}=R^{13}=H$, $X^{21}=-Y^{22}COOCOY^{23}-$ ($Y^{22}=Y^{23}=$ 단일 결합))=6/32/12/50(질량%)이었다.

[0183] (제조예 8: 폴리올레핀 수지 H)

무수 말레산 120부 대신에, 무수 말레산 32부와 1-옥텐 120부를 첨가한 것 이외에는 제조예 7과 마찬가지로 하여 폴리올레핀 수지 H의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 H의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 메틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 에틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=n-$ 헥실기)/((A2): 화학식 22 중, $R^{25}=R^{26}=H$, $X^{21}=-Y^{22}COOCOY^{23}-$ ($Y^{22}=Y^{23}=$ 단일 결합))=6/30/11/49/4(질량%)이었다.

[0185] (제조예 9: 폴리올레핀 수지 I)

무수 말레산 대신에 무수 시트라콘산을 첨가한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여 폴리올레핀 수지 I의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 I의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$, $R^{14}=$ 메틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 에틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A2): 화학식 22 중, $R^{25}=H$, $R^{26}=$ 메틸기, $X^{21}=-Y^{22}COOCOY^{23}-$ ($Y^{22}=Y^{23}=$ 단일 결합))=5/11/78/6(질량%)이었다.

[0187] (제조예 10: 폴리올레핀 수지 J)

무수 말레산 대신에 신남산을 첨가한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여 폴리올레핀 수지 J의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 J의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 메틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 에틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A2): 화학식 21 중, $R^{21}=$ 페닐기, $R^{22}=R^{23}=H$, $R^{24}=-Y^{21}COOH$ ($Y^{21}=$ 단일 결합))=5/11/78/6(질량%)이었다.

[0189] (제조예 11: 폴리올레핀 수지 K)

무수 말레산 대신에 3-옥텐산을 첨가한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여 폴리올레핀 수지 K의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 K의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 메틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 에틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A2): 화학식 21 중, $R^{21}=n-$ 부틸기, $R^{22}=R^{23}=H$, $R^{24}=-Y^{21}COOH$ ($Y^{21}=$ 메틸렌기))=5/11/78/6(질량%)이었다.

[0191] (제조예 12: 폴리올레핀 수지 L)

무수 말레산 11부를 첨가한 것 이외에는 제조예 2와 마찬가지로 하여 폴리올레핀 수지 L의 수성 분산액을 얻었다. 이 폴리올레핀 수지 L의 구성은, 수지의 비율이 ((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 메틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$, $R^{14}=$ 에틸기)/((A1): 화학식 11 중, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$)/((A2): 화학식 22 중, $R^{25}=H$, $R^{26}=$ 메틸기, $X^{21}=-Y^{22}COOCOY^{23}-$ ($Y^{22}=Y^{23}=$ 단일 결합))=5/12/81/2(질량%)이었다.

[0193] (실시예 1)

[0194] 길이 260.5mm 및 직경 30mm의 알루미늄 실린더(JIS-A3003, 알루미늄 합금)를 지지체(도전성 지지체)로서 사용하였다.

[0195] 다음에, 도전성 입자로서 산소 결합형 SnO₂을 피복한 TiO₂ 입자(분체 저항률 120Ω · cm, SnO₂의 피복율(질량 비율)은 40%) 50부, 결착 수지로서 폐놀 수지(플라이오펜 J-325, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주)제, 수지 고형분 60%) 40부, 및 용제로서 메톡시프로판올 40부를, 직경 1mm의 유리 비즈를 사용한 샌드밀에서 3시간 동안 분산 처리하였다. 그 결과, 도전층용 도포액을 제조했다. 이 도전층용 도포액에 있어서의 산소 결합형 SnO₂을 피복한 TiO₂ 입자의 평균 입경은 0.33μm이었다(호리바제작소제 CAPA 700을 사용하고 THF를 분산 매질로 사용하고, 회전수 5,000rpm에서 원심 침강법으로 측정).

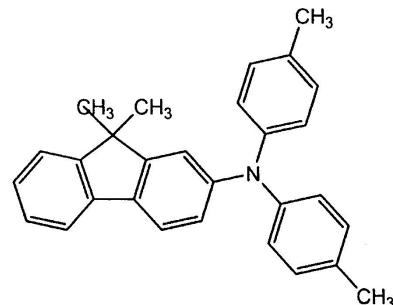
[0196] 이 도전층용 도포액을 지지체 상에 침지 코팅으로 도포한 후에, 30분간 145°C로 건조 및 열경화시켰다. 그 결과, 막 두께 16μm의 도전층을 형성했다.

[0197] 다음에, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실산 이무수물과 3-아미노-p-톨루산을 디메틸아세트아미드 중에서 가열 해서 합성한 화학식 E1로 나타내어지는 구조를 갖는 유기 전자 수송 물질 40부와, 제조에 3에서 제작한 폴리올레핀 수지 C 분산액 100부와, 이소프로판올 500부와, 중류수 300부를 혼합하고, 혼합물을 직경 1mm의 유리 비즈를 사용한 샌드밀 장치로 2시간 동안 처리하였다. 다음에, 처리물을 이소프로판올 500부로 희석하였다. 그 결과, 중간층용 도포액을 제조했다. 이 중간층용 도포액을 도전층 상에 도포한 후에, 20분간 90°C로 건조시켰다. 그 결과, 막 두께 1.0μm의 중간층을 형성했다.

[0198] 다음에, CuKα 특성 X선 회절에 있어서의 브래그 각 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5°, 9.9°, 16.3°, 18.6°, 25.1° 및 28.3°에 강한 피크를 갖는 결정형의 히드록시갈륨 프탈로시아닌 10부, 폴리비닐 부티랄(상품명: S-Lec BX-1, 세키사이 화학 공업(주)제) 5부 및 시클로헥사논 260부를 직경 1mm의 유리 비즈를 사용한 샌드밀 장치로 1.5시간 동안 분산 처리하였다. 다음에, 아세트산 에틸 240부를 처리물에 첨가하였다. 그 결과, 전하 발생층용 도포액을 제조했다. 이 전하 발생층용 도포액을, 중간층 상에 침지 코팅에 의해 도포한 후에, 10분간 100°C로 건조시켰다. 그 결과, 막 두께 0.18μm의 전하 발생층을 형성했다.

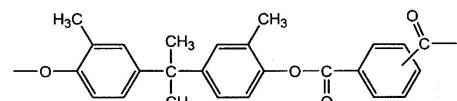
[0199] 다음에, 하기 화학식 12로 나타내어지는 구조를 갖는 아민 화합물 7부, 및 하기 화학식 13으로 나타내어지는 반복 구조 단위를 갖는 중량 평균 분자량(Mw)=100,000(토소(주)제 겔 투파 크로마토그래피 「HLC-8120」로 측정하고, 폴리스티렌 환산에서 계산)의 폴리알릴레이트 10부를, 디메톡시메탄 30부/클로로벤젠70부의 혼합용매에 용해시켰다. 그 결과, 정공 수송층용 도포액을 제조했다.

화학식 12



[0200]

화학식 13



[0201]

[0202] 이 정공 수송층용 도포액을, 전하 발생층 상에 침지 코팅에 의해 도포한 후에, 40분간 120°C로 건조시켰다. 그 결과, 막 두께 20μm의 정공 수송층을 형성했다. 이와 같이 하여, 정공 수송층이 표면층인 전자 사진 감광체를 제작했다.

- [0203] 중간층과 정공 수송층 각각의 막 두께는 이하와 같이 측정하였다. 상술한 것과 동일 치수의 알루미늄 실린더에 알루미늄 시트를 둘러 감고, 마찬가지의 조건에서 층을 형성하였다. 얻어진 샘플의 중앙 부분의 6점의 두께를, 다이얼 게이지 (2109FH (주)미쓰토요제)로 측정하고 측정값의 평균을 계산했다. 전하 발생층의 막 두께는, 이하와 같이 측정하였다. 상술한 것과 마찬가지로 형성한 층 샘플의 중앙부를 측정부 $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ 로 잘라내고, 아세톤으로 닦아낸 전후의 층의 중량으로부터 두께를 계산했다(밀도: 1.3g/cm^3 로 계산).
- [0204] 제작한 전자 사진 감광체를, 온도 23°C , 습도 50% RH의 환경하에서, 캐논(주)제 레이저 빔 프린터의 LBP-2510 상에 장착한 후에, 표면 전위 평가 및 초기 단계와 3,000매 통지 내구 후의 화상 평가를 수행했다. 상세하게는 이하와 같다.
- [0205] LBP-2510의 시안 색용의 프로세스 카트리지 상에, 제작한 전자 사진 감광체를 장착하였다. 그후, 시안 프로세스 카트리지를 그의 스테이션 상에 장착하고, 화상을 출력했다. 드럼(전자 사진 감광체)의 표면 전위는, 초기 암부 전위가 -550V , 명부 전위가 -150V 가 되도록 설정했다. 표면 전위의 측정은 이하와 같다: 카트리지를 개조하고, 카트리지의 현상 위치에 전위 프로브(모델 6000B-8: 트렉 재팬(주)제)를 장착하고, 드럼 중앙부의 전위를 표면 전위계(모델 344: 트렉 재팬(주)제)를 사용해서 측정했다.
- [0206] 통지 시에는, 각 색의 인자율 1%의 문자 화상을 A4 크기의 보통지에서 풀컬러 프린트 조작을 수행하여, 전 노광을 점등하지 않고 3,000매의 화상 출력력을 수행했다.
- [0207] 그후, 평가 개시 시 및 3,000매 통지 종료시에, 1매째에 솔리드 백색 화상을 출력하고, 고스트 화상(도 2에 나타낸 바와 같이, 화상의 선두부에 솔리드 사각 화상을 출력한 후, 도 3에 나타내는 1 도트 나이트-점프(knight-jump) 패턴(계마(KEIMA) 패턴)의 하프톤 화상을 형성)을 연속 5매 출력하였다. 다음에, 솔리드 흑색 화상을 1매 출력한 후에 다시 고스트 화상을 5매 출력했다.
- [0208] 고스트 화상은 이하와 같이 평가하였다. 1 도트 나이트-점프 패턴(계마 패턴)의 하프톤 화상 농도와 고스트부의 화상 농도와의 농도 차를, 분광 농도계 X-Rite 504/508 (X-Rite(주)제)로, 1매의 고스트 화상의 10점에서 측정하고, 이를 10점의 평균값을 1매의 결과라고 정의하였다. 10매의 고스트 화상 모두를 마찬가지로 측정하고, 측정값의 평균을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 이 농도차는, 값이 작을수록, 고스트가 저감되는 정도는 양호한 것을 의미한다.
- [0209] (실시예 2)
- [0210] 유기 전자 수송 물질로서 화학식 E3으로 표시된 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 전자 사진 감광체를 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 전자 사진 감광체의 평가를 수행했다. 실시예 1과 같은 광량 설정으로 측정된 전자 사진 감광체의 전위는 -145V 이었다. 이 전위의 절대치가 작을수록, 감광체의 감도가 높은 것을 의미한다. 그후, 실시예 1과 같이 전위 설정하고, 실시예 1과 마찬가지로 전자 사진 감광체의 평가를 수행했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0211] (실시예 3 내지 20)
- [0212] 수지 및 유기 전자 수송 물질로서 표 1에 나타낸 제품을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 각각 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 각 전자 사진 감광체의 평가를 수행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0213] (실시예 21 및 22)
- [0214] 실시예 21 (실시예 22)에서 유기 전자 수송 물질을 14부 (80부) 사용한 것 이외에는 실시예 19와 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 각각 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 각 전자 사진 감광체의 평가를 수행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0215] (실시예 23 내지 37)
- [0216] 수지 및 유기 전자 수송 물질로서 표 1에 나타낸 제품을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 각각 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 각 전자 사진 감광체의 평가를 수행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0217] (비)교예 1)
- [0218] 하기 지적한 것을 제외하고 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 제작하고, 실시예 1과 마

찬가지로 하여 전자 사진 감광체의 평가를 수행하였다. 우선, 화학식 E37로 나타내어지는 구조를 갖는 유기 전자 수송 물질 40부, 폴리아미드(토레진(Toresin) EF30T: 나가세 캠텍스(주)제) 20부, n-부틸 알코올 500부 및 메탄올 300부로 이루어지는 용액을 직경 1mm의 유리 비즈를 사용한 샌드밀 장치로 1.5시간 동안 분산 처리하였다. 다음에, 처리물을 메탄올 500부로 희석하였다. 그 결과, 중간충용 도포액을 제조했다. 이 중간충용 도포액을 도전층 상에 도포한 후에, 20분간 90°C로 건조시켰다. 그 결과, 두께 $1.0\mu\text{m}$ 의 중간층을 형성했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0219] (비)교예 2)

유기 전자 수송 물질을 사용하지 않고, 샌드밀에서의 분산을 수행하지 않은 것 이외에는 비교예 2와 마찬가지로 중간층을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 제작하였다. 그후, 전자 사진 감광체를 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가를 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0221] (비)교예 3)

유기 전자 수송 물질로서 화학식 E8로 나타내는 화합물을 사용하고, 수지로 서 가수분해성 시릴기 함유 공중합체 수지(SA246, 산요 화성 공업(주)제) 20부를 사용하고, 중류수 및 이소프로필 알코올의 대신에 크실렌 1,300부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 제작하였다. 그후, 전자 사진 감광체를 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가를 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0223] (비)교예 4)

유기 전자 수송 물질로서 화학식 E8로 나타내는 화합물을 사용하고, 수지로 서 폴리비닐 부티랄(S-Lec BM-S, 세키스이 화학 공업(주)제) 14부 및 페놀 수지(플라이오펜 J-325, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주)제) 6부를 사용하고, 중류수 및 이소프로필 알코올의 대신에 n-부틸 알코올 1,000부 및 메탄올 300부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 제작하였다. 그후, 전자 사진 감광체를 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0225] (비)교예 5)

유기 전자 수송 물질로서 화학식 E65로 나타내는 화합물을 사용하고, 수지로서 폴리비닐 부티랄(S-Lec BM-S, 세키스이 화학 공업(주)제) 14부 및 멜라민 수지(사이멜(Cymel) 303, 엠티 아쿠아폴리머 (주)제) 6부를 사용하고, 중류수 및 이소프로필 알코올의 대신에 n-부틸알코올 1,000부 및 메탄올 300부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 전자 사진 감광체를 제작하였다. 그후, 전자 사진 감광체를 실시예 1과 마찬가지로 하여 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

실시예 No.	수지	유기 전자 수송 물질	맥베스 농도차	V1 (-V)
1	C	E1	0.021	150
2	C	E3	0.020	145
3	C	E10	0.021	150
4	C	E37	0.022	160
5	C	E40	0.021	160
6	C	E11	0.023	165
7	C	E65	0.022	150
8	D	E3	0.026	145
9	D	E12	0.027	165
10	D	E27	0.027	165
11	D	E43	0.029	160
12	D	E54	0.028	170
13	D	E65	0.027	150
14	B	E26	0.031	165
15	B	E13	0.033	165
16	B	E51	0.033	170
17	B	E46	0.034	175
18	B	E65	0.031	150
19	A	E2	0.031	150
20	A	E14	0.033	165
21	A	E2	0.032	155
22	A	E2	0.032	150
23	A	E65	0.031	150
24	F	E47	0.035	175
25	F	E33	0.036	185
26	F	E30	0.037	180
27	F	E8	0.035	160
28	F	E65	0.035	150
29	E	E28	0.041	180
30	E	E65	0.040	150
31	G	E31	0.046	190
32	G	E65	0.045	150
33	H	E65	0.037	150
34	I	E65	0.032	150
35	J	E65	0.033	155
36	K	E65	0.033	155
37	L	E65	0.037	150

[0227]

표 2

실시예 No.	수지	유기 전자 수송 물질	맥베스 농도차	V1 (-V)
1	폴리아미드	E37	0.056	200
2	폴리아미드	-	0.061	200
3	가수분해성 실릴기 함유 항중합체 수지	E8	0.070	250
4	폴리비닐부티랄/페놀 수지	E8	0.065	230
5	폴리비닐부티랄/엘라민 수지	E65	0.065	220

[0228]

본 발명은 예시적인 실시형태를 참조로 기재되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시형태에 제한되지 않는 것으로 이해해야 한다. 하기 특허청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 등가 구조 및 작용을 포함하도록 최대한 넓은 범위로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0230]

도 1은, 본 발명의 전자 사진 감광체를 갖는 프로세스 카트리지를 포함하는 전자 사진 장치의 개략 구성의 일례

를 나타내는 도면.

[0231] 도 2는, 고스트 화상 평가 시에 사용하는 고스트 평가용 인자를 설명하는 도면.

[0232] 도 3은, 고스트 평가용 인자의 하프톤부를 형성하는 1 도트 나이트-점프 패턴(계마 패턴) 화상을 설명하는 도면.

[0233] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0234] 1: 전자 사진 감광체

[0235] 2: 축

[0236] 3: 대전 장치

[0237] 4: 노광 광

[0238] 5: 현상 장치

[0239] 6: 전사 장치

[0240] 7: 클리닝 장치

[0241] 8: 정착 장치

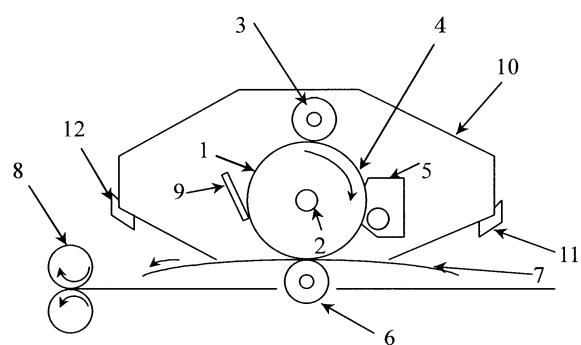
[0242] 9: 프로세스 카트리지

[0243] 10: 가이드

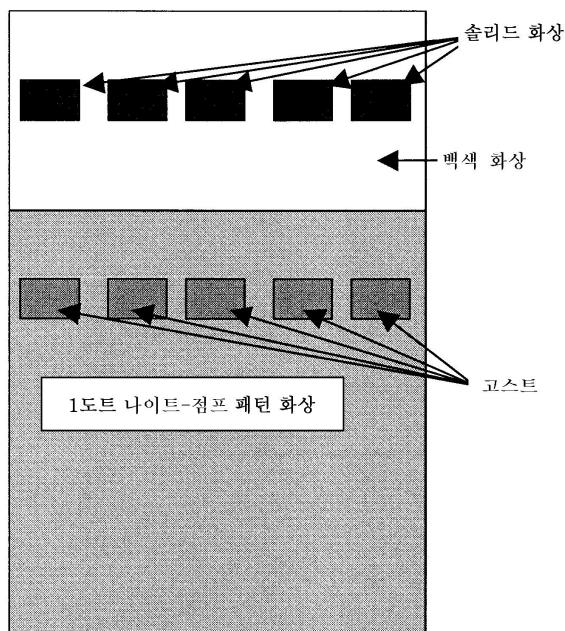
[0244] 11: 전 노광 광

도면

도면1



도면2



도면3

