(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3689548号
(P3689548)
(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03G　5/05　G03G　5/05　101

請求項の数 9　(全 26 頁)

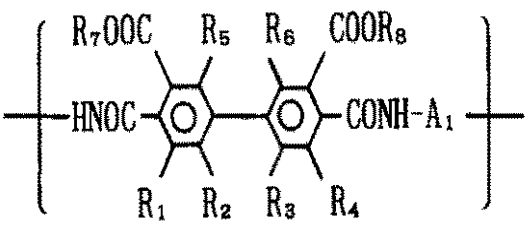
(21)出願番号　特願平10-11992
(22)出願日　平成10年1月7日(1998.1.7)
(65)公開番号　特開平11-202506
(43)公開日　平成11年7月30日(1999.7.30)
審査請求日　平成15年6月11日(2003.6.11)

(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　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(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　呉　信哲
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

最終頁に続く

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

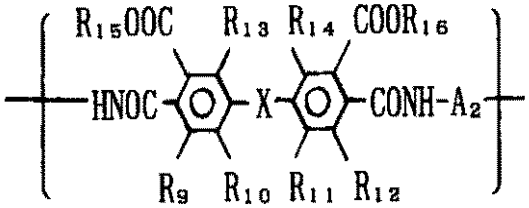
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層が、アミド酸構造またはアミド酸エステル構造の少なくとも一方の繰り返し単位を有する樹脂を含有し、
該アミド酸構造またはアミド酸エステル構造の繰り返し単位が、下記一般式（１）で示されるもの、下記一般式（２）で示されるもの、または、下記一般式（３）で示されるものである
ことを特徴とする電子写真感光体。
一般式（１）
【化１】



（上記式（１）中、A_1は２価の有機基を示し、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及びR_6は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_7及びR_8は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示す。）

一般式（２）

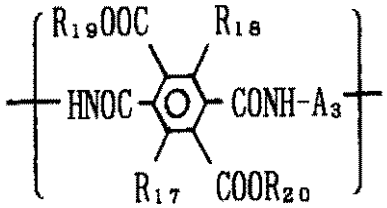
【化２】



（上記式（２）中、A_2は２価の有機基を示し、R_9、R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13}及びR_{14}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_{15}及びR_{16}は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示し、Ｘは酸素原子、置換もしくは無置換のアルキレン基、カルボニル基またはスルホニル基を示す。）

一般式（３）

【化３】



（上記式（３）中、A_3は２価の有機基を示し、R_{17}及びR_{18}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_{19}及びR_{20}は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示す。）

【請求項２】

前記一般式（１）～（３）中のA_1～A_3が、各々独立に、下記一般式（４）及び（５）で示される基からなる群から選ばれる請求項１に記載の電子写真感光体。

一般式（４）

$-Ar_1-$

（上記式（４）中、Ar_1は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基または置換基を有してもよい芳香族複素環基を示す。）

一般式（５）

$-Ar_2-Y-Ar_3-$

（上記式（５）中、Ar_2及びAr_3は同一または異なって、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を示し、Ｙは酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換のアルキレン基、カルボニル基またはスルホニル基を示す。）

【請求項３】

前記樹脂中の、アミド酸構造を有する繰り返し単位及びアミド酸エステル構造を有する

繰り返し単位の割合が、該樹脂が有する全ての繰り返し単位に対し、２０～８０モル％である請求項１または２に記載の電子写真感光体。
【請求項４】
前記樹脂中の、アミド酸構造を有する繰り返し単位及びアミド酸エステル構造を有する繰り返し単位の割合が、該樹脂が有する全ての繰り返し単位に対し、４０～６０モル％である請求項３に記載の電子写真感光体。
【請求項５】
前記樹脂の数平均分子量が、５００～１００，０００である請求項１～４の何れかに記載の電子写真感光体。
【請求項６】
前記樹脂の数平均分子量が、３，０００～５０，０００である請求項５に記載の電子写真感光体。
【請求項７】
前記感光層が電荷発生層及び電荷輸送層を有し、該電荷発生層が前記樹脂を含有している請求項１～６の何れかに記載の電子写真感光体。
【請求項８】
請求項１～７の何れかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一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。
【請求項９】
請求項１～７の何れかに記載の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は単層型電子写真感光体並びに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。
【０００２】
【従来の技術】
従来、電子写真感光体にはセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電性物質が広く用いられていた。
【０００３】
近年、有機光導電性物質を用いた電子写真感光体の多くはアゾ顔料やフタロシアニン顔料等の比較的低分子量の電荷発生物質を適当な結着樹脂に分散して用いる場合が多い。
【０００４】
その中で、感光層が電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層に機能分離された、いわゆる積層型電子写真感光体が感度、電位特性及び耐久性等の点で優れるため、現在有機電子写真感光体の主流となっている。
【０００５】
このような電子写真感光体においては、感光層のキャリアの発生及び輸送効率、電荷発生層から電荷輸送層へのキャリア注入効率等が感光体の特性を決める重要な要因となる。これらの要因は電荷発生物質や電荷輸送物質の特性はもちろん、結着樹脂の特性にも影響される。
【０００６】
従来結着樹脂の特性としては、粘着性、顔料分散性、機械的強度や耐溶剤性等が比較的強調され、検討されてきた。特開昭６２－３０２５４号公報には、結着樹脂の構造、官能基や分子量等が、感光体の感度等の電子写真特性に影響を与えることが記載されており、結着樹脂を機能性樹脂として認識している。
【０００７】
しかしながら、近年の更なる高画質化、高耐久化の要求に伴い、よりすぐれた電子写真特

性を有する電子写真感光体が検討されている。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、優れた感度特性を有する電子写真感光体を提供することである。また該電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ並びに電子写真装置を提供することである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、

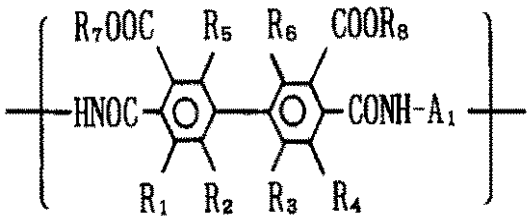
該感光層が、アミド酸構造またはアミド酸エステル構造の少なくとも一方の繰り返し単位を有する樹脂を含有し、

該アミド酸構造またはアミド酸エステル構造の繰り返し単位が、下記一般式（１）で示されるもの、下記一般式（２）で示されるもの、または、下記一般式（３）で示されるものである

ことを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式（１）

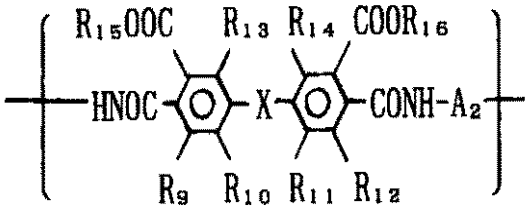
【化４】



（上記式（１）中、A_1は２価の有機基を示し、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及びR_6は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_7及びR_8は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示す。）

一般式（２）

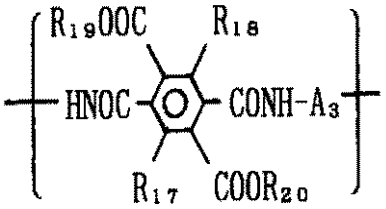
【化５】



（上記式（２）中、A_2は２価の有機基を示し、R_9、R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13}及びR_{14}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_{15}及びR_{16}は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示し、Ｘは酸素原子、置換もしくは無置換のアルキレン基、カルボニル基またはスルホニル基を示す。）

一般式（３）

【化６】



（上記式（３）中、A_3は２価の有機基を示し、R_{17}及びR_{18}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_{19}及びR_{20}は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示す。）

【００１０】

また、本発明は、前記本発明の電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、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から構成される。

【００１１】

また、本発明は、前記本発明の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置から構成される。

【００１２】

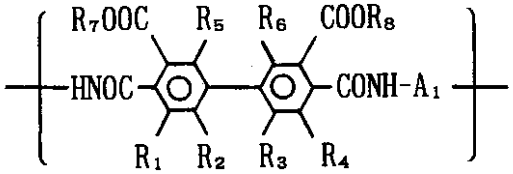
【発明の実施の形態】

本発明において用いられる前記樹脂が有するアミド酸構造を有する繰り返し単位及びアミド酸エステル構造を有する繰り返し単位としては様々な単位が挙げられるが、特に下記一般式（１）、（２）及び（３）で示される単位が好ましい。

【００１３】

一般式（１）

【化４】

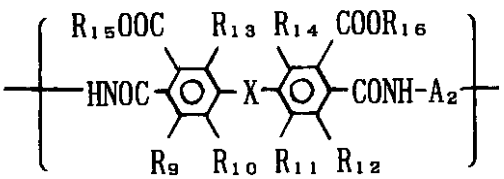


式中、A_1は２価の有機基を示し、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及びR_6は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_7及びR_8は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示す。

【００１４】

一般式（２）

【化５】



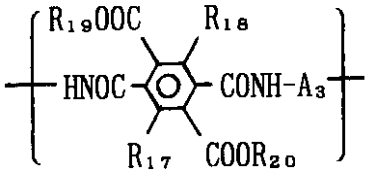
式中、A_2は２価の有機基を示し、R_9、R_{10}、R_{11}、R_{12}、R_{13}及びR_{14}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無

置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_{15}及びR_{16}は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示し、Xは酸素原子、置換もしくは無置換のアルキレン基、カルボニル基またはスルホニル基を示す。

【００１５】

一般式（３）

【化６】



式中、A_3 は２価の有機基を示し、R_{17}及びR_{18}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基またはシアノ基を示し、R_{19}及びR_{20}は同一または異なって、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を示す。

【００１６】

一般式（１）、（２）及び（３）の式中、A_1、A_2 及びA_3 の示す有機基としては、後述するように様々な基が挙げられるが、特に下記一般式（４）及び（５）で示される基であることが好ましい。

【００１７】

一般式（４）

$-Ar_1-$

式中、Ar_1 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を示す。

一般式（５）

$-Ar_2-Y-Ar_3-$

式中、Ar_2 及びAr_3 は同一または異なって、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を示し、Yは酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換のアルキレン基、カルボニル基またはスルホニル基を示す。

【００１８】

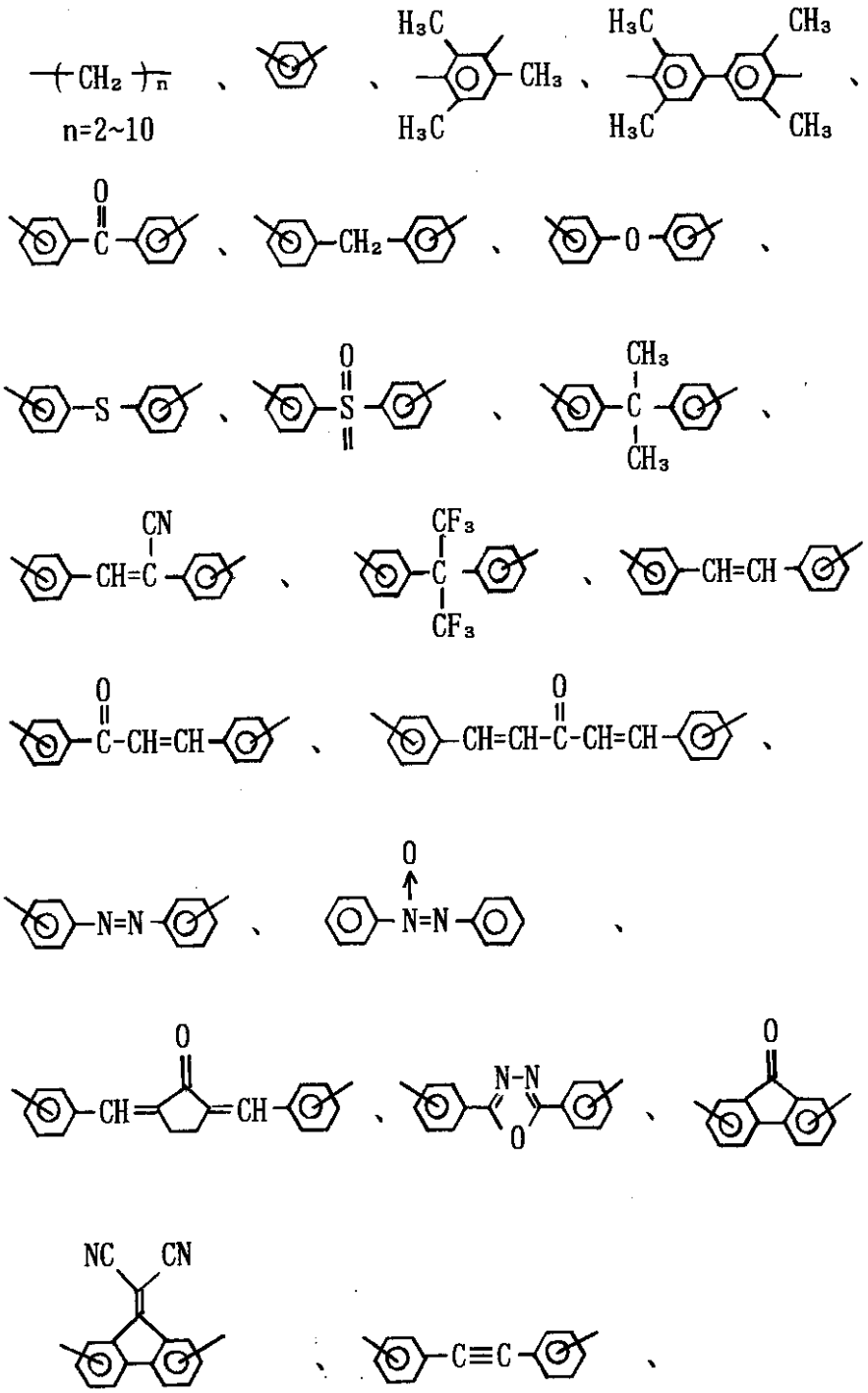
上記Ar_1、Ar_2 及びAr_3 の芳香族炭化水素環基としてはフェニレン、ビフェニレン、ナフチレン等の基が挙げられ、芳香族複素環基としてはピリジンジイル、チオフェンジイル等の基が挙げられ、Xのアルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン等の基が挙げられる。

【００１９】

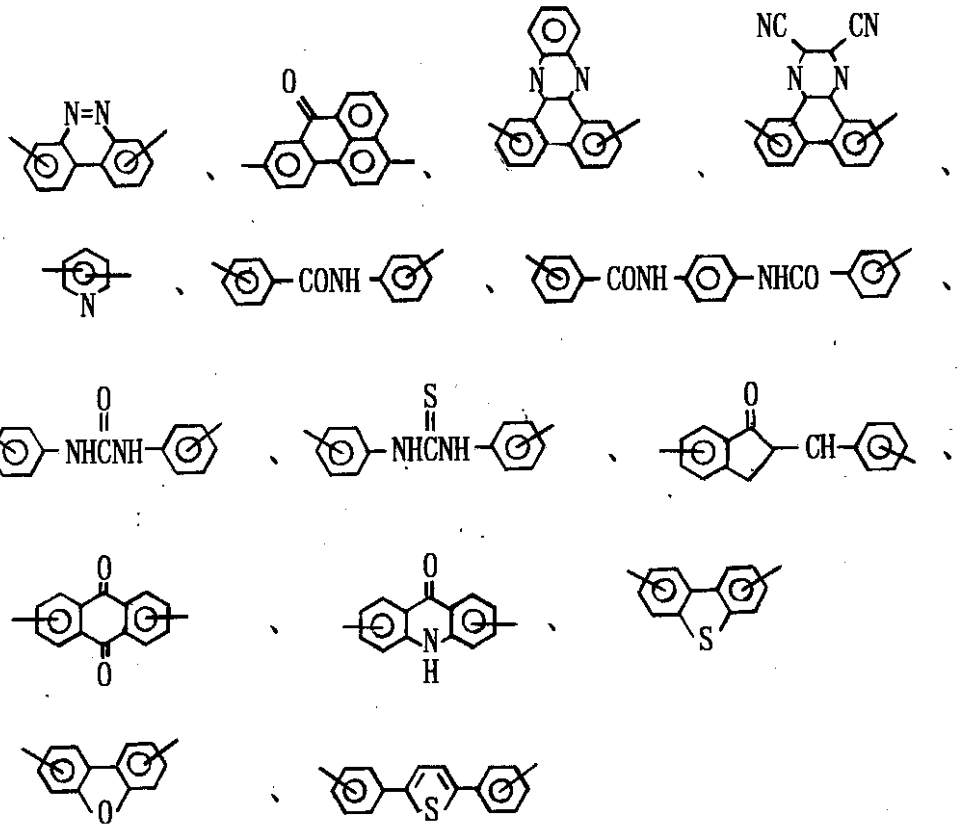
A_1、A_2 及びA_3 の２価の有機基の好ましい例としては、下記の基が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【００２０】

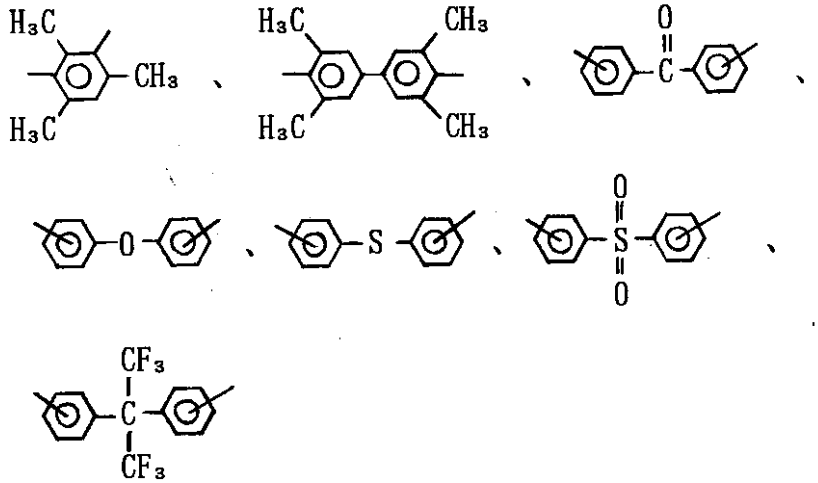
【化７】



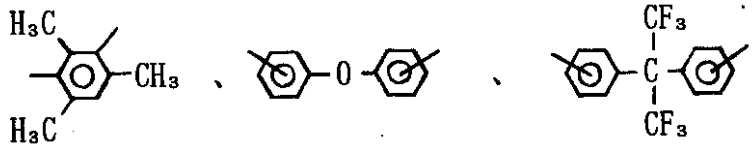
【００２１】
【化８】



【００２２】
【化９】

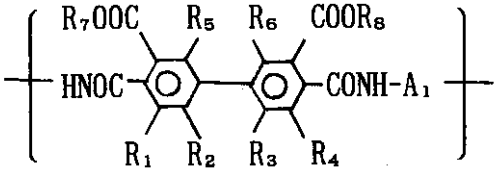


【００２３】
【化１０】



【００２４】
また、一般式（１）、（２）及び（３）の式中、R_1～R_6、R_9～R_{14}、R_{17}及びR_{18}の示す基において、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル等の基、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ等の基が挙げられる。置換基としてはハロゲン原子が挙げられる。
【００２５】
また、一般式（１）、（２）及び（３）の式中、R_7、R_8、R_{15}、R_{16}、R_{19}及びR_{20}の示す基において、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル等の基、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ等の基、アラルキル基としてはベンジル基が挙げられる。置換基としてはハロゲン原子が挙げられる。
【００２６】
また、一般式（２）の式中、Ｘの示すアルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン等の基が挙げられる。置換基としてはハロゲン原子、アセチル、ベンゾイル等のアシル基及びシアノ基等が挙げられる。
【００２７】
本発明において用いられる樹脂の数平均分子量は５００～１００，０００が好ましく、特には３，０００～５０，０００が好ましい。
【００２８】
本発明においては、電子写真感光体を作成する際通常行われる乾燥条件によっては、ポリアミド酸及びポリアミド酸エステル構造のアミド部分と酸もしくは酸エステル部分が脱水もしくは脱アルコール反応することにより、ポリイミド構造を形成することがある。
【００２９】
本発明においては、アミド酸構造を有する繰り返し単位及びアミド酸エステル構造を有する繰り返し単位が、樹脂全体の繰り返し単位の２０～８０モル％存在することが好ましく、特には４０～６０モル％存在することが好ましい。
【００３０】
本発明の電子写真感光体はアミド酸構造及びアミド酸エステル構造の少なくとも一方の繰り返し単位を有する樹脂を感光層に使用することによって顕著な感度の向上が認められる。これは電荷発生物質と前記樹脂との電子的相互作用によるキャリア発生効率または注入効率の向上に起因すると考えられる。即ち、前記樹脂と電荷発生物質との電子的相互作用によりキャリアの解離効率が促進され、かつ、キャリアの再結合が抑制されてフリーキャリア生成に有利に作用しているものと考えられる。
【００３１】
表１～９に前記樹脂の好ましい具体例を挙げるが、これ等に限られるものではない。
【００３２】
【表１】

基本型１（一般式（１）で示される繰り返し単位を有する樹脂例）

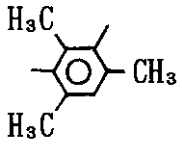


樹脂例１

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:

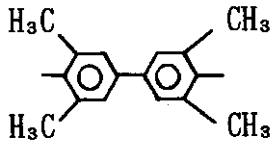


樹脂例２

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:

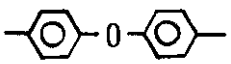


樹脂例３

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:



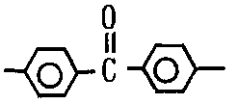
【表２】

樹脂例４

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:

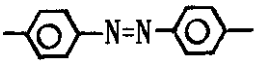


樹脂例５

R_1: -H 、R_2: -F 、R_3: -H 、R_4: -F 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:

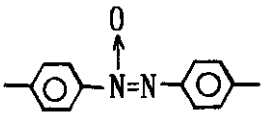


樹脂例６

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:

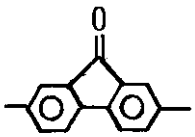


樹脂例７

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: $-CH_3$ 、R_8: $-CH_3$

A_1:



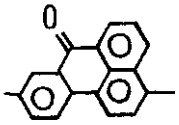
【表３】

樹脂例８

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

A_1:

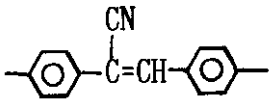


樹脂例９

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: $-C_2H_5$ 、 R_8: $-C_2H_5$

A_1:

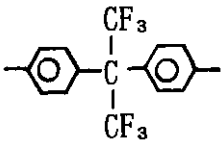


樹脂例１０

R_1: -H 、R_2: -H 、R_3: -H 、R_4: -H 、R_5: -H 、R_6: -H

R_7: -H 、R_8: -H

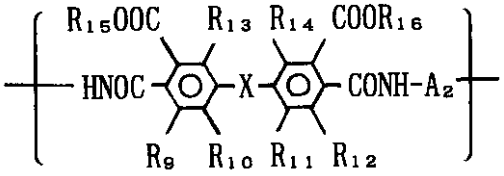
A_1:



【００３３】

【表４】

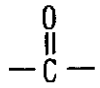
基本型２（一般式（２）で示される繰り返し単位を有する樹脂例）

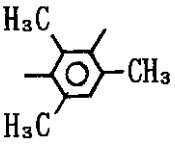


樹脂例１１

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

R_{15}: -H 、R_{16}: -H

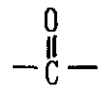
X : 

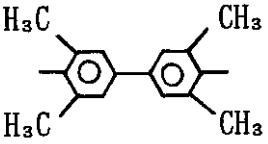
A_2: 

樹脂例１２

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

R_{15}: -H 、R_{16}: -H

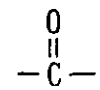
X : 

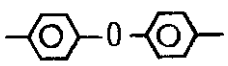
A_2: 

樹脂例１３

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

R_{15}: -H 、R_{16}: -H

X : 

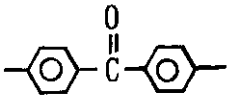
A_2: 

【表５】

樹脂例１４

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

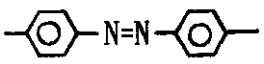
R_{15}: -H 、R_{16}: -H

X :  A_2: 

樹脂例１５

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

R_{15}: -H 、R_{16}: -H

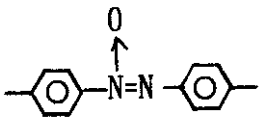
X :  A_2: 

樹脂例１６

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: $-CH_3$ 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、

R_{14}: $-CH_3$ R_{15}: -H 、R_{16}: -H

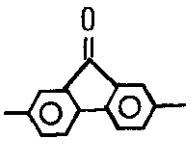
R_{15}: -H 、R_{16}: -H

X :  A_2: 

樹脂例１７

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

R_{15}: $-CH_3$ 、R_{16}: $-CH_3$

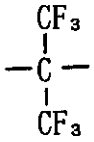
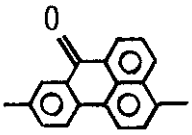
X :  A_2: 

【表６】

樹脂例１８

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

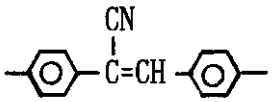
R_{15}: -H 、R_{16}: -H

X :  A_2: 

樹脂例１９

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

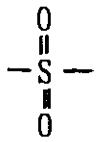
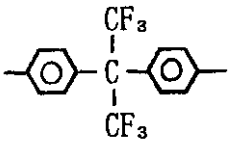
R_{15}: -H 、R_{16}: -H

X :  A_2: 

樹脂例２０

R_9: -H 、R_{10}: -H 、R_{11}: -H 、R_{12}: -H 、R_{13}: -H 、R_{14}: -H

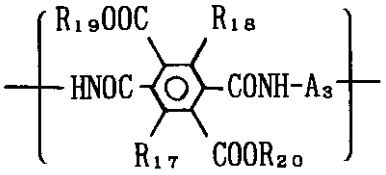
R_{15}: -H 、R_{16}: -H

X :  A_2: 

【００３４】

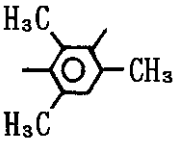
【表７】

基本型３（一般式（３）で示される繰り返し単位を有する樹脂例）



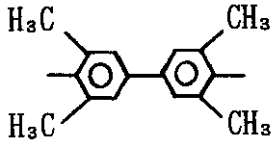
樹脂例２１

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

A_3: 

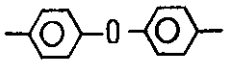
樹脂例２２

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

A_3: 

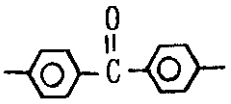
樹脂例２３

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

A_3: 

樹脂例２４

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

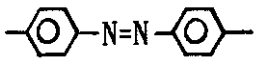
A_3: 

【表８】

樹脂例２５

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

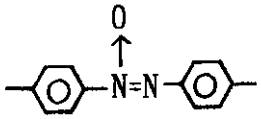
A_3:



樹脂例２６

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

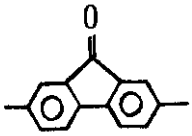
A_3:



樹脂例２７

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

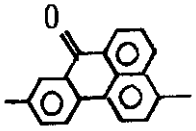
A_3:



樹脂例２８

R_{17}: $-CH_3$ 、R_{18}: -H 、R_{19}: -H 、R_{20}: -H

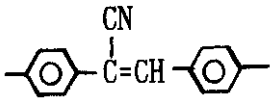
A_3:



樹脂例２９

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: $-CH_3$ 、R_{20}: $-CH_3$

A_3:

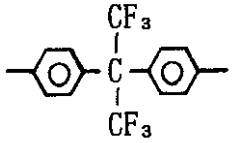


【表９】

樹脂例３０

R_{17}: -H 、R_{18}: -H 、R_{19}: $-CH_2OCH_3$ 、R_{20}: $-CH_2OCH_3$

A_3:



【００３５】
前記樹脂は、テトラカルボン酸二無水物またはこの無水物をハーフエステル化したジカルボン酸誘導体とジアミンとの有機極性溶媒中での開環重付加反応により合成される。かかる有機溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド系溶媒、クレゾール、クロロフェノール等のフェノール系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒あるいはこれらの混合物等が挙げられる。
【００３６】
また、樹脂の分子量を制御するために水を５％以下含有させて反応を行うこともできる。反応温度は２０～１２０℃が好ましく、特には２０～４０℃が好ましい。
【００３７】
原料であるジアミンと無水物等とのモル比は１：１であることが好ましく、原料を３種類以上用いる場合、全体でのジアミンと無水物とのモル比が１：１であれば、それぞれの比率は任意に決めることができる。
【００３８】
合成例（化合物例３のポリアミド酸の合成）
５００ｍｌ四ッ口フラスコに乾燥窒素ガスを送りながら、４，４’－ビフタル酸無水物１４．７ｇ（０．０５モル）と１６０ｇのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを加えた。これを２５℃激しく撹拌し、１分間乃至２分間かけて、４，４－ジアミノジフェニルエーテル１０．０ｇ（０．０５モル）を加えた。引き続き窒素ガスを送りながら２時間撹拌すると反応液は粘稠な淡黄色液体となった。反応液に更に１６０ｇのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを加え、均一溶液とし、激しく撹拌した５リットルのメタノールに滴下し、析出したポリアミド酸をろ取した。この生成物を２５０ｇのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドに溶解し、不溶物をろ別し、ろ液をメタノール５リットルに滴下し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーをろ取し、メタノール２リットルで分散洗浄し、乾燥して化合物例３のポリアミド酸１６．３ｇを得た。
【００３９】
本発明に用いられる他の樹脂も上記と同様の方法で合成することができる。
【００４０】
本発明の電子写真感光体はの感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する、いわゆる単一層型および電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する、いわゆる積層型に大別される。積層型は、更に、導電性支持体、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に有するタイプと導電性支持体、電荷輸送層および電荷発生層をこの順に有するタイプに分けられる。本発明においては、積層型、特に電荷発生層の上に電荷輸送層を積層したタイプであることが好ましい。積層型の場合、前記樹脂は電荷発生層に含有されていることが好ましい。
【００４１】

また、本発明における前記樹脂は、他の樹脂と共に用いてもよく、他の樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリビニルベンザール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン及びアクリロニトリル－スチレンコポリマー等の樹脂、あるいはポリ－Ｎ－ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。

【００４２】

電荷発生物質としては、モノアゾ、ジスアゾ及びトリスアゾ等のアゾ系顔料、金属フタロシアニン及び無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、インジゴ及びチオインジゴ等のインジゴ系顔料、アントアントロン及びピレンキノン等の多環キノン系顔料、ペリレン酸無水物及びペリレン酸イミド等のペリレン系顔料、スクワリリウム系色素、ピリリウム、チアピリリウム塩類及びトリフェニルメタン系色素等が挙げられる。

【００４３】

電荷輸送層は、成膜性を要する樹脂の溶液に下記のような電荷輸送物質を溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成される。

【００４４】

電荷輸送物質は電子輸送性物質と正孔輸送性物質に大別される。電子輸送性物質としては、２，４，７－トリニトロフルオレノン、２，４，５，７－テトラニトロフルオレノン、クロラニル、テトラシアノキノジメタン等の電子受容性物質やこれら電子受容性物質を高分子化したものが挙げられる。

【００４５】

正孔輸送性物質としては、ピレン、アントラセン等の多環芳香族化合物、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、ピラゾリン、チアジアゾール、トリアゾール等の複素環化合物、ｐ－ジエチルアミノベンズアルデヒド－Ｎ，Ｎ－ジフェニルヒドラゾン、Ｎ，Ｎ－ジフェニルヒドラジノ－３－メチリデン－９－エチルカルバゾール等のヒドラゾン系化合物、α－フェニル－４’－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチルベン、５－［４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）ベンジリデン］－５Ｈ－ジベンゾ［ａ、ｄ］シクロヘプテン等のスチリル系化合物、ベンジジン系化合物、トリアリールメタン系化合物、トリアリールアミン系化合物、トリフェニルアミンあるいはこれらの化合物からなる基を主鎖または側鎖に有するポリマー（例えばポリ－Ｎ－ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等）が挙げられる。

【００４６】

成膜性を有する樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリルさんエステル及びポリスチレン等が挙げられる。

【００４７】

感光層の層構成が積層型の場合、電荷発生層の膜厚は５μｍ以下であることが好ましく、特には０．０１～１μｍが好ましい。電荷輸送層は電荷発生層の上または下に積層され、その膜厚は３～４０μｍが好ましく、特には５～３０μｍが好ましい。単一層型の場合には、前述したように電荷発生物質と電荷輸送物質とをバインダー樹脂中に分散及び溶解させた溶液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。単一層型の場合、感光層の膜厚は３～４０μｍが好ましく、特には５～３０μｍが好ましい。

【００４８】

感光層が形成される導電性支持体としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金等が挙げられる。また、かかる金属あるいは合金を真空蒸着法により被膜形成したプラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂等）や導電性粒子（例えばカーボンブラック、銀粒子等）を適当なバインダーと共にプラスチックまたは金属基板上に被覆した支持体、あるいは導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させた支持体等が挙げられる。支持体の形状としてはドラム状、シート状及びベルト状等が挙げられるが、適用される電子写真感光体に最も適した形状にすることが好ましい。

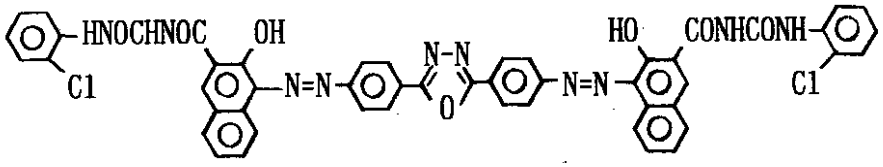
【００４９】
導電性支持体と感光層の中間にバリヤー機能と接着機能を有する下引き層を設けることができる。下引き層の材料としてはカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、ポリアミド、ポリウレタンまたは金属アルコキシド等の有機金属化合物とシランカップリング剤等が挙げられる。下引き層の膜厚は５μｍ以下が好ましく、特には０．１～３μｍが好ましい。
【００５０】
更に、本発明の電子写真感光体は感光層上に保護層として樹脂層や導電性粒子を含有する層を積層することもできる。
【００５１】
前述した各種層の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ビームコーティング法、スピンナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法及びブレードコーティング法等が挙げられる。
【００５２】
本発明の電子写真感光体は電子写真複写機、レーザービームプリンター、ＣＲＴプリンター、ＬＥＤプリンター、液晶プリンター等の電子写真装置一般に適用し得るが、更に、電子写真技術を応用したディスプレー、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することができる。
【００５３】
次に、本発明のプロセスカートリッジ並びに電子写真装置について説明する。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有する電子写真装置の概略構成を示す。図において、１はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、じく２を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。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または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段（不図示）からの画像露光光４を受ける。こうして感光体１の周面に静電潜像が順次形成されていく。
【００５４】
形成された静電潜像は、次いで現像手段５によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体１と転写手段６との間に感光体１の回転と同期取りされて給送された転写材７に、転写手段６により順次転写されていく。像転写を受けた転写材７は感光体面から分離されて像定着手段８へ導入されて像定着を受けることにより複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体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の除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光１０により除電処理がされた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段３が帯電ローラー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。
【００５５】
本発明においては、上述の感光体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可能に構成してもよい。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つを感光体１と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール１２等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ１１とすることができる。また、画像露光光４は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、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アレイの駆動及び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。
【００５６】
【実施例】
実施例１

アルミニウム支持体上にメトキシメチル化ナイロン（数平均分子量３２，０００）５ｇとアルコール可溶性共重合ナイロン（数平均分子量２９，０００）１０ｇをメタノール９５ｇに溶かした液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が１μｍの下引き層を形成した。

【００５７】

次に、下記構造式のビスアゾ顔料

【化１１】

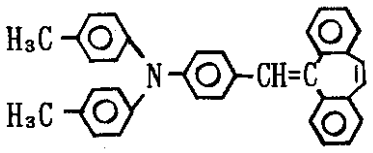


５ｇをジメチルアセトアミド９０ｇに加えてサンドミルで２０時間分散した。更にこの液に樹脂例３のポリアミド酸樹脂（数平均分子量１０，０００）２ｇをジメチルアセトアミド２０ｇに溶かした液を加え更に２時間分散した。この分散液にジメチルアセトアミド２００ｇを加えて希釈し、先に形成した下引き層の上にマイヤーバーで塗布し、９０度で１時間乾燥して、膜厚が０．２μｍの電荷発生層を形成した。

【００５８】

次いで、下記構造式のスチリル化合物

【化１２】



５ｇとポリカーボネート（数平均分子量５５，０００）５ｇをモンモクロルベンゼン４０ｇに溶解し、この液を電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥して、膜厚２０μｍの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

【００５９】

作成した電子写真感光体を静電複写紙試験装置（商品名Ｍｏｄｅｌ　ＳＰ－４２８、川口電機（株）製）を用いて、－５ＫＶのコロナ放電で負に帯電させ、１秒間暗所で放置後、ハロゲンランプを用いて照度１０ルックスの光で露光することにより、帯電特性を評価した。帯電特性としては表面電位V_0、１秒間暗所放置後の表面電位を１／２に減衰するのに必要な露光量（即ち感度）$E_{1/2}$及び残留電位Ｖｒを測定した。

【００６０】

実施例２

実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、樹脂例７のポリアミド酸メチルエステル樹脂（数平均分子量９，０００）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。

【００６１】

実施例３

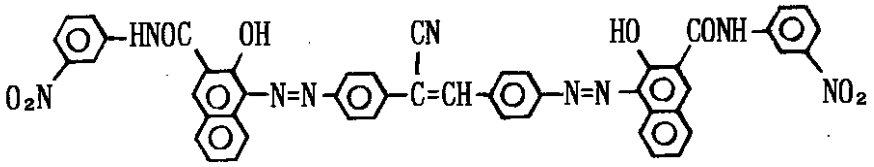
実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、樹脂例１０のポリアミド酸樹脂（数平均分子量１０，０００）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。

【００６２】

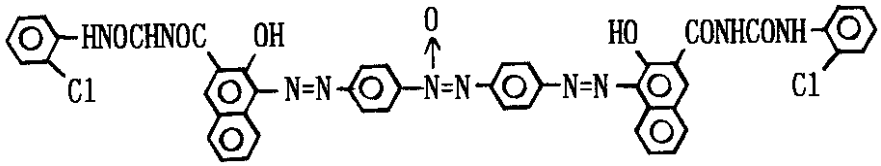
実施例４

実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、樹脂例１３のポリアミド酸樹脂（数平均分子量１１，０００）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。

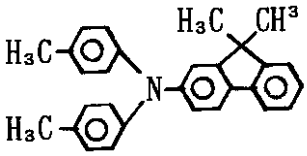
【００６３】
実施例５
実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、樹脂例２２のポリアミド酸樹脂（数平均分子量９，０００）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。
【００６４】
実施例６
実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、樹脂例２７のポリアミド酸樹脂（数平均分子量１０，０００）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。
【００６５】
実施例７
実施例１におけるビスアゾ顔料に代えて、下記構造式のビスアゾ顔料
【化１３】



を用い、電荷発生層用結着樹脂として樹脂例２２のポリアミド酸樹脂（数平均分子量９，０００）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。
【００６６】
実施例８
実施例１におけるビスアゾ顔料に代えて、下記構造式のビスアゾ顔料
【化１４】



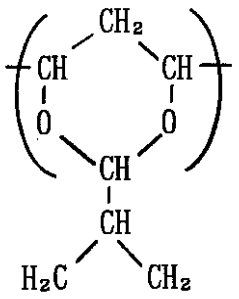
を用い、スチリル化合物に代えて下記構造式のトリアリールアミン化合物
【化１５】



を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。
【００６７】
比較例１
実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、ポリカーボネート（商品名ユーピロンＺ２００、三菱瓦斯化学（株）製）を用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。
【００６８】
比較例２

実施例１における樹脂例３の樹脂に代えて、下記構造式で示される構造を繰り替えあい単位として有するポリビニルアセタール樹脂（アセタール化度７５～８０％）

【化１６】



を用い、分散・希釈溶剤としてシクロヘキサノンを用いた他は、実施例１と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表１に示す。

【００６９】

【表１０】

	V_D (-V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)
実施例１	７１０	１．８
実施例２	７００	１．６
実施例３	６９５	１．８
実施例４	７０５	１．５
実施例５	７００	１．７
実施例６	６９５	１．８
実施例７	７００	１．８
実施例８	７００	１．５
比較例１	６９５	３．２
比較例２	７００	２．９

【００７０】

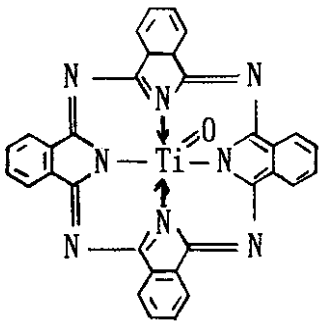
実施例９

実施例１で用いたと同様のナイロン樹脂溶液をアルミニウムシリンダー（外径３０ｍｍ×長さ２５４ｍｍ）上に浸漬コーティング法により塗布し、９０℃で１０分間乾燥して、膜厚１μｍの下引き層を形成した。

【００７１】

次に、実施例１におけるビスアゾ顔料に代えて下記構造式のオキシチタニウムフタロシアニン顔料

【化１７】



を用いた他は、実施例１と同様にして調製した電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬コーティング法により塗布し、９０℃で６０分間乾燥して、膜厚０．３μｍの電荷発生層を形成した。

【００７２】

次に、実施例１で用いたと同様の電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬コーティング法により塗布し、９０℃で６０分間乾燥して、膜厚２０μｍの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

【００７３】

作成した電子写真感光体を、帯電－露光－現像－転写－クリーニングのプロセスを１．５秒のサイクルで行う反転現像方式のレーザービームプリンターに装着し、暗部電位Ｖｄ及び明部電位Ｖｌの測定を行ったところ、Ｖｄ＝－７００Ｖ、Ｖｌ＝－１２０Ｖであった。

【００７４】

比較例３

電荷発生層用結着樹脂として比較例２で用いたポリビニルアセタールを用いた他は、実施例９と同様にして電子写真感光体を作成し、その特性を測定したところ、Ｖｄ＝－６９５Ｖ、Ｖｌ＝－１６０Ｖであった。

【００７５】

【発明の効果】

本発明の電子写真感光体は、感光層に用いる結着樹脂としてアミド酸構造及びアミド酸エステル構造の少なくとも一方の繰り返し単位を有する樹脂を用いたことによって、感度特性に優れるという顕著な効果を奏する。

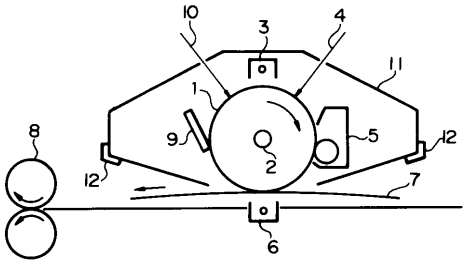
【図面の簡単な説明】

【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有する電子写真装置の概略構成を示す図。

【符号の説明】

１　本発明の電子写真感光体
２　軸
３　一次帯電手段
４　画像露光光
５　現像手段
６　転写手段
７　転写材
８　像定着手段
９　クリーニング手段
１０　前露光光
１１　プロセスカートリッジ
１２　レール

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　大森　弘之
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　淺野　美奈

(56)参考文献　特開平０９－０２５３４１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１５１９４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G03G　5/05