

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4649321号  
(P4649321)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 5/14 (2006.01)

G03G 5/14 1 O 1 F

G03G 5/06 (2006.01)

G03G 5/14 1 O 1 D

G03G 5/05 (2006.01)

G03G 5/06 3 7 1

G03G 5/05 1 O 1

請求項の数 8 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2005-346209 (P2005-346209)  
 (22) 出願日 平成17年11月30日(2005.11.30)  
 (65) 公開番号 特開2007-148294 (P2007-148294A)  
 (43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)  
 審査請求日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(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 100085176  
 弁理士 加藤 伸晃  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体、該導電性支持体上に形成された電子輸送化合物を含む中間層、該中間層上に形成された電荷発生物質を含む電荷発生層、該電荷発生層上に形成された正孔輸送物質を含む正孔輸送層を有する電子写真感光体であって、  
 該中間層が、

アルキレンを主鎖に持ち、ヒドロキシアリール基を側鎖に持つ単位ユニットを含む熱可塑性樹脂、

ヒドロキシシル基を有する電子輸送化合物、及び、

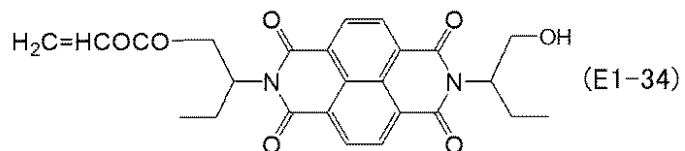
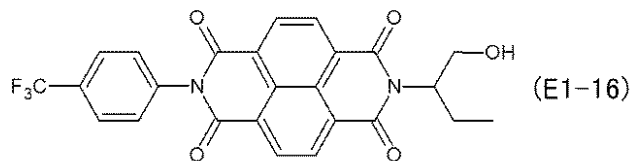
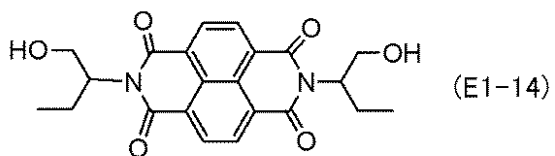
イソシアネート化合物

を含む中間層用塗工液より形成された層であることを特徴とする電子写真感光体。

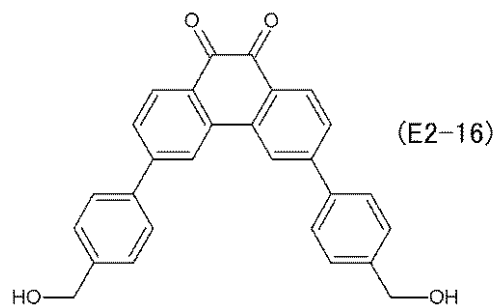
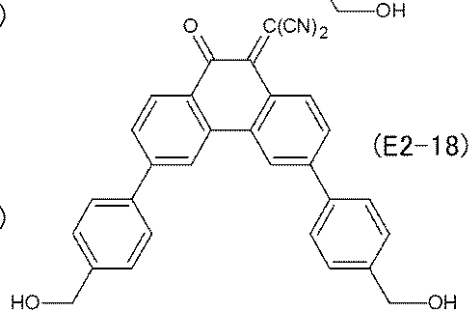
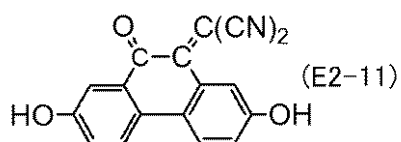
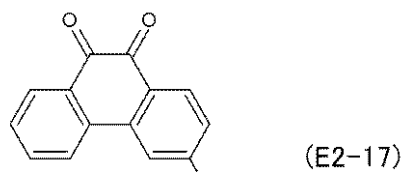
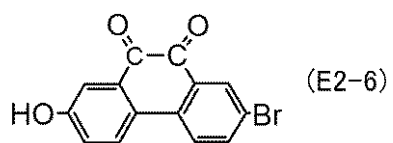
【請求項 2】

前記ヒドロキシシル基を有する電子輸送化合物が、下記式 (E1-14)、(E1-16)、(E1-34)、(E2-6)、(E2-11)、(E2-16)、(E2-17)、(E2-18)、(E3-10)、(E3-13)、(E3-14)、(E3-15)、(E4-7)、(E4-8)、(E4-11) 又は (E4-13) で示される構造を有する化合物である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

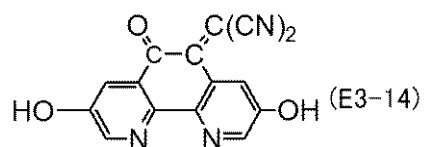
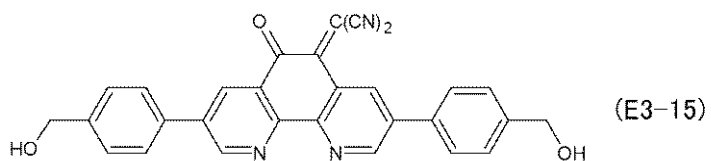
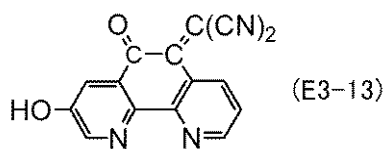
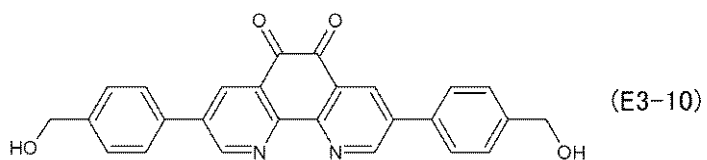
## 【化 1】



## 【化 2】



## 【化 3】



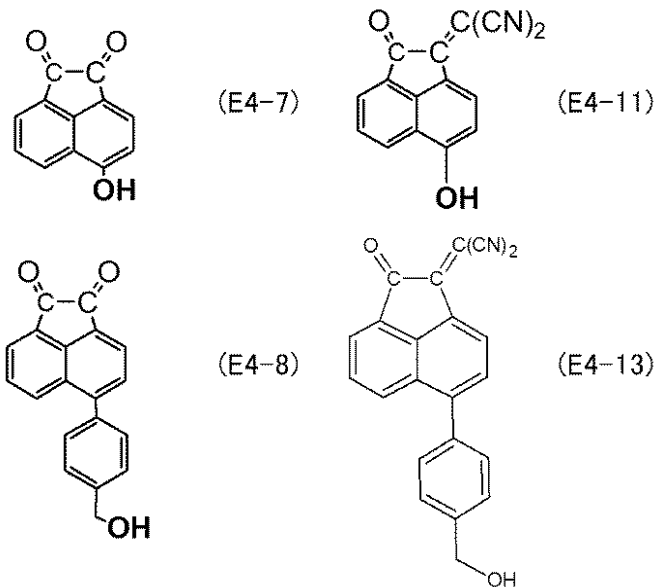
10

20

30

40

## 【化 4】



10

## 【請求項 3】

前記ヒドロキシアリール基のアリール基がフェニル基である請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

20

## 【請求項 4】

前記イソシアネート化合物が 2, 4 - トルエンジイソシアネートである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

## 【請求項 5】

前記中間層に含まれる電子輸送化合物の含有量が中間層全体に対して 3 1 ~ 7 0 質量%である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

## 【請求項 6】

前記正孔輸送層がポリアリレートを含有する請求項 1 から 5 にいずれかに記載の電子写真感光体。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか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させる帯電手段、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し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の転写残り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た少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

30

## 【請求項 8】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体の表面に対して露光を行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し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、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熱可塑性樹脂と電子輸送化合物を有する電子写真感光体、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】

50

## 【 0 0 0 2 】

従来より、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛及び硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分とする無機感光体が広く用いられてきた。近年では、特許文献 1 ～ 特許文献 5 等に見られるように、有機系光導電性物質を樹脂等で結着した正孔輸送層（電荷輸送層）及び電荷発生層の 2 つの機能分離させた層を有する積層型有機系電子写真感光体に関して様々な提案がなされている。なかでも電荷発生層上に電荷輸送層を設けた層構成を有する電子写真感光体は、耐久性に優れており、現在では主流となっている。例えば特許文献 6 にはトリアリルピラゾリンを含有する電荷移動層を有する感光体、特許文献 7 にはペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と 3 - プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷移動層とからなる感光体等が開示されている。また、ジスアゾ顔料又は トリスアゾ顔料を電荷発生物質として用いた電子写真感光体として特許文献 8 や特許文献 9 等がある。更に有機光導電性化合物はその化合物によって電子写真感光体の感光波長域を自由に選択することが可能である。例えば、アゾ系の有機顔料に関していえば特許文献 10 や特許文献 11 に開示された物質は可視領域で高感度を示すものが開示されており、また特許文献 12 や特許文献 13 に開示された物質は赤外領域にまで感度を有しているものもある。

10

## 【 0 0 0 3 】

これらの電荷発生物質のうち、赤又は赤外領域に感度を有する電荷発生物質は、近年の進歩の著しいレーザービームプリンターや LED プリンター等に使用されその需要頻度は高くなってきている。従来より赤外領域に感度を有する電荷発生物質として銅フタロシアニン（特許文献 14）や無金属フタロシアニン等が挙げられるが、今日の高感度化には不十分であった。更に、特許文献 15 等では、積層型有機電子写真感光体において、電荷発生層に有機アクセプターを添加することにより高感度化をはかることを提案されているが、十分とはいえるものではなかった。近年の高感度に対応できる電荷発生物質としてオキシチタニウムフタロシアニン顔料（特許文献 16 や特許文献 17）、ガリウムフタロシアニン顔料（特許文献 18 や特許文献 19）やクロロガリウムフタロシアニン顔料（特許文献 20 や特許文献 21）等が注目されている。

20

## 【 0 0 0 4 】

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早くなり、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叫ばれ、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、これらの画像品質は年々高まる一方である。特に、画像 1 枚の中で光が照射された部分が次回転目にハーフトーン画像において前記光照射部分のみの濃度が濃くなる現象、所謂ボジゴースト画像、逆に前記部分の濃度が薄くなる、所謂ネガゴースト、等に対する許容範囲が、白黒プリンターや白黒複写機の許容範囲に比べると格段に厳しくなっている。これらのゴースト画像は、高感度な電荷発生物質を用いることにより、キャリアーの絶対数が多く、正孔が正孔輸送層中に注入した後の電子が電荷発生層中に残り易く、メモリーとなるためと考えられ、特にガリウムフタロシアニンのような高感度な電荷発生物質として用いた場合に顕著な現象となる。

30

40

## 【 0 0 0 5 】

一方、低コスト化や小型化も年々進化していき、クリーナーレスや前露光レス等のレス化技術も要求されることが多くなってきている。特に、前露光に関しては、白黒レーザープリンターや白黒複写機においては、現在でも既に搭載されていないことが多く、カラープリンターやカラー複写機においても前露光を搭載しないものが増えてくることは容易に想像できることである。従って、前露光のないカラー機におけるゴースト画像のレベルは、白黒プリンターや白黒複写機で許容されていたレベルよりも数段のレベル UP が必要となる。

## 【 0 0 0 6 】

50

ゴースト低減の提案として、中間層に多環キノン、ペリレン等を含有させた例（特許文献 22）、メタロセン化合物と電子吸引性化合物、メラミン樹脂を用いた例（特許文献 23）、金属酸化物微粒子とシランカップリング剤を用いた例（特許文献 24）、シランカップリング剤で表面処理した金属酸化物微粒子を用いた例（特許文献 25）等が発表されているが、これも上記のような厳しいゴーストレベルに効果があるものではなかった。また、中間層にビニルフェノールを用い、黒ポチ、カブリ等の防ぐ例（特許文献 26）、基盤の表面欠陥や電位低下を抑制した例（特許文献 27）等が開示されているが、いずれも上記のようなゴーストレベルに効果があるものではなかった。

【0007】

また上記ゴースト現象は、導電性の基体上に直接感光層を形成した場合に比較し、中間層を用いた感光体において特に発現し易い。つまり、基体の欠陥に起因する感光体の特性低下、白抜けや黒点を防ぐために用いられた中間層が逆に新たなゴーストという画像欠陥を招いていると考えられる。

10

【0008】

以上のように、前露光のないプリンターや複写機、特にカラー機においての厳しいゴーストレベル、を満足する電子写真感光体が望まれている。

【特許文献 1】特開昭 57 - 54942 号公報

【特許文献 2】特開昭 60 - 59355 号公報

【特許文献 3】特開昭 61 - 203461 号公報

【特許文献 4】特開昭 62 - 47054 号公報

20

【特許文献 5】特開昭 62 - 67094 号公報

【特許文献 6】米国特許第 3837851 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 3871882 号明細書

【特許文献 8】特開昭 56 - 46237 号公報

【特許文献 9】特開昭 60 - 111249 号公報

【特許文献 10】特開昭 60 - 272754 号公報

【特許文献 11】特開昭 56 - 167759 号公報

【特許文献 12】特開昭 57 - 195767 号公報

【特許文献 13】特開昭 61 - 228453 号公報

【特許文献 14】特開昭 50 - 38543 号公報

30

【特許文献 15】特開昭 61 - 2157 号公報

【特許文献 16】特開昭 63 - 366 号公報

【特許文献 17】特開平 1 - 319934 号公報

【特許文献 18】特開平 5 - 249716 号公報

【特許文献 19】特開平 5 - 263007 号公報

【特許文献 20】特開平 5 - 188615 号公報

【特許文献 21】特開平 5 - 194523 号公報

【特許文献 22】特開平 8 - 146639 号公報

【特許文献 23】特開平 10 - 73942 号公報

【特許文献 24】特開平 8 - 22136 号公報

40

【特許文献 25】特開平 9 - 258469 号公報

【特許文献 26】特開平 1 - 169473 号公報

【特許文献 27】特開平 2 - 256060 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、以上の事情に鑑みてなされたもので、今までにない厳しいレベルのゴースト画像を達成する電子写真感光体、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を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明に従って、導電性支持体、該導電性支持体上に形成された電子輸送化合物を含む中間層、該中間層上に形成された電荷発生物質を含む電荷発生層、該電荷発生層上に形成された正孔輸送物質を含む正孔輸送層を有する電子写真感光体であって、該中間層が、アルキレンを主鎖に持ち、ヒドロキシアリアル基を側鎖に持つ単位ユニットを含む熱可塑性樹脂、ヒドロキシル基を有する電子輸送化合物、及び、イソシアネート化合物を含む中間層用塗工液により形成された層であることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

## 【 0 0 1 1 】

また、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 1 2 】

本発明によれば、今までにない厳しいレベルのゴースト画像を達成する電子写真感光体、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を提供することが可能となった。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 3 】

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 1 4 】

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、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、酸化スズ等の導電性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。

## 【 0 0 1 5 】

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。

## 【 0 0 1 6 】

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。

## 【 0 0 1 7 】

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。

10

20

30

40

50

導電性微粒子粉体の比抵抗は $0.1 \sim 1000 \text{ } \cdot \text{cm}$ が好ましく、更には $1 \sim 1000 \text{ } \cdot \text{cm}$ 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 $0.05 \sim 1.0 \text{ } \mu\text{m}$ が好ましく、更には $0.07 \sim 0.7 \text{ } \mu\text{m}$ 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 $1.0 \sim 90$ 質量%が好ましく、更には $5.0 \sim 80$ 質量%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。

【0018】

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、二種以上を組み合わせ用いてもよい。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。

【0019】

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 $0.1 \sim 30 \text{ } \mu\text{m}$ が好ましく、更には $0.5 \sim 20 \text{ } \mu\text{m}$ が好ましい。また、導電性皮膜の体積抵抗率は $10^{13} \text{ } \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、更には $10^{12} \text{ } \cdot \text{cm}$ 以下 $10^5 \text{ } \cdot \text{cm}$ 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。

【0020】

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。

【0021】

本発明に用いられる中間層は、少なくともアルキレンを主鎖に持ち、ヒドロキシアール基を側鎖に持つ単位ユニットを含む熱可塑性樹脂、ヒドロキシル基を有する電子輸送化合物、及びイソシアネート化合物を含む中間層用塗工液より形成される。電子輸送化合物は、サイクリックボルタンメトリーの還元電位測定において還元及び酸化ピークが観測されるものであり、より好ましくは両ピーク電流値が同等なものがよい。また、電子輸送化合物は特に下記式(1)～(4)に示される構造の化合物が好ましい。

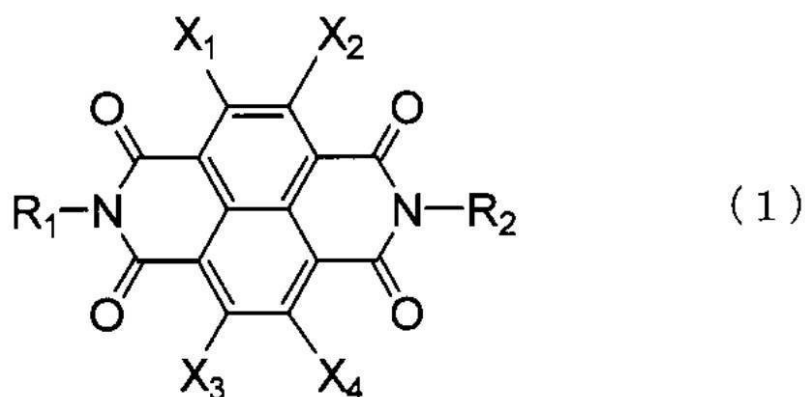
【0022】

10

20

30

【化5】



10

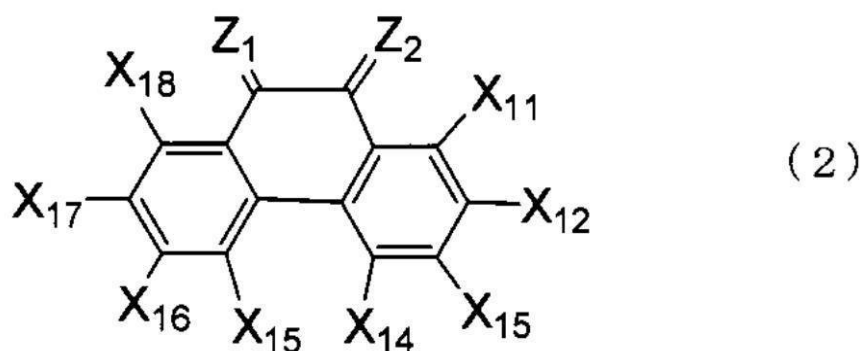
【0023】

式(1)中、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン基；ニトロ基；置換基を有してもよいアルコキシ基；又は置換基を有してもよいアルキル基を示す。 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、エーテル基で中断されていてもよいアルキル基；エーテル基で中断されていてもよいアルケニル基；複素環基；アルキル基、アルケニル基、ニトロ基、ハロゲン基若しくはハロゲン置換アルキル基を有してもよいアリール基若しくはアルキル基；アルケニル基、ニトロ基、ハロゲン基若しくはハロゲン置換アルキル基を有してもよいアラルキル基；アルキル基で置換されたカルボニル基；又はアルキル基で置換されたスルホニル基を示す。

20

【0024】

【化6】



30

【0025】

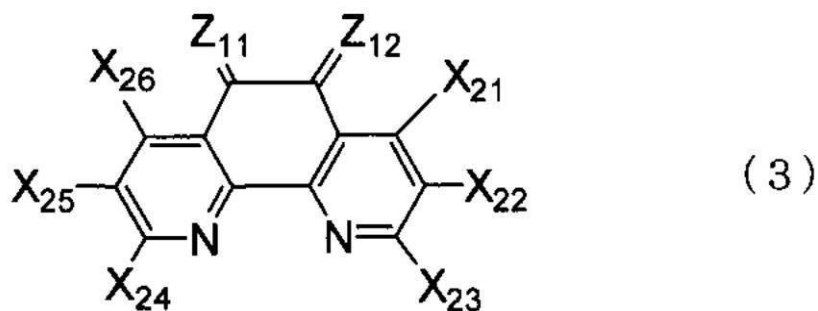
式(2)中、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、それぞれ独立に、酸素原子； $C(CN)_2$ 基；又はN-R基（Rは置換基を有してもよいアリール基若しくはアルキル基を示す。）を示す。 $X_1 \sim X_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子；水酸基；ハロゲン原子；ニトロ基；トリフルオロアルキル基；カルボキシ基；アミノ基；置換基を有してもよいアルコキシ基；置換基を有してもよいアルキル基；置換基を有してもよいカルボニル基；置換基を有してもよいエステル基；又は置換基を有してもよいアリール基を示す。

40

【0026】



## 【化 7】



10

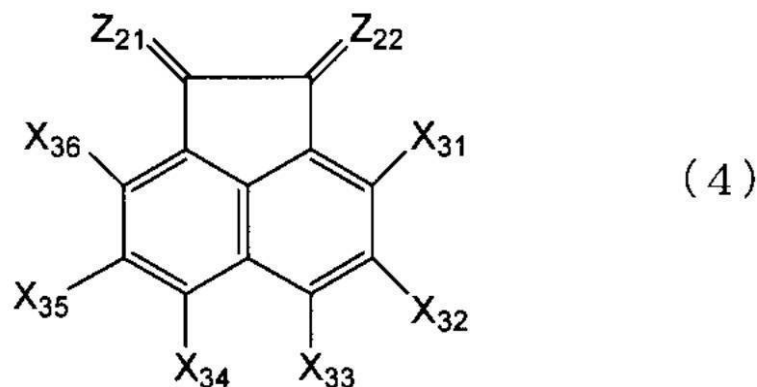
## 【 0 0 2 7 】

式 (3) 中、 $Z_{11}$  及び  $Z_{12}$  は、それぞれ独立に、酸素原子； $C(CN)_2$  基；又は N-R 基（R は置換基を有してもよいアリール基若しくはアルキル基を示す。）を示す。  
 $X_{21} \sim X_{26}$  は、それぞれ独立に、水素原子；水酸基；ハロゲン原子；ニトロ基；トリフルオロアルキル基；カルボキシル基；アミノ基；置換基を有してもよいアルコキシ基；置換基を有してもよいアルキル基；置換基を有してもよいカルボニル基；置換基を有してもよいエステル基；又は置換基を有してもよいアリール基を示す。

20

## 【 0 0 2 8 】

## 【化 8】



30

## 【 0 0 2 9 】

式 (4) 中、 $Z_{21}$  及び  $Z_{22}$  は、それぞれ独立に、酸素原子； $C(CN)_2$  基；又は N-R 基（R は置換基を有してもよいアリール基若しくはアルキル基を示す。）を示す。  
 $X_{31} \sim X_{36}$  は、それぞれ独立に、水素原子；水酸基；ハロゲン原子；ニトロ基；トリフルオロアルキル基；カルボキシル基；アミノ基；置換基を有してもよいアルコキシ基；置換基を有してもよいアルキル基；置換基を有してもよいカルボニル基；置換基を有してもよいエステル基；又は置換基を有してもよいアリール基を示す。

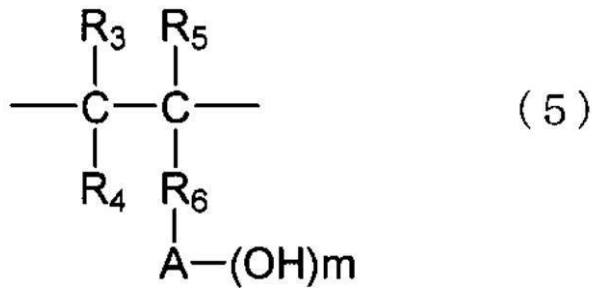
40

## 【 0 0 3 0 】

電子輸送化合物と共に中間層を形成する熱可塑性樹脂は、下記式 (5) で示されるアルキレン主鎖及びビドロキシアリール基を側鎖にもつ単位構造を含む熱可塑性樹脂であり、式 (5) 単独のホモポリマーでもその他公知のビニルモノマーとの共重合体でもよい。

## 【 0 0 3 1 】

## 【化 9】



10

## 【0032】

式(5)中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示す。 $\text{R}_6$ は、単結合であり、以下に示すアリール基Aはアルキレン主鎖に結合する。Aは置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基又はフェナントリレン基等の芳香族炭化水素を示す。mは1以上の整数。

20

## 【0033】

前記ヒドロキシアリール基のアリール基は、フェニル基であることが好ましい。

## 【0034】

また、上記に加え更にイソシアネート化合物を含んだ場合、より好ましいゴースト画像低減効果が得られる。詳細は不明であるが中間層形成時に一部がヒドロキシアリール基含有樹脂と架橋反応を起こすことで電子輸送化合物の存在状態が変化することが影響していると思われる。

## 【0035】

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物；上記イソシアネートの水添化物、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物；及びこれらのイソシアネート化合物のイソシアネート基をフェノール、ケトキシム、芳香族第2級アミン、第3級アルコール、アミド、ラクタム、複素環化合物、亜硫酸塩等でブロックしたブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。また、上記イソシアネート化合物は2量体～5量体の形で用いることもできる。

30

## 【0036】

式(1)～(4)で示される電子輸送化合物は、中間層全体に対して5～95質量%が好ましく、より好ましくは25～80質量%の範囲、更に好ましくは31～70質量%である。

40

## 【0037】

また、添加する化合物はいずれの構造でも効果はあるが還元電位 $-0.25 \sim -0.65 \text{ V}$ (対SCE)の化合物がより好ましい。還元電位はアセトニトリル中、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、白金電極を用い、掃印速度 $50 \text{ mV/s}$ で行った。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 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ が適当である。

## 【0038】

次に、上記一般式(1)～(4)で示される電子輸送化合物の例を次の表1～表4に挙げるがこれらに限定されるわけではない。

## 【0039】

50

【表 1】

表 1. 一般式 (1) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E1-1		E1-2	
E1-3		E1-4	
E1-5		E1-6	
E1-7		E1-8	
E1-9		E1-10	
E1-11		E1-12	
E1-13		E1-14	
E1-15		E1-16	
E1-17		E1-18	
E1-19		E1-20	

10

20

30

40

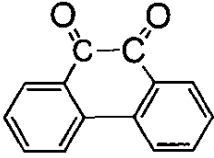
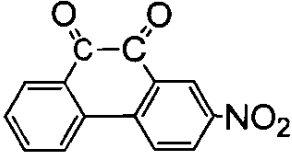
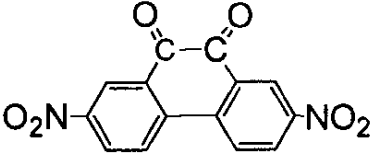
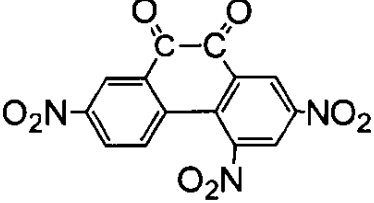
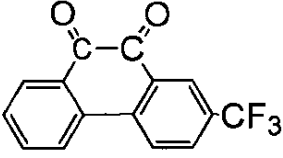
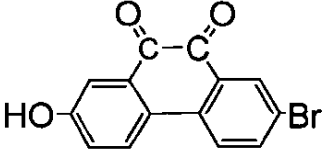
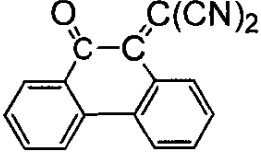
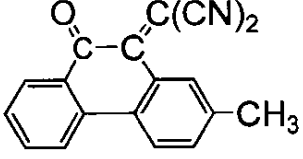
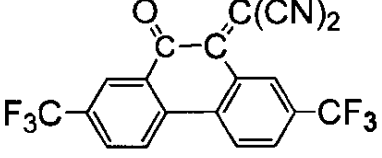
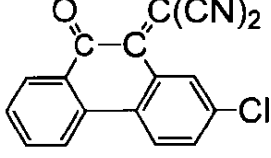
【表 2】

表 1. 一般式 (1) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E1-21		E1-22	
E1-23		E1-24	
E1-25		E1-26	
E1-27		E1-28	
E1-29		E1-30	
E1-31		E1-32	
E1-33		E1-34	
E1-35		E1-36	

【表 3】

表 2. 一般式 (2) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E2-1		E2-2	
E2-3		E2-4	
E2-5		E2-6	
E2-7		E2-8	
E2-9		E2-10	

【 0 0 4 2 】

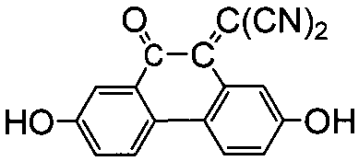
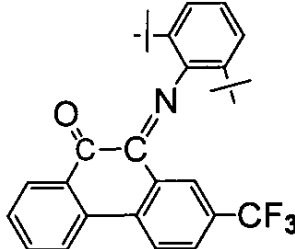
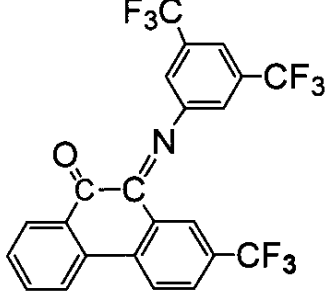
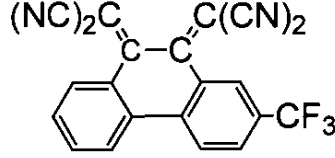
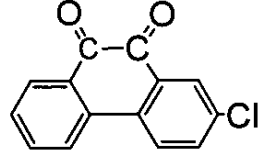
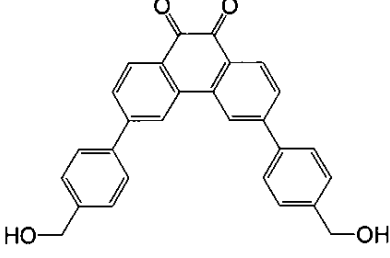
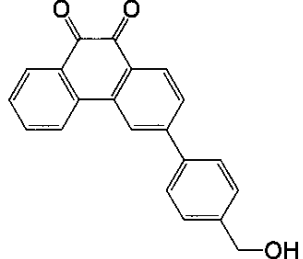
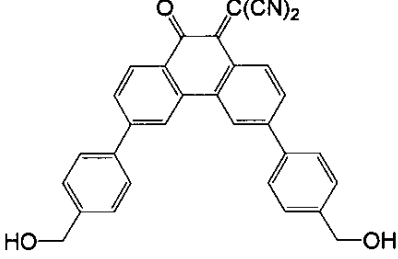
10

20

30

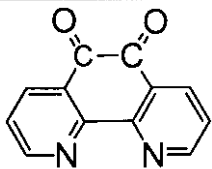
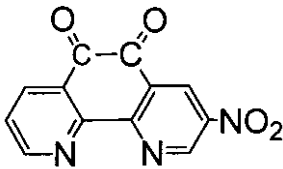
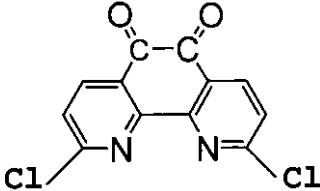
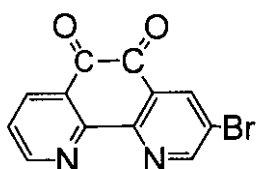
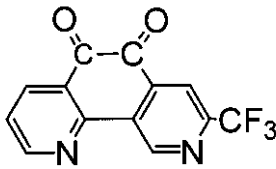
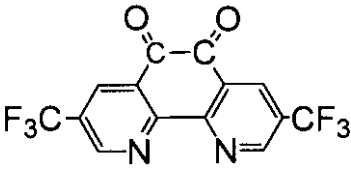
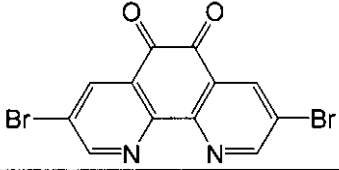
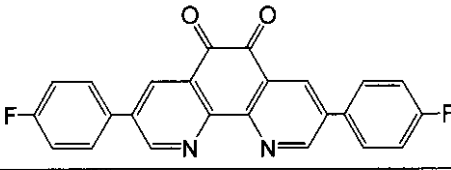
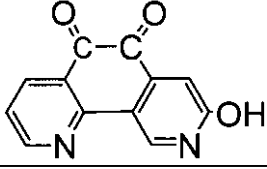
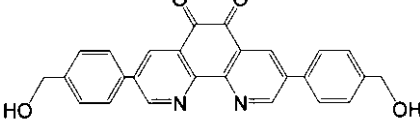
【表 4】

表 2. 一般式 (2) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E2-11		E2-12	
E2-13		E2-14	
E2-15		E2-16	
E2-17		E2-18	

【表 5】

表 3. 一般式 (3) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E3-1		E3-2	
E3-3		E3-4	
E3-5		E3-6	
E3-7		E3-8	
E3-9		E3-10	

【 0 0 4 4 】

10

20

30

【表 6】

表 3. 一般式 (3) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E3-11		E3-12	
E3-13		E3-14	
E3-15		E3-16	
E3-17		E3-18	

10

20

30

【 0 0 4 5 】



【表 7】

表 4. 一般式 (4) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E4-1		E4-2	
E4-3		E4-4	
E4-5		E4-6	
E4-7		E4-8	
E4-9		E4-10	

【 0 0 4 6 】

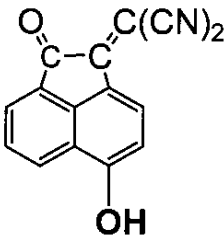
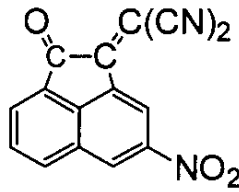
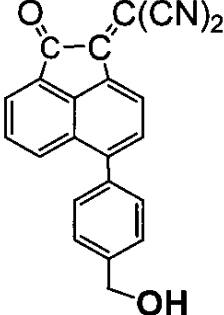
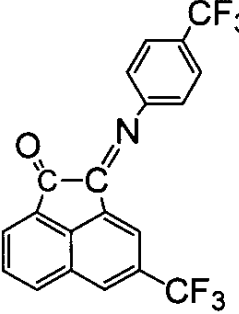
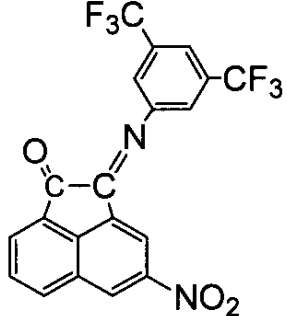
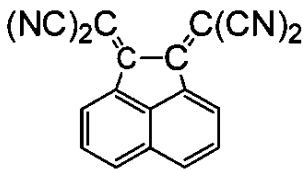
10

20

30

【表 8】

表 4. 一般式 (4) の化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
E4-11		E4-12	
E4-13		E4-14	
E4-15		E4-16	

## 【 0 0 4 7 】

本発明に用いられる電荷発生物質として、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ン系顔料、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。フタロシアニン化合物には、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。詳細は明らかではないが、本発明においてガリウムフタロシアニン、特にヒドロキシガリウムフタロシアニンを用いた場合、特に好ましいゴースト抑制効果が得られた。

## 【 0 0 4 8 】

上記電荷発生層には、フタロシアニン化合物以外の電荷発生物質を、全電荷発生物質に対して 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。

## 【 0 0 4 9 】

電荷発生層は、前記電荷発生物質を質量比で 0.3 ~ 4 倍量のバインダー樹脂及び溶剤と共にホモナイザー、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十分分散し、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 5 0 】

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、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、ブチラール樹脂が好ましい。電荷発生層の膜厚は 5 μm 以下が好ましく、特に 0.1 ~ 2 μm が好ましい。

【 0 0 5 1 】

電荷発生層の上には正孔輸送層が形成される。正孔輸送層は主として正孔輸送物質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。用いられる正孔輸送物質としては、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。

【 0 0 5 2 】

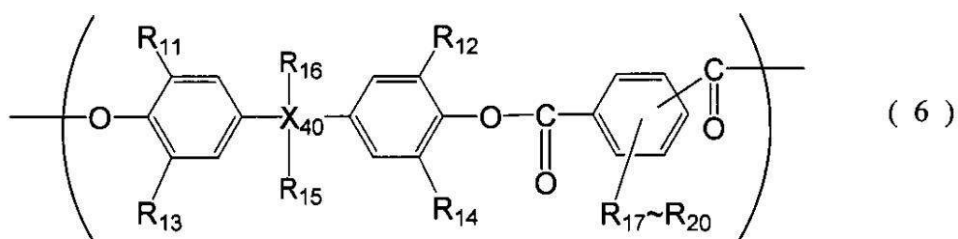
バインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられるが、下記式 (6) で示される構造単位を有するポリアリレート樹脂を用いた場合に特に好ましいゴースト抑制効果が得られた。

【 0 0 5 3 】

下記式 (6) 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。

【 0 0 5 4 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 5 】

式中、X<sup>40</sup>は炭素原子又は単結合（この際の R<sup>15</sup> 及び R<sup>16</sup> は無し）を示し、R<sup>11</sup> ~ R<sup>14</sup> 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し、R<sup>15</sup> 及び R<sup>16</sup> 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<sup>15</sup> と R<sup>16</sup> 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し、R<sup>17</sup> ~ R<sup>20</sup> 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。

【 0 0 5 6 】

バインダー樹脂の重量平均分子量は、5万 ~ 20万が好ましく、更には10万 ~ 18万が好ましい。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。

## 【 0 0 5 7 】

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「ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＨＭ－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２０μｌ、流速１．０ｍｌ／分の条件で行った。

## 【 0 0 5 8 】

正孔輸送物質は質量比で０．５～２倍量のバインダー樹脂と組み合わせられ、塗布、乾燥して正孔輸送層を形成する。正孔輸送層の膜厚は、５～３０μｍが好ましく、更には８～１９μｍが好ましい。

10

## 【 0 0 5 9 】

正孔輸送層には、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、正孔輸送層が得られる。

## 【 0 0 6 0 】

また、本発明においては、正孔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、０．２～１０μｍであることが好ましい。

20

## 【 0 0 6 1 】

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。

## 【 0 0 6 2 】

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。

30

## 【 0 0 6 3 】

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。

## 【 0 0 6 4 】

図１において、１はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸２を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。電子写真感光体１は、回転過程において、一次帯電手段３によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、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の周面に対し、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。

40

## 【 0 0 6 5 】

形成された静電潜像は、次いで現像手段５内の荷電粒子（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、不図示の給紙部から電子写真感光体１と転写手段６との間に電子写真感光体１の回転と同期して取り出されて給送された転写材７に、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により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。

50

## 【 0 0 6 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 6 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 によって転写残り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、転写残りトナーを直接、現像器等で回収することもできる。

10

## 【 0 0 6 8 】

一次帯電手段 3 は、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器でも良く、ローラー形状、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良い。接触型帯電器の部材の材料としては、導電性を付与した弾性体が一般的である。接触帯電部材に印加される電圧としては、直流電圧のみでも良く、直流電圧に交流電圧を重ねた振動電圧でも良い。ここで言う振動電圧とは、時間と共に周期的に電圧値が変化する電圧であり、交流電圧は、直流電圧のみ印加時における感光体の帯電開始電圧の 2 倍以上のピーク間電圧を有することが好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、一次帯電手段 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。例えば、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 の少なくとも 1 つを電子写真感光体 1 と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 1 2 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 1 1 とすることができる。

20

## 【 0 0 7 0 】

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。

30

## 【 0 0 7 1 】

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 7 2 】

まず、本発明に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造例を示す。

## 【 0 0 7 3 】

< 製造例 1 >

o - フタロジニトリル 7 3 g、三塩化ガリウム 2 5 g、 - クロロナフタレン 4 0 0 m l を窒素雰囲気下 2 0 0 °C で 4 時間反応させた後、1 3 0 °C で生成物を濾過した。得られた生成物を N , N - ジメチルホルムアミドを用いて 1 3 0 °C で 1 時間分散洗浄した後、濾過し、メタノールで洗浄後に乾燥し、クロロガリウムフタロシアニンを 4 5 g 得た。

## 【 0 0 7 4 】

ここで得られたクロロガリウムフタロシアニン 1 5 g を 1 0 m l の濃硫酸 4 5 0 g に溶解させ、氷水 2 3 0 0 g 中に攪拌下に滴下して再析出させて濾過した。2 % アンモニア水で分散洗浄後、イオン交換水で十分に水洗した後、濾別、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアニンを 1 3 g 得た。顔料化工程としては、得られたヒドロキシガリウムフタロシア

50

ニン 10 g、N, N' - ジメチルホルムアミド 300 g を 1 mm のガラスビーズ 450 g と共にミリング処理を室温 (22 ) 下、6 時間行った。

【0075】

この分散液により固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥してヒドロキシガリウムフタロシアン結晶 9.2 g を得た。このヒドロキシガリウムフタロシアンは、Cu K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 (  $2 \pm 0.2^\circ$  ) の  $7.4^\circ$  及び  $28.2^\circ$  に強いピークを有していた。

【0076】

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。

10

【0077】

(参考例 1)

熱間押し出しにより得た A3003 の外径 30.5 mm、内径 28.5 mm、長さ 260.5 mm アルミニウム素管 (ED 管) を準備した。

【0078】

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  $700 \cdot \text{cm}$ ) 120 部とレゾール型フェノール樹脂 (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、固形分 70%) 70 部と 2 - メトキシ - 1 - プロパノール 100 部とからなる溶液を約 20 時間ボールミルで分散し、導電性粒子樹脂分散層用塗布液を調製した (この塗布液に含有するフィラーの平均粒径は  $0.22 \mu\text{m}$  であった)。この液を外径 29.92 mm、内径 28.5 mm、長さ 260 mm のアルミニウムシリンダー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  $15 \mu\text{m}$  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。

20

【0079】

上記導電性支持体上に表 1 の例示化合物 E1 - 8 を 1 部、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) 9 部 (商品名: マルカリンカー、丸善石油化学社製) とを DMF 150 部、メタノール 100 部とに溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布し、90 で 5 分間乾燥し、膜厚が  $0.4 \mu\text{m}$  の中間層を形成した。

【0080】

30

次に、電荷発生物質として製造例 1 に従って合成したヒドロキシガリウムフタロシアン結晶 20 部、ポリビニルブチラル樹脂 (商品名: BX - 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、1 mm 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物質の CAPA - 700 (堀場製作所 (株) 製) による分散粒径は  $0.15 \mu\text{m}$  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  $0.2 \mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

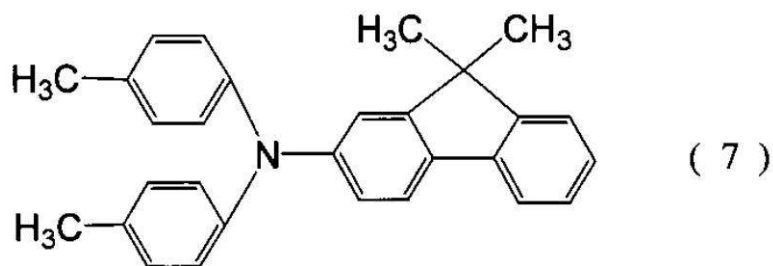
【0081】

次に、下記構造式 (7) で示される化合物 7 部、式 (8) で示される化合物を 1 部、

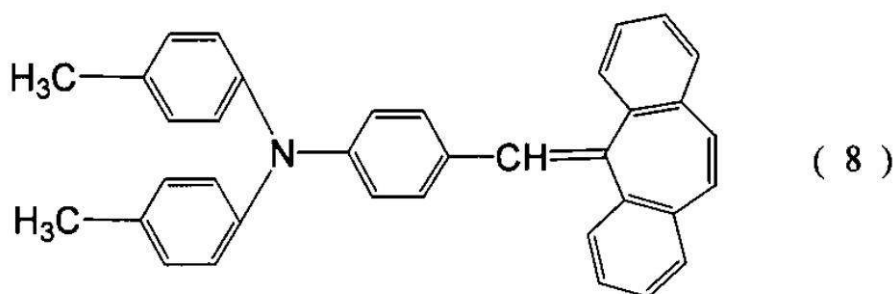
【0082】

40

## 【化 1 1】



10



20

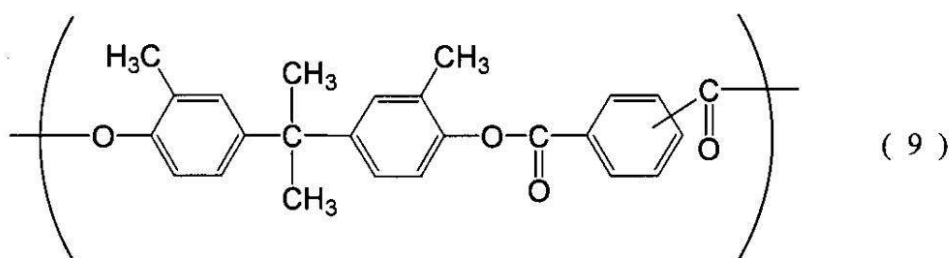
## 【 0 0 8 3 】

及び、式 ( 9 ) 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 ( M w 1 1 0 0 0 0 ) 1 0 部をモノクロルベンゼン 5 0 部 / ジクロルメタン 1 0 部に混合溶媒に溶解し、正孔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、1 1 0 で 1 時間乾燥して、膜厚 1 8 μ m の正孔輸送層を形成した。こうして電子写真感光体を作製した。

## 【 0 0 8 4 】

## 【化 1 2】

30



40

## 【 0 0 8 5 】

評価法としては、上記作製した電子写真感光体をヒューレット・パカード (株) 製カラーレーザープリンター、レーザーJet 4 6 0 0 改造機 (一次帯電 : ローラー接触 DC 帯電、暗部電位 - 5 0 0 V、プロセススピード 1 0 0 mm / 秒、レーザー露光) を用いて、前露光を消した状態で、1 5 / 1 0 % R H の環境下において、画像濃度 4 % 画像において 1 0 0 0 枚連続耐久後直後、ゴースト画像の評価を行った。ゴースト画像は、マゼンタ、シアン、イエロー、黒のそれぞれ単色で作製し、例えば、黒の場合は、図 2 に示すように、画像の先頭部に黒い四角の画像を出した後、1 ドット桂馬パターンでハーフトーン画像を作製した。画像作製の順番は、1 枚目にベタ白画像をとり、その後上記ゴースト画像を連続 5 枚とり、次に、ベタ黒画像を 1 枚とった後に再度ゴースト画像を 5 枚とり、

50

計 10 枚のゴースト画像で評価を行った。ゴースト画像の評価は、桂馬パターン画像濃度とゴースト部の画像濃度との濃度差を、分光濃度計 X - R i t e 5 0 4 / 5 0 8 ( X - R i t e (株) 製) で、1 枚のゴースト画像で 10 点測定し、それら 10 点の平均をとり 1 枚の結果とし、前述の 10 枚のゴースト画像全てを同様に測定した。それらの平均値を求めた。この方法で、他の 3 色も同様に行い、それらの値の平均値で評価を行った。各色の測定結果は、分光濃度計 X - R i t e のマゼンタ、シアン、イエロー、黒のそれぞれの色の結果が表示されるが、画像の色と同じ色の値を測定値としている。

【 0 0 8 6 】

( 参考例 2 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 8 を 2 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 8 部に変えた以外は、参考例 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。

10

【 0 0 8 7 】

( 参考例 3 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 8 を 3 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 7 部に変えた以外は、参考例 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。

【 0 0 8 8 】

( 参考例 4 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 8 を 3 . 5 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 6 . 5 部に変えた以外は、参考例 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。

20

【 0 0 8 9 】

( 参考例 5 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 8 を 5 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 5 部に変えた以外は、参考例 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。

【 0 0 9 0 】

( 参考例 6 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 8 を 7 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 3 部に変えた以外は、参考例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。

【 0 0 9 1 】

( 参考例 7 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 8 を 8 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 2 部に変えた以外は、参考例 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。

30

【 0 0 9 2 】

( 参考例 8 )

導電性支持体上に表 1 記載の例示化合物 E 1 - 1 4 を 3 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 7 部とを D M F 1 5 0 部、メタノール 1 0 0 部とに溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布した以外は、参考例 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。

【 0 0 9 3 】

( 参考例 9 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 1 4 を 3 . 5 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 6 . 5 部に変えた以外は、参考例 8 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。

40

【 0 0 9 4 】

( 参考例 1 0 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 1 4 を 5 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 5 部に変えた以外は、参考例 8 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。

【 0 0 9 5 】

( 参考例 1 1 )

中間層を構成する例示化合物 E 1 - 1 4 を 7 部、ポリ ( p - ヒドロキシスチレン ) を 3

50



部に変えた以外は、参考例 8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。

【0096】

(実施例12)

導電性支持体上に表1記載の例示化合物E1-14を3.5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を3.5部、2,4-トルエンジイソシアネートを3.5部とをDMF150部、メタノール100部とに溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布した以外は、参考例 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。

【0097】

(実施例13)

中間層を構成する例示化合物E1-14を5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を2.5部、2,4-トルエンジイソシアネートを2.5部に変えた以外は、参考例 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。

【0098】

(実施例14)

中間層を構成する例示化合物E1-14を7部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を1部、2,4-トルエンジイソシアネートを2部に変えた以外は、参考例 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。

【0099】

(参考例15)

導電性支持体上に表2記載の例示化合物E2-8を3.5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を6.5部とをDMF150部、メタノール100部とに溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布した以外は、参考例 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。

【0100】

(参考例16)

中間層を構成する例示化合物E2-8を5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を5部に変えた以外は、参考例 15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。

【0101】

(参考例17)

中間層を構成する例示化合物E2-8を例示化合物2-18に変えた以外は、参考例 15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。

【0102】

(参考例18)

中間層を構成する例示化合物E2-18を5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を5部に変えた以外は、参考例 17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。

【0103】

(実施例19)

中間層を構成するポリ(p-ヒドロキシスチレン)を2.5部とし2,4-トルエンジイソシアネートを2.5部加えた以外は、参考例 18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。

【0104】

(実施例20)

中間層を構成するポリ(p-ヒドロキシスチレン)を1.5部とし2,4-トルエンジイソシアネートを3.5部加えた以外は、参考例 18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。

【0105】

(参考例21)

10

20

30

40

50

中間層を構成するポリ(p-ヒドロキシスチレン)をポリビニルナフトールに変えた以外は、参考例 1 8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。

【0106】

なお、ポリビニルナフトールは以下のように合成した。1-ビニル-4-アセトキシナフタレンを100gと、アゾビスイソブチロニトリルとを500mlの脱水テトラヒドロフラン中に溶解させ、反応溶液を十分に窒素置換した後に、80℃で18時間反応を行い、反応液を冷却後水中に注いだ。ポリビニルナフタレンは白色沈殿物として得た。

【0107】

得られたポリビニルナフタレンを20%のジメチルアミノピリジンを含む500mlのメタノール中に分散させ、50℃で攪拌を行うことで、淡黄色である均一溶液を得た。この溶液を水中に注ぐことで白色のポリビニルナフトールを得た。テトラヒドロフラン/水から再沈殿を行い精製ポリビニルナフトール42gを得た。

10

【0108】

(参考例22)

中間層を構成するポリ(p-ヒドロキシスチレン)をポリビニルアントラセンに変えた以外は、参考例 1 8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。

【0109】

なお、ポリビニルヒドロキシアントラセンは以下のように合成した。9-ビニル-10-アセトキシアントラセンを140gと、アゾビスイソブチロニトリルとを500mlの脱水テトラヒドロフラン中に溶解させ、反応溶液を十分に窒素置換した後に、85℃で20時間反応を行い、反応液を冷却後水中に注いだ。ポリビニルナフタレンは白色沈殿物として得た。

20

【0110】

得られたポリビニルナフタレンを20%のジメチルアミノピリジンを含む500mlのメタノール中に分散させ、50℃で攪拌を行うことで、淡黄色である均一溶液を得た。この溶液を水中に注ぐことで白色のポリビニルナフトールを得た。テトラヒドロフラン/水から再沈殿を行い精製ポリビニルナフトール50gを得た。

【0111】

(参考例23)

中間層を構成する例示化合物E2-8を例示化合物E3-3に変えた以外は、参考例 1 5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。

30

【0112】

(参考例24)

中間層を構成する例示化合物E3-3を5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を5部に変えた以外は、参考例 2 3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。

【0113】

(参考例25)

中間層を構成する例示化合物E3-3を例示化合物E3-10に変えた以外は、参考例 2 3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。

40

【0114】

(参考例26)

中間層を構成する例示化合物E3-10を5部、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を5部に変えた以外は、参考例 2 3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。

【0115】

(参考例27)

中間層を構成する例示化合物E3-10を例示化合物E4-9に変えた以外は、参考例 2 6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。

【0116】

50

(参考例 28)

正孔輸送層用溶液のビスフェノールC型ポリアリレート樹脂をビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(商品名:ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製)に変えた以外は、参考例27と同様にして

【0117】

(参考例 29)

電荷発生物質としてCuK 特性X線回折におけるブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )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結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた以外は、参考例27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。

10

【0118】

(参考例 30)

中間層を構成する例示化合物E3-10を例示化合物E4-13に変えた以外は、参考例26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。

【0119】

(実施例 31)

中間層を構成する例示化合物ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を2.5部とし2,4-トルエンジイソシアネートを3.5部加えた以外は、参考例30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。

【0120】

20

(実施例 32)

中間層を構成するポリ(p-ヒドロキシスチレン)を1.5部とし2,4-トルエンジイソシアネートを3.5部加えた以外は、参考例30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。

【0121】

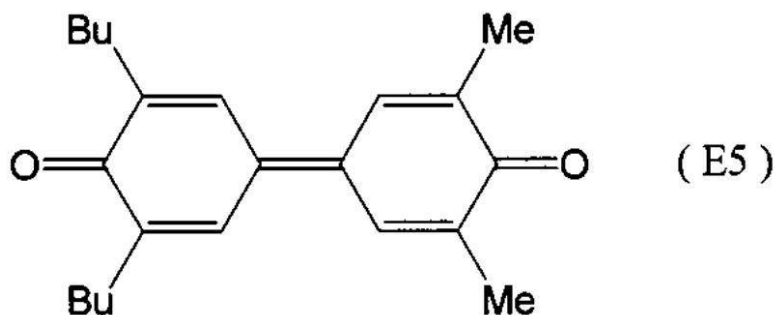
(参考例 33)

中間層を構成する例示化合物E3-3を下記構造式(E5)に変えた以外は、参考例24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。

【0122】

【化13】

30



40

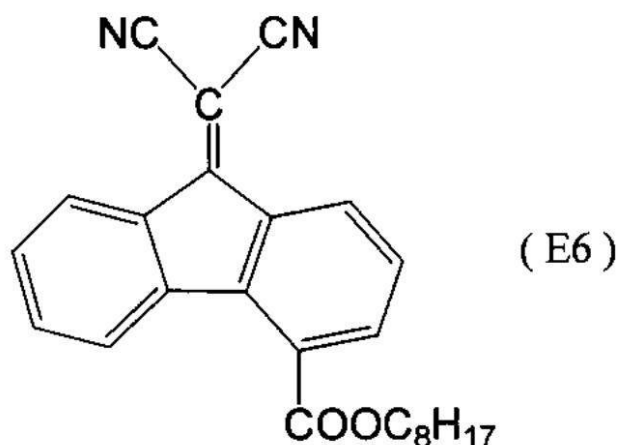
【0123】

(参考例 34)

中間層を構成する例示化合物E3-3を下記構造式(E6)に変えた以外は、参考例24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。

【0124】

## 【化 1 4】



10

## 【0 1 2 5】

(参考例 3 5)

中間層を構成する式 (E 6) を 3 部、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) を 7 部に変えた以外は、参考例 3 4 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。

20

## 【0 1 2 6】

(参考例 3 6)

電荷発生物質として Cu K の特性 X 線回折におけるブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) 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結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた以外は、参考例 3 5 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。

## 【0 1 2 7】

(比較例 1)

中間層用塗工液として例示化合物 E 1 - 8 を用いず、ポリ (p - ヒドロキシスチレン) を 10 部に変えた以外は、参考例 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。

30

## 【0 1 2 8】

(比較例 2)

中間層を構成するポリ (p - ヒドロキシスチレン) をポリスチレンに変えた以外は、参考例 2 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。

## 【0 1 2 9】

(比較例 3)

電荷発生物質として Cu K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) 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結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた以外は、比較例 2 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。

40

## 【0 1 3 0】

【表 9】

表 5

	中間層 化合物	初期ゴースト 濃度差	連続 1000 枚後の 濃度差
参考例 1	E1-8	0.034	0.045
参考例 2	E1-8	0.033	0.042
参考例 3	E1-8	0.032	0.042
参考例 4	E1-8	0.031	0.038
参考例 5	E1-8	0.030	0.037
参考例 6	E1-8	0.030	0.034
参考例 7	E1-8	0.028	0.033
参考例 8	E1-14	0.030	0.035
参考例 9	E1-14	0.028	0.034
参考例 10	E1-14	0.027	0.033
参考例 11	E1-14	0.025	0.030
実施例 12	E1-14	0.027	0.033
実施例 13	E1-14	0.025	0.030
実施例 14	E1-14	0.020	0.027
参考例 15	E2-8	0.031	0.038
参考例 16	E2-8	0.028	0.034
参考例 17	E2-18	0.028	0.034
参考例 18	E2-18	0.027	0.033
実施例 19	E2-18	0.025	0.030
実施例 20	E2-18	0.025	0.028
参考例 21	E2-18	0.031	0.038
参考例 22	E2-18	0.032	0.041
参考例 23	E3-3	0.031	0.038
参考例 24	E3-3	0.028	0.034
参考例 25	E3-10	0.028	0.034
参考例 26	E3-10	0.027	0.033
参考例 27	E4-13	0.028	0.035
参考例 28	E4-13	0.038	0.042
参考例 29	E4-13	0.042	0.044
参考例 30	E4-13	0.027	0.033
実施例 31	E4-13	0.025	0.030
実施例 32	E4-13	0.024	0.028
参考例 33	E5	0.043	0.046
参考例 34	E6	0.040	0.046
参考例 35	E6	0.043	0.046
参考例 36	E6	0.044	0.049
比較例 1	なし	0.050	0.062
比較例 2	E4-13	0.046	0.060
比較例 3	E4-13	0.050	0.062

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図 1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図 2】実施例の画像評価で印字した 1 ドット桂馬パターンである。

【符号の説明】

10

20

30

40

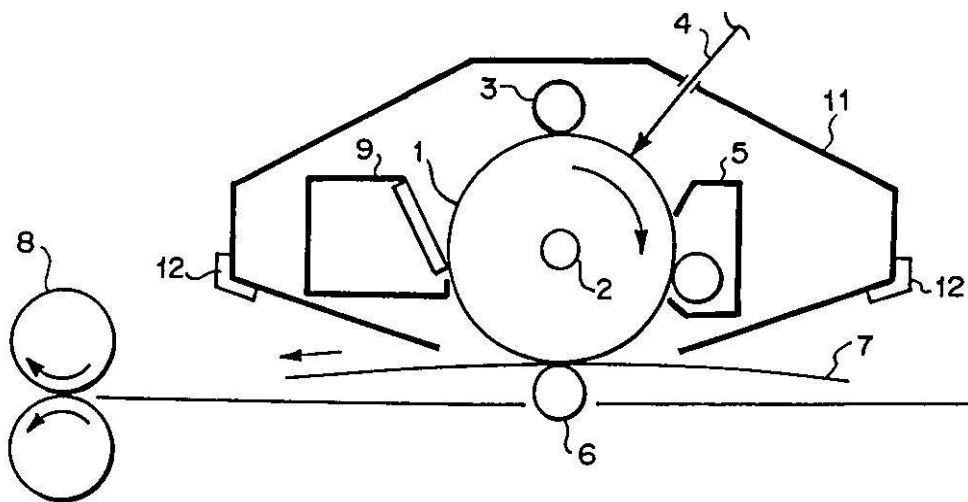
50

## 【 0 1 3 2 】

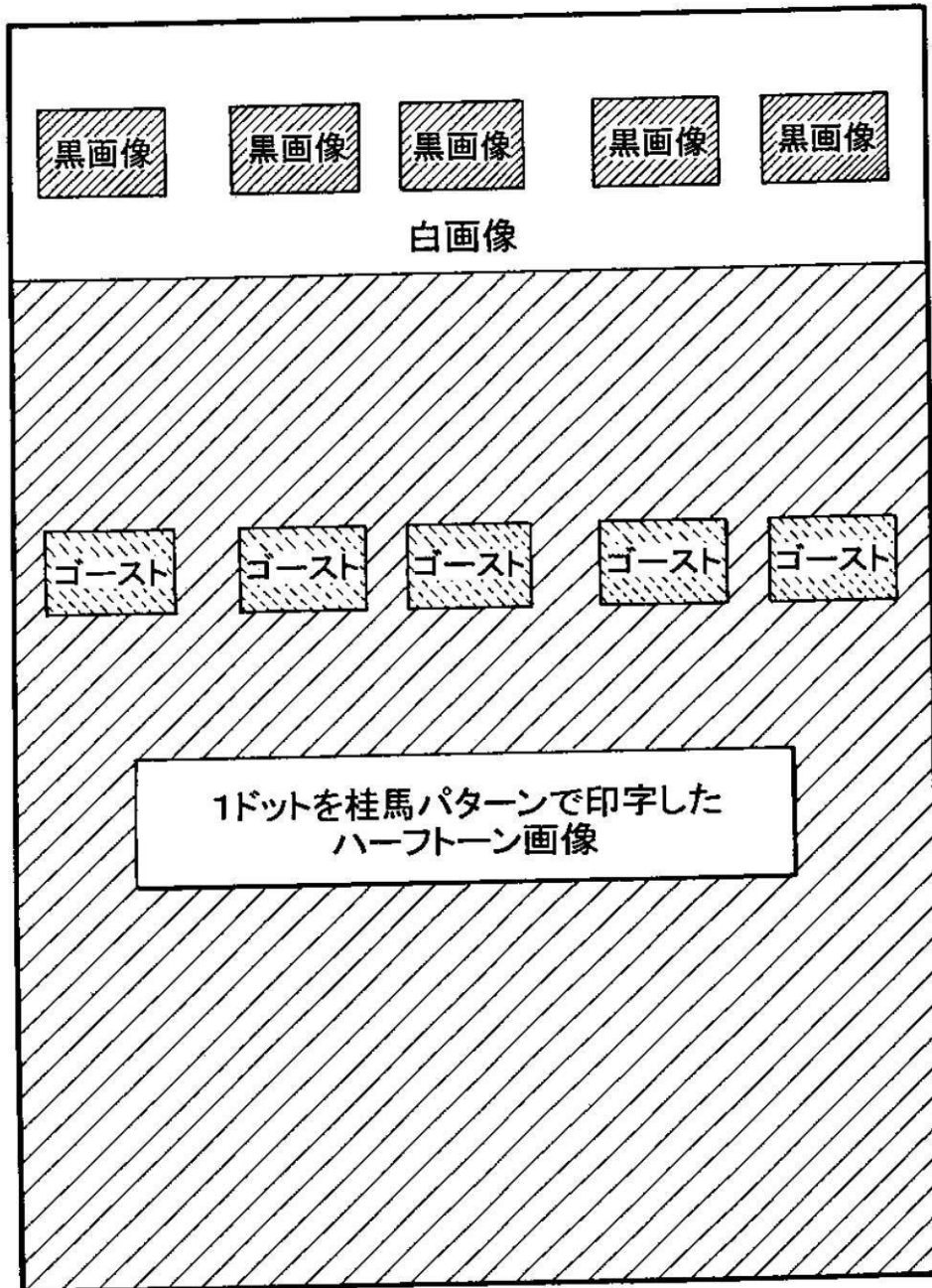
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 案内手段

10

【 図 1 】



【図2】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100104352  
弁理士 朝日 伸光
- (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 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
- (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

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開平04-177359(JP,A)  
特開平02-198451(JP,A)  
特開平05-158267(JP,A)  
特開2004-093808(JP,A)  
特開2005-189835(JP,A)  
特開2005-208619(JP,A)  
特開2005-182040(JP,A)  
特開2004-258331(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 5/14、5/05、5/06