

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4911711号  
(P4911711)

(45) 発行日 平成24年4月4日 (2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012.1.27)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 5/14 (2006.01)

G 0 3 G 5/14 1 O 1 F

G 0 3 G 5/00 (2006.01)

G 0 3 G 5/14 1 O 1 E

G 0 3 G 5/00 1 O 1

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2007-92755 (P2007-92755)  
 (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007.3.30)  
 (65) 公開番号 特開2008-250084 (P2008-250084A)  
 (43) 公開日 平成20年10月16日 (2008.10.16)  
 審査請求日 平成22年3月29日 (2010.3.29)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100094112  
 弁理士 岡部 譲  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 臼井 伸一  
 (74) 代理人 100101498  
 弁理士 越智 隆夫  
 (74) 代理人 100096688  
 弁理士 本宮 照久  
 (74) 代理人 100102808  
 弁理士 高梨 憲通  
 (74) 代理人 100104352  
 弁理士 朝日 伸光

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及び電子写真装置

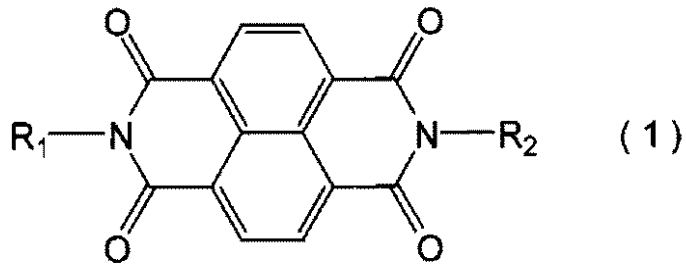
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に設けてなる電子写真感光体において、

該中間層が、酸化チタン微粒子、酸化亜鉛微粒子、及び、酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる群から選ばれる金属酸化物粒子、並びに、還元電位 - 0.60 V 以上 - 0.45 V 以下の範囲である下記式 (1) で示される電子輸送性化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化 1】



10

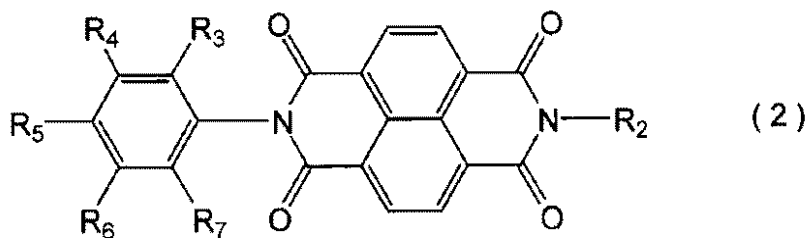
(式(1)中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、置換基として水酸基を有するエチル基、置換基として水酸基を有するブチル基、又は、置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子及びニトロ基からなる群から選ばれる基を有するフェニル基を示す。)

## 【請求項 2】

前記式(1)で示される電子輸送性化合物が、下記式(2)で示されるイミド化合物である請求項1に記載の電子写真感光体。

## 【化 2】

20



(式(2)中、R<sub>2</sub>は、置換基として水酸基を有するエチル基、又は、置換基として水酸基を有するブチル基を示す。R<sub>3</sub>及びR<sub>7</sub>は、メチル基、エチル基、又は、プロピル基を示す。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、塩素原子、又は、ニトロ基を示す。)

30

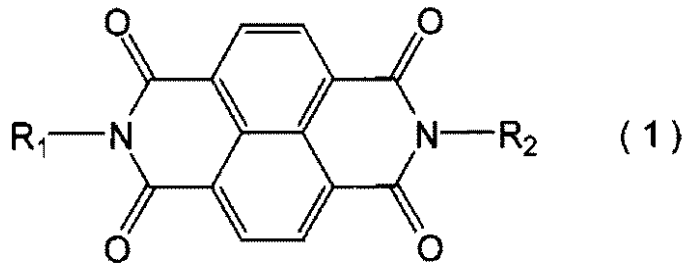
## 【請求項 3】

導電性支持体上に中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に設けて電子写真感光体を製造する方法において、

酸化チタン微粒子、酸化亜鉛微粒子、及び、酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる群から選ばれる金属酸化物粒子、並びに、還元電位 - 0.60 V 以上 - 0.45 V 以下の範囲である下記式(1)で示される電子輸送性化合物を含有する塗工液を塗布した後、これを加熱することによって、該中間層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

40

## 【化 3】



10

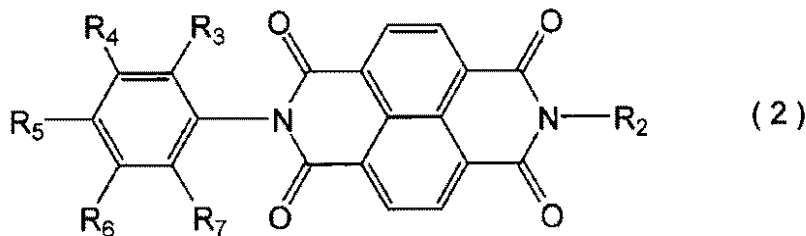
(式(1)中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、置換基として水酸基を有するエチル基、置換基として水酸基を有するブチル基、又は、置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子及びニトロ基からなる群から選ばれる基を有するフェニル基を示す。)

## 【請求項 4】

前記式(1)で示される電子輸送性化合物が、下記式(2)で示されるイミド化合物である請求項3に記載の電子写真感光体の製造方法。

## 【化 4】

20



(式(2)中、R<sub>2</sub>は、置換基として水酸基を有するエチル基、又は、置換基として水酸基を有するブチル基を示す。R<sub>3</sub>及びR<sub>7</sub>は、メチル基、エチル基、又は、プロピル基を示す。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、塩素原子、又は、ニトロ基を示す。)

30

## 【請求項 5】

請求項1又は2に記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体の表面を帯電する帯電手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像することによって該電子写真感光体の表面にトナー像を形成する現像手段、及び、トナー像を転写材に転写した後の該電子写真感光体の表面に残るトナーを除去するクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも1つの手段とを共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【請求項 6】

請求項1又は2に記載の電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体の表面を帯電する帯電手段、帯電された該電子写真感光体に対して露光を行うことによって該電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する露光手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像することによって該電子写真感光体の表面にトナー像を形成する現像手段、及び、該電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真感光体並びにその製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、中間層に特定のイミド化合物及び金属酸化物を有する電子写真感光

50

体並びにその製造方法、該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用感光体材料としては、正孔を輸送する正孔輸送剤、電子を輸送する電子輸送剤、電荷を発生する電荷発生剤、それらを成形し機械/電氣的強度等を付与する結着樹脂、その他各種特性を付与する各種添加剤等が知られている。

【0003】

その中でも電子輸送剤は、有機太陽電池や有機発光素子等の各種エレクトロデバイスを作製する上でも求められているが、溶解性や安定性等の様々な難点があることが多く、実用化されている例は正孔輸送剤よりも少ないのが現状である。

10

【0004】

その中でも、2-ニトロ-9-フルオレノン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2-ニトロベンゾチオフェン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ジニトロアントラキノン、ナフトキノ類、3,5-ジメチル-3',5'-ジ $\alpha$ -ブチルジフェノキノ等が知られている。その中で、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド骨格を有するイミド化合物は、有機発光デバイス(例えば、特許文献1)や、エレクトロクロミック素子(例えば、特許文献2)等、有機エレクトロニクス材料として知られている。また、電子輸送剤としても有望なものの一つであり、電子写真用材料としても広く知られている材料である(例えば、特許文献3、4)。

20

【0005】

電子写真感光体は、適用される電子写真プロセスに応じた感度、電気特性、光学特性及び画像欠陥が無い高品位な画質が要求され、また、低温低湿から高温高湿のいずれの環境においてもその特性が十分に発揮されるような環境安定性を有していることが要求される。

【0006】

画像欠陥の代表的なものとしては、画像スジ、白地部分の黒点、黒字部分の白点、白地部分の地カブリ、更にはデジタル複写機やレーザービームプリンター等のレーザーダイオードを光源として露光を行う場合には、支持体の表面形状や感光体の膜厚ムラ等の要因によって発生する干渉縞等が挙げられる。

30

【0007】

前記の画像欠陥を防止する方法として必要に応じて中間層が用いられる。中間層は、電子写真感光体に電圧を印加したとき支持体から電荷注入が起こらないように電氣的ブロッキング機能が要求される。これは支持体から電荷注入があると、帯電能の低下、画像コントラストの低下や反転現象方式の場合は白地に黒点や地カブリの原因になり画質を著しく低下させる。

【0008】

一方、中間層の電氣的抵抗が高過ぎると感光層で発生した電荷が感光層内部に滞留し、結果として残留電位の上昇や繰り返し使用による電位変動の原因になる。従って、電氣的ブロッキング機能以外にも中間層の電氣的抵抗値をある程度小さくする必要があり、前記ブロッキング機能や電氣的抵抗特性が低温低湿から高温高湿のいずれの環境下においても大きく変化してはならない。

40

【0009】

中間層を形成する材料として例えばポリアミド(特許文献5、6、7)、ポリエステル(特許文献8、9)、ポリウレタン(特許文献10、11)、カゼイン(特許文献12)、ポリペプチド(特許文献13)、ポリビニルアルコール(特許文献14)、ポリビニルピロリドン(特許文献15)、酢酸ビニル-エチレン共重合体(特許文献16)、無水マレイン酸エステル重合体(特許文献17)、ポリビニルブチラル(特許文献18、19)

50

）、第四級アンモニウム塩含有重合体（特許文献 20、21）等が知られている。

【0010】

しかし、これら樹脂は多くの場合、吸湿性が高く、外界の湿度により抵抗値も大きく変化し、樹脂単独で中間層を形成した場合、残留電位の増加や低温低湿下、高温高湿下の環境における感光体の電気特性の変動が生じ、画像欠陥の改善も十分でなかった。

【0011】

そこで、抵抗値が環境変化に依存し難い樹脂として、架橋性の樹脂を中間層に用いる提案もなされている。

【0012】

例えば、メラミン樹脂を用いる例（特許文献 22、23、24）、フェノール樹脂を用いる例（特許文献 25）、エポキシ樹脂を用いる例（特許文献 26）等が知られている。しかし、本発明者等の検討によれば、これらの方法も抵抗値の環境依存性は比較的小さいが絶対値が高く残留電位上昇の原因となったり、繰り返し使用の際に環境依存性が大きくなっていく等の課題が生じる。

【0013】

また、特許文献 27 には、ポリナフチルイミド樹脂を有する中間層が提案されており、低温低湿下から高温高湿下まで安定した電位特性が得られている。また、特許文献 28 にはカルボン酸エステルを含有するナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む中間層が、特許文献 29 には非加水分解性重合基をもつ電子輸送物質を重合させた中間層が、特許文献 30 には金属成分と電子輸送成分を含む正孔ブロッキング層が、特許文献 31 には酸化亜鉛とアントラキノンを含む下引き層が提案されている。

【0014】

しかしながら、今日の電子写真技術の発展は著しく、電子写真感光体に求められる特性に対しても非常に高度な技術が要求されている。例えば、プロセススピードは年々速くなり、帯電特性、感度や耐久安定性等が求められるようになってきている。特に、近年ではカラー化に代表されるように高画質化がさげばれ、白黒画像が文字中心の画像だったものが、カラー化により、写真に代表されるハーフトーン画像やベタ画像が多くなっており、それらの画像品質は年々高まる一方である。また複数枚以上の連続印刷の頻度が増していることで、各印刷画像が高品質であるだけでなく、全ての画像の均一性も重要となっている。近年の高画質化、高耐久化に伴い、より優れた電位写真感光体を提供するためには様々な環境下における電位変動及び画像欠陥の課題をぜひ解決する必要があった。

【0015】

現在、電子写真感光体に接触配置した帯電部材に直接電圧を印加し、電子写真感光体を帯電する接触帯電方式を採用した電子写真装置が広く普及している。

【0016】

特に帯電部材としてローラ形状の帯電部材を電子写真感光体表面に接触させ、直流電圧と交流電圧の重畳電圧を印加、あるいは、直流電圧のみを印加することにより電子写真感光体の帯電を行う方式が主流となっている。直流電圧と交流電圧を重畳させる場合、直流電源と交流電源が必要となり装置自体のコストアップを招くこと、直流電圧のみに比べ装置サイズが大きくなること、交流電流を多量に消費することにより帯電部材及び感光体の耐久性が低下する等のデメリットがある。従って、装置コスト削減、装置小型化及び高耐久性を考慮すると、直流電圧のみを印加する方式（DC 帯電方式）がより好ましいと言える。しかしながら、DC 帯電方式を用いた電子写真装置にあっては、直流電圧と交流電圧を重畳させる場合に比べて、帯電時の電子写真感光体表面電位の帯電均一性が劣るため、ハーフトーン画像等で帯電ムラに起因する電子写真感光体の長手方向のスジムラ状の不良画像（帯電スジ）が課題となっている。

【特許文献 1】特開平 4 - 212286 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 189524 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 343291 号公報

【特許文献 4】米国特許第 4442193 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 5】特開昭 4 6 - 4 7 3 4 4 号公報  
 【特許文献 6】特開昭 5 2 - 2 5 6 3 8 号公報  
 【特許文献 7】特開昭 5 8 - 9 5 3 5 1 号公報  
 【特許文献 8】特開昭 5 2 - 2 0 8 3 6 号公報  
 【特許文献 9】特開昭 5 4 - 2 6 7 3 8 号公報  
 【特許文献 1 0】特開昭 4 9 - 1 0 0 4 4 号公報  
 【特許文献 1 1】特開昭 5 3 - 8 9 4 3 5 号公報  
 【特許文献 1 2】特開昭 5 5 - 1 0 3 5 5 6 号公報  
 【特許文献 1 3】特開昭 5 3 - 4 8 5 2 3 号公報  
 【特許文献 1 4】特開昭 5 2 - 1 0 0 2 4 0 号公報  
 【特許文献 1 5】特開昭 4 8 - 3 0 9 3 6 号公報  
 【特許文献 1 6】特開昭 4 8 - 2 6 1 4 1 号公報  
 【特許文献 1 7】特開昭 5 2 - 1 0 1 3 8 号公報  
 【特許文献 1 8】特開昭 5 7 - 9 0 6 3 9 号公報  
 【特許文献 1 9】特開昭 5 8 - 1 0 6 5 4 9 号公報  
 【特許文献 2 0】特開昭 5 1 - 1 2 6 1 4 9 号公報  
 【特許文献 2 1】特開昭 5 6 - 6 0 4 4 8 号公報  
 【特許文献 2 2】特開平 4 - 2 2 9 6 6 号公報  
 【特許文献 2 3】特公平 4 - 3 1 5 7 6 号公報  
 【特許文献 2 4】特公平 4 - 3 1 5 7 7 号公報  
 【特許文献 2 5】特開平 3 - 4 8 2 5 6 号公報  
 【特許文献 2 6】特開昭 5 2 - 1 2 1 3 2 5 号公報  
 【特許文献 2 7】特開 2 0 0 3 - 3 4 5 0 4 4 号公報  
 【特許文献 2 8】特開平 5 - 2 7 4 6 9 号公報  
 【特許文献 2 9】特開 2 0 0 3 - 3 3 0 2 0 9 号公報  
 【特許文献 3 0】特開 2 0 0 4 - 3 1 0 1 0 2 号公報  
 【特許文献 3 1】特開 2 0 0 6 - 3 0 6 9 6 号公報

10

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7】

30

本発明の目的は、帯電スジを抑制し、優れた画像を継続して形成し得る電子写真感光体並びにその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 8】

本発明の別の目的は、上記電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9】

本発明に従って、導電性支持体上に中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に設けてなる電子写真感光体において、

該中間層が、酸化チタン微粒子、酸化亜鉛微粒子、及び、酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる群から選ばれる金属酸化物粒子、並びに、還元電位 - 0 . 6 0 V 以上 - 0 . 4 5 V 以下の範囲である下記式 ( 1 ) で示される電子輸送性化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

40

【 0 0 2 0】

また、本発明に従って、導電性支持体上に中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に設けて電子写真感光体を製造する方法において、

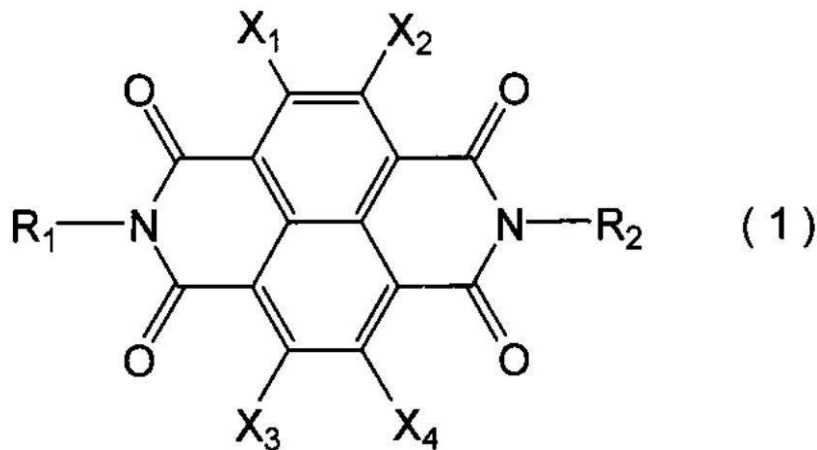
酸化チタン微粒子、酸化亜鉛微粒子、及び、酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる群から選ばれる金属酸化物粒子、並びに、還元電位 - 0 . 6 0 V 以上 - 0 . 4 5 V 以下の範囲である下記式 ( 1 ) で示される電子輸送性化合物を含有する塗工液を塗布した後、これを加熱することによって、該中間層を形成することを特徴とす

50

る電子写真感光体の製造方法が提供される。

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



10

【 0 0 2 3 】

式 ( 1 ) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、それぞれ独立に、置換基として水酸基を有するエチル基、置換基として水酸基を有するブチル基、又は、置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、塩素原子及びニトロ基からなる群から選ばれる基を有するフェニル基を示す。

20

【 0 0 2 6 】

更に、本発明に従って、上記電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、還元電位が  $-0.60\text{ V}$  以上  $-0.45\text{ V}$  以下である特定の構造のイミド化合物及び金属酸化物粒子を中間層に用いることにより、良好な画像が出力可能な電子写真用感光体並びにその製造方法、該電子写真用感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することができる。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 8 】

本発明者は、帯電スジの改善を高いレベルで克服させることが可能な検討を行った結果、以下に説明する新規なイミド化合物の合成に成功し、このイミド化合物及び金属酸化物粒子を含むことで、上記の特性を有することを見出した。具体的には中間層が金属酸化物粒子及び還元電位  $-0.60\text{ V}$  以上  $-0.45\text{ V}$  以下の範囲である前記式 ( 1 ) で示される電子輸送性化合物を含むことで上記課題が解決された電子写真感光体が提供される。

【 0 0 2 9 】

本発明の式 ( 1 ) で示される電子輸送性化合物のイミド化合物を含有する感光体がこのような優れた特性を有する理由は、解明されていないが、種々のイミド化合物の中で本発明の構造が特に優れた特性を示すことから、置換基の配置が重要と考えられ、イミド化合物と金属酸化物粒子、バインダー樹脂との相互作用の結果であることが予想される。また、本課題はイミド化合物かつ還元電位が飽和カロメロ電極に対して還元電位  $-0.60\text{ V}$  以上  $-0.45\text{ V}$  以下のイミド化合物により解決できる点から、中間層が界面で接する電荷発生層からのキャリア注入、移動が良好であることが予想される。

40

【 0 0 3 0 】

以下、本発明の電子写真用感光体について詳細に説明する。

【 0 0 3 1 】

本発明の電子写真感光体の断面図を示す概略構成図を図 4 及び図 5 に示す。図 4 においては、アルミニウム等の金属からなる導電性支持体上 21 に中間層 22 が設けられ、その

50

上に電荷発生層 2 3、更に電荷輸送層 2 4 が設けられている。

【0032】

図 5 においては、アルミニウム等の金属上 2 0 に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜 2 5 を設け、導電性支持体 2 1 とし、その上に中間層 2 2 が設けられ、その上に電荷発生層 2 3、更に電荷輸送層 2 4 が設けられている。

【0033】

本発明に用いられる導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、金、鉄等の金属又は合金が挙げられる。また、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラス等の絶縁性支持体上にアルミニウム、銀、金等の金属あるいは酸化インジウム、酸化スズ等の導電材料の薄膜を形成したもの、カーボンや導電性フィラーを樹脂中に分散し導電性を付与したもの等が例示できる。これらの支持体表面は、電気的特性改善あるいは密着性改善のために、陽極酸化等の電気化学的な処理を行った支持体や、導電性支持体表面をアルカリリン酸塩あるいはリン酸やタンニン酸を主成分とする酸性水溶液に金属塩の化合物又はフッ素化合物の金属塩を溶解してなる溶液で化学処理を施したものをを用いることもできる。

【0034】

また、単一波長のレーザー光等を用いたプリンターに本電子写真感光体を用いる場合には、干渉縞を抑制するために導電性支持体はその表面を適度に粗しておくことが必要である。具体的には、上記支持体表面をホーニング、ブラスト、切削、電界研磨等の処理をした支持体もしくはアルミニウム及びアルミニウム合金上に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜を有する支持体を用いることが必要である。

【0035】

ホーニング処理としては、乾式及び湿式での処理方法があるがいずれを用いてもよい。湿式ホーニング処理は、水等の液体に粉末状の研磨剤を懸濁させ、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、表面粗さは吹き付け圧力、速度、研磨剤の量、種類、形状、大きさ、硬度、比重及び懸濁温度等により制御することができる。同様に、乾式ホーニング処理は、研磨剤をエアーにより、高速度で導電性支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、湿式ホーニング処理と同じように表面粗さを制御することができる。これら湿式又は乾式ホーニング処理に用いる研磨剤としては、炭化ケイ素、アルミナ、鉄及びガラスビーズ等の粒子が挙げられる。

【0036】

導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜をアルミニウムやアルミニウム合金の支持体に塗布し導電性支持体とする方法では、導電性皮膜中にはフィラーとして、導電性微粒子からなる粉体を含有する。この方法では、微粒子を皮膜中に分散させることでレーザー光を乱反射させ干渉縞を防ぐと共に塗布前の支持体の傷や突起等を隠蔽する効果もある。微粒子には酸化チタンや硫酸バリウム等が用いられ、必要によってはこの微粒子に酸化錫等で導電性被覆層を設けることにより、フィラーとして適切な比抵抗としている。導電性微粒子粉体の比抵抗は  $0.1 \cdot \text{cm}$  以上  $1000 \cdot \text{cm}$  以下が好ましく、更には  $1 \cdot \text{cm}$  以上  $1000 \cdot \text{cm}$  以上が好ましい。粉体比抵抗は、三菱化学社製の抵抗測定装置ロレスタ AP (L o r e s t a A p) を用いて測定した。測定対象の粉体は、 $500 \text{ kg} / \text{cm}^2$  の圧力で固めてコイン状のサンプルとして上記測定装置に装着した。微粒子の平均粒径は  $0.05 \mu\text{m}$  以上  $1.0 \mu\text{m}$  以下が好ましく、更には  $0.07 \mu\text{m}$  以上  $0.7 \mu\text{m}$  以下が好ましい。微粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定した値である。フィラーの含有量は、導電性皮膜層に対して  $1.0$  質量% 以上  $90$  質量% 以下が好ましく、更には  $5.0$  質量% 以上  $80$  質量% 以下が好ましい。被覆層には、必要に応じてフッ素あるいはアンチモンを含有してもよい。

【0037】

導電性皮膜に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、ポリビニールアセタール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂あるいはポリエステル等が好ましい。

これらの樹脂は単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。これらの樹脂は、支持体に対する接着性が良好であると共に、使用するフィラーの分散性を向上させ、かつ成膜後の耐溶剤性が良好である。上記樹脂の中でも特にフェノール樹脂、ポリウレタン及びポリアミド酸が好ましい。

【0038】

導電性皮膜は、例えば浸漬あるいはマイヤーバー等による溶剤塗布で形成することができる。導電性皮膜の厚みは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更には $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、導電性皮膜の体積抵抗率は $10^{13}\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、更には $10^{12}\cdot\text{cm}$ 以下 $10^5\cdot\text{cm}$ 以上が好ましい。本発明において、体積抵抗率はアルミニウム板上に測定対象の導電性皮膜を塗布し、更にこの皮膜上に金の薄膜を形成して、アルミニウム板と金薄膜の両電極間を流れる電流値をpAメーターで測定して求めた。導電性皮膜には、被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体以外に、酸化亜鉛や酸化チタン等の粉体からなるフィラーを含有してもよい。更に、表面性を高めるためにレベリング剤を添加してもよい。

10

【0039】

導電性支持体の形状は、特に制約はなく必要に応じて板状、ドラム状又はベルト状のものが用いられる。

【0040】

本発明に用いられる中間層は必要に応じて、接着機能及びバリアー機能を有するバインダー樹脂を含有させてもよい。バインダー樹脂としては、ポリアミド、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、カゼイン、ポリウレタン及びポリエーテルウレタン等の熱可塑性樹脂やメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

20

【0041】

本発明においては、中間層は金属酸化物粒子及び、還元電位 $-0.60\text{V}$ 以上 $-0.45\text{V}$ 以下の上記式(1)で示される電子輸送性化合物を含有する。また、電子輸送性化合物、金属酸化物粒子に加え更にシランカップリング剤又は有機金属酸化物を含有していることが帯電スジの抑制の点から好ましい。

【0042】

本発明にかかる電子輸送性化合物のイミド化合物は、式(1)で示される構造でありイミド化された2つの置換基 $R_1$ 及び $R_2$ のいずれかがフェニル基を有するもの、2つの置換基 $R_1$ 及び $R_2$ の構造が大きく異なる非対称体のものが優れた特性を示すことから好ましい。

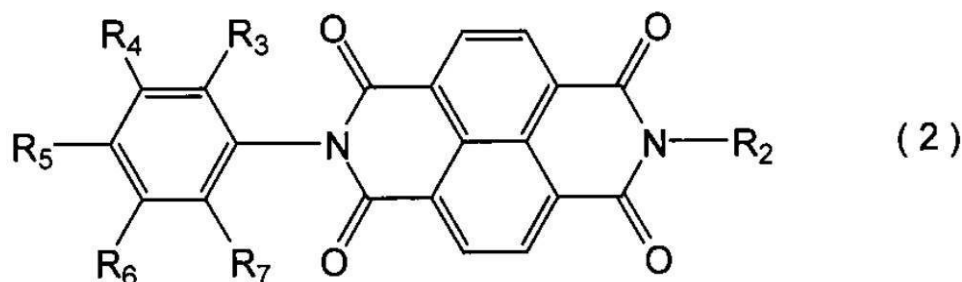
30

【0043】

特に、下記式(2)で示されるイミド化合物であることが好ましい。

【0044】

【化6】



40

【0045】

式(2)中、 $R_2$ は、置換基として水酸基を有するエチル基、又は、置換基として水酸基を有するブチル基を示す。 $R_3$ 及び $R_7$ は、メチル基、エチル基、又は、プロピル基を

50

示す。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> は、水素原子、塩素原子、又は、ニトロ基を示す。

【0047】

更に、前記式(2)中のR<sub>3</sub>及びR<sub>7</sub>のいずれか一方がメチル基であり、R<sub>3</sub>及びR<sub>7</sub>の他方がエチル基であることがより好ましい。

【0048】

更に、前記式(2)中のR<sub>3</sub>及びR<sub>7</sub>がエチル基であることがより一層好ましい。

【0049】

更に、前記式(2)中のR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> のいずれかが塩素原子であることがより好ましい。

【0050】

更に、前記式(2)中のR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> のいずれかがニトロ基であることがより好ましい。

【0051】

また、上記式(1)で示される電子輸送性化合物のイミド化合物は、サイクリックボルタンメトリーの還元電位測定(アセトニトリル溶媒、支持電解質：テトラブチルアンモニウムパークロレート、作用極：白金電極、掃印速度：50 mV/s、飽和カロメル電極を基準電極とし、還元側のピーク電位と酸化側のピーク電位の中間電位を還元電位とする)において、-0.60 V以上-0.45 V以下で観測されるものである。好ましくは還元ピーク及び酸化ピークの両ピーク電流値の比が70%から130%と同等である化合物である。還元電位-0.60 V以上-0.45 V以下の範囲外となると、中間層が界面で接する電荷発生層からのキャリア注入、移動が滞り帯電均一性が低下し、帯電スジに起因する帯電不良が発生する。

【0052】

次に、上記式(1)に示される電子輸送性化合物のイミド化合物の例を下記の表1に挙げるがこれらに限定されるわけではない。

【0053】

【表1】

表1. 式(1)化合物例

No.	例示化合物	No.	例示化合物
1-1		1-2	
1-3		1-4	
1-5		1-6	
1-7		1-8	
1-9		1-10	

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

本発明にかかる電子輸送性化合物のイミド化合物は、中間層全体に対して3質量%以上90質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上70質量%以上である。この範囲内にすることにより帯電スジに起因する画像不良を抑制でき良好な画像が得られ易い。

## 【 0 0 5 5 】

上記材料は、適当な溶剤に溶解して塗布され、中間層の膜厚は0.05 μm以上10 μm以下が好ましく、特に0.3 μm以上5 μm以下が適当である。

## 【 0 0 5 6 】

金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化スズ等の導電性金属酸化物を用いるのが好ましい。特に、酸化チタンがより好ましい。

10

## 【 0 0 5 7 】

また、中間層には、帯電スジの抑制の点からシランカップリング剤や有機金属化合物を含有させることが好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

シランカップリング剤の例として、テトラメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( -メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピル - トリス( -メトキシエトキシ)シラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、  
-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、  
- (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルメチルメトキシシラン、N, N - ビス( - ヒドロキシエチル) - - アミノプロピルエトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - クロルプロピルトリメトキシシラン等である。

20

## 【 0 0 5 9 】

有機金属化合物としてはチタン及びジルコニウム化合物が好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

チタン化合物の例として、チタニウムブトキサイド、チタニウムプロポキサイド、チタニウムジブトキサイドビスペンタンジオネート、チタニウムエトキサイド、チタニウムエチルヘキシオキサイド、チタニウムラクテート、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキサイド、2 - メタクリルオキシエトキシトリイソプロポキシチタネート、チタニウムメチルフェノキサイド、チタニウムオキサイドビスペンタンジオネート、チタニウムトリメチルシロキサイド、等である。

30

## 【 0 0 6 1 】

また、ジルコニウム化合物の例としては、ジルコニウムブトキサイド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキサイド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキサイド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムテトラメチルペンタンジオネート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキサイド、ステアレートジルコニウムブトキサイド、イソステアレートジルコニウムブトキサイド等が挙げられる。

40

## 【 0 0 6 2 】

電荷発生層は、電荷発生材料を質量比で0.3倍量以上4倍量以下のバインダー樹脂及び溶剤と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル又は液衝突型高速分散機等を使用して充分分散させる。その後、分散液中に電子搬送性化合物を添加した溶液を塗布、乾燥させて形成される。

## 【 0 0 6 3 】

バインダー樹脂としては、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂

50

、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、ブチラル樹脂が好ましい。電荷発生層の膜厚は5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に0.1  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

#### 【0064】

本発明に用いられる電荷発生材料として、ピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノ系顔料、ピラトロン系顔料、アゾ系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料及びキノシアニン系染料等が挙げられる。フタロシアニン系顔料には、無金属フタロシアニンや、オキシチタニウムフタロシアニン、ヒドロキシフタロシアニン、及びクロロガリウム等のハロゲン化ガリウムフタロシアニン等が挙げられる。特に、金属フタロシアニン顔料が好ましく、その中でも、オキシチタニ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、ジクロロスズフタロシアニン結晶、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が好ましく、更に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が特に好ましい。

#### 【0065】

オキシチタニウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、

ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 及び $27.1^\circ$ に

強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶、  
ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $9.5^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $23.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 及び $27.3^\circ$ に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶、が好ましい。

#### 【0066】

クロロガリウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、

ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 及び $28.2^\circ$ に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、

ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $6.8^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $23.6^\circ$ 及び $26.9^\circ$ に

強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、及び  
ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $8.7^\circ$ 以上 $9.2^\circ$ 以下、 $17.6^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 及び $28.8^\circ$ に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、が好ましい。

#### 【0067】

ジクロロスズフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、

ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $8.3^\circ$ 、 $12.2^\circ$ 、 $13.7^\circ$ 、 $15.9^\circ$ 、 $18.9^\circ$ 及び $28.2^\circ$ に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、

ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $8.5^\circ$ 、 $11.2^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 及び $27.2^\circ$ に

強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、  
ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $8.7^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $10.9^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 及び $25.5^\circ$ に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、及び

ブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $9.2^\circ$ 、 $12.2^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $14.6^\circ$ 、 $17.0^\circ$ 及び $25.3^\circ$ に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、が好ましい。

#### 【0068】

ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、

10

20

30

40

50

ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.3^\circ$ 、 $24.9^\circ$  及び  $28.1^\circ$  に強い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、

ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  及び  $28.3^\circ$  に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、が好ましい。

#### 【0069】

上記電荷発生層には、フタロシアニン系顔料以外の電荷発生材料を、全電荷発生材料に対して50質量%まで含有させることも可能である。例えば、セレン-テルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン及び非対称キノシアニン系の各顔料等が挙げられる。

10

#### 【0070】

電荷発生層の上には電荷輸送層が形成される。電荷輸送層は主として、ホール輸送能を持つ電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布、乾燥して形成する。用いられる電荷輸送材料としては、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物及びチアゾール系化合物等が挙げられる。

#### 【0071】

バインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられる。中でも、下記式(3)で示される構造単位を有するポリアリレート樹脂を用いた場合に好ましい電位変動抑制効果が得られた。

20

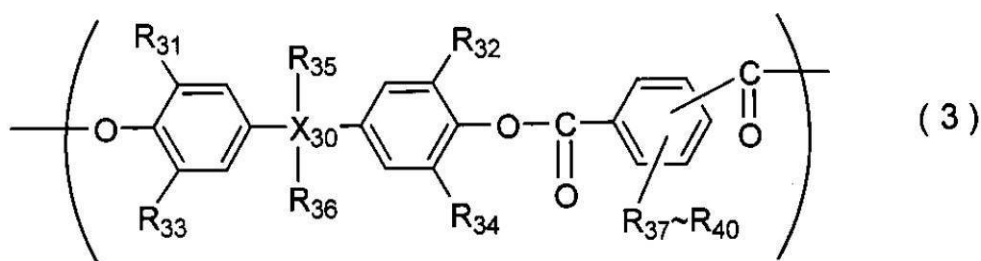
#### 【0072】

下記式(3)で示される構造単位を有するポリアリレート樹脂は、単独であるいはポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセンのような有機光導電性ポリマー等と混合して用いることが好ましい。

#### 【0073】

30

#### 【化7】



40

#### 【0074】

式(3)中、 $X_{30}$ は炭素原子又は単結合(この際の $R_{35}$ 及び $R_{36}$ はなし)を示す。 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 及び $R_{34}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基又はアリール基を示す。 $R_{35}$ 及び $R_{36}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基、アリール基又は $R_{35}$ と $R_{36}$ が結合することによって形成されるアルキリデン基を示す。 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ 及び $R_{40}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基又はアリール基を示す。

#### 【0075】

バインダー樹脂の重量平均分子量は、5万以上20万以下が好ましく、更には10万以下18万以上が好ましい。重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラ

50

フィー（東ソー（株）製「HLC-8120」）を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレン換算で計算した。

【0076】

測定は、展開溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を用い、樹脂試料の0.1質量%溶液について、カラムとして排除限界分子量（ポリスチレン換算） $4 \times 10^6$ のカラム（東ソー（株）製「TSK gel SuperHM-N」）、検出器としてRIを用いて、カラム温度40℃、インジェクション量20 $\mu$ l、流速1.0ml/分の条件で行った。

【0077】

電荷輸送材料は質量比で0.5倍量以上2倍量以下のバインダー樹脂と組み合わせられ、塗布、乾燥して電荷輸送層を形成する。電荷輸送層の膜厚は、5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下が好ましく、更には8 $\mu$ m以上19 $\mu$ m以下が好ましい。

【0078】

電荷輸送層には、その他、ヒンダードフェノール類やヒンダードアミン類等の酸化防止剤、シリコンオイル、シリコンオイル粒子及びフッ素原子含有樹脂粒子等の潤滑性材料、シリコン玉等の膜強度補強材等を添加してもよい。これらを含有了した塗工液を電荷発生層上に塗布し、乾燥して、電荷輸送層が得られる。

【0079】

また、本発明においては、電荷輸送層上に保護層を設けてもよい。保護層を構成する材料としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアクリルエーテル、ポリアセタール、フェノール、アクリル、シリコン、エポキシ、ユリア、アリル、アルキッド、ブチラール、フェノキシ、ホスファゼン、アクリル変性エポキシ、アクリル変性ウレタン及びアクリル変性ポリエステル樹脂等が挙げられる。保護層の膜厚は、0.2 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0080】

以上の各層には、クリーニング性や耐摩耗性等の改善のために、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素系グラフトポリマー、シリコン系グラフトポリマー、フッ素系ブロックポリマー、シリコン系ブロックポリマー及びシリコン系オイル等の潤滑剤を含有了させてもよい。更に、耐候性を向上させる目的で、酸化防止剤等の添加物を加えてもよい。

【0081】

また、保護層には、抵抗制御の目的で、導電性酸化スズ及び導電性酸化チタニウム等の導電性粉体を分散してもよい。

【0082】

図1に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を示す。

【0083】

図2において、円筒状の本発明の電子写真感光体1は、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。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（一次帯電手段：帯電ローラ等）により、正又は負の所定電位の均一に帯電される。次いで、原稿からの反射光であるスリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）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露光光4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0084】

帯電手段3は、コロナ放電を利用したスコトロロン帯電器やコロトロン帯電器でも良く、ローラ形状、ブレード形状、ブラシ形状等の公知の形態が使用される接触型帯電器を用いてもよい。

【0085】

10

20

30

40

50

電子写真感光体 1 の表面に形成された静電潜像は、次いで現像手段 5 内の現像剤に含まれる荷電粒子（トナー）で正規現像又は反転現像により可転写粒子像（トナー像）として顕画化されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体 1 の表面に形成担持されているトナー像が、転写手段 6（転写ローラ等）からの転写バイアスによって、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体 1 と転写手段 6 との間（当接部）に電子写真感光体 1 の回転と同期して取り出されて給送された転写材 7 に順次転写されていく。この時、転写手段にはバイアス電源（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。

#### 【 0 0 8 6 】

トナー画像の転写を受けた転写材 7（最終転写材（紙やフィルム等）の場合）は、電子写真感光体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）として装置外へプリントアウトされる。転写材 7 が一次転写材（中間転写材等）の場合は、複数回の転写工程の後に定着処理を受けてプリントアウトされる。

#### 【 0 0 8 7 】

トナー像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9（クリーニングブレード等）によって転写残りの現像剤（トナー）等の付着物の除去を受けて清浄面化される。近年、クリーナレスシステムも研究され、転写残り現像剤を直接、現像器等で回収することもできる。更に、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、図 1 に示すように、帯電手段 3 が帯電ローラ等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

#### 【 0 0 8 8 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。図 1 では、電子写真感光体 1 と、帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 の少なくとも 1 つを共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 12 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 11 としている。

#### 【 0 0 8 9 】

また、露光光 4 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、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 アレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

#### 【 0 0 9 0 】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、LED プリンター、FAX、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適応し得るが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用し得るものである。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 9 1 】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は質量部を表す。

#### 【 0 0 9 2 】

##### （合成例 1）

窒素気流下、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 20 部、イミダゾール 1 部を混合し、2 - メチル - 6 - エチルアニリン 50 部及び 2 - アミノ - 1 - プタノール 7.3 質量部を添加し、170 で 3 時間加熱撹拌した。反応終了後、トルエン 500 ml を加えシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製を行った。得られた褐色液体を加熱、冷却し黄白色の結晶を 10 質量部得た。

## 【0093】

質量分析(MALDI-TOF MS:ブルカー・ダルトニクス(株)製 ultraflex)(加速電圧:20kV、モード:Reflector、分子量標準品:フラーレンC<sub>60</sub>)で、分子量を測定した所、ピークトップ値として456が得られた。また、図2に示す赤外吸収スペクトル、図3に示すプロトンNMRより表1中の例示化合物1-1であることを確認した。

## 【0094】

赤外吸収スペクトルは、パーキンエルマージャパン社製フーリエ変換赤外分光光度計(商品名:Paragon1000)によるKBr錠剤法で分解能:4cm<sup>-1</sup>で行い、NMRは日立製作所製R-1100を用い、溶媒:CDCl<sub>3</sub>、濃度10%、内部標準TMSで行った。還元電位はサイクリックボルタンメトリー(ビー・エー・エス株式会社、BAS100B)より測定した。飽和カロメロ電極を基準電極とし、アセトニトリル中、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムパークロレート、作用電極に白金を用い、掃印速度50mV/sで行い、還元側のピーク電位と酸化側のピーク電位の中間である-0.55Vを還元電位とした。

10

## 【0095】

なお、その他化合物の合成、測定も同様な手法で行った。

## 【0096】

(実施例1)

熱間押し出しにより得たA3003の外径29.92mm、長さ260.5mmのアルミニウム素管(ED管:引き抜き管)を準備した。

20

## 【0097】

酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体(被覆率50質量%、粉体比抵抗700・cm)に対して結着樹脂としてのフェノール樹脂(商品名:プライオーフェンJ-325、大日本インキ化学工業(株)製、樹脂固形分60%)36.5部、溶剤としてのメトキシプロパノール35部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルで3時間分散して、分散液を調製した。

## 【0098】

この分散液に、表面粗し付与材としてのシリコン樹脂粒子(商品名:トスパール120、GE東芝シリコン(株)製、平均粒径2μm)3.9部、レベリング剤としてのシリコンオイル(商品名:SH28PA、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)0.001部を添加して攪拌し、導電層用塗布液を調整した。

30

## 【0099】

この液を上記アルミニウム素管上に浸漬コーティング法によって塗布し、140で30分間加熱硬化することにより、膜厚が20μmの導電性粒子樹脂分散層を形成し、これを導電性支持体とした。

## 【0100】

上記導電性支持体上に表1に記載の例示化合物1-1を8部、酸化チタン微粒子39部(商品名:MT600B、テイカ株式会社製)、ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM8000、東レ(株)製)13部、1mmガラスビーズをブタノール100部、メタノール200部、に加えペイントシェーカーで10時間分散させた。この溶液を浸漬塗布法で塗布し、90、5分間乾燥し、膜厚1.0μmの中間層を形成した。

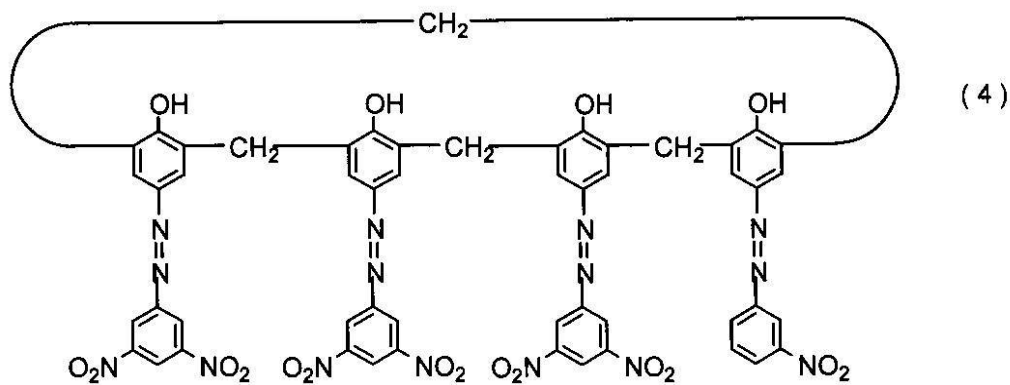
40

## 【0101】

次に、電荷発生材料としてCuK特性X線回折において、ブラッグ角度(2±0.2°)の7.5°、9.9°、16.3°、18.6°、25.1°及び28.3°に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶20部、下記式(4)で示される構造を有する化合物0.2部、

## 【0102】

## 【化 8】



10

## 【 0 1 0 3 】

ポリビニルブチラル樹脂（商品名：B X - 1、積水化学工業株式会社製）10部にシクロヘキサノン350部を加え、1mm ガラスビーズを用いたサンドミルで3時間分散し、これに酢酸エチル1200部を加えて希釈した。このときの電荷発生材料のCAPA-700（堀場製作所（株）製）による分散粒径は0.15 μmであった。中間層上に、この電荷発生層用塗工液を浸漬塗布し、100℃で10分間乾燥して、膜厚が0.15 μmの電荷発生層を形成した。

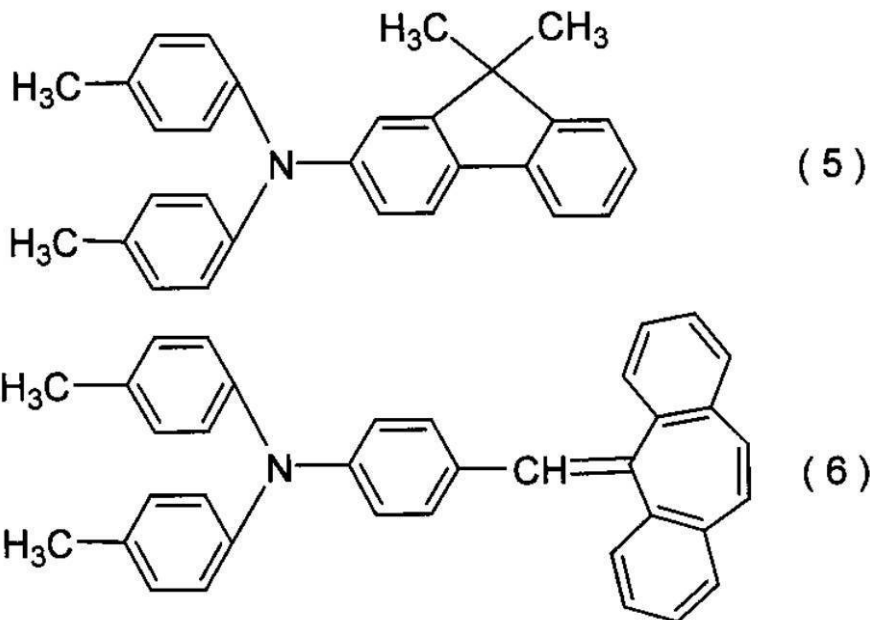
20

## 【 0 1 0 4 】

次に、下記構造式（5）で示される化合物7部、式（6）で示される化合物を1部、

## 【 0 1 0 5 】

## 【化 9】



30

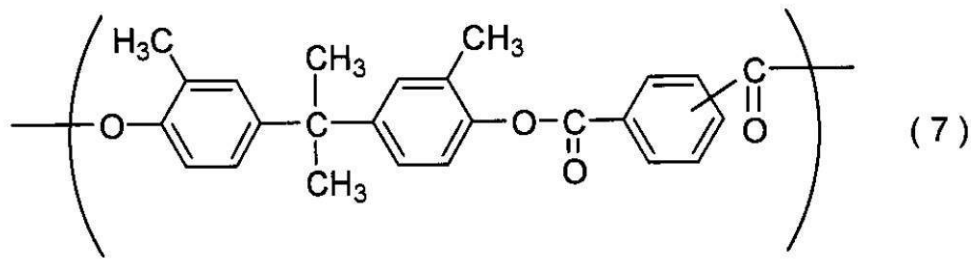
40

## 【 0 1 0 6 】

及び、下記式（7）で示される構成単位を有するビスフェノールC型ポリアリレート樹脂（重量平均分子量Mw110000、エステル基同士がm-位及びp-位の繰り返し構造単位が50%ずつである共重合体）10部

## 【 0 1 0 7 】

## 【化 10】



10

## 【0108】

をモノクロルベンゼン 50 部 / ジクロルメタン 10 部に溶解し、電荷輸送層用塗料を調製した。この塗料を電荷発生層上に浸漬塗布法で塗布し、110℃で1時間乾燥して、膜厚 18 μm の電荷輸送層を形成した。こうして電子写真感光体を作製した。

## 【0109】

作製した電子写真感光体を、常温常湿 (23℃ / 50% RH) の環境下にて、キヤノン (株) 製レーザービームプリンターの LBP-2510 (プロセススピードを 200 mm / sec、前露光を点灯の有無選択可、帯電条件可変、レーザー露光量可変で作動するように改造) に装着して、10000 枚、20000 枚通紙耐久後の画像の評価を行った。詳しくは以下のとおりである。

20

## 【0110】

LBP-2510 のシアン色用のプロセスカートリッジに作製した電子写真感光体を装着して、シアンのプロセスカートリッジのステーションに装着し、画像を出力した。帯電条件はローラー接触 DC 帯電とした。ドラム表面電位は、初期暗部電位が -500 V、明部電位が -100 V になるように設定した。表面電位の測定は、カートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ (model 6000B-8: トレック・ジャパン (株) 製) を装着し、ドラム中央部の電位を表面電位計 (model 344: トレック・ジャパン (株) 製) を使用して測定した。

## 【0111】

通紙時は、各色の印字率 1% の文字画像を A4 サイズの普通紙でフルカラープリント操作を行い、前露光を点灯せずに 20000 枚の画像出力を行った。

30

## 【0112】

帯電スジの評価は、1 ドット桂馬パターンのハーフトーン画像で行い、画像の評価の基準は以下のとおりである。結果を表 2 に示す。

## 【0113】

< 帯電スジ >

- A: 帯電スジが全くなし
- B: 帯電スジがほとんどなし
- C: 帯電スジがわずかに観測される
- D: 実用上問題ないレベルであるが帯電スジが観測される
- E: 帯電スジが観測される
- F: 帯電スジがはっきりわかる

40

## 【0114】

(実施例 2 ~ 9)

イミド化合物として表 2 に記載のイミド化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0115】

(実施例 10)

イミド化合物を 2 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

50

## 【 0 1 1 6 】

( 実施例 1 1 )

イミド化合物を 5 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 1 7 】

( 実施例 1 2 )

イミド化合物を 1 4 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 1 8 】

( 実施例 1 3 )

酸化チタン微粒子量を 1 5 部、イミド化合物を 3 2 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 1 9 】

( 実施例 1 4 )

酸化チタン微粒子量を 7 部、イミド化合物を 4 0 部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 2 0 】

( 実施例 1 5 )

酸化チタン微粒子を酸化亜鉛微粒子 ( 商品名 : M Z - 3 0 0 、テイカ株式会社製 ) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 2 1 】

( 実施例 1 6 )

酸化チタン微粒子を酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体 ( 商品名 : 4 3 1 0 、三井金属鉱業株式会社製 ) に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 2 2 】

( 比較例 1 )

イミド化合物を用いず実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

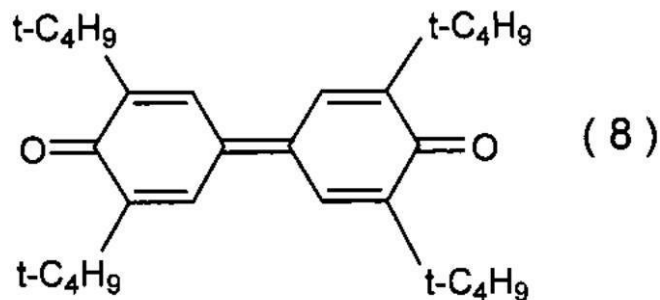
## 【 0 1 2 3 】

( 比較例 2 )

イミド化合物を下記式 ( 8 ) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 2 4 】

【 化 1 1 】



## 【 0 1 2 5 】

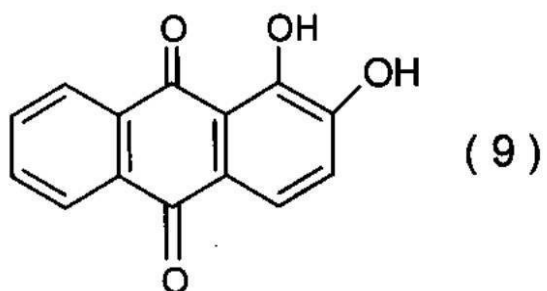
( 比較例 3 )

イミド化合物を下記式 ( 9 ) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 と同様にして

電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

【 化 1 2 】



10

【 0 1 2 7 】

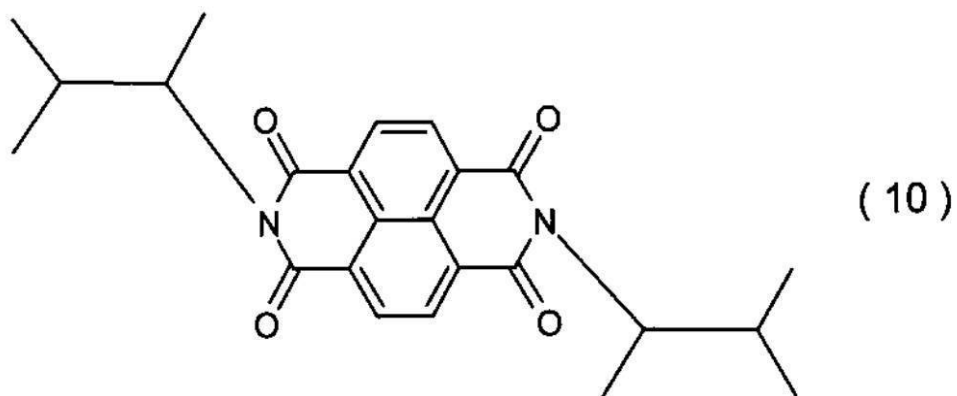
( 比較例 4 )

イミド化合物を下記式 ( 1 0 ) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 と同様に  
して電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

【 化 1 3 】

20



30

【 0 1 2 9 】

【表 2】

表 2

	電子輸送 性化合物	還元電位	スジ画像	
			1 万枚後	2 万枚後
実施例 1	1-1	-0.55	B	C
実施例 2	1-2	-0.56	C	D
実施例 3	1-3	-0.52	A	B
実施例 4	1-4	-0.53	B	C
実施例 5	1-5	-0.57	D	D
実施例 6	1-6	-0.51	A	B
実施例 7	1-8	-0.52	D	D
実施例 8	1-9	-0.45	B	C
実施例 9	1-10	-0.59	D	D
実施例 10	1-1	-0.55	C	D
実施例 11	1-1	-0.55	C	D
実施例 12	1-1	-0.55	A	C
実施例 13	1-1	-0.55	A	C
実施例 14	1-1	-0.55	A	C
実施例 15	1-1	-0.55	B	D
実施例 16	1-1	-0.55	B	C
比較例 1	なし	—	E	F
比較例 2	式(8)	—	E	E
比較例 3	式(9)	—	D	F
比較例 4	式(10)	-0.63	E	E

## 【0130】

(実施例 17)

中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

## 【0131】

中間層溶液として表 1 に記載の例示化合物 1 - 1 を 8 部、ビニルトリメトキシシラン 1 . 95 部、酸化チタン微粒子 39 部（商品名：テイカ株式会社、MT600B）、1mm ガラスビーズをブタノール 100 部、メタノール 200 部、に加えペイントシェーカーで 8 時間分散させた。更に、ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM8000、東レ（株）製）13 部を加え 2 時間分散した。この溶液を浸漬塗布法で塗布し、90 で 5 分間乾燥し、膜厚が 1 . 0 μm の中間層を形成した。

## 【0132】

評価は前露光を点灯させた以外は、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

## 【0133】

(実施例 18 ~ 25)

イミド化合物として表 3 に記載のイミド化合物を用いた以外は、実施例 17 と同様に電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 3 に示す。

## 【0134】

(実施例 26)

イミド化合物を 2 部に変えた以外は、実施例 17 と同様に電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

## 【0135】

(実施例 27)

イミド化合物を 5 部に変えた以外は、実施例 17 と同様に電子写真感光体を作製し

10

20

30

40

50

、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 6 】

( 実施例 2 8 )

イミド化合物を 1 4 部に変えた以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 7 】

( 実施例 2 9 )

酸化チタン微粒子を酸化亜鉛微粒子 ( 商品名 : M Z - 3 0 0 、テイカ株式会社製 ) に変えた以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 3 8 】

( 実施例 3 0 )

酸化チタン微粒子を酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体 ( 商品名 : 4 3 1 0 、三井金属鉱業株式会社製 ) に変えた以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 9 】

( 実施例 3 1 )

ビニルトリメトキシシランに変え、チタニウムジブトキサイドビスペンタンジオネートの 7 3 % ブタノール溶液 ( 商品名 : A K T 8 5 3 、チッソ社製 ) 4 部とした以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 4 0 】

( 実施例 3 2 )

ビニルトリメトキシシランに変え、ジルコニウム - ジ - n - ブトキサイド ( ビス - 2 、 4 - ペンタンジオネート ) の 6 0 % 溶液 ( 商品名 : A K Z 9 4 7 、チッソ社製 ) 4 部とした以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 1 】

( 比較例 5 )

イミド化合物を用いず実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

30

【 0 1 4 2 】

( 比較例 6 )

イミド化合物を前記式 ( 8 ) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 3 】

( 比較例 7 )

イミド化合物を前記式 ( 9 ) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 4 】

( 比較例 8 )

イミド化合物を前記式 ( 1 0 ) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 7 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 1 4 5 】

【表 3】

表 3

	電子輸送 性化合物	還元電位	スジ画像	
			1 万枚後	2 万枚後
実施例 17	1-1	-0.55	A	B
実施例 18	1-2	-0.56	B	C
実施例 19	1-3	-0.52	A	A
実施例 20	1-4	-0.53	A	B
実施例 21	1-5	-0.57	C	C
実施例 22	1-6	-0.51	A	A
実施例 23	1-8	-0.52	C	C
実施例 24	1-9	-0.45	A	B
実施例 25	1-10	-0.59	C	C
実施例 26	1-1	-0.55	B	C
実施例 27	1-1	-0.55	B	C
実施例 28	1-1	-0.55	A	B
実施例 29	1-1	-0.55	A	C
実施例 30	1-1	-0.55	A	B
実施例 31	1-1	-0.55	A	B
実施例 32	1-1	-0.55	A	B
比較例 5	なし	—	E	F
比較例 6	式(8)	—	D	E
比較例 7	式(9)	—	D	E
比較例 8	式(10)	-0.63	D	E

10

20

## 【図面の簡単な説明】

【0146】

【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例を示す図である。 30

【図 2】本発明のイミド化合物(1)-1の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図 3】本発明のイミド化合物(1)-1のプロトン NMR のチャートである。

【図 4】本発明の電子写真感光体の断面図を示す概略構成図である。

【図 5】本発明の電子写真感光体の断面図を示す別の概略構成図である。

## 【符号の説明】

【0147】

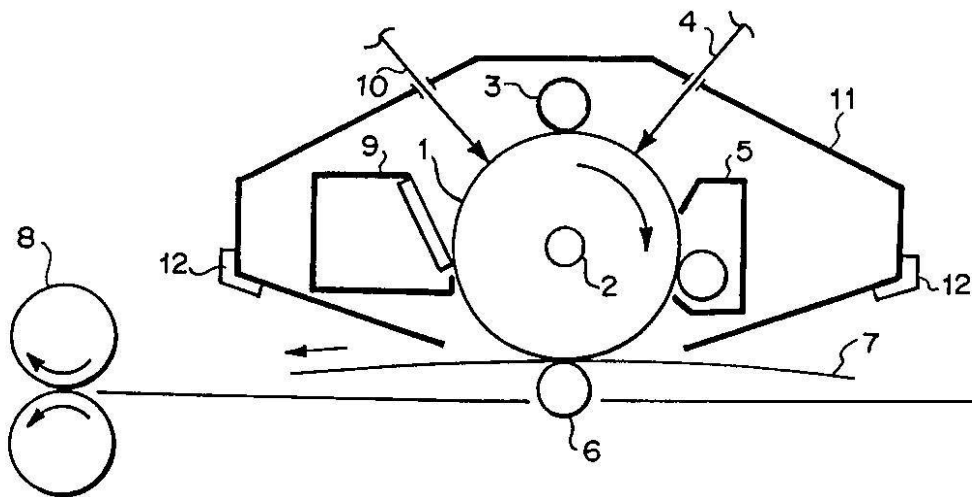
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 案内手段
- 20 金属

40

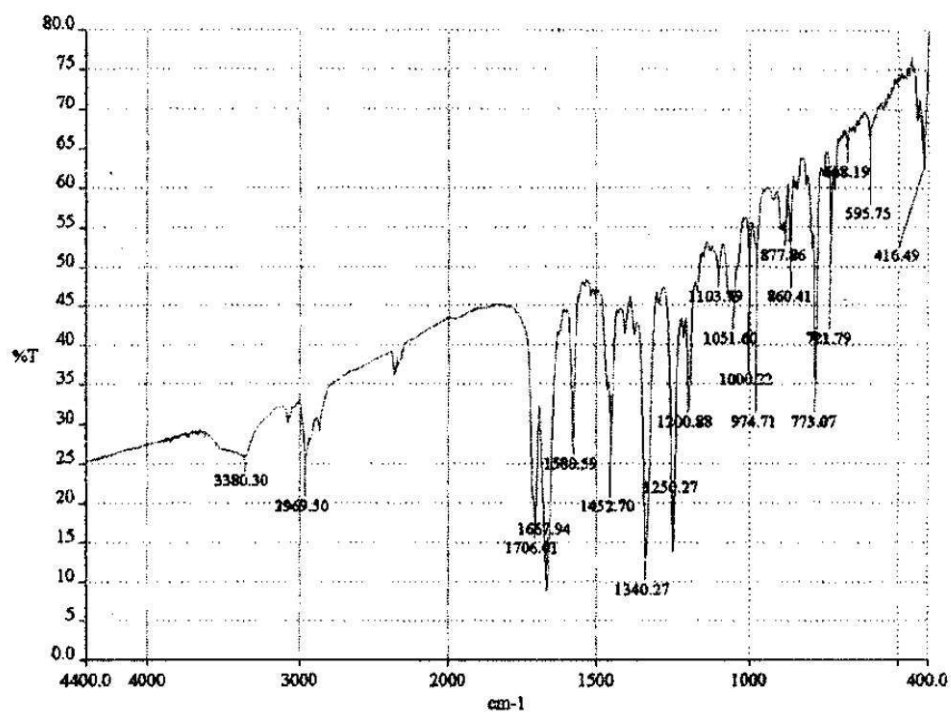
50

- 2 1 導電性支持体
- 2 2 中間層
- 2 3 電荷発生層
- 2 4 電荷輸送層
- 2 5 導電性皮膜

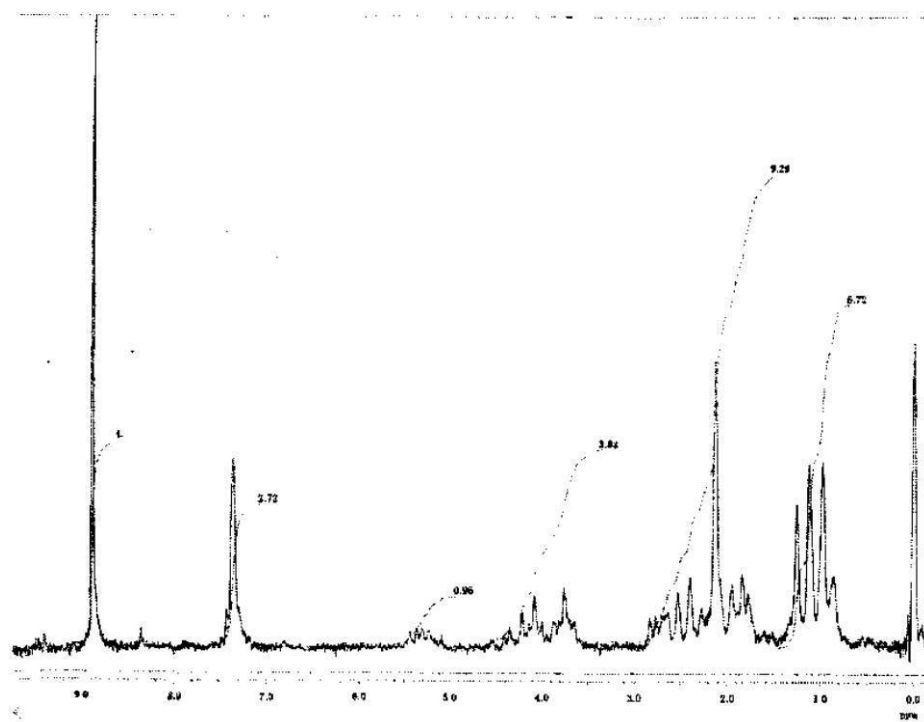
【図 1】



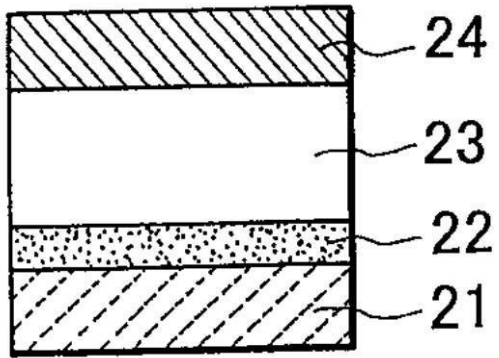
【 図 2 】



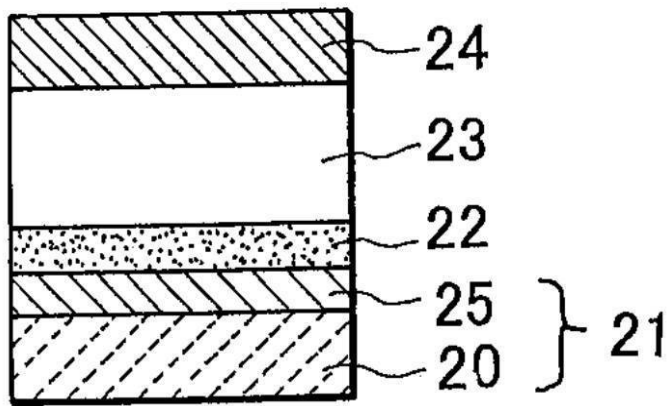
【 図 3 】



【図 4】



【図 5】



## フロントページの続き

- (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 100120064  
弁理士 松井 孝夫
- (74)代理人 100128646  
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668  
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100128657  
弁理士 三山 勝巳
- (72)発明者 長坂 秀昭  
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 高木 進司  
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 関戸 邦彦  
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 関谷 道代  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 中村 直子

- (56)参考文献 特開2004-310102(JP,A)  
特開平01-113758(JP,A)  
特開2007-003899(JP,A)  
特開2006-178504(JP,A)  
特開2007-148294(JP,A)  
特開平11-343291(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 5/14  
G03G 5/00