(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3897838号

(P3897838)

(45)発行日　平成19年3月28日(2007.3.28)　(24)登録日　平成19年1月5日(2007.1.5)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 211/60	(2006.01)	C07C 211/60	
C07C 211/61	(2006.01)	C07C 211/61	
C07C 217/80	(2006.01)	C07C 217/80	
C07C 217/92	(2006.01)	C07C 217/92	
G03G 5/06	(2006.01)	G03G 5/06	314B

請求項の数 6　(全 29 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-166604
(22)出願日　平成8年6月7日(1996.6.7)
(65)公開番号　特開平9-328456
(43)公開日　平成9年12月22日(1997.12.22)
審査請求日　平成15年6月3日(2003.6.3)

(73)特許権者　000005315
保土谷化学工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町６６番地２
(72)発明者　武居　厚志
茨城県つくば市御幸が丘４５番地　保土谷化学工業株式会社　筑波研究所内
(72)発明者　安西　光利
茨城県つくば市御幸が丘４５番地　保土谷化学工業株式会社　筑波研究所内
(72)発明者　渡邊　隆信
茨城県つくば市御幸が丘４５番地　保土谷化学工業株式会社　筑波研究所内
(72)発明者　稲吉　智恵子
茨城県つくば市御幸が丘４５番地　保土谷化学工業株式会社　筑波研究所内

最終頁に続く

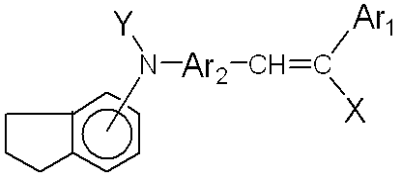
(54)【発明の名称】インダン化合物及び該化合物を用いた電子写真用感光体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式［１］

【化１】

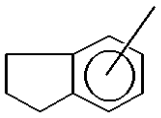


［１］

〔式中、Ａｒ１は単環または２ないし４環のアリール基を表し、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ａｒ２はフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、またはアントリレン基を表し、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ｘは水素原子、炭素数が１～４の低級アルキル基、または単環もしくは２ないし４環のアリール基を表し、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ｙは単環または２ないし４環のアリール基、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５

～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換である、または下記一般式［２］

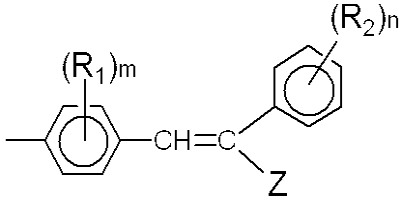
【化２】



［２］

で表される１価基または下記一般式［３］

【化３】



［３］

（式中、Ｒ１は水素原子、炭素数が１～４の低級アルキル基または炭素数が１～４の低級アルコキシ基を表し、Ｒ２は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数が１～４の低級アルキル基を表し、Ｚは水素原子または単環もしくは２ないし４環のアリール基を表し、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、ｍ及びｎは０～４の整数を表す。）で表される１価基を表す。〕で表されるインダン化合物。

【請求項２】

前記した一般式［１］におけるＡｒ１の単環または２ないし４環のアリール基が、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、フェナントリル基、またはピレニル基である請求項１記載のインダン化合物。

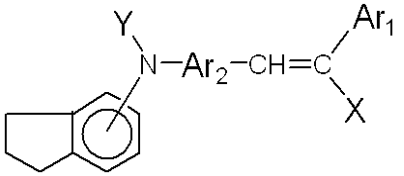
【請求項３】

前記した一般式［１］中のＹが、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、フェナントリル基、またはピレニル基であり、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換である請求項１記載のインダン化合物。

【請求項４】

導電性支持体上に下記一般式［１］

【化４】

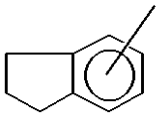


［１］

〔式中、Ａｒ１は単環または２ないし４環のアリール基を表し、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ａｒ２はフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、またはアントリレン基を表し、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ｘは水素原子、炭素数が１～４の低級アルキル基、または単環もしくは２ないし４環のアリール基を表し、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ｙは単環または２ないし４環のアリール基、該アリール

基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換である、または下記一般式［２］

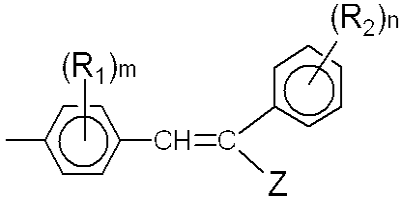
【化５】



［２］

で表される１価基または下記一般式［３］

【化６】



［３］

（式中、Ｒ１は水素原子、炭素数が１～４の低級アルキル基または炭素数が１～４の低級アルコキシ基を表し、Ｒ２は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数が１～４の低級アルキル基を表し、Ｚは水素原子または単環もしくは２ないし４環のアリール基を表し、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、ｍ及びｎは０～４の整数を表す。）で表される１価基を表す。〕で表されるインダン化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項５】

前記した一般式［１］におけるＡｒ１の単環または２ないし４環のアリール基が、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、フェナントリル基、またはピレニル基である請求項４記載のインダン化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項６】

前記した一般式［１］中のＹが、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、フェナントリル基、またはピレニル基であり、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換である請求項４記載のインダン化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用感光体に用いられる電荷輸送剤として有用な新規なインダン化合物、及び該化合物を用いた電子写真用感光体に関する。

【０００２】

【従来の技術】

電子写真方式とは、一般に光導電性材料を用いた感光体の表面に暗所で、例えばコロナ放電によって帯電させ、これに露光を行い、露光部の電荷を選択的に逸散させて静電潜像を得、これをトナーを用いて可視化したのち紙等に転写、定着して画像を得る画像形成方法の一種である。感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電性化合物を主成分とする無機感光体と、電荷発生剤と低分子量あるいは高分子量の電荷輸送剤を結着剤樹脂中に分散させた有機化合物を用いた有機感光体がある。無機感光体はそれぞれ多くの利点があり今まで広く使用されてきたが、例えばセレンは製造する条件が難しく、製造コストが高く、熱や機械的衝撃に弱く、結晶化をおこし易いため性能が

劣化してしまう。酸化亜鉛や硫化カドミウムは耐湿性や機械的強度に問題があり、また増感剤として添加された色素の帯電や露光による劣化がおこり、耐久性がでない等の欠点がある。シリコンも製造する条件が難しい事と刺激性の強いガスを使用するためコストが高く、湿度に敏感であるため取扱いに注意を要する。

【０００３】

近年、これら無機感光体の有する欠点を克服する目的で種々の有機化合物を用いた有機感光体が研究され、広く使用されるに至っている。有機感光体には電荷発生剤と電荷輸送剤を結着剤樹脂中に分散させた単層型感光体と、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光体がある。機能分離型有機感光体は、各々の材料の選択肢が広いこと、組み合わせにより任意の性能を有する感光体を比較的容易に作製できる事から多くの研究がなされ広く使用されている。

【０００４】

電荷発生剤としては、例えばアゾ化合物、ビスアゾ化合物、トリスアゾ化合物、テトラキスアゾ化合物、チアピリリウム塩、スクアリリウム塩、アズレニウム塩、シアニン色素、ペリレン化合物、無金属あるいは金属フタロシアニン化合物、多環キノン化合物、チオインジゴ系化合物、またはキナクリドン系化合物等、多くの有機顔料や色素が提案され実用に供されている。

【０００５】

電荷輸送剤としては、例えば特公昭３４－５４６６号公報のオキサジアゾール化合物、特開昭５６－１２３５４４号公報のオキサゾール化合物、特公昭５２－４１８８０号公報のピラゾリン化合物、特公昭５５－４２３８０号公報や特公昭６１－４０１０４号公報、特公昭６２－３５６７３号公報、特公昭６３－３５９７６号公報のヒドラゾン化合物、特公昭５８－３２３７２号公報のジアミン化合物、特公昭６３－１８７３８号公報や特公昭６３－１９８６７号公報、特公平３－３９３０６号公報のスチルベン化合物、特開昭６２－３０２５５号公報のブタジエン化合物等がある。これらの電荷輸送剤を用いた有機感光体は優れた特性を有し、実用化されているものがあるが、電子写真方式の感光体に要求される諸特性を十分に満たすものはまだ得られていないのが現状である。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

有機感光体に用いる電荷輸送剤には、感度をはじめとする感光体としての諸特性を満足する他、光やオゾン、電気的負荷に耐える化学的安定性と繰り返し使用や長期使用によっても感度が低下しない安定性や耐久性が要求される。本発明の目的は、感光体特性を満足し高感度、高耐久性を有する電子写真用感光体を実現し得る電荷輸送剤として有用な新規なインダン化合物及び該化合物を用いた電子写真用感光体を提供することにある。

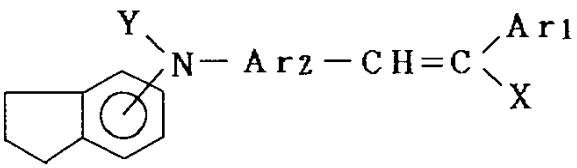
【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は下記一般式［１］

【０００８】

【化７】



［１］

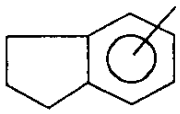
【０００９】

〔式中、Ａｒ１は単環または２ないし４環のアリール基を表し、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換

であり、Ａｒ２はフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、またはアントリレン基を表し、それぞれの基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ｘは水素原子、炭素数が１～４の低級アルキル基、または単環もしくは２ないし４環のアリール基を表し、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、Ｙは単環または２ないし４環のアリール基、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換である、または下記一般式［２］

【００１０】

【化８】



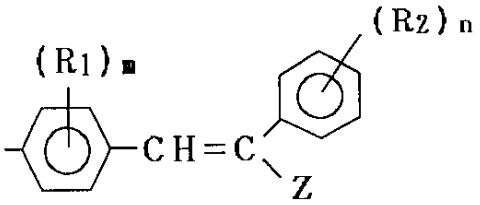
［２］

【００１１】

で表される１価基または下記一般式［３］

【００１２】

【化９】



［３］

【００１３】

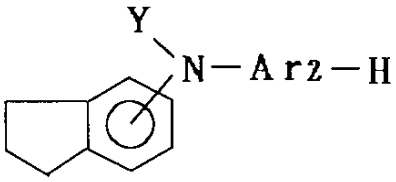
（式中、Ｒ１は水素原子、炭素数が１～４の低級アルキル基または炭素数が１～４の低級アルコキシ基を表し、Ｒ２は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数が１～４の低級アルキル基を表し、Ｚは水素原子または単環もしくは２ないし４環のアリール基を表し、該アリール基は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子で置換されているかもしくは無置換であり、ｍ及びｎは０～４の整数を表す。）で表される１価基を表す。〕で表されるインダン化合物であり、また、導電性支持体上に該化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体である。本発明によって、感光体特性を満足し高感度、高耐久性を有する電子写真用感光体を提供することができる。

【００１４】

本発明において、電荷輸送剤として使用される前記一般式［１］で表されるインダン化合物は新規化合物であり、これらの化合物は、例えばジアリールインダン誘導体をホルミル化し、相当するホスホン酸エステルとのＷｉｔｔｉｇ－Ｈｏｒｎｅｒ－Ｅｍｍｏｎｓ反応により合成される。ホルミル化はＶｉｌｓｍｅｉｅｒ反応によるのが一般的な方法である。例えば下記一般式［４］

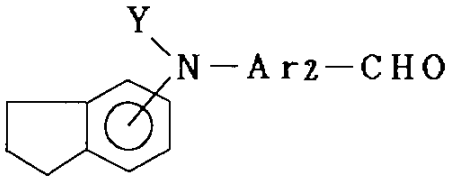
【００１５】

【化１０】



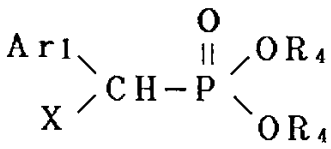
［４］

【００１６】
〔式中、Ａｒ$_2$ 及びＹは前記一般式［１］におけるＡｒ$_2$ 、Ｙと同じ意味を表す。〕で表されるトリアリールアミン化合物をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアルデヒドおよびオキシ塩化リンなどによりホルミル化を行い、下記一般式［５］
【００１７】
【化１１】



［５］

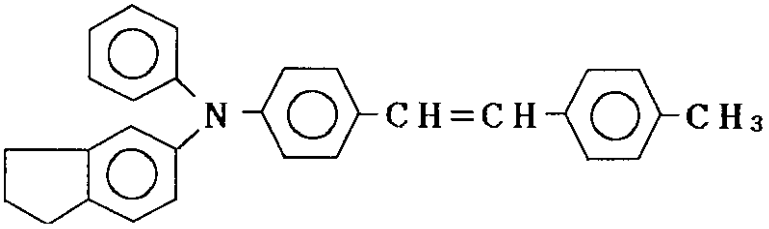
【００１８】
〔式中、Ａｒ$_2$ 及びＹは前記一般式［１］におけるＡｒ$_2$ 、Ｙと同じ意味を表す。〕で表されるアルデヒド化合物を得る。
次に、このアルデヒド化合物と下記一般式［６］
【００１９】
【化１２】



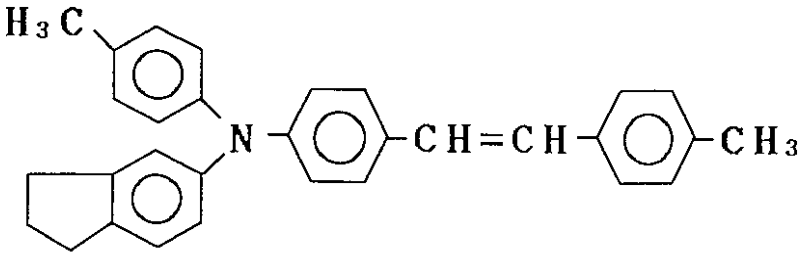
［６］

【００２０】
〔式中、Ａｒ$_1$ とＸは前記一般式［１］におけるＡｒ$_1$ 、Ｘと同じ意味を表し、Ｒ$_4$ は低級アルキル基を表す。〕で表されるホスホン酸エステルとを反応させ、前記一般式［１］で表される本発明のインダン化合物を得ることができ。
【００２１】
本発明において、前記一般式［１］で表されるインダン化合物は、Ａｒ$_1$ が置換アリール基である場合、置換基としては、炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子などを選択することができ、さらにこれらの置換基が低級アルキル基または低級アルコキシ基の場合は、炭素数が１～４の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良く、置換基がベンジル基またはフェニル基の場合は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で更に置換されていても良い。
【００２２】
また、Ａｒ$_1$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、フェナントリル基またはピレニル基などを選択することができ

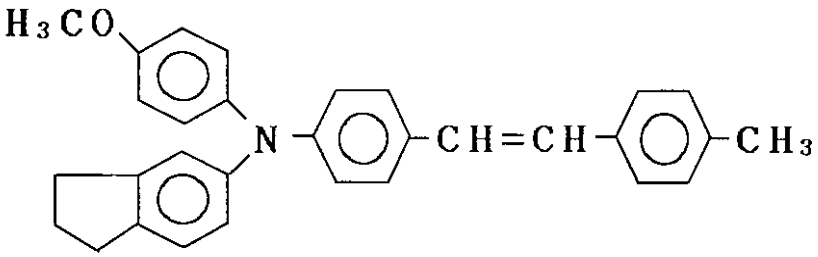
る。
【００２３】
Ar_2 が置換フェニレン基、置換ナフチレン基、置換ビフェニリレン基または置換アントリレン基である場合、置換基としては、炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基またはハロゲン原子などを選択することができ、さらにこれらの置換基が低級アルキル基または低級アルコキシ基の場合、炭素数が１～４の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良い。
【００２４】
Ｘ、ＹまたはＺが置換アリール基である場合、置換基としては、炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基、ハロゲン原子などを選択することができ、さらにこれらの置換基が低級アルキル基または低級アルコキシ基の場合は、炭素数が１～４の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良く、置換基がベンジル基またはフェニル基の場合は炭素数が１～４の低級アルキル基、炭素数が１～４の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で更に置換されていても良い。
【００２５】
また、Ｘ、ＹまたはＺのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基、ピレニル基などが挙げられる。
【００２６】
Ｘが置換アルキル基である場合、置換基としては、炭素数が１～４の低級アルコキシ基、炭素数が５～６のシクロアルキル基またはハロゲン原子などを選択することができる。
【００２６】
R_1 が低級アルキル基または低級アルコキシ基である場合、低級アルキル基としては炭素数が１～４の直鎖または分岐アルキル基を選択することができ、低級アルコキシ基としては炭素数が１～４の直鎖または分岐アルコキシ基を選択することができる。
【００２７】
【発明の実施の形態】
前述のアルデヒド化合物とホスホン酸エステルとの縮合反応はＷｉｔｔｉｇ－Ｈｏｒｎｅｒ－Ｅｍｍｏｎｓ反応として知られる反応であり、好ましくは塩基性触媒の存在下で反応させる。この場合、塩基性触媒としては、水酸化カリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムメチラート、カリウム－ｔ－ブトキシドなどが用いられる。溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミドなどが用いられる。反応温度は通常室温から１００℃である。本発明において原料として用いられる前記一般式［６］で表されるホスホン酸エステルは、相当するハロゲン化合物と亜リン酸トリアルキルとを直接あるいはトルエン、キシレン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒中で加熱反応させることにより容易に合成される。
【００２８】
電荷輸送剤として使用できる本発明に係る化合物の好ましい具体的な例として、次のような化合物が挙げられる。
化合物Ｎｏ．１
【００２９】
【化１３】



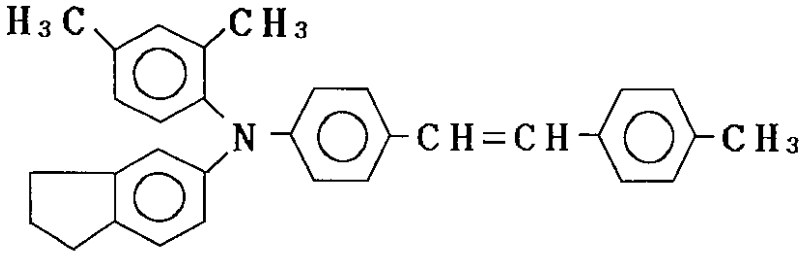
【００３０】
化合物Ｎｏ．２
【００３１】
【化１４】



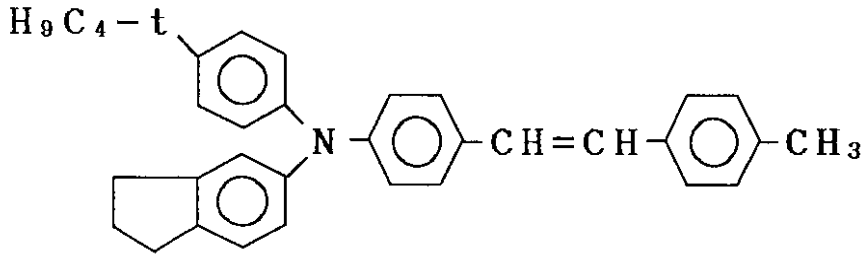
【００３２】
化合物Ｎｏ．３
【００３３】
【化１５】



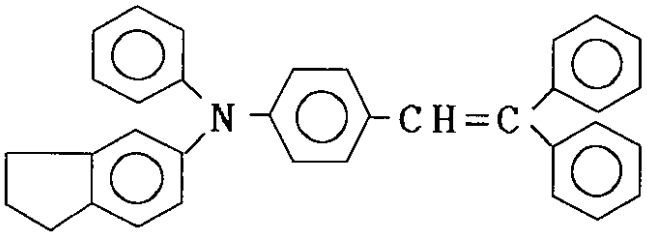
【００３４】
化合物Ｎｏ．４
【００３５】
【化１６】



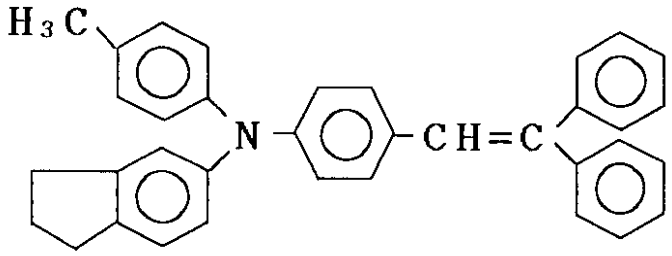
【００３６】
化合物Ｎｏ．５
【００３７】
【化１７】



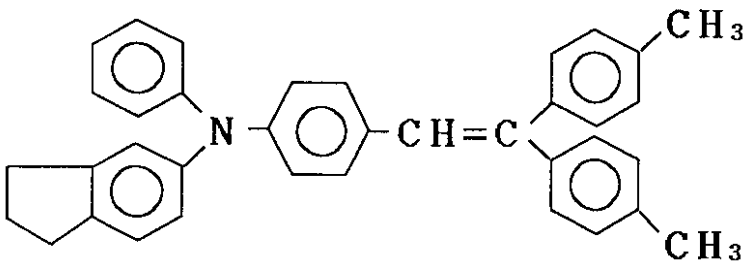
【００３８】
化合物Ｎｏ．６
【００３９】
【化１８】



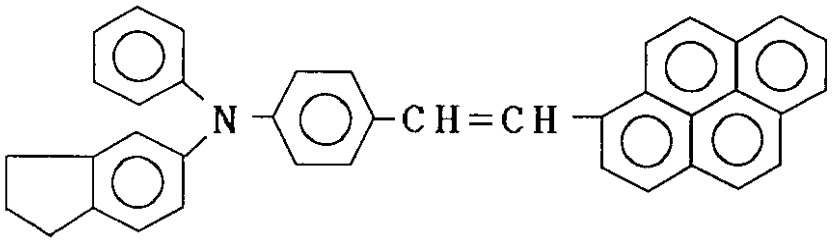
【００４０】
化合物Ｎｏ．７
【００４１】
【化１９】



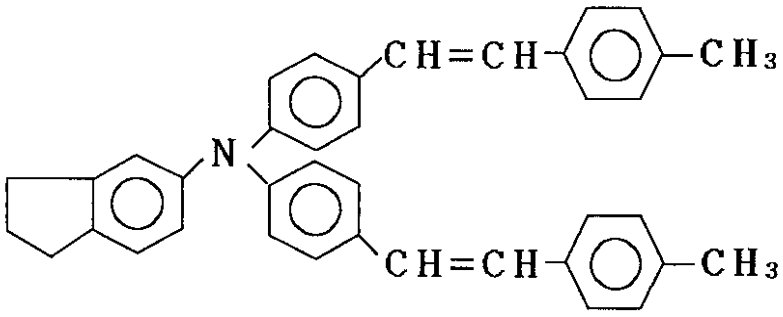
【００４２】
化合物Ｎｏ．８
【００４３】
【化２０】



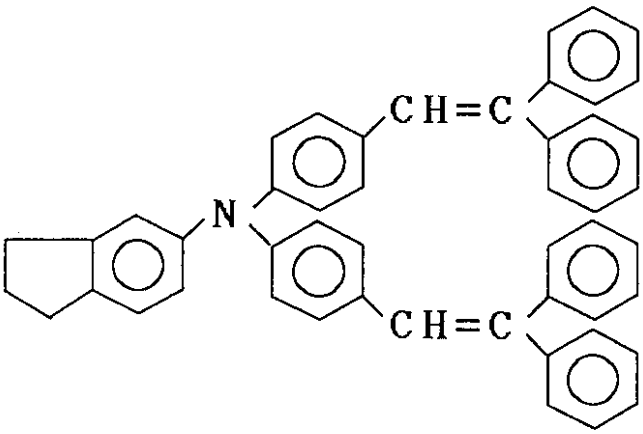
【００４４】
化合物Ｎｏ．９
【００４５】
【化２１】



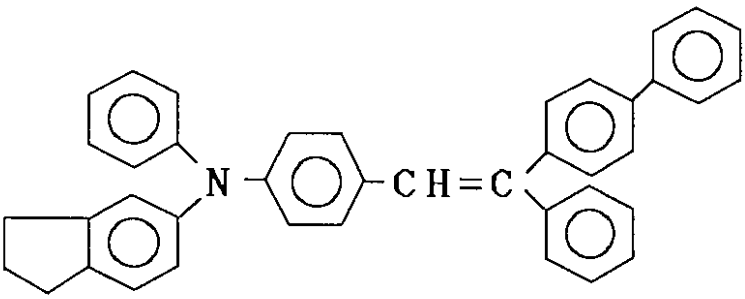
【００４６】
化合物Ｎｏ．１０
【００４７】
【化２２】



【００４８】
化合物Ｎｏ．１１
【００４９】
【化２３】

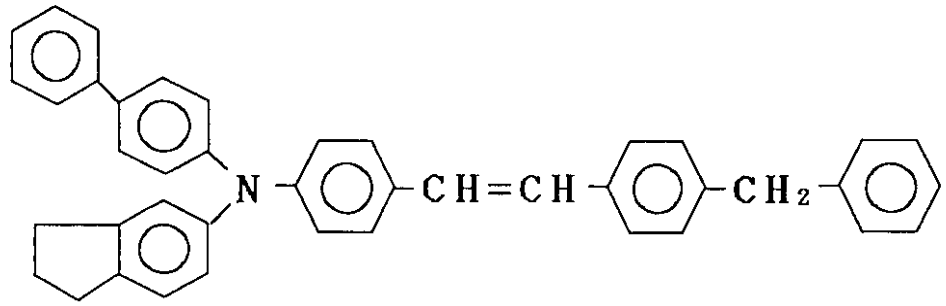


【００５０】
化合物Ｎｏ．１２
【００５１】
【化２４】

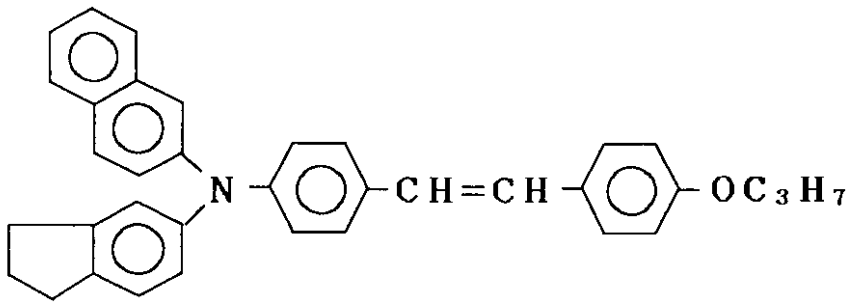


【００５２】
化合物Ｎｏ．１３
【００５３】

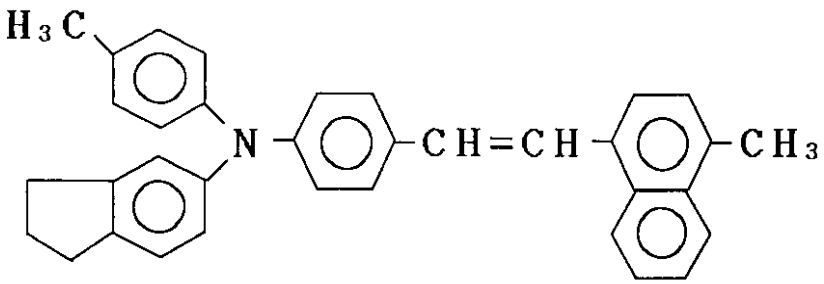
【化２５】



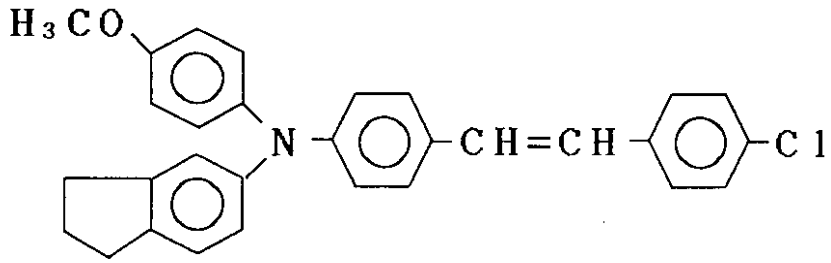
【００５４】
化合物Ｎｏ．１４
【００５５】
【化２６】



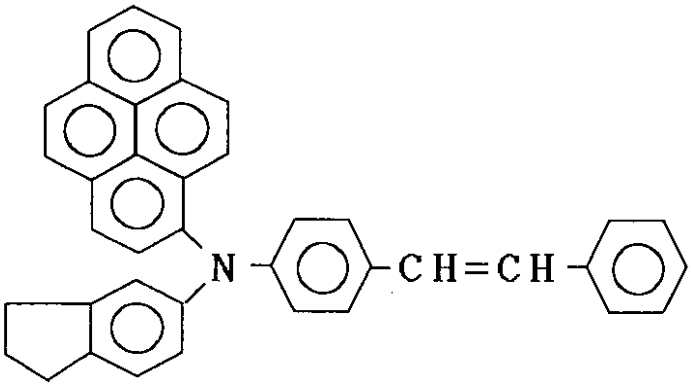
【００５６】
化合物Ｎｏ．１５
【００５７】
【化２７】



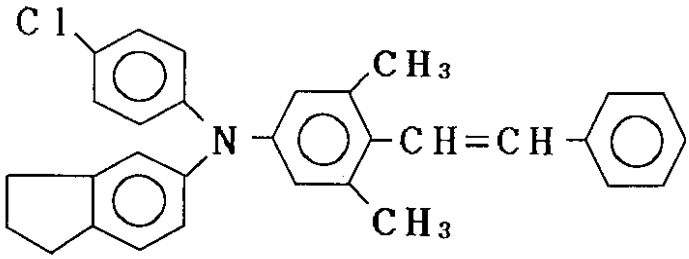
【００５８】
化合物Ｎｏ．１６
【００５９】
【化２８】



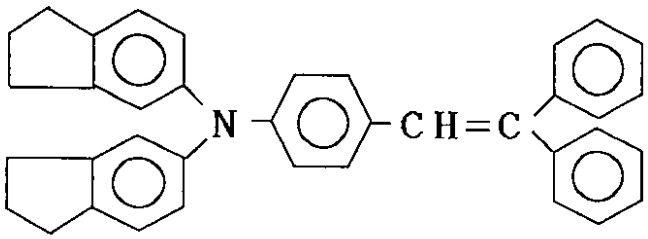
【００６０】
化合物Ｎｏ．１７
【００６１】
【化２９】



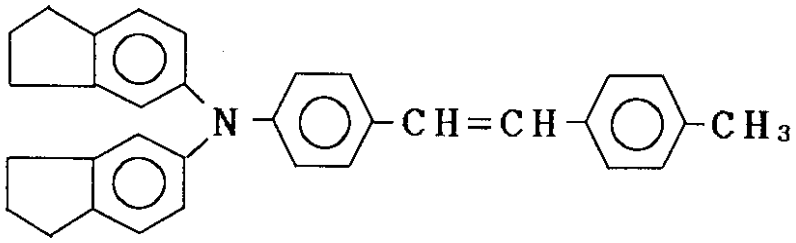
【００６２】
化合物Ｎｏ．１８
【００６３】
【化３０】



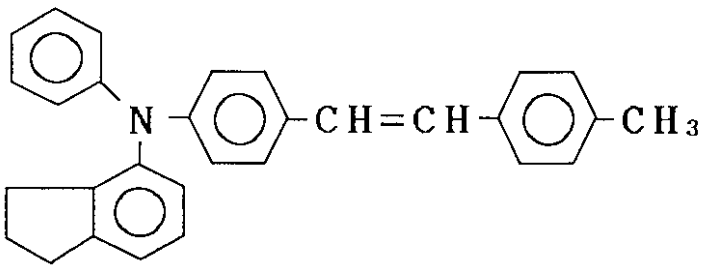
【００６４】
化合物Ｎｏ．１９
【００６５】
【化３１】



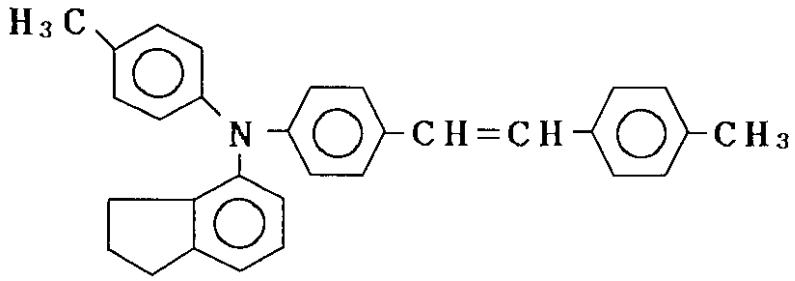
【００６６】
化合物Ｎｏ．２０
【００６７】
【化３２】



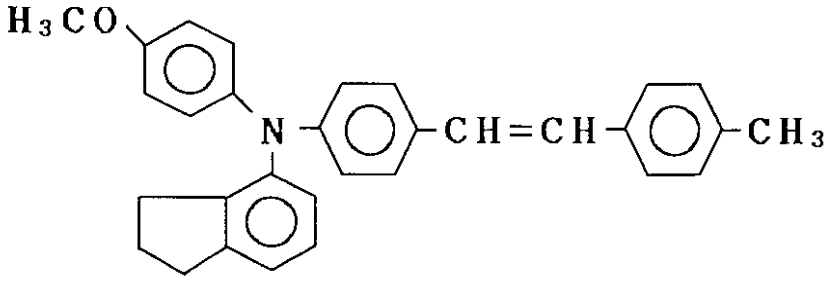
【００６８】
化合物Ｎｏ．２１
【００６９】
【化３３】



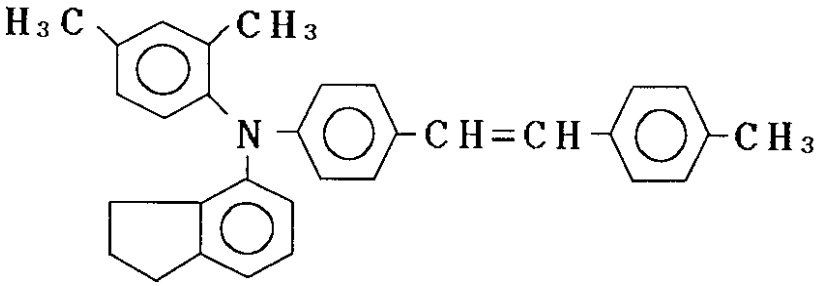
【００７０】
化合物Ｎｏ．２２
【００７１】
【化３４】



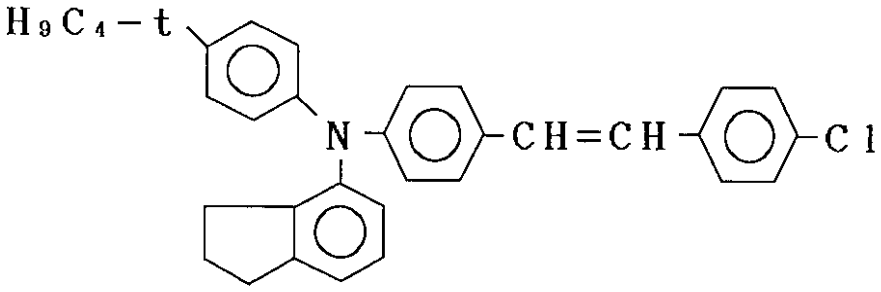
【００７２】
化合物Ｎｏ．２３
【００７３】
【化３５】



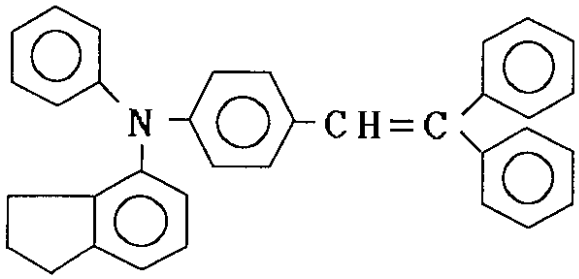
【００７４】
化合物Ｎｏ．２４
【００７５】
【化３６】



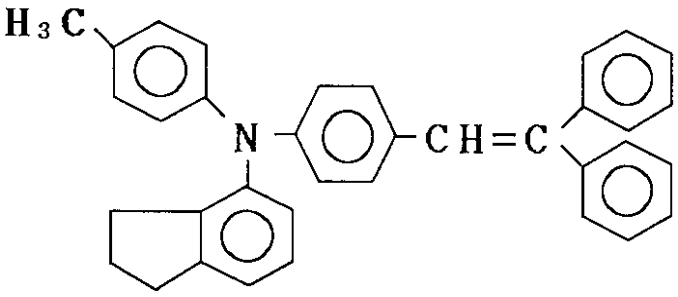
【００７６】
化合物Ｎｏ．２５
【００７７】
【化３７】



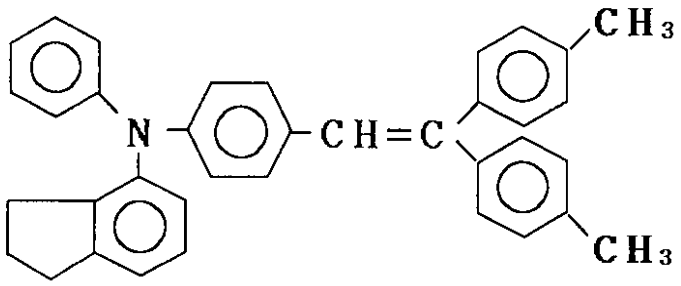
【００７８】
化合物Ｎｏ．２６
【００７９】
【化３８】



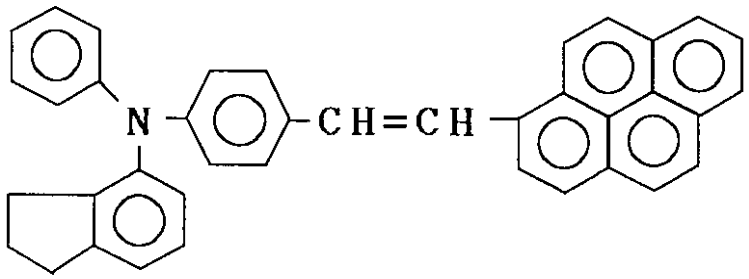
【００８０】
化合物Ｎｏ．２７
【００８１】
【化３９】



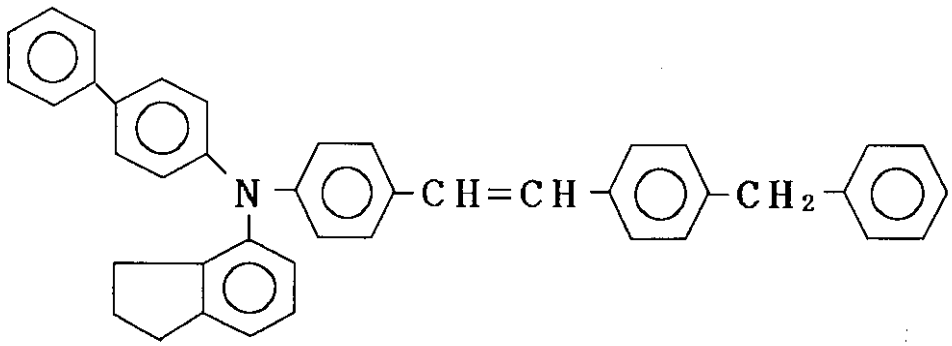
【００８２】
化合物Ｎｏ．２８
【００８３】
【化４０】



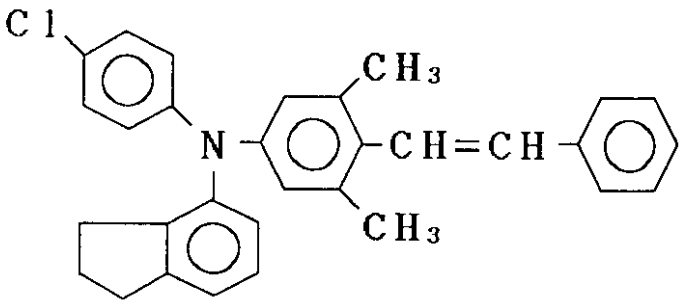
【００８４】
化合物Ｎｏ．２９
【００８５】
【化４１】



【００８６】
化合物Ｎｏ．３０
【００８７】
【化４２】



【００８８】
化合物Ｎｏ．３１
【００８９】
【化４３】



【００９０】
本発明の電子写真用感光体は、上記のインダン化合物を１種または２種以上含有した感光層を有するものである。感光層の形態としては種々のものが存在し、本発明の電子写真用感光体の感光層としてはそのいずれであっても良い。代表例として図１～図５にそれらの感光体を示した。
【００９１】
図１の感光体は、導電性支持体１上にインダン化合物、増感色素および結着樹脂よりなる感光層２を設けたものである。
【００９２】
図２の感光体は、導電性支持体１上にインダン化合物と結着樹脂よりなる電荷輸送媒体３の中に電荷発生物質４を分散せしめた感光層２１を設けたものである。本感光体では電荷発生物質が光を吸収することにより電荷担体を発生し、これを電荷輸送媒体が輸送する。この場合、電荷輸送物質は電荷担体を発生させる光に対して透明であることが望ましい。インダン化合物は紫外部から可視部低波長域の一部に僅かな吸収があるのみで、電荷発生物質と吸収波長域が重ならないという条件を満足している。
【００９３】
図３の感光体は、導電性支持体１上に電荷発生物質４を主体とする電荷発生層５とインダン化合物と結着樹脂よりなる電荷輸送層３の積層からなる感光層２２を設けたものである。本感光体では電荷輸送層３を透過した光が電荷発生層５に到達し、電荷発生物質４に吸収され電荷担体が発生される。この電荷担体は電荷輸送層３に注入され輸送される。
【００９４】
図４の感光体は、図３の感光体の電荷発生層５と電荷輸送層３の積層順を逆にした感光層２３を設けたものである。上記と同様の機構によて電荷担体の発生と輸送が説明できる。
【００９５】
図５の感光体は、機械的強度の向上を目的として図４の感光体の電荷発生層５の上に保護層６を更に積層した感光層２４を設けたものである。
【００９６】
以上に例示したような本発明の感光体は常法に従って製造される。例えば、前述した一般式［１］で表されるインダン化合物を結着樹脂とともに適当な溶剤中に溶解し、必要に応じて電荷発生物質、増感色素、電子吸引性化合物あるいは可塑剤、顔料、その他添加剤を添加して調製される塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥して数μから数十μの感光層を形成させることにより製造することができる。電荷発生層と電荷輸送層の二層よりなる感光層の場合は、電荷発生層の上に上記塗布液を塗布するか、上記塗布液を塗布して得られる電荷輸送層の上に電荷発生層を形成させることにより製造できる。また、このようにして製造される感光体には必要に応じ、接着層、中間層、バリヤー層を設けても良い。
【００９７】
塗布液調製用の溶剤としては、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メチルエチル

ケトン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、酢酸エチル等の極性有機溶剤、トルエン、キシレンのような芳香族有機溶剤やジクロロメタン、ジクロロエタンのような塩素系炭化水素溶剤等があげられる。インダン化合物と結着樹脂に対して溶解性の高い溶剤が好適に使用される。

【００９８】

増感色素としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレットのようなトリアリールメタン染料、ローダミンＢ、エオシンＳ、ローズベンガルのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、ベンゾピリリウム塩のようなピリリウム染料やチアピリリウム染料、またはシアニン染料等があげられる。

【００９９】

また、インダン化合物と電荷移動錯体を形成する電子吸引性化合物としては例えば、クロラニル、２，３－ジクロロ－１，４－ナフトキノン、１－ニトロアントラキノン、２－クロロアントラキノン、フェナントレンキノン等のキノン類、４－ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、９－ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、３，５－ジニトロベンゾフェノン、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等のケトン類、無水フタル酸、４－クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタラルマレノニトリル、９－アントリルメチリデンマレノニトリル等のシアノ化合物、３－ベンザルフタリド、３－（α－シアノ－ｐ－ニトロベンザル）－４，５，６，７－テトラクロロフタリド等のフタリド類があげられる。

【０１００】

結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、
メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等、インダン化合物と相溶性のある各種樹脂があげられる。結着樹脂の使用量は、通常インダン化合物に対して０．４～１０重量倍好ましくは０．５～５重量倍の範囲である。

【０１０１】

また、本発明の感光層には成膜性、可とう性、機械的強度を向上させる目的で周知の可塑剤を含有しても良い。可塑剤としては、例えばフタル酸エステル、リン酸エステル、塩素化パラフィン、メチルナフタリン、エポキシ化合物、塩素化脂肪酸エステル等があげられる。

【０１０２】

更に、感光層が形成される導電性支持体としては、周知の電子写真用感光体に使用されている材料が使用できる。例えば、アルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属のラミネート物、蒸着物、また金属粉末、カーボンブラック、よう化銅、高分子電解質の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管、あるいは導電性物質を含有させることにより導電性を付与したプラスチックフィルムやプラスチックドラム等があげられる。

【０１０３】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部は重量部を表わす。

【０１０４】

［合成実施例１］（化合物Ｎｏ．１の合成）

「５－［Ｎ－（４－ホルミルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ］インダンの合成」

５－（Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ）インダン２４．４ｇ（０．０８５ｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１３０ｍｌに溶解し、室温で、オキシ塩化リン１９．５ｇ（０．１３ｍｏｌ）を３０分かけて滴下した。５０℃まで昇温して３時間撹拌した。反応終了後、９３％水酸化ナトリウム４０ｇ（０．９３ｍｏｌ）を水６００ｍｌに溶解した中に反応液を注加して攪拌した。更にトルエン３００ｍｌを加え目的物を抽出した後、水洗、濃縮し

て５－［Ｎ－（４－ホルミルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ］インダン２４．９ｇ（収率；９３．６％）を得た。

【０１０５】

「５－｛Ｎ－［４－（４－メチルスチリル）フェニル］－Ｎ－フェニルアミノ｝インダンの合成」

上記で合成した５－［Ｎ－（４－ホルミルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ］インダン６．２７ｇ（０．０２ｍｏｌ）とｐ－メチルベンジルホスホン酸ジエチル５．８ｇ（０．０２４ｍｏｌ）をテトラヒドロフラン４０ｍｌに溶解して、室温でカリウム－ｔ－ブトキシド２．９ｇ（０．０２６ｍｏｌ）を３０分かけて添加した。添加後、更に２時間撹拌した。ホルミル化合物の消失しているのを確認して反応終了とした。反応物を５℃以下でメタノール２４０ｍｌに注加、更に水４０ｍｌを滴下して析出した結晶を濾過、メタノール洗浄および水洗を行って乾燥した。この結晶をカラムクロマトグラフィ（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン：ヘキサン＝１：４）により精製して５－｛Ｎ－［４－（４－メチルスチリル）フェニル］－Ｎ－フェニルアミノ｝インダン（化合物Ｎｏ．１）５．４ｇ（収率；７４．３％、融点；１２２．５－１２６．５℃）を得た。

【０１０６】

元素分析値は$C_{30}H_{27}N$として次に示す通りであった。炭素：８９．５３％（８９．７３％）、水素：６．８４％（６．７８％）、窒素：３．６２％（３．４９％）（計算値をかっこ内に示す。）

赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤法）の特性基波数（cm^{-1}）は３０２０、１５８９、１４８４、８２１、７４９等であった。

【０１０７】

［合成実施例２］（化合物Ｎｏ．６の合成）

「５－｛Ｎ－［４－（２，２－ジフェニルビニル）フェニル］－Ｎ－フェニルアミノ｝インダン（化合物Ｎｏ．６）の合成」

実施例１で合成した５－［Ｎ－（４－ホルミルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ］インダン６．２７ｇ（０．０２ｍｏｌ）とジフェニルメチルホスホン酸ジエチル７．９ｇ（０．０２４ｍｏｌ）をテトラヒドロフラン４０ｍｌに溶解して、室温でカリウム－ｔ－ブトキシド２．９ｇ（０．０２６ｍｏｌ）を３０分かけて添加した。添加後、更に２時間撹拌した。ホルミル化合物の消失しているのを確認して反応終了とした。反応物を５℃以下でメタノール２４０ｍｌに注加、更に水４０ｍｌを滴下して析出した結晶を濾過、メタノール洗浄および水洗を行って乾燥した。この結晶をカラムクロマトグラフィ（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン：ヘキサン＝１：４）により精製して５－｛Ｎ－［４－（２，２－ジフェニルビニル）フェニル］－Ｎ－フェニルアミノ｝インダン（化合物Ｎｏ．６）５．８ｇ（収率；６２．３％、融解開始温度；６４．０℃）を得た。

【０１０８】

元素分析値は$C_{35}H_{29}N$として次に示す通りであった。炭素：９０．４１％（９０．６７％）、水素：６．４８％（６．３１％）、窒素：３．１１％（３．０２％）（計算値をかっこ内に示す。）

赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤法）の特性基波数（cm^{-1}）は３０２０、２９４２、１５８７、１４８４、１２７３、７５５等であった。

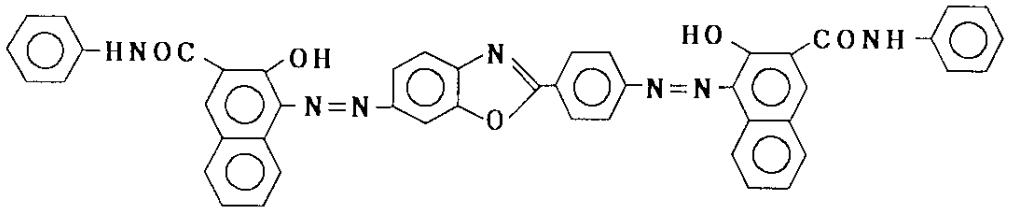
【０１０９】

［実施例１］

電荷発生剤として下記ビスアゾ化合物（電荷発生剤Ｎｏ．１）

【０１１０】

【化４４】

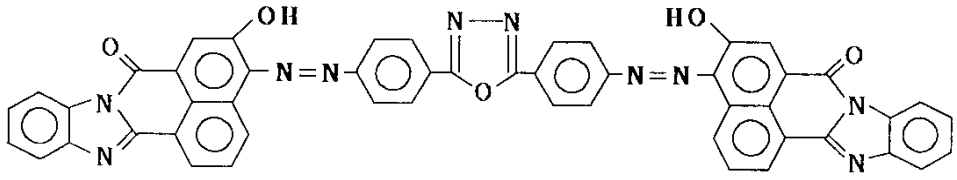


【０１１１】
１．５部をポリエステル樹脂（バイロン２００、東洋紡（株）製）の８％ＴＨＦ溶液１８．５部に加え、メノウ球入りのメノウポットに入れ、遊星型微粒粉砕機（フリッツ社製）で１時間回転し、分散した。得られた分散液を導電性支持体であるアルミ蒸着ＰＥＴフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚０．３μｍの電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤として化合物Ｎｏ．１のインダン化合物１．５部をポリカーボネート樹脂（パンライトＫ－１３００、帝人化成（株）製）の８％ジクロロエタン溶液１８．７５部に加え超音波をかけてインダン化合物を完全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚２０μｍの電荷輸送層を形成せしめて、感光体Ｎｏ．１を作製した。
【０１１２】
この感光体について静電複写紙試験装置（商品名「ＥＰＡ－８１００」川口電機製作所（株）製）を用いて感度を測定した。まず、感光体を暗所で－６ｋＶのコロナ放電により帯電させ、次いで３．０ルックスの白色光で露光し、表面電位が初期表面電位の半分に減少するまでの時間（秒）を測定し、半減露光量Ｅ１／２（ルックス・秒）を求めた。この感光体の初期表面電位は－８５３Ｖで、Ｅ１／２は０．８８ルックス・秒であった。
【０１１３】
［実施例２～１２］
実施例１で用いた電荷発生剤および電荷輸送剤（インダン化合物）を［表１］に示したものに代えた以外は実施例１と同様にして感光体Ｎｏ．２～１２を作製した。
【０１１４】
【表１】

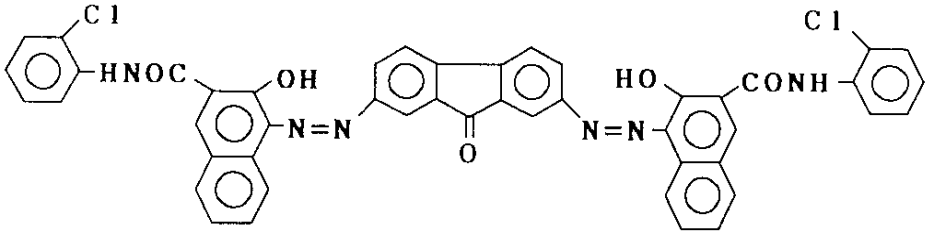
［表１］

実施例Ｎｏ．	感光体Ｎｏ．	電荷輸送剤 化合物Ｎｏ．	電荷発生剤 Ｎｏ．
2	2	1	3
3	3	2	1
4	4	3	3
5	5	4	4
6	6	5	2
7	7	6	3
8	8	7	3
9	9	8	1
１０	１０	9	4
１１	１１	１０	3
１２	１２	１１	3

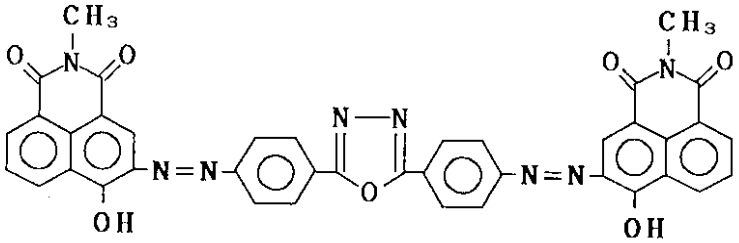
【０１１５】
尚、表１中に示した電荷発生剤Ｎｏ．２～Ｎｏ．４の構造を下記に示す。
電荷発生剤Ｎｏ．２
【０１１６】
【化４５】



【０１１７】
電荷発生剤Ｎｏ．３
【０１１８】
【化４６】



【０１１９】
電荷発生剤Ｎｏ．４
【０１２０】
【化４７】



【０１２１】
感光体Ｎｏ．２～１２を実施例１と同様にして感度測定を行った。その結果について［表２］に示した。
【０１２２】
【表２】

［表２］

感光体Ｎｏ．	初期表面電位（－ボルト）	Ｅ１／２（ルックス・秒）
2	９１０	０．８０
3	８６３	０．８７
4	９２０	０．８３
5	８５５	０．８８
6	８４３	０．９１
7	８６５	０．７８
8	９２５	０．８１
9	８７４	０．８９
１０	９６３	０．８０
１１	９７３	０．７７
１２	９６７	０．７９

【０１２３】
［実施例１３］
実施例１で用いた電荷輸送剤（インダン化合物）を化合物Ｎｏ．１のインダン化合物と化合物Ｎｏ．６のインダン化合物の１：１重量比の混合物に代えた以外は実施例１と同様にして感光体Ｎｏ．１３を作製した。この感光体を実施例１と同様にして感度測定を行った

ところ、初期表面電位は－８５１Ｖで、Ｅ１／２は０．８７ルックス・秒であった。

【０１２４】

［実施例１４］

電荷発生剤としてα型チタニルフタロシアニンオキサイド（α－ＴｉＯＰｃ）１．５部をポリビニルブチラール樹脂（エスレックＢＸ－Ｌ、積水化学工業（株）製）の３％ＴＨＦ溶液５０部に加え、超音波分散機で４５分間分散した。得られた分散液を導電性支持体のアルミ蒸着ＰＥＴフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚０．２μｍの電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤として化合物Ｎｏ．１のインダン化合物１．５部をポリカーボネート樹脂（パンライトＫ－１３００、帝人化成（株）製）の８％ジクロロエタン溶液１８．７５部に加え超音波をかけてインダン化合物を完全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚約２０μｍの電荷輸送層を形成せしめて、感光体Ｎｏ．１４を作製した。

【０１２５】

この感光体について静電複写紙試験装置（商品名「ＥＰＡ－８１００」）を用いて感度を測定した。まず、感光体を暗所で－６ｋＶのコロナ放電により帯電させ、次いで光量５．０μＷ／ｃｍ^2 の８００ｎｍの単色光で露光し、表面電位が初期表面電位の半分に減少するまでのエネルギー量を求め、半減露光量Ｅ１／２（μＪ／ｃｍ^2 ）を測定した。この感光体の初期表面電位は－８６９Ｖで、Ｅ１／２は０．５１μＪ／ｃｍ^2 であった。

【０１２６】

［実施例１５］

電荷発生剤としてα－ＴｉＯＰｃの代わりに、Ｘ型無金属フタロシアニンを用いる以外は実施例１４と同様に行って感光体Ｎｏ．１５を作成した。この感光体を実施例１４と同様にして感度測定を行ったところ、初期表面電位は－８７９Ｖで、Ｅ１／２は０．５３μＪ／ｃｍ^2 であった。

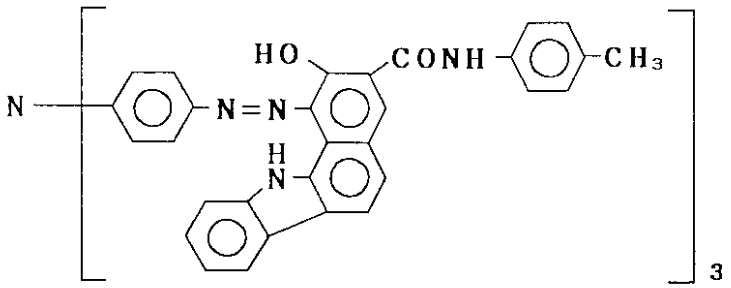
【０１２７】

［実施例１６］

電荷発生剤として、α－ＴｉＯＰｃの代わりに下記トリスアゾ化合物

【０１２８】

【化４８】



【０１２９】

を用いる以外は実施例１４と同様に行って感光体Ｎｏ．１６を作製した。この感光体を実施例１４と同様にして感度測定を行ったところ、初期表面電位は－１０１０Ｖで、Ｅ１／２は０．５９μＪ／ｃｍ^2 であった。

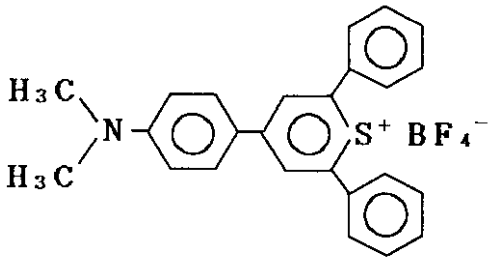
【０１３０】

実施例１７

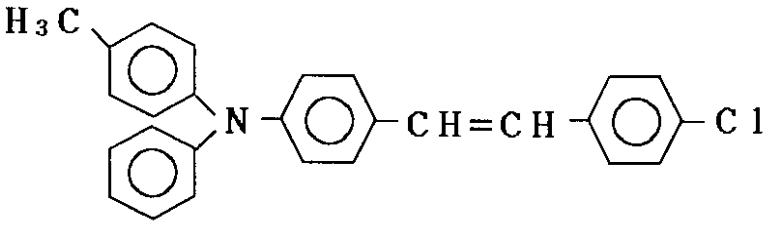
電荷発生剤として下記チアピリリウム塩

【０１３１】

【化４９】

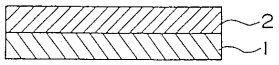


【０１３２】
０．１部、電荷輸送層として化合物Ｎｏ．３のインダン化合物１０部をポリカーボネート樹脂（パンライトＫ－１３００、帝人化成（株）製）の８％ジクロロエタン溶液１２５部に加え、超音波をかけてチアピリリウム塩とインダン化合物を完全に溶解させた。この溶液を導電性支持体であるアルミ蒸着ＰＥＴフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚２０μｍの感光層を形成せしめて感光体Ｎｏ．１７を作製した。この感光体について静電複写紙試験装置（商品名「ＥＰＡ－８１００」）を用いて感度を測定した。まず、感光体を暗所で＋７ｋＶのコロナ放電により帯電させ、次いで３．０ルックスの白色光で露光し、表面電位が初期表面電位の半分に減少するまでの時間（秒）を測定し、半減露光量Ｅ１／２（ルックス秒）を求めた。この感光体の初期表面電位は＋９３５Ｖで、Ｅ１／２は１．１ルックス・秒であった。
【０１３３】
［実施例１８］
実施例１で用いた電荷輸送剤の塗工液をアルミ蒸着ＰＥＴフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚１０μｍの電荷輸送層を形成した。
一方、電荷発生剤として実施例２で用いたと同じジスアゾ化合物３．０部をポリエステル樹脂（バイロン２００、東洋紡（株）製）の８％ＴＨＦ溶液１８．５部に加え、メノウ球入りのメノウポットに入れ、遊星型微粒粉砕機（フリッツ社製）で１時間回転し、分散した。この分散液にＴＨＦ２００部を加え、攪拌混合して塗工液とした。この塗工液を上記電荷輸送層の上にスプレーで塗工し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚０．５μｍの電荷発生層を形成した。更に、この電荷発生層の上にアルコール可溶性ポリアミド樹脂をイソプロパノールに溶解した溶液をスプレーで塗工し、常圧下６０℃で２時間、更に減圧下で２時間乾燥して膜厚０．５μｍのオーバーコート層を形成せしめて感光体Ｎｏ．１８を作製した。
この感光体を実施例１７と同様にして感度を測定した。この感光体の初期表面電位は＋８４６Ｖで、Ｅ１／２は１．０ルックス・秒であった。
【０１３４】
［比較例１］
実施例１で用いた化合物Ｎｏ．１のインダン化合物の代わりに下記化合物
【０１３５】
【化５０】

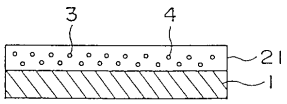


【０１３６】
を用いる以外は実施例１と同様にして比較用感光体を作製した。
この感光体を実施例１と同様にして感度を測定した。この感光体の初期表面電位は－８７０Ｖで、Ｅ１／２は１．１８ルックス・秒であった。
【０１３７】
【発明の効果】
本発明の新規なインダン化合物は優れた電荷輸送能を有しており、電荷輸送材料として広範囲に利用することができる。また、これらの化合物を含有する感光層を導電性支持体上に有する本発明の電子写真用感光体は優れた感光体特性を示し、電子写真用感光体として広範囲に利用することができる利点を有している。
【図面の簡単な説明】
【図１】電子写真用単層感光体の断面図である。
【図２】電荷発生物質を分散させた電子写真用単層感光体の断面図である。
【図３】導電性支持体上に、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した電子写真用感光体の断面図である。
【図４】導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した電子写真用感光体の断面図である。
【図５】保護層を設けた電子写真用感光体の断面図である。
【符号の説明】
１　導電性支持体
２，２１，２２，２３，２４　感光層
３　電荷輸送媒体、電荷輸送層
４　電荷発生物質
５　電荷発生層
６　保護層

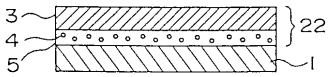
【図１】



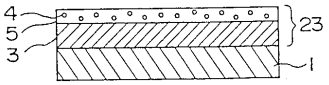
【図２】



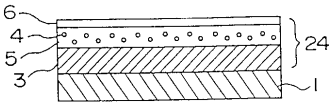
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
G03G 5/06 314A
G03G 5/06 314Z

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開昭57－148750（JP, A）
特開昭58－065440（JP, A）
特開昭58－198043（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C211/00
C07C217/00
G03G 5/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)