

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4164174号
(P4164174)

(45) 発行日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)

(24) 登録日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 5/06 (2006. 01)
G 0 3 G 5/07 (2006. 01)G 0 3 G 5/06 3 1 1
G 0 3 G 5/06 3 1 2
G 0 3 G 5/06 3 1 3
G 0 3 G 5/06 3 2 1
G 0 3 G 5/07

請求項の数 4 (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願平10-322741
(22) 出願日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)
(65) 公開番号 特開2000-147804 (P2000-147804A)
(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)
審査請求日 平成17年8月11日 (2005. 8. 11)

前置審査

(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 100065385
弁理士 山下 穰平
(72) 発明者 丸山 晶夫
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 植松 弘規
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 菊地 憲裕
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】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

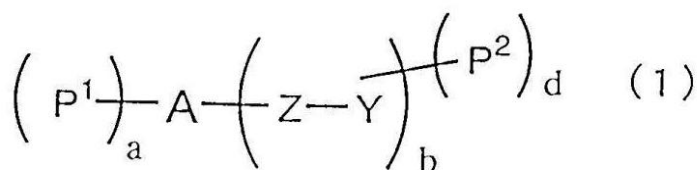
【請求項 1】

導電性支持体及び該導電性支持体上に設けら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、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層した構成であり、

該電荷発生層が、電荷発生材料と下記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物とを含有する組成物中で、該正孔輸送性化合物を熱又は紫外線による重合又は架橋によって硬化させる工程を経て形成された層であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

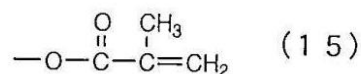
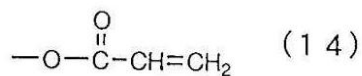
【化 1】



{ (式(1)中、Aは正孔輸送性基を示す。P¹及びP²は下記一般式(14)又は(15)で示される連鎖重合性官能基を示す。P¹及びP²はそれぞれ同一であっても異なってもよい。Zは置換基を有してもよい有機残基を示す。Yは水素原子を示す。a、b

及び d は 0 又は 1 以上の整数を示す。但し、 $a = 0$ の場合は $b + d$ は 3 以上の整数であり、 b 又は d が 0 の場合は a は 2 以上の整数であり、その他の場合は $a + b + d$ は 3 以上の整数である。また、 a が 2 以上の場合は P^1 は同一であっても異なってもよい。 d が 2 以上の場合は P^2 は同一であっても異なってもよい。 b が 2 以上の場合は Z は同一であっても異なってもよい。)

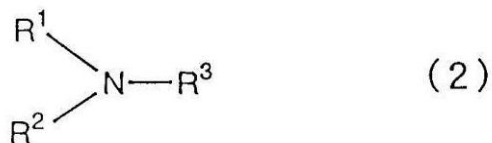
【化 2】



10

また、 A の、 P^1 との結合部位及び Z との結合部位をそれぞれ水素原子に置き換えた正孔輸送性化合物が、下記一般式 (2)、(3)、(4)、(5) 及び (7) のいずれかで示される化合物で示される。

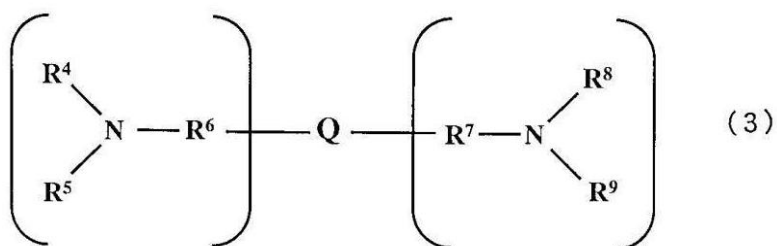
【化 3】



20

(式 (2) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

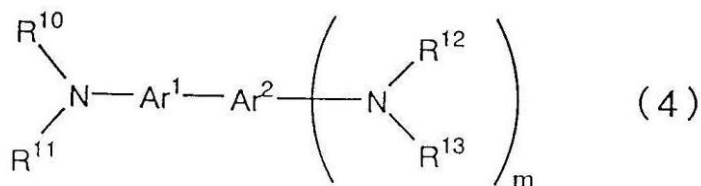
【化 4】



30

(式 (3) 中、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^6 及び R^7 は置換基を有してもよいフェニレン基を示す。 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 と R^6 及び R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Q は置換基を有してもよい有機残基を示す。)

【化 5】



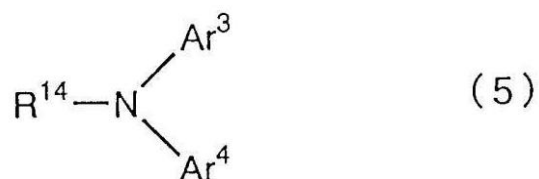
40

(式 (4) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Ar^1 及び Ar^2 は置換基を有してもよいフェニレン基を示す。 Ar^1 及び Ar^2 はそ

50

れぞれ同一であっても異なってもよい。mは0又は1を示す。但し、m = 0の場合、 Ar^2 は置換基を有してもよいフェニル基となる。)

【化6】

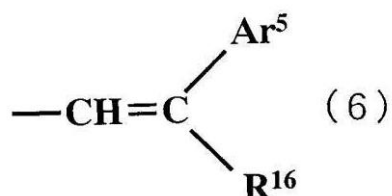


10

(式(5)中、 Ar^3 及び Ar^4 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{14} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。)

但し、 Ar^3 、 Ar^4 及び R^{14} のうちの少なくとも1つは下記一般式(6)で示される置換基を1つ有する。)

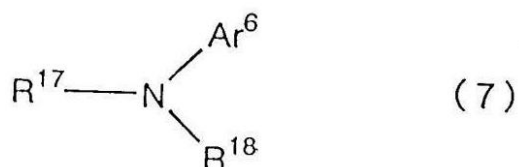
【化7】



20

(式(6)中、 R^{16} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^5 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。)

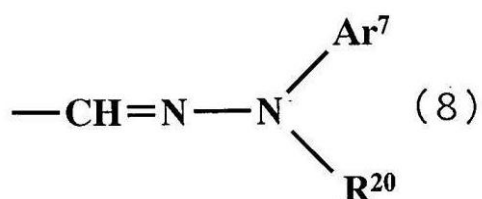
【化8】



30

(式(7)中、 R^{17} 及び R^{18} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Ar^6 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。但し、上記一般式(7)で示される化合物は、下記一般式(8)で示される置換基を一つ以上有する。)

【化9】



40

(式(8)中、 R^{20} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^7 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。)

【請求項2】

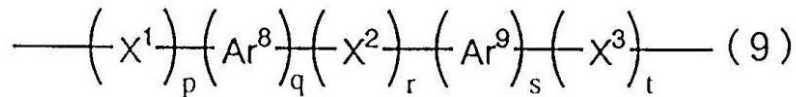
50

前記一般式(1)中のZ又は前記一般式(3)中のQが、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、 $CR^{21} = CR^{22}$ (R^{21} 及び R^{22} は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アリール基又は水素原子を示す。 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、酸素原子又は硫黄原子、或いは、これらを組み合わせた有機残基である請求項1に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項3】

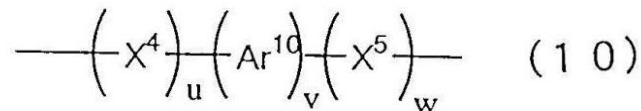
上記一般式(1)中のZ又は一般式(3)中のQが、下記一般式(9)又は(10)で示される基である請求項1に記載の電子写真感光体の製造方法。

【化10】



(式(9)中、 $X^1 \sim X^3$ は置換基を有してもよいアルキレン基、($CR^{23} = CR^{24}$) m^1 (R^{23} 及び R^{24} は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アリール基又は水素原子を示す。 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 m^1 は1~5の整数を示す。)、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、酸素原子又は硫黄原子を示す。 Ar^8 及び Ar^9 は置換基を有してもよいアリーレン基を示す。 p 、 q 、 r 、 s 及び t は0~10の整数を示す。但し、 p 、 q 、 r 、 s 及び t は同時に0であることはない。)

【化11】



(式(10)中、 Ar^{10} は置換基を有してもよいアリーレン基を示す。 X^4 及び X^5 は(CH_2) g (g は1~10の整数を示す。)、($CH=CR_{25}$) h (R^{25} は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アリール基又は水素原子を示す。 h は1~5の整数を示す。)、 $C=O$ 又は酸素原子を示す。 u 、 v 及び w は0~10の整数を示す。但し、 u 、 v 及び w は同時に0であることはない。)

【請求項4】

前記同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の酸化電位が0.4~1.2(V)である請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体の製造方法に関し、詳しくは特定の材料を含有する感光層を有する電子写真感光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電子写真感光体には、セレン、硫化カドミウム及び酸化亜鉛等の無機光導電材料が広く用いられていた。一方、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体としては、ポリ-N-ビニルカリバゾールに代表される光導電性ポリマーや2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールのような低分子の有機光導電性材料を

10

20

30

40

50

用いたもの、更には、かかる有機光導電性材料と各種染料や顔料を組み合わせたもの等が知られている。

【 0 0 0 3 】

有機光導電性材料を用いた電子写真感光体は、成膜性がよく塗工によって生産できるため、極めて生産性が高く安価な電子写真感光体を提供できる利点を有している。また、使用する染料や顔料等の選択により、感光波長域を自在にコントロールできる等の利点を有し、これまで幅広い検討がなされてきた。

【 0 0 0 4 】

特に最近では、有機光導電性染料や顔料を含有した電荷発生層と光導電性ポリマーや低分子の有機光導電性材料を含有した電荷輸送層を積層した機能分離型感光体の開発により、従来の有機電子写真感光体の欠点とされていた感度や耐久性に著しい改善がなされてきており、これが有機電子写真感光体の主流となってきた。また、機能分離型感光体において、電荷発生層は電荷発生材料とバインダー樹脂とから構成され、電荷輸送層は電荷輸送材料とバインダー樹脂から構成されているのが一般的であり、これが実用化の中心である。

10

【 0 0 0 5 】

しかしながら、高感度の機能分離型感光体を電子写真装置内で繰り返し使用した場合に、帯電性低下や感度変動を生じ、これが高耐久化の大きな妨げとなっていた。この感光体の繰り返し使用における帯電性低下や感度変動は、一つには感光体が使用される環境下での機械的特性に大きく影響される。

20

【 0 0 0 6 】

すなわち、トナーや紙との摩擦、方法又は負荷によって程度の差はあるが、クリーニング部位による摩擦等、実用上の負荷によって感光層の摩耗が生じ、膜厚が減少する。この感光体の膜厚の減少が帯電性の低下及び感度変動をもたらし、これらの変動が現像系で許容できる範囲を超えると、感光体は寿命を迎えることになる。

【 0 0 0 7 】

この摩耗等による感光体の膜厚の減少による帯電性の低下や感度変動に対しては、特開平 1 - 1 3 4 4 5 7 号公報に見られる様に電荷輸送材料をポリマー化したり、特開平 2 - 1 2 7 6 5 2 号公報の様に電荷輸送層に硬化性のバインダー樹脂を用いこれを硬化することにより電荷輸送層の強度の向上を図ることによって対策しようとする技術が開示されている。

30

【 0 0 0 8 】

しかし、摩耗による削れ以外の要素に起因する、高感度機能分離型感光体を繰り返し使用した際に生ずる帯電性や感度の変動が存在し、しかもその原因が明らかでないために、それに対しての対策が講じられることもなかった。このことが、有機感光体の高耐久化を妨げる要因の一つとして残る限り、繰り返し使用においても帯電性や感度の変動の生じない高耐久・高安定な感光体は完成するに到らない。従って、この点に関するより一層の改善が強く望まれていた。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

40

本発明の目的は、有機系機能分離型感光体の前記の欠点を解消し、繰り返し使用時における帯電性の低下、感度変動等の感光体特性の変化や劣化が非常に少なく、繰り返し使用時にも安定した性能を発揮することができる高感度な電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

本発明の別の目的は、繰り返し使用時の電位安定性が良好であり高画質な電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明に従って、導電性支持体及び該導電性支持体上に設けられた感光層を有する電子

50

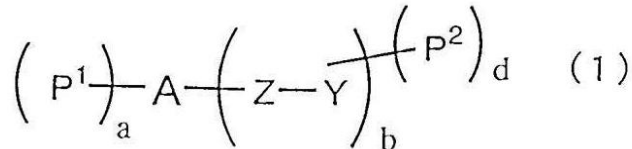
写真感光体において、

該感光層が、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層した構成であり、

該電荷発生層が、電荷発生材料と下記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物とを含有する組成物中で、該正孔輸送性化合物を熱又は紫外線による重合又は架橋によって硬化させる工程を経て形成された層であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法が提供される。

【0012】

【化12】



10

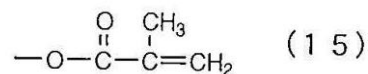
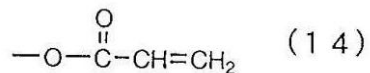
【0013】

{(式(1)中、Aは正孔輸送性基を示す。P¹及びP²は下記一般式(14)又は(15)で示される連鎖重合性官能基を示す。P¹及びP²はそれぞれ同一であっても異なってもよい。Zは置換基を有してもよい有機残基を示す。Yは水素原子を示す。a、b及びdは0又は1以上の整数を示す。但し、a=0の場合はb+dは3以上の整数であり、b又はdが0の場合はaは2以上の整数であり、その他の場合はa+b+dは3以上の整数である。また、aが2以上の場合P¹は同一であっても異なってもよい。dが2以上の場合P²は同一であっても異なってもよい。bが2以上の場合Zは同一であっても異なってもよい。)

20

【0014】

【化13】



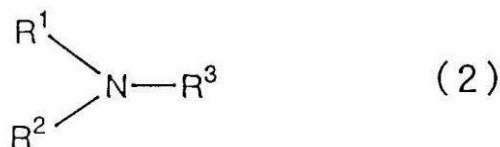
30

【0015】

また、Aの、P¹との結合部位及びZとの結合部位をそれぞれ水素原子に置き換えた正孔輸送性化合物が、下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)及び(7)のいずれかで示される化合物で示される。

【0016】

【化14】



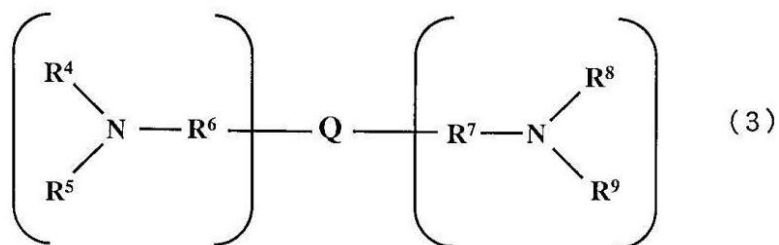
40

【0017】

(式(2)中、R¹、R²及びR³は置換基を有してもよいフェニル基を示す。R¹、R²及びR³はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0018】

【化15】



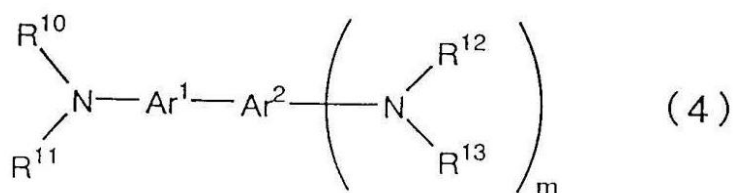
【0019】

10

(式(3)中、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^6 及び R^7 は置換基を有してもよいフェニレン基を示す。 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 と R^6 及び R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Q は置換基を有してもよい有機残基を示す。)

【0020】

【化16】



20

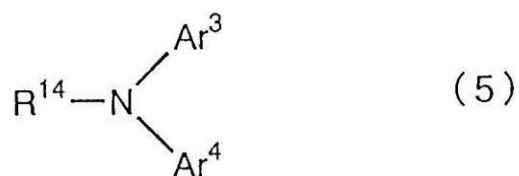
【0021】

(式(4)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Ar^1 及び Ar^2 は置換基を有してもよいフェニレン基を示す。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 m は0又は1を示す。但し、 $m=0$ の場合、 Ar^2 は置換基を有してもよいフェニル基となる。)

30

【0022】

【化17】



40

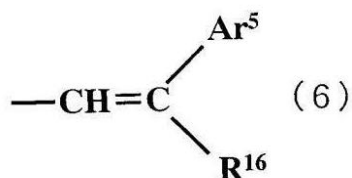
【0023】

(式(5)中、 Ar^3 及び Ar^4 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{14} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。

但し、 Ar^3 、 Ar^4 及び R^{14} のうちの少なくとも1つは下記一般式(6)で示される置換基を1つ有する。)

【0024】

【化18】



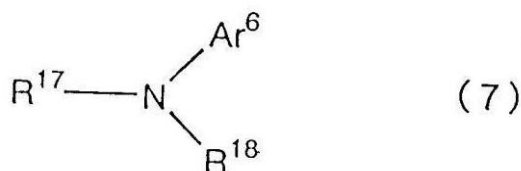
【 0 0 2 5 】

(式(6)中、 R^{16} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^5 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。)

【 0 0 2 6 】

【化19】

10



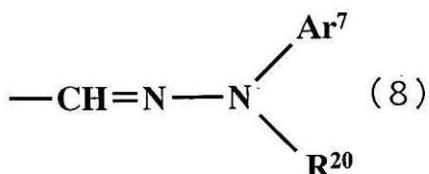
【 0 0 2 7 】

(式(7)中、 R^{17} 及び R^{18} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Ar^6 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。但し、上記一般式(7)で示される化合物は、下記一般式(8)で示される置換基を一つ以上有する。)

【 0 0 2 8 】

【化20】

20



30

【 0 0 2 9 】

(式(8)中、 R^{20} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^7 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。)

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【 0 0 3 1 】

40

本発明者らは前記欠点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、感光層が、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層した構成であり、電荷発生層が、電荷発生材料と上記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物とを含有する組成物中で、該正孔輸送性化合物を熱又は紫外線による重合又は架橋によって硬化させる工程を経て形成された層であることによって問題点を解決することができることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 3 2 】

前述した様に、機能分離型の感光体では電荷発生層と電荷輸送層が積層された構成であり、電荷発生層は電荷発生材料とバインダー樹脂とから構成され、電荷輸送層は電荷輸送材料とバインダー樹脂から構成されているのが一般的である。この構成において光感度の

50

発現は、まず電荷発生層中の電荷発生材料で光が吸収され、これによって光キャリアが発生する。次に、電荷発生材料から電荷輸送層中の電荷輸送材料に光キャリアが注入され、更に電荷輸送層内を輸送されることにより感度が発現するものと考えられている。しかしながら、この光キャリアの発生と注入の現象の詳細は非常に複雑であり、例えば電荷発生材料と電荷輸送材料との位置関係によっても微妙に変化する。

【 0 0 3 3 】

近年は、この光キャリアの発生、注入に関する種々の詳細な研究が進められており、例えば電子写真学会誌第35巻第2号(1996) p 110 ~ 115に報告されている様に、キャリア注入のみならずキャリア発生においても電荷発生材料と電荷輸送材料との位置関係の重要性が示されており、湿式塗工法によって作成された電荷発生層 / 電荷輸送層積層タイプの機能分離型感光体において、電荷発生層内に染み込んだ電荷輸送材料がキャリア発生に対して重要な役割をになっていることが報告されている。本発明者らは上述の事実を踏まえて、前記摩耗削れ以外の繰り返し使用時の感光体の帯電性や感度の変動の原因究明及び対策検討を行った。

10

【 0 0 3 4 】

その結果、まだ完全には解明されないものの、上記変動の原因も電荷発生材料と電荷輸送材料との空間的な位置関係が繰り返し使用時に変化していることに起因していることが示唆され、この対策として、電荷発生材料と上記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物とを含有する組成物中で、該正孔輸送性化合物を熱又は紫外線による重合又は架橋によって硬化させて電荷発生層を形成させることが非常に有効であることを見出したものである。

20

【 0 0 3 5 】

すなわち本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層が、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層した構成であり、電荷発生層が、電荷発生材料と上記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物とを含有する組成物中で、該正孔輸送性化合物を熱又は紫外線による重合又は架橋によって硬化させる工程を経て形成された層であることを特徴とするものである。

【 0 0 3 6 】

次に、本発明の製造方法により製造された電子写真感光体の構成を詳細に説明する。本発明の製造方法により製造された感光体の構成は導電性支持体上に感光層を有し、感光層は電荷発生層 / 電荷輸送層をこの順に積層した構成である。電荷輸送層が一般的には正孔輸送性であるため、電荷発生層 / 電荷輸送層の順の積層構成は負帯電用の感光体となる。

30

【 0 0 3 7 】

電子写真感光体の支持体としては、導電性を有するものであればいずれでもよく、例えば、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛及びステンレス等の金属や合金をドラム又はシート状に成形したもの、アルミニウム及び銅等の金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウム及び酸化錫等をプラスチックフィルムに蒸着したもの、導電性材料を単独又はバインダー樹脂と共に塗布して導電層を設けた金属、またプラスチックフィルム及び紙等が挙げられる。

40

【 0 0 3 8 】

本発明においては、導電層と感光層の間にバリアー機能と接着機能を持つ下引き層を設けることもできる。下引き層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン - アクリル酸コポリマー、アルコール可溶アミド、ポリウレタン、ゼラチン等によって形成できる。下引き層の膜厚は0.1 μm ~ 3 μm が適当である。

【 0 0 3 9 】

本発明の製造方法により製造された感光体の最も特徴的な層である電荷発生層は、電荷発生材料と上記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物とを含有する組成物中で、該正孔輸送性化合物を熱又は紫外線による重合又は架橋によって硬化させる工程を経て形成された層である。電荷発生材料としては

50

スーダンレッド、ダイアンプルー等のアゾ顔料、ピレンキノン、アントアントロン等のキノン顔料、キノシニアン顔料、ペリレン顔料、インジゴ、チオインジゴ等のインジゴ顔料、フタロシアニン顔料等が使用可能である。

【0040】

次に、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物であるが、まず本発明における連鎖重合性官能基について説明する。本発明における連鎖重合とは、高分子物の生成反応を大きく連鎖重合と逐次重合に分けた場合の前者の重合反応形態を示し、詳しくは例えば技報堂出版 三羽忠広著の「基礎 合成樹脂の化学（新版）」1995年7月25日（1版8刷）P. 24に説明されている様に、その形態が主にラジカルあるいはイオン等の中間体を經由して反応が進行する不飽和重合、開環重合そして異性化重合等のことをいう。

10

【0041】

前記一般式（1）における連鎖重合性官能基Pとは、前述の反応形態が可能な官能基を意味するが、ここではその大半を占め応用範囲の広い不飽和重合あるいは開環重合性官能基の具体例を示す。

【0042】

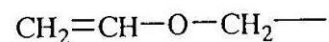
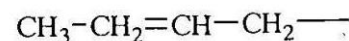
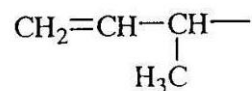
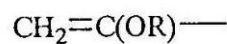
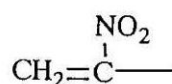
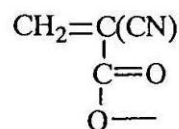
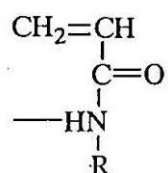
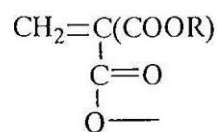
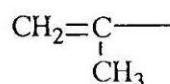
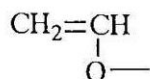
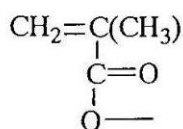
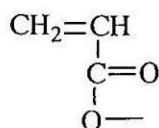
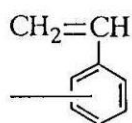
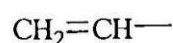
不飽和重合とは、ラジカル、イオン等によって不飽和基、例えば $C=C$ 、 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $C=N$ 等が重合する反応であるが、主には $C=C$ による場合が大部分である。不飽和重合性官能基の具体例を表1に示すが、これらに限定されるものではない。

【0043】

【表1】

20

表 1 : 不飽和重合性官能基の具体例



10

20

30

【 0 0 4 4 】

表中、Rは置換基を有してもよいメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、アンスリル基等のアリアル基又は水素原子を示す。

【 0 0 4 5 】

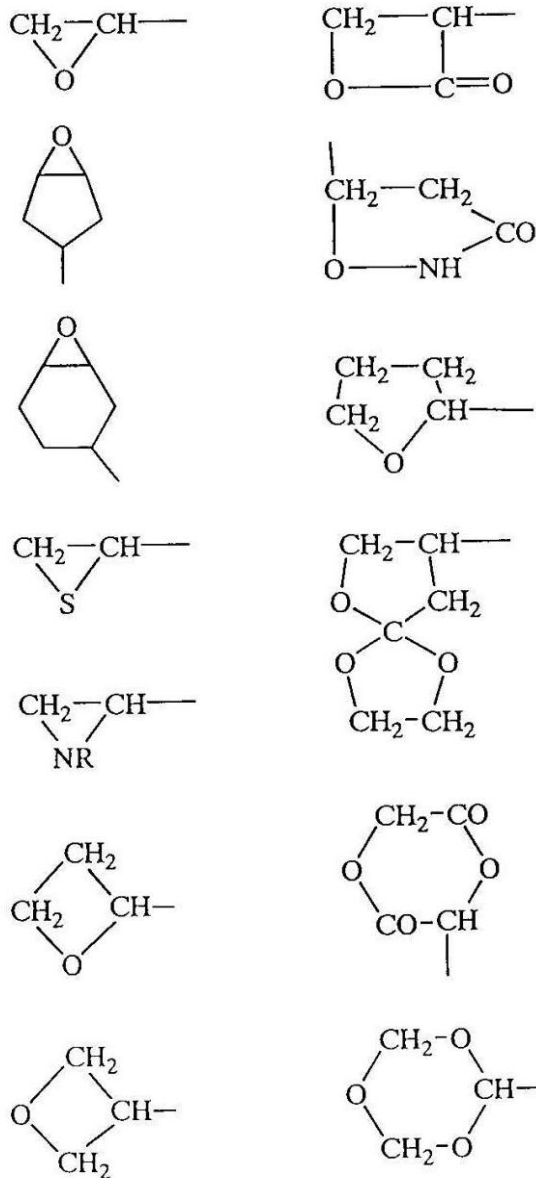
開環重合とは、炭素環、オクソ環、窒素ヘテロ環等のひずみを有した不安定な環状構造が触媒の作用で活性化され、開環すると同時に重合を繰り返し鎖状高分子物を生成する反応であるが、この場合基本的にはイオンが活性種として作用するものが大部分である。開環重合性官能基の具体例を表2に示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

【表2】

40

表 2. 開環重合性官能基の具体例



10

20

30

【 0 0 4 7 】

表中、Rは置換基を有してもよいメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、アンスリル基等のアリール基又は水素原子を示す。

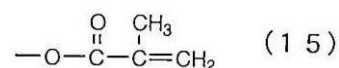
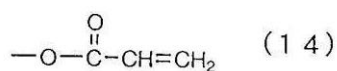
【 0 0 4 8 】

上記で説明したような本発明に係わる連鎖重合性官能基は、下記一般式(14)又は(15)で示されるものである。

40

【 0 0 4 9 】

【 化 2 1 】



【 0 0 5 0 】

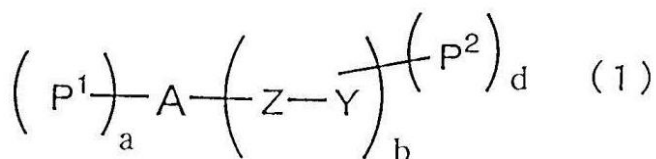
次に、本発明における正孔輸送材料について説明する。本発明で「連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物」とは、上記で説明した連鎖重合性基が上記で説明した正孔輸送

50

性化合物に官能基として二つ以上化学結合している化合物を示す。この場合それらの連鎖重合性官能基は、全て同一でも異なったものであってもよい。それらの連鎖重合性官能基を二つ以上有する正孔輸送性化合物としては、下記の一般式(1)である場合が好ましい。

【0051】

【化22】



10

【0052】

式(1)中、 P^1 及び P^2 は上記一般式(14)又は(15)で示される連鎖重合性官能基を示す。 P^1 と P^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Z は置換基を有してもよい有機残基を示す。 Y は水素原子を示す。 a 、 b 及び d は、0又は1以上の整数を示す。但し、 $a = 0$ の場合は $b + d$ は3以上の整数であり、 b 又は d が0の場合は a は2以上の整数であり、その他の場合は $a + b + d$ は3以上の整数である。また、 a が2以上の場合は P^1 は同一であっても異なってもよい。 d が2以上の場合は P^2 は同一であ

20

【0053】

なおここで、「 a が2以上の場合 P^1 は同一でも異なってもよく」とは、それぞれ異なる n 種類の連鎖重合性官能基を P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} ・・・ P^{1n} と示した場合、例えば $a = 3$ の時に正孔輸送性化合物 A に直接結合する連鎖重合性官能基 P^1 は3つとも同じものでも、二つ同じで一つは違うもの(例えば、 P^{11} と P^{11} と P^{12} とか)でも、それぞれ3つとも異なるもの(例えば、 P^{12} と P^{15} と P^{17} とか)でもよいということを意味するものである(「 d が2以上の場合 P^2 は同一でも異なってもよく」というのも、「 b が2以上の場合、 Z は同一でも異なってもよい」というのもこれと同様なことを意味するものである)。

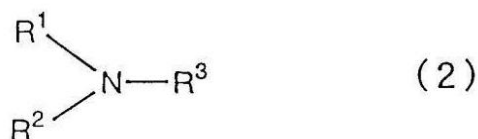
30

【0054】

上記一般式(1)の A は正孔輸送性基を示し、 P^1 や Z との結合部位を水素原子に置き換えた水素付加化合物(正孔輸送化合物)として示せば、下記一般式(2)、(3)、(4)、(5)及び(7)で示される。

【0055】

【化23】



40

【0056】

式(2)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。

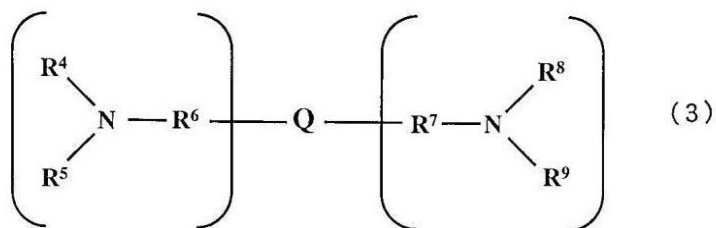
【0057】

R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、上記一般式(2)の R^1 又は R^2 又は R^3 のうち任意の2つはそれぞれ直接もしくは結合基を介して結合してもよい。その結合基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、酸素、硫黄原子等のヘテロ原子、 $CH = CH$ 基等が挙げられる。

50

【 0 0 5 8 】

【 化 2 4 】



10

【 0 0 5 9 】

式(3)中、 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^4 、 R^5 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^6 及び R^7 は置換基を有してもよいフェニレン基を示す。 R^6 と R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Q は置換基を有してもよい有機残基を示す。

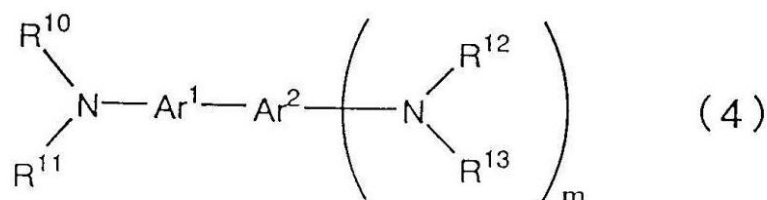
【 0 0 6 0 】

また、上記一般式(3)の R^4 又は R^5 又は R^6 のうち任意の2つあるいは R^7 又は R^8 又は R^9 のうち任意の2つはそれぞれ直接もしくは結合基を介して結合してもよい。その結合基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、酸素、硫黄原子等のヘテロ原子、 $CH=CH$ 基等が挙げられる。

20

【 0 0 6 1 】

【 化 2 5 】



30

【 0 0 6 2 】

式(4)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【 0 0 6 3 】

Ar^1 は置換基を有してもよいフェニレン基を示す。 m は0又は1を示す。 Ar^2 は $m=0$ の場合、置換基を有してもよいフェニル基を示す。 $m=1$ の場合は上記 Ar^1 と同様なフェニレン基を示す。尚、 $m=1$ の場合は、 Ar^1 と Ar^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

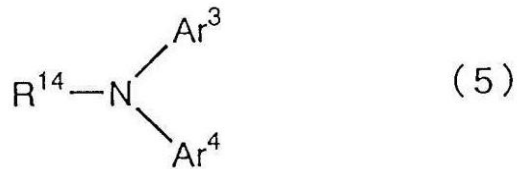
40

【 0 0 6 4 】

また、上記一般式(4)の R^{10} と R^{11} 又は R^{12} と R^{13} 又は Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ直接もしくは結合基を介して結合してもよい。その結合基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、酸素、硫黄原子等のヘテロ原子、 $CH=CH$ 基等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

【 化 2 6 】



【 0 0 6 6 】

式 (5) 中、 Ar^3 及び Ar^4 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 Ar^3 及び Ar^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{14} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。

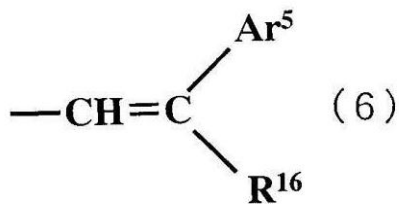
10

【 0 0 6 7 】

但し、式 (5) 中、 Ar^3 、 Ar^4 及び R^{14} のうち少なくとも1つは、下記一般式 (6) で示される置換基を1つ以上有する。

【 0 0 6 8 】

【 化 2 7 】



20

【 0 0 6 9 】

式 (6) 中、 Ar^5 は、置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{16} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。

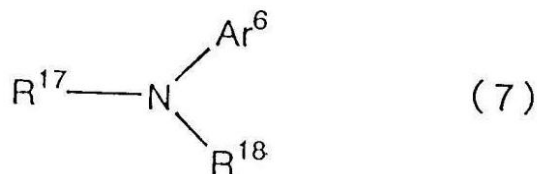
【 0 0 7 0 】

また、 Ar^5 及び R^{16} はそれぞれ直接もしくは結合基を介して結合してもよい。その結合基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、酸素、硫黄原子等のヘテロ原子、 $\text{CH}=\text{CH}$ 基等が挙げられる。

30

【 0 0 7 1 】

【 化 2 8 】



40

【 0 0 7 2 】

式 (7) 中、 R^{17} 及び R^{18} は置換基を有してもよいフェニル基を示す。 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 Ar^6 は置換基を有してもよいフェニル基を示す。

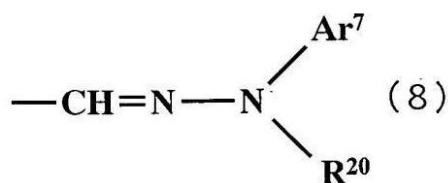
【 0 0 7 3 】

但し、上記一般式 (7) で示される化合物は、下記一般式 (8) で示される置換基を1つ以上有する。

【 0 0 7 4 】

【 化 2 9 】

50



【 0 0 7 5 】

式 (8) 中、Ar⁷ は置換基を有してもよいフェニル基を示す。R²⁰ は置換基を有してもよいフェニル基を示す。

10

【 0 0 7 6 】

また、Ar⁷ 及び R²⁰ はそれぞれ直接もしくは結合基を介して結合してもよい。その結合基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、酸素、硫黄原子等のヘテロ原子、CH=CH基等が挙げられる。

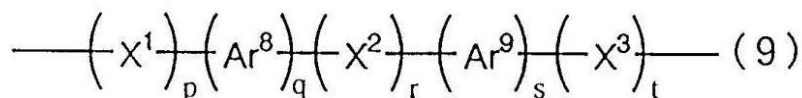
【 0 0 7 7 】

また、上記一般式 (1) 中の Z 又は上記一般式 (3) 中の Q は、置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、 $\text{CR}^{21}=\text{CR}^{22}$ (R²¹ 及び R²² はアルキル基、アリール基又は水素原子を示す。R²¹ 及び R²² はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)、C=O、S=O、SO₂、酸素原子又は硫黄原子、或いは、これらの組み合わせた有機残基を示す。その中でも下記一般式 (9) で示されるものが好ましく、下記一般式 (10) で示されるものが特に好ましい。

20

【 0 0 7 8 】

【 化 3 0 】



【 0 0 7 9 】

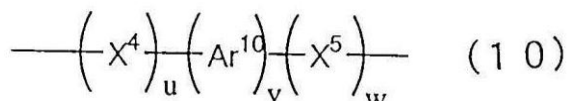
上記一般式 (9) 中、X¹、X² 及び X³ は置換基を有してもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 1 以上 20 以下のアルキレン、 $\text{CR}^{23}=\text{CR}^{24}$) m¹ (R²³ 及び R²⁴ は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基又は水素原子を示す。R²³ 及び R²⁴ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。m¹ は 1 ~ 5 の整数を示す。)、C=O、S=O、SO₂、酸素原子又は硫黄原子を示す。Ar⁸ 及び Ar⁹ は置換基を有してもよいアリーレン基 (ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ベンゾチオフェン、ピリジン、キノリン、ベンゾキノリン、カルバゾール、フェノチアジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等より 2 個の水素原子を取り除いたアリーレン基。) を示す。p、q、r、s 及び t は 0 ~ 10 の整数を示す。但し、p、q、r、s 及び t は同時に 0 であることはない。

30

40

【 0 0 8 0 】

【 化 3 1 】



【 0 0 8 1 】

上記一般式 (10) 中、X⁴ 及び X⁵ は (CH₂)_g (g は 1 ~ 10 の整数を示す。)

50

、 $(CH=CR^{25})_h(R^{25})$ は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アリール基又は水素原子を示す。 h は1～5の整数を示す。)、 $C=O$ 、又は酸素原子を示す。 Ar^{10} は置換基を有してもよいアリーレン基(ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ベンゾチオフェン、ピリジン、キノリン、ベンゾキノリン、カルバゾール、フェノチアジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等より2個の水素原子を取り除いたアリーレン基。)を示す。 u 、 v 及び w は0～10の整数を示す。特に、0～5の整数の時が好ましい。但し、 u 、 v 及び w は同時に0であることはない。

【0082】

なお、上述の一般式(1)～(10)の $R^1 \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{20} \sim R^{25}$ 、 $Ar^1 \sim Ar^{10}$ 、 $X^1 \sim X^5$ 、 Z 及び Q がそれぞれ有してもよい置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子又はニトロ基又はシアノ基又は水酸基又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基又はメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基又はフェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基又はベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、フルフリル基、チエニル基等のアラキル基又はフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピレニル基等のアリール基又はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジ(p-トリル)アミノ基等の置換アミノ基、スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基等が挙げられる。

【0083】

また、本発明における同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物は、酸化電位が1.2(V)以下であることが好ましい。つまり前記一般式(1)で示される連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物及び正孔輸送性基Aの水素付加物は、酸化電位が1.2(V)以下であることが好ましく、0.4～1.2(V)であることがより好ましい。それは、酸化電位が1.2(V)を超えると電荷発生材料よりの電荷(正孔)の注入が起こりにくく残留電位の上昇、感度悪化及び繰り返し使用時の電位変動が大きくなる等の問題が生じ、また0.4(V)未満では帯電能の低下等の問題の他に、化合物自体が容易に酸化されるために劣化しやすく、それに起因した感度悪化、画像ボケ及び繰り返し使用時の電位変動が大きくなる等の問題が生じるためである。

【0084】

なお、ここで述べている酸化電位は、以下の方法によって測定される。

【0085】

(酸化電位の測定法)

飽和カロメル電極を参照電極とし、電解液に0.1N(n-Bu)₄N⁺ClO₄⁻アセトニトリル溶液を用い、ポテンシャルスイーパによって作用電極(白金)に印加する電位をスイープし、得られた電流-電位曲線がピークを示した時の電位を酸化電位とした。詳しくは、サンプルを0.1N(n-Bu)₄N⁺ClO₄⁻アセトニトリル溶液に5～10mmol%程度の濃度になる様に溶解する。そしてこのサンプル溶液に作用電極によって電圧を加え、電圧を低電位(0V)から高電位(+1.5V)に直線的に変化させた時の電流変化を測定し、電流-電位曲線を得る。この電流-電位曲線において電流値がピーク(ピークが複数ある場合には最初のピーク)を示した時の電位を酸化電位とした。

【0086】

また更に、上記連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物は正孔輸送能として $1 \times 10^{-7} (cm^2/V \cdot sec)$ 以上のドリフト移動度を有しているものが好ましい(但し、印加電界： $5 \times 10^4 V/cm$)。 $1 \times 10^{-7} (cm^2/V \cdot sec)$ 未満では、電子写真感光体として露光後現像までに正孔が十分に移動できないため見かけ上感度が低減し、残留電位も高くなってしまう問題が発生する場合がある。

【0087】

以下に本発明に係わる、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の代表例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

【 化 3 2 】

No.	化 合 物 例
1	
2	
3	

【 0 0 8 9 】

【 化 3 3 】

No.	化 合 物 例
6	
7	
8	
9	
10	

【 0 0 9 0 】

【化 3 4】

No.	化 合 物 例
11	
12	
13	
14	

10

【 0 0 9 1 】

【化 3 5】

20

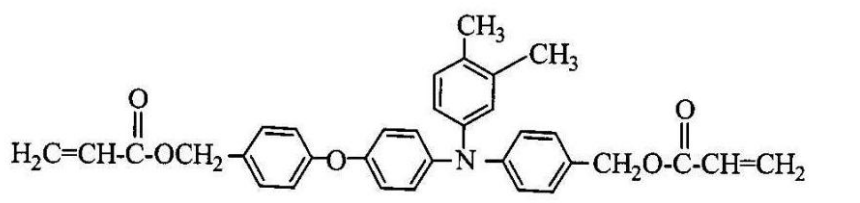
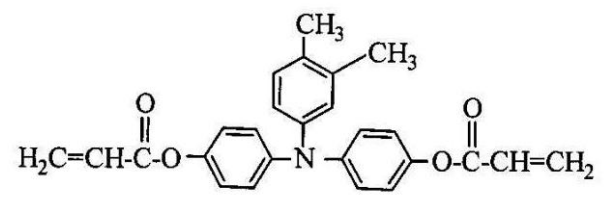
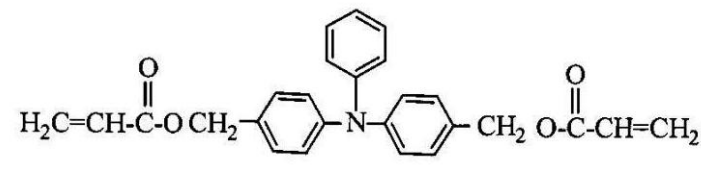
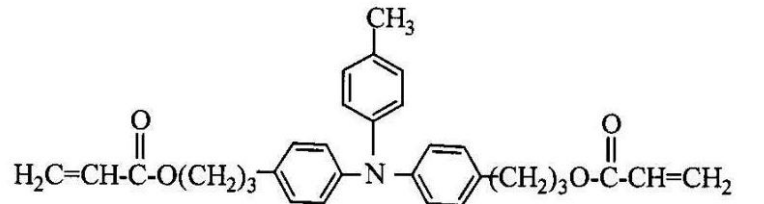
No.	化 合 物 例
18	
19	
20	

30

40

【 0 0 9 2 】

【化 3 6】

No.	化 合 物 例
21	 <chem>CC1=CC=C(C)C=C1N(Cc1ccc(OCC(=O)C=C)cc1)Cc2ccc(OCC(=O)C=C)cc2</chem>
27	 <chem>CC1=CC=C(C)C=C1N(Cc1ccc(OCC(=O)C=C)cc1)Oc2ccc(OCC(=O)C=C)cc2</chem>
28	 <chem>c1ccccc1N(Cc1ccc(OCC(=O)C=C)cc1)Cc2ccc(OCC(=O)C=C)cc2</chem>
29	 <chem>CC1=CC=C(C=C1)N(Cc1ccc(OCC(=O)C=C)cc1)Cc2ccc(OCC(=O)C=C)cc2</chem>

10

20

30

【 0 0 9 3 】

【 化 3 7 】

No.	化合物例
31	
32	
33	
34	
35	

10

20

【 0 0 9 4 】

【 化 3 8 】

No.	化合物例
36	
38	
44	

30

40

【 0 0 9 5 】

【 化 3 9 】

No.	化合物例
46	
48	
49	

10

【 0 0 9 6 】

【 化 4 0 】

No.	化合物例
64	
68	
81	

20

30

40

【 0 0 9 7 】

【 化 4 1 】

No.	化合物例
88	
93	
97	

10

20

【 0 0 9 8 】

【 化 4 2 】

No.	化合物例
101	
102	
103	
105	

30

40

【 0 0 9 9 】

【 化 4 3 】

No.	化合物例
106	
107	
110	

10

【 0 1 0 0 】

【 化 4 4 】

No.	化合物例
113	
114	
116	

20

30

40

【 0 1 0 1 】

【 化 4 5 】

No.	化 合 物 例
132	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=CC=C2)C(=O)OC3=CC=CC=C3COC4=CC=CC=C4C(=O)OC5=CC=CC=C5C=C</chem>
133	<chem>COc1ccc(cc1)N(C2=CC=CC=C2)C(=O)OC3=CC=CC=C3CCc4ccc(cc4)N(C5=CC=CC=C5)C(=O)OC6=CC=CC=C6C=C</chem>
134	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=CC=C2)C(=O)OC3=CC=CC=C3C=Cc4ccc(cc4)N(C5=CC=C(C=C5)C)C(=O)OC6=CC=CC=C6C=C</chem>

10

20

【 0 1 0 2 】

【 化 4 6 】

No.	化 合 物 例
137	<chem>CH2=CH-C(=O)-O-c1ccc(N(c2ccc(Cl)cc2)-c3ccc(OCCOCCOc4ccc(N(c5ccc(Cl)cc5)-c6ccc(OC(=O)C=C)cc6)cc4)cc1</chem>
138	<chem>CH2=CH-C(=O)-O-c1ccc(N(c2ccc(C)cc2)-c3ccc(C=Cc4ccc(C=Cc5ccc(N(c6ccc(C)cc6)-c7ccc(OC(=O)C=C)cc7)cc5)cc4)cc1</chem>
139	<chem>CH2=CH-C(=O)-O-c1ccc(N(c2ccc(OC)cc2)-c3ccc(C=Cc4ccc(C=Cc5ccc(N(c6ccc(OC)cc6)-c7ccc(OC(=O)C=C)cc7)cc5)cc4)cc1</chem>
140	<chem>CH2=CH-C(=O)-O-c1ccc(N(c2ccc(OC(=O)C=C)cc2)-c3ccc(OCCOc4ccc(N(c5ccc(OC(=O)C=C)cc5)-c6ccc(OC(=O)C=C)cc6)cc4)cc1</chem>

10

20

30

【 0 1 0 3 】

【 化 4 7 】

No.	化 合 物 例
141	<chem>CC(C(=O)OCC=C)c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)OC(=O)C=C)N(c3ccc(cc3)OC(=O)C=C)c4ccccc4</chem>
142	<chem>CC(=O)OCC=Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-])Oc3ccc(cc3)OCC4CCCCOCC4Oc5ccc(cc5)N(c6ccc(cc6)OC(=O)C=C)c7ccccc7</chem>
143	<chem>CC(=O)OCC=Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C=C)c3ccc(cc3)C=Cc4ccc(cc4)C=Cc5ccc(cc5)N(c6ccc(cc6)OC(=O)C=C)c7ccccc7C(C)C</chem>
144	<chem>CC(=O)OCC=Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)COC)C=Cc3ccc(cc3)C=Cc4ccc(cc4)N(c5ccc(cc5)OC(=O)C=C)c6ccccc6COC</chem>
149	<chem>CC(=O)OCC=Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)COC)C=Cc3ccc(cc3)C=Cc4ccc(cc4)N(c5ccc(cc5)OC(=O)C=C)c6ccccc6COC</chem>

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

【 化 4 8 】

No.	化合物例
151	
152	
154	
155	

【 0 1 0 5 】

【 化 4 9 】

No.	化合物例
157	
158	
159	

【 0 1 0 6 】

【 化 5 0 】

No.	化合物例
163	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3C4=CC=C(C=C4)C(=C/C5=CC=CC=C5/C=C/C6=CC=C(C=C6)N(C7=CC=C(C=C7)C8=CC=CC=C8C9=CC=C(C=C9)C(=O)OCC=CC=C9)C8=CC=C(C=C8)C(=O)OCC=CC=C8)C7=CC=C(C=C7)C(=O)OCC=CC=C7</chem>
164	<chem>CC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=CC=C2)C3=CC=C(C=C3)C4=CC=C(C=C4)C(=C/C5=CC=C(C=C5)C(=C/C6=CC=C(C=C6)N(C7=CC=C(C=C7)C8=CC=C(C=C8)C9=CC=C(C=C9)C(=O)OCC=CC=C9)C8=CC=C(C=C8)C(=O)OCC=CC=C8)C7=CC=C(C=C7)C(=O)OCC=CC=C7</chem>
165	<chem>COc1ccc(cc1)N(C2=CC=CC=C2)C3=CC=C(C=C3)C4=CC=C(C=C4)C(=C/C5=CC=CC=C5/C=C/C6=CC=C(C=C6)N(C7=CC=C(C=C7)C8=CC=CC=C8C9=CC=C(C=C9)C(=O)OCC=CC=C9)C8=CC=C(C=C8)C(=O)OCC=CC=C8)C7=CC=C(C=C7)C(=O)OCC=CC=C7</chem>

10

20

【 0 1 0 7 】

【 化 5 1 】

No.	化合物例
166	
167	
168	
169	

10

20

30

【 0 1 0 8 】

【 化 5 2 】

No.	化合物例
172	
174	
175	

40

【 0 1 0 9 】

【 化 5 3 】

No.	化 合 物 例
176	
177	
179	

10

20

【 0 1 1 0 】

【 化 5 4 】

No.	化 合 物 例
183	
185	
188	
195	

10

20

30

【 0 1 1 1 】

【 化 5 5 】

No.	化 合 物 例
196	
197	
199	
200	

40

【 0 1 1 2 】

50

【化 5 6】

No.	化 合 物 例
203	
204	
205	

10

【 0 1 1 3 】

【化 5 7】

No.	化 合 物 例
206	
209	
210	

20

【 0 1 1 4 】

【化 5 8】

No.	化 合 物 例
216	
219	

40

【 0 1 1 5 】

50

【化 5 9】

No.	化 合 物 例
222	
223	
224	

10

【 0 1 1 6 】

【化 6 0】

No.	化 合 物 例
231	
234	
235	

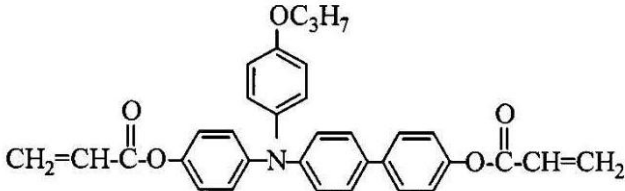
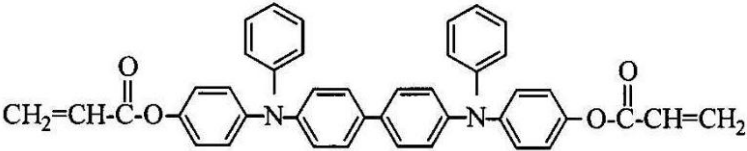
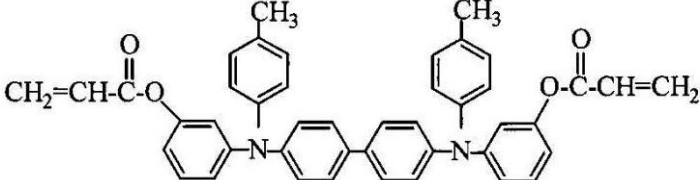
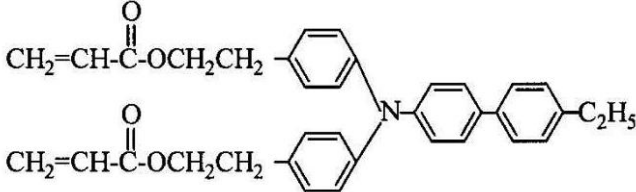
20

30

40

【 0 1 1 7 】

【化 6 1】

No.	化 合 物 例
244	 <chem>CCOC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)OC(=O)C=C)C4=CC=C(C=C4)OC(=O)C=C</chem>
246	 <chem>c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C3=CC=C(C=C3)OC(=O)C=C)c4ccc(cc4)c5ccc(cc5)N(c6ccc(cc6)C7=CC=C(C=C7)OC(=O)C=C)c8ccc(cc8)</chem>
247	 <chem>Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C3=CC=C(C=C3)OC(=O)C=C)c4ccc(cc4)c5ccc(cc5)N(c6ccc(cc6)C7=CC=C(C=C7)OC(=O)C=C)c8ccc(cc8)C</chem>
249	 <chem>CCOC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)OC(=O)C=C)C4=CC=C(C=C4)OC(=O)C=C</chem>

10

20

30

【 0 1 1 8 】

【 化 6 2 】

No.	化 合 物 例
252	
253	
254	
255	

【 0 1 1 9 】

【 化 6 3 】

No.	化 合 物 例
263	
264	
265	

【 0 1 2 0 】

【 化 6 4 】

No.	化合物例
266	
267	
279	

10

20

【 0 1 2 1 】

【 化 6 5 】

No.	化合物例
289	
290	
291	

10

20

【 0 1 2 3 】

【 化 6 7 】

No.	化合物例
297	
298	
299	
300	

30

40

【 0 1 2 4 】

【 化 6 8 】

No.	化合物例
301	
305	

10

【 0 1 2 5 】

【 化 6 9 】

20

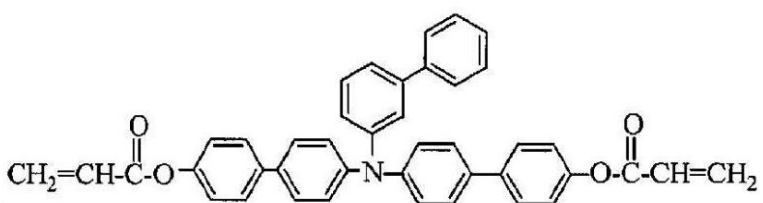
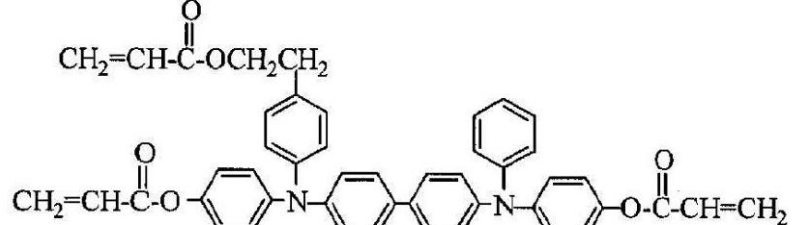
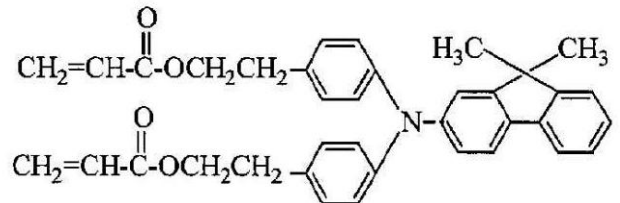
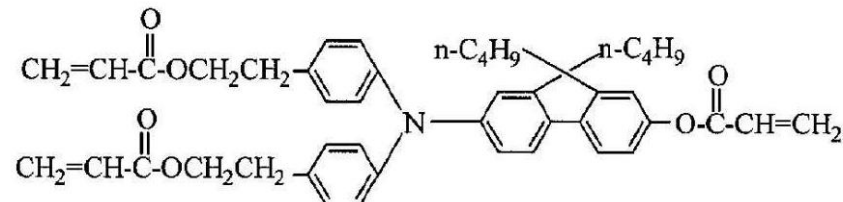
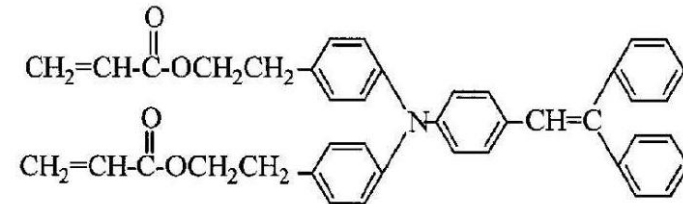
No.	化合物例
306	
307	
308	
309	
310	

30

40

【 0 1 2 6 】

【 化 7 0 】

No.	化 合 物 例
311	
314	
317	
319	
320	

【 0 1 2 7 】

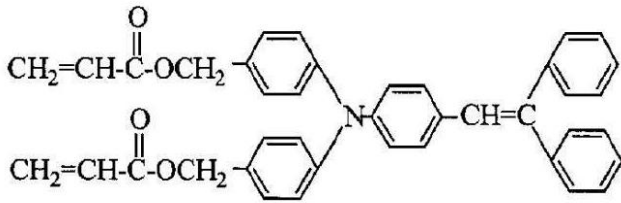
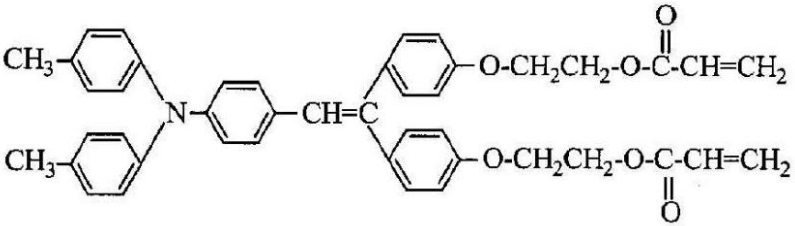
【 化 7 1 】

10

20

30

40

No.	化 合 物 例
321	
324	

【 0 1 2 8 】

【 化 7 2 】

10

20

No.	化 合 物 例
327	
328	
329	
330	

10

20

30

【 0 1 2 9 】

【 化 7 3 】

No.	化 合 物 例
331	
332	
333	
334	
337	

10

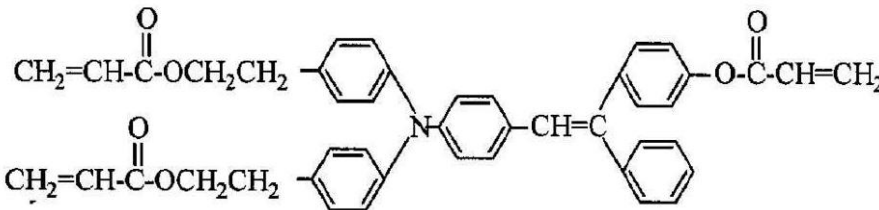
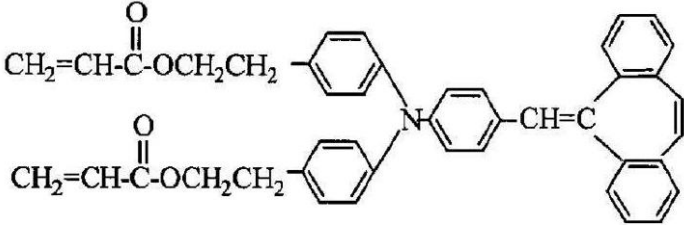
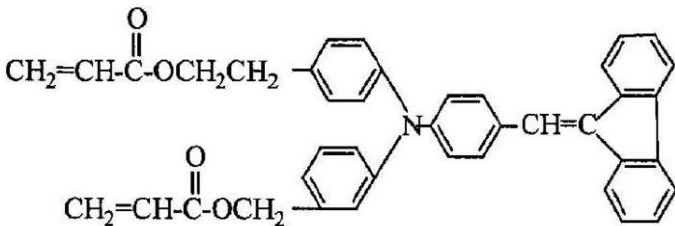
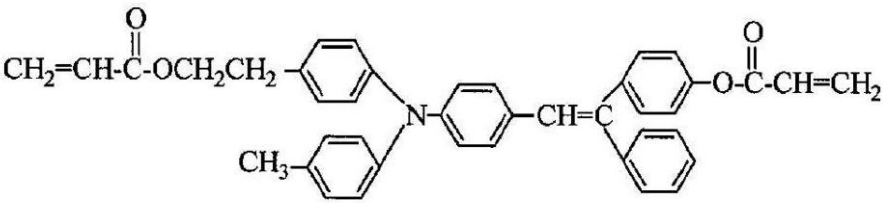
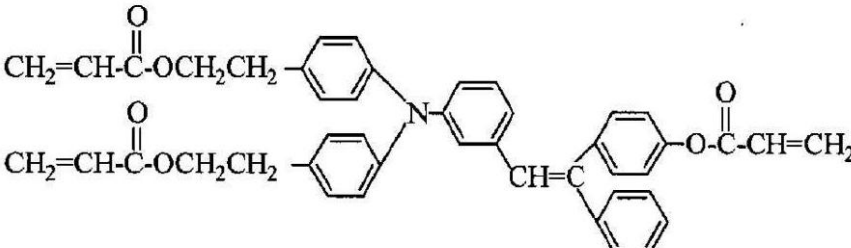
20

30

40

【 0 1 3 0 】

【化 7 4】

No.	化 合 物 例
343	
344	
346	
353	
354	

【 0 1 3 1 】

【 化 7 5 】

10

20

30

40

No.	化 合 物 例
356	
358	
359	
360	
365	

10

20

30

40

【 0 1 3 2 】

【 化 7 6 】

No.	化合物例
371	
372	
373	
375	

10

【 0 1 3 3 】

【 化 7 7 】

No.	化合物例
376	
377	
378	
379	

20

30

【 0 1 3 4 】

【 化 7 8 】

No.	化 合 物 例
385	
386	
387	
388	
389	

【 0 1 3 5 】

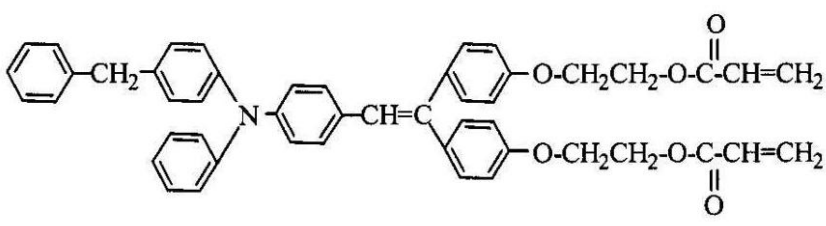
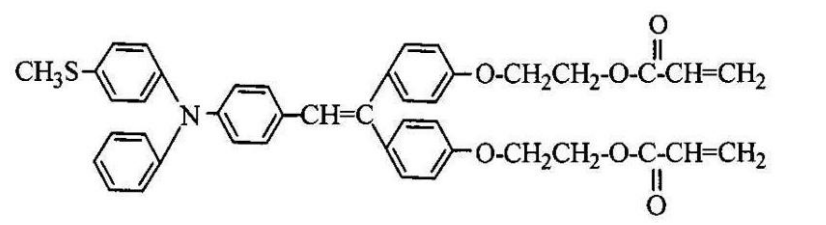
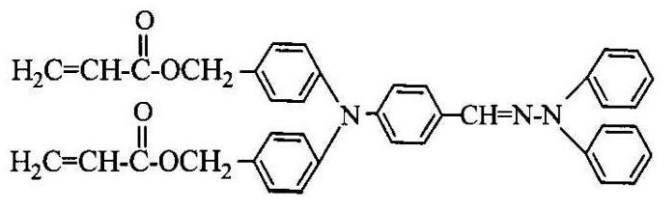
【 化 7 9 】

10

20

30

40

No.	化 合 物 例
393	
394	
399	

10

20

【 0 1 3 6 】

【 化 8 0 】

No.	化 合 物 例
404	
410	
411	

10

20

【 0 1 3 7 】

【 化 8 1 】

No.	化 合 物 例
424	
428	
429	
430	

【 0 1 3 8 】

【 化 8 2 】

10

20

30

No.	化 合 物 例
431	
440	
441	
442	

10

20

30

【 0 1 3 9 】

本発明において、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の代表的な合成方法を以下に示す。

【 0 1 4 0 】

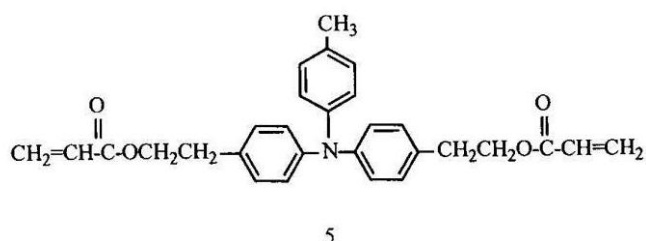
(合成例 1 : 化合物 No. 6 の合成)

以下のルートに従い合成した。

【 0 1 4 1 】

【 化 8 3 】

40



【化 8 4】

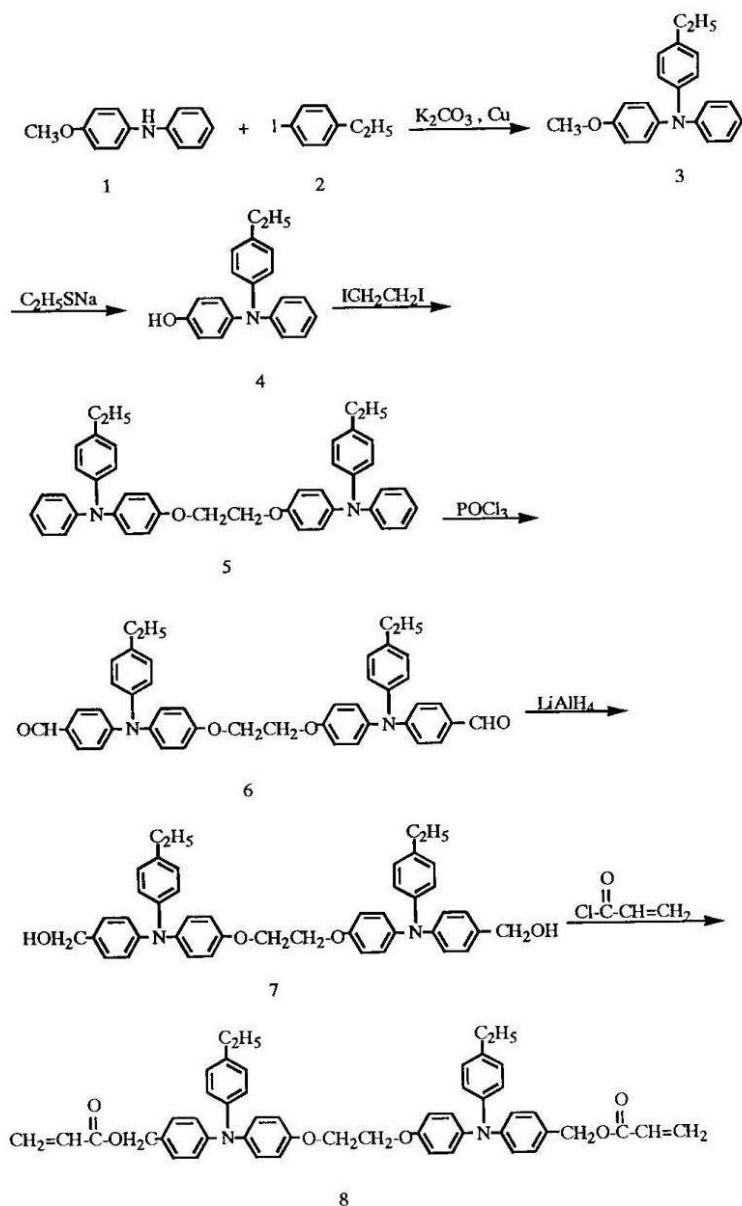
10

20

30

40

50



10

20

30

【 0 1 4 7 】

1 (70 g : 0.35 mol)、2 (98 g : 0.42 mol)、無水炭酸カリウム (73 g) 及び銅粉 (111 g) を 1, 2 - ジクロロベンゼン 600 g と共に 180 ~ 190 で加熱撹拌を 10 時間行った。反応液を濾過後、減圧下で溶媒を除去し、残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い 3 を 86.2 g 得た。

【 0 1 4 8 】

3 (80 g : 0.26 mol) を N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 300 g に加え室温で撹拌しながらエタナチオールナトリウム塩 (約 90% : 62 g) をゆっくり添加した。添加終了後そのまま室温で 1 時間撹拌後、更に還流下で 3 時間加熱撹拌を行った。冷却後反応液を水にあげ希塩酸で弱酸性にし、酢酸エチルで抽出し、有機層を更に 1.2 N の水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、水層を希塩酸で酸性にして酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧下で溶媒を除去した。残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い 4 を 64 g 得た。

40

【 0 1 4 9 】

4 を (60 g : 0.21 mol) を N, N - ジメチルホルムアミド 300 g に加え室温で撹拌しながら苛性ソーダ (8.3 g) をゆっくり添加した。添加終了後そのまま室温で 30 分間撹拌後、1, 2 - ジヨードエタン (31.7 g : 0.1 mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後 30 分間撹拌後、更に 70 で 5 時間加熱撹拌を行った。反応液を水

50

にあけトルエンで抽出を行い、有機層を更に水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧下で溶媒を除去した。残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い5を49.1 g 得た。

【0150】

DMF 182 g を0～5℃に冷却後、オキシ塩化リン63.6 g を10℃を超えない様にゆっくり滴下した。滴下終了後15分間そのまま撹拌後、5(42.2 g : 0.07 mol) / DMF 102 g 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後そのまま30分撹拌後室温に戻し2時間撹拌し、更に80～85℃に加熱し15時間撹拌を行った。反応液を約15%の酢酸ナトリウム水溶液1.5 kg にあけ12時間撹拌を行った。それを中和後、トルエンを用い抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を除去し、残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い6を23 g 得た。

10

【0151】

乾燥THF 100 ml に水素化リチウムアルミニウム0.89 g を加え室温で撹拌しているところへ6(15 g : 0.023 mol) / 乾燥THF 100 ml 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後に室温で4時間撹拌後、5%塩酸水溶液200 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後トルエンで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を除去し、残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い7を13.6 g 得た。

【0152】

7(10 g : 0.015 mol) 及びトリエチルアミン(6.1 g : 0.06 mol) を、乾燥THF 120 ml に加え0～5℃に冷却後、塩化アクリロイル(4.1 g : 0.045 mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後ゆっくり室温に戻し、室温でそのまま6時間撹拌を行った。反応液を水にあけ中和後、酢酸エチルで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を除去した。残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い8(化合物No. 152)を6.4 g 得た(酸化電位: 0.78 V)。

20

【0153】

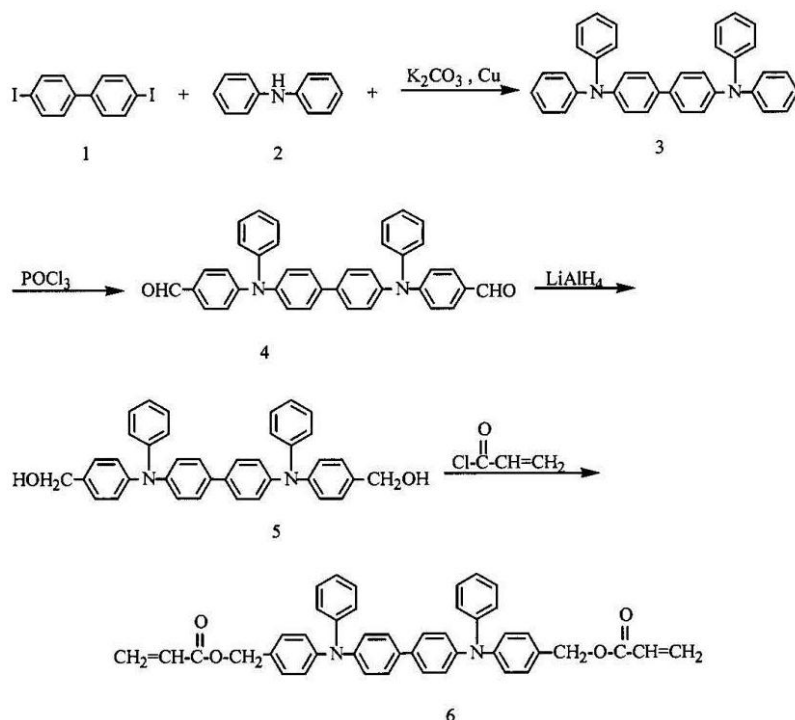
(合成例3: 化合物No. 263の合成)

以下のルートに従い合成した。

【0154】

【化85】

30



40

【0155】

50

1 (50 g : 0 . 123 mol)、2 (62 . 4 g : 0 . 369 mol)、無水炭酸カリウム (25 . 5 g) 及び銅粉 (32 g) を 1 , 2 - ジクロロベンゼン 200 g と共に 180 ~ 190 で加熱撹拌を 18 時間行った。反応液を濾過後、減圧下で溶媒を除去し、残留物をトルエン / メタノール混合溶媒で 2 回再結晶を行い 3 を 60 . 2 g 得た。

【 0156 】

DMF 242 g を 0 ~ 5 に冷却後、オキシ塩化リン (84 . 8 g : 553 . 2 mmol) を 10 を超えない様にゆっくり滴下した。滴下終了後 15 分そのまま撹拌後、3 (45 . 0 g : 92 . 2 mmol) / DMF 135 g 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後そのまま 30 分撹拌後室温に戻し、2 時間撹拌し更に 80 ~ 85 に加熱し 8 時間撹拌を行った。反応液を約 15 % の酢酸ナトリウム水溶液 2 . 5 kg にあけ 12 時間撹拌を行った。それを中和後、トルエンを用い抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を除去し、残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い 4 を 40 . 5 g 得た。

10

【 0157 】

乾燥 THF 100 ml に水素化リチウムアルミニウム 0 . 89 g を加え室温で撹拌しているところへ 4 (37 g : 68 mmol) / 乾燥 THF 600 ml 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で 4 時間撹拌後、5 % 塩酸水溶液 500 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後トルエンで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を除去し、残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い 5 を 26 . 3 g 得た。

【 0158 】

5 (20 g : 36 mmol) 及びトリエチルアミン (12 . 8 g : 126 mmol) を、乾燥 THF 130 ml に加え 0 ~ 5 に冷却後、塩化アクリロイル (9 . 8 g : 108 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後ゆっくり室温に戻し、室温でそのまま 6 時間撹拌を行った。反応液を水にあけ中和後、酢酸エチルで抽出し有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を除去した。残留物をシリカゲルカラムを用いカラム精製を行い 6 (化合物 No . 263) を 11 . 2 g 得た (酸化電位 : 0 . 80 V)。

20

【 0159 】

本発明においては、前記同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を重合・架橋させることで、その感光層中において、正孔輸送能を有する化合物は位置的に固定されるが、特に二つ以上の連鎖重合性官能基を持つ場合には、二つ以上の架橋点をもって 3 次元架橋構造の中に共有結合を介して取り込まれるため、電位安定性に対する効果は更に大きくなる。前記正孔輸送性化合物は、そのみを重合・架橋させる、あるいは他の連鎖重合性基を有する化合物と混合させることのいずれもが可能であり、その種類 / 比率は全て任意である。

30

【 0160 】

ここで言う他の連鎖重合性基を有する化合物とは、連鎖重合性基を有する単量体あるいはオリゴマー / ポリマーのいずれもが含まれる。正孔輸送性化合物の官能基とその他の連鎖重合性化合物の官能基が同一の基あるいは互いに重合可能な基である場合には、両者は共有結合を介した共重合 3 次元架橋構造をとることが可能である。

【 0161 】

本発明において、前記連鎖重合性基の重合・架橋反応は、熱あるいは紫外線のいずれの方法をも用いることができる。熱により重合反応を行う場合は、熱エネルギーのみで重合反応が進行するものと重合開始剤が必要となる場合があるが、より低い温度で効率よく反応を進行させるためには、開始剤の添加が望ましい。

40

【 0162 】

この場合に用いられる重合開始剤としては、室温以上で半減期を有するものであればよく、その具体例は、過硫酸アンモン、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサパーオキシド、t - ブチルハイドロパーオキシド、ジ t - ブチルパーオキシド等の過酸化物、アゾビスブチロニトリル等のアゾ系等である。添加量は、連鎖重合性基を有する化合物の全重量 100 重量部に対して 0 . 01 ~ 10 重量部程度であり、開始剤に応じて反応系の温度は室温 ~ 200 の間で適宜選択できる。

50

【0163】

本発明において紫外線を用いた場合の重合・架橋に関しては、紫外線（光）エネルギーのみで反応が進行する場合はごく稀であり、一般には光重合開始剤が併用される。この場合の重合開始剤とは、主には波長400nm以下の紫外線を吸収してラジカルやイオン等の活性種を生成し、重合を開始させるものを指すがそれらの具体例は、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾフェノン、チオキサノン系等のラジカル重合開始剤、またジアゾニウム化合物、スルフォニウム化合物、ヨードニウム化合物、金属錯体化合物等のイオン重合開始剤等である。

【0164】

開始剤の添加量は、連鎖重合性基を有する化合物の全重量100重量部に対して0.01～50重量部程度である。本発明においては、上述した熱及び光重合開始剤を併用することも可能である。

【0165】

前記連鎖重合性基を有する正孔輸送性化合物を電荷輸送層に用いた場合の前記正孔輸送性化合物の量は、重合硬化後の電荷輸送層膜の全重量に対して、前記一般式(1)で示される連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性基Aの水素付加物が分子量換算で10～90%が好ましく、より好ましくは20～80%含有されていることである。多すぎると電荷発生層中の電子の輸送能が低下し、感度低下及び残留電位の上昇等の問題点が生じ、少ないと電位安定化の効果が不十分となる。

【0166】

また、前記正孔輸送性化合物と連鎖重合性基を有しない単量体あるいはオリゴマー/ポリマーや連鎖重合性以外の重合性基を有する単量体あるいはオリゴマー/ポリマー等から電荷発生層を形成してもよい。更に、場合によっては3次元架橋構造に化学結合的に組み込まれないすなわち連鎖重合性官能基を有しない正孔輸送性化合物を含有することも可能である。

【0167】

本発明の製造方法により製造された感光体の電荷発生層の製造方法は、前記電荷発生材料と連鎖重合性官能基を有する正孔輸送化合物とを溶剤及び必要によって重合開始剤、更に必要によって0.3～4倍量のバインダー樹脂と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター及びロールミル等の方法でよく分散し、分散液を塗布し、乾燥されて形成される。その膜厚は5μm以下であることが好ましく、特に0.1～2μmの範囲であることが好ましい。

【0168】

バインダー樹脂を用いる場合、例えば、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、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0169】

電荷発生層の形成方法は、前記電荷発生材料及び前記連鎖重合性基を有する前記正孔輸送性化合物、必要によって重合開始剤、更に必要によってバインダー樹脂を含有する溶液を塗布後、重合・架橋反応をさせて形成する。これらの溶液を塗布する方法は、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法及びスピンコーティング法等が知られているが、効率性や生産性の点からは浸漬コーティング法が好ましい。

【0170】

積層型感光体の電荷輸送層は、主鎖又は側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリン等の含窒素複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物等

10

20

30

40

50

の電荷輸送材料を成膜性を有す樹脂に溶解させた塗工液を用いて形成される。

【0171】

この様な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、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル等が挙げられる。電荷輸送層の膜厚は5 ~ 40 μm が好ましく、より好ましくは10 ~ 30 μm の範囲である。

【0172】

なお、本発明において電荷輸送材料として、特開平1 - 134457号公報、特開平9 - 319101号公報に示される高分子電荷輸送化合物を用いた場合に感光体の総合的な耐久性は飛躍的に向上し、摩耗削れの低減と帯電性や感度の変動の低減を両立する。更に、電荷輸送層に電荷発生層と同一の前記一般式(1)で示される同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物、前記正孔輸送性化合物を重合又は架橋し硬化したものの一方又は両方を含有した場合には改善効果が顕著であり、特に安定性、耐久性に優れた感光体となる。また、この場合にも連鎖重合性基を有する正孔輸送性化合物は、熱又は紫外線によって重合・架橋させることが好ましい。

10

【0173】

本発明における感光層(電荷発生層/電荷輸送層)には、各種添加剤を添加することができる。添加剤とは酸化防止剤及び紫外線吸収剤等の劣化防止剤や、フッ素原子含有樹脂微粒子等の潤剤その他である。

【0174】

図1に本発明の製造方法により製造された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。

20

【0175】

図において、1はドラム状の本発明の製造方法により製造された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又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行く。

【0176】

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の回転と同期して取り出されて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されて行く。

30

【0177】

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。

【0178】

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が帯電ローラー等の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。

【0179】

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の少なくとも一つを感光体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。

40

【0180】

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、あるいはセンサーで原稿を読みとり、信号化し、この信号に従って行

50

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。

【0181】

本発明の製造方法により製造された電子写真感光体は、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、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0182】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、「部」は重量部を示す。

【0183】

10

(実施例1)

まず、導電層用の塗料を以下の手順で調製した。10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した導電性酸化チタン粉体50部、フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部及びシリコンオイル(ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000)0.002部を1mm ガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して調製した。この塗料を30mm のアルミニウムシリンダー上に浸漬塗布方法で塗布し、140 で30分間乾燥して、膜厚が20 μ mの導電層を形成した。

【0184】

次に、N-メトキシメチル化ナイロン5部をメタノール95部中に溶解し、中間層用塗料を調製した。この塗料を前記の導電層上に浸漬コーティング法によって塗布し、100で20分間乾燥して、膜厚が0.6 μ mの中間層を形成した。

20

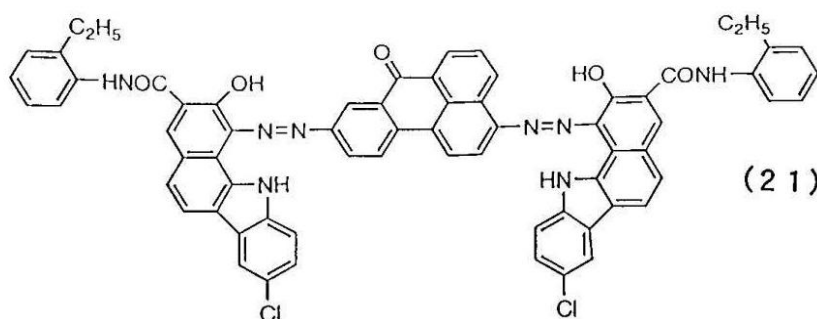
【0185】

次に、下記構造式(21)のビスアゾ顔料5部、化合物例No.6の正孔輸送性化合物10部及びシクロヘキサノン60部を1mm ガラスビーズを用いたサンドミル装置で24時間分散し、更にテトラヒドロフラン60部及び下記構造式(22)の光重合開始剤0.6部を加えて溶解し、電荷発生層用塗料を調製した。この塗料を前記の中間層の上にコーティングし、メタルハライドランプを用いて500mW/cm²の光強度で60秒間紫外線照射を行い、硬化させることによって膜厚が0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0186】

30

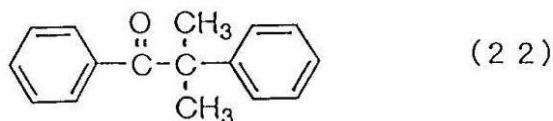
【化86】



40

【0187】

【化87】



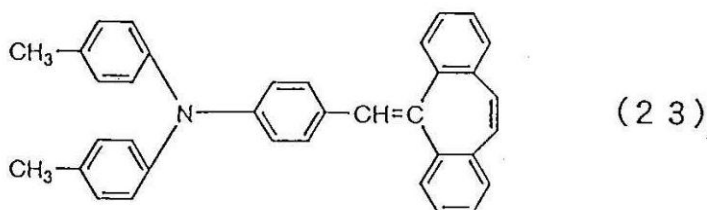
【0188】

次いで、下記構造式(23)の正孔輸送性化合物60部及びZ型ポリカーボネート樹脂(重量平均分子量2000)80部をモノクロロベンゼン30部/ジクロロメタン10部の混合溶媒中に溶解し、電荷輸送層用塗料を調製した。この塗料を前記の電荷発生層上にコーティングし、120℃にて30分間乾燥させて膜厚が15μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

10

【0189】

【化88】



20

【0190】

作製した電子写真感光体について、電子写真特性及び繰り返し使用時の安定性を評価した。電子写真特性及び繰り返し使用時の安定性は、この感光体をキヤノン(株)製LBPS-Xからクリーナー及び現像器を取り除いた機械に装着して評価した。初期の感光体特性[暗部電位V_d、光減衰感度(暗部電位-700V設定で-150Vに光減衰させるために必要な光量)及び残留電位V_{s1}(光減衰感度の光量の3倍の光量を照射した時の電位)]を測定し、更に10000枚分の非通紙耐久試験を行い、各々の変化値V_d、V₁(初期にV₁が-150Vとなる光量と同量の光量を耐久後に照射した時のV₁の変化量)及びV_{s1}を求めた。

30

【0191】

結果を表3に示すが、本発明の製造方法により製造された感光体では初期の感光体特性が良好であり、繰り返し使用においても感光体特性にはほとんど変化が見られず、非常に安定した良好な特性を示している。

【0192】

(実施例2~5)

実施例1において正孔輸送性化合物No.6を各々化合物例No.139、151、265及び356に代えた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。その結果を表3に示す。

40

【0193】

(実施例9)

実施例1と同様にして支持体、導電層、下引き層を形成した。次に、CuK特性X線回折のブラッグ角(2θ±0.2°)の9.0°、14.2°、23.9°及び27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアンを3部、ポリビニルブチラール(商品名:エスレックBM2、積水化学(株))樹脂1部、化合物例No.358を5部及びシクロヘキサノン35部を1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して、その後に酢酸エチル60部及び構造式(22)に示される光重合開始剤0.6部

50

を加えて溶解し、電荷発生層用塗料を調製した。この塗料を前記の中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、メタルハライドランプを用いて $500 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の光強度で 60 秒間紫外線照射を行い、硬化させることによって膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0194】

次に、この電荷発生層の上に実施例 1 と同様に電荷輸送層用塗料を用いて浸漬コーティング法に塗布した後、120 で 30 分間加熱乾燥を行い膜厚が $20 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。この感光体を実施例 1 と同様に評価した、その結果を表 3 に示す。

【0195】

(実施例 10 ~ 14)

実施例 9 において正孔輸送性化合物 No. 358 を各々化合物例 No. 139、154、222、344 及び 410 に代えた以外は、実施例 9 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。その結果を表 3 に示す。

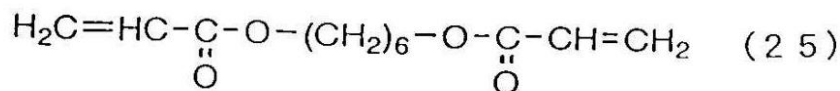
【0196】

(実施例 15)

実施例 9 において電荷発生層における正孔輸送性化合物の量を 3 部とし、更に下記構造式 (25) の構造を有するアクリルモノマーを 2 部添加した以外は、実施例 9 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。その結果を表 3 に示す。

【0197】

【化 89】



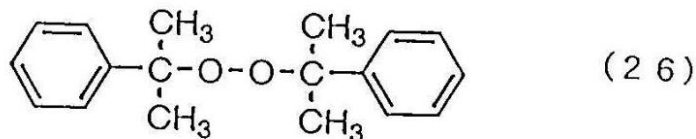
【0198】

(実施例 16)

実施例 9 において構造式 (22) に示される光重合開始剤を下記構造式 (26) に示される熱重合開始剤に代え、紫外線硬化反応の代わりに熱硬化反応とし 140 にて 1 時間とした以外は、実施例 9 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。その結果を表 3 に示す。

【0199】

【化 90】



【0200】

(実施例 17)

実施例 9 と同様に電荷発生層まで成形した。次に、化合物例 No. 358 の正孔輸送性化合物 60 部をモノクロロベンゼン 30 部 / ジクロロメタン 30 部の混合溶媒中に溶解し、電荷輸送層用塗料を調製した。この塗料を前記の電荷発生層上にコーティングし、50 にて 10 分間の乾燥させた後に、加速電圧 150 kV 、照射線量 20 Mrad の条件で電子線を照射し、電荷輸送層中の樹脂を硬化させ、膜厚が $17 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0201】

この感光体を実施例 1 と同様に評価した結果、初期特性、繰り返し使用時の安定性共に

10

20

30

40

50

非常に良好であった。その結果を表 3 に示す。

【 0 2 0 2 】

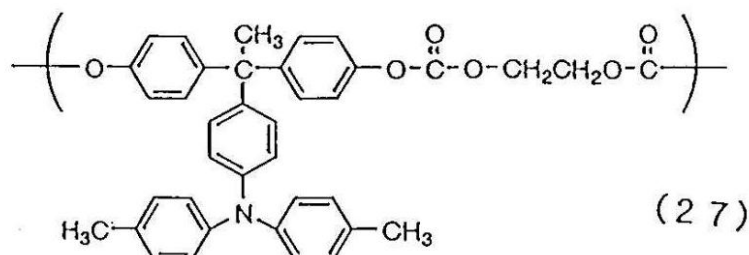
(実施例 1 8)

実施例 9 と同様に電荷発生層まで形成した後、特開平 8 - 2 4 8 6 4 9 号公報の P 1 0 ~ 1 1 に記載されている製造法に従って合成した下記構造式 (2 7) のポリカーボネート樹脂 2 0 部をテトラヒドロフラン 8 0 部に溶解して調製した電荷輸送層用塗料を用いて、前記電荷発生層上に電荷輸送層を形成した。この時の電荷輸送層の膜厚は 1 7 μ m であった。この電子写真感光体を実施例 1 と同様に評価した結果、初期特性及び繰り返し使用時の安定性共に良好な結果となった。その結果を表 3 に示す。

【 0 2 0 3 】

10

【 化 9 1 】



20

【 0 2 0 4 】

(比較例 1)

実施例 1 において電荷発生層に用いた連鎖重合基を有する正孔輸送性化合物の代わりに同量のポリビニルブチラル（商品名：エスレック B M 2、積水化学（株））樹脂を用いて、電荷輸送層塗布後の電子線照射を行わない以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。その結果、表 3 に示す様に初期特性は良好であったが、繰り返し使用後の暗部電位 V d の絶対値は低下し、V l、V s l の絶対値は共に上昇し、安定性に劣る結果となった。

30

【 0 2 0 5 】

(比較例 2)

比較例 1 において電荷発生層内の電荷発生材料を実施例 9 のものに代えた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。その結果、表 3 に示す様に初期特性は良好であったが、繰り返し使用時において暗部電位 V d、V l、及び V s l の絶対値は共に減少し、安定性に劣る結果となった。

【 0 2 0 6 】

(比較例 3)

実施例 9 において電荷発生層に用いた連鎖重合性基を持つ正孔輸送性化合物を構造式 (2 3) で示される重合性基を持たない正孔輸送性化合物に代えた以外は、実施例 9 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果、表 3 に示す様に初期特性は良好であったが、繰り返し使用の安定性は、比較例 2 よりは安定しているが実施例 9 に比べると不安定であり、安定性が十分ではなかった。

40

【 0 2 0 7 】

【 表 3 】

表 3

	初期電位特性			耐久電位変動		
	V _d (V)	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	V _{sl} (V)	ΔV_d (V)	ΔV_l (V)	ΔV_{sl} (V)
実施例 1	-700	1.41	65	10	15	-10
2	-700	1.25	70	10	15	-5
3	-700	1.30	70	15	15	-10
4	-700	1.32	65	10	10	-10
5	-700	1.30	70	15	10	-5
9	-700	0.36	70	15	10	-15
10	-700	0.38	70	20	15	10
11	-700	0.34	70	20	15	10
12	-700	0.35	65	15	15	5
13	-700	0.34	65	15	15	10
14	-700	0.43	80	20	15	10
15	-700	0.40	80	20	15	10
16	-700	0.42	80	20	20	10
17	-700	0.35	60	10	10	5
18	-700	0.36	65	15	10	5
比較例 1	-700	1.38	80	60	-40	-50
2	-700	0.34	90	50	60	50
3	-700	0.32	60	35	40	35

10

20

【 0 2 0 8 】

【 発 明 の 効 果 】

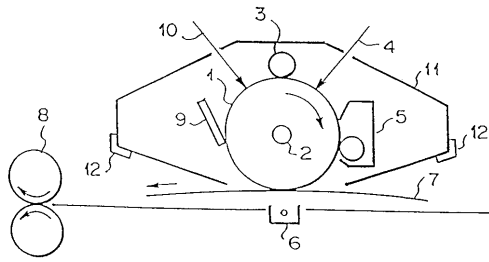
本発明の製造方法により製造された電子写真感光体は、繰り返し使用時の電位の安定性に優れた効果を有する。更に、感度、残留電位等の電子写真特性も非常に良好であり、常に安定した性能を発揮することができる。また、電子写真感光体の効果は、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置においても当然に発揮され、長期間高画質が維持される。

30

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明の製造方法により製造された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の例を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 雨宮 昇司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 関谷 道代
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 阿久津 弘

- (56)参考文献 特開平07-114189(JP,A)
特開平08-101513(JP,A)
特開平09-288361(JP,A)
特開平10-182760(JP,A)
特開平09-106085(JP,A)
特開昭64-001728(JP,A)
特開平10-251277(JP,A)
特開平09-127713(JP,A)
特開平05-216249(JP,A)
特開平06-317915(JP,A)
特開平05-100464(JP,A)
特開平10-097122(JP,A)
特開平08-262779(JP,A)
特開平10-282698(JP,A)
特開平06-266136(JP,A)
特開平08-278649(JP,A)
特開平06-289629(JP,A)
特開平02-214867(JP,A)
特開平10-260538(JP,A)
特開平09-316012(JP,A)
特開平08-160640(JP,A)
特開平10-097090(JP,A)
特開平04-084180(JP,A)
特開平04-195062(JP,A)
特開平05-019518(JP,A)
特開平06-130710(JP,A)
特開平11-316466(JP,A)
特開昭54-119924(JP,A)
特開2000-147814(JP,A)
特開2000-147813(JP,A)
特開2000-147815(JP,A)
特開2000-147804(JP,A)
特開2000-206715(JP,A)
特開2000-206716(JP,A)
特開2000-206718(JP,A)
特開2000-019749(JP,A)
特開平10-111576(JP,A)
特開平09-138512(JP,A)
特開平03-246551(JP,A)
特開平07-333872(JP,A)
特開昭61-129654(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 5/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)