

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4971764号

(P4971764)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012. 4. 13)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 5/07 (2006. 01)

G 0 3 G 5/07 1 0 1

G 0 3 G 5/06 (2006. 01)

G 0 3 G 5/06 3 1 4 B

G 0 3 G 5/14 (2006. 01)

G 0 3 G 5/14 1 0 1 D

G 0 3 G 5/07 1 0 3

請求項の数 9 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2006-321761 (P2006-321761)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成18年11月29日 (2006. 11. 29)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-179031 (P2007-179031A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成19年7月12日 (2007. 7. 12)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成21年11月27日 (2009. 11. 27)		弁理士 岡部 譲
(31) 優先権主張番号	特願2005-346210 (P2005-346210)	(74) 代理人	100064447
(32) 優先日	平成17年11月30日 (2005. 11. 30)		弁理士 岡部 正夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100096688
			弁理士 本宮 照久
		(74) 代理人	100102808
			弁理士 高梨 憲通

最終頁に続く

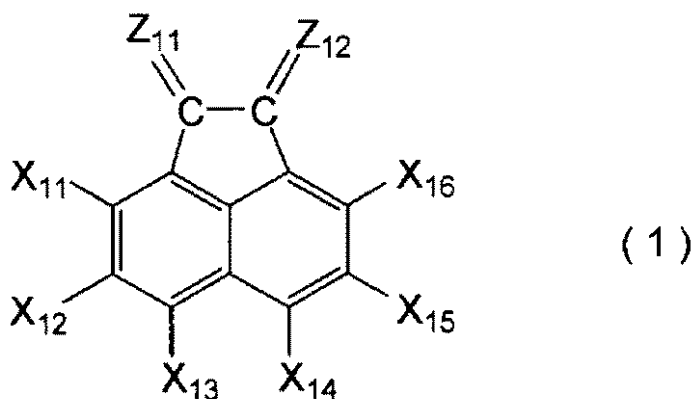
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

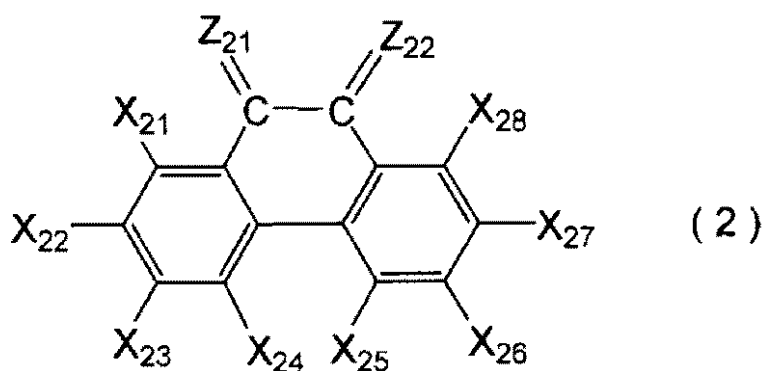
【請求項 1】

導電性支持体、該導電性支持体上に形成された中間層、及び、該中間層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、該中間層が、下記構造式(1)乃至(3)のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質の重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

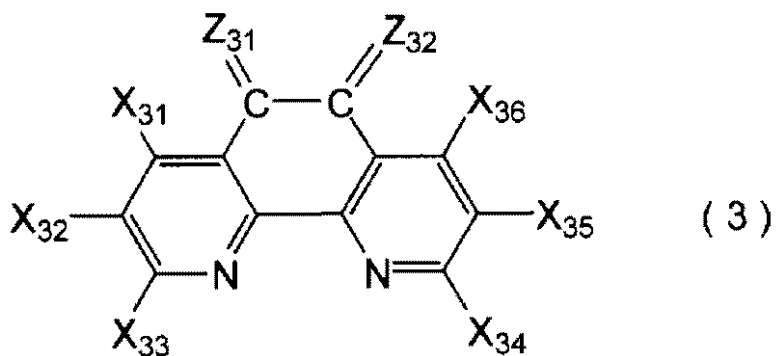
## 【化 1】



10



20



30

(上記構造式(1)乃至(3)中、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{31}$ 、 $Z_{32}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、 $C(CN)_2$ 、 $N-R$ 、 $C(CN)COR$ 、 $C(CN)COOR$ 、 $C(CN)R$ 、又は、 $C(COOR)_2$  ( $R$ は、置換基を有してもよいアリール基若しくはアルキル基を示す。)を示す。 $X_{11}$ 乃至 $X_{16}$ の少なくとも1つ、 $X_{21}$ 乃至 $X_{28}$ の少なくとも1つ、及び、 $X_{31}$ 乃至 $X_{36}$ の少なくとも1つは、それぞれ重合性官能基を示し、重合性官能基以外は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、又は、置換基を有してもよいアルキル基を示す。)

40

## 【請求項 2】

前記重合性官能基が、炭素-炭素二重結合を有する基である請求項1に記載の電子写真感光体。

50

**【請求項 3】**

前記炭素 - 炭素二重結合を有する基が、アクリロイル基、メタクリロイル基及びスチリル基からなる群より選択される基である請求項 2 に記載の電子写真感光体。

**【請求項 4】**

前記重合性官能基が、水酸基、カルボキシル基及びアルデヒド基からなる群より選択される基である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

**【請求項 5】**

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体を製造する方法であって、

前記電子輸送物質を含有する中間層用塗布液を前記導電性支持体上に塗布した後、塗布された該中間層用塗布液中の前記電子輸送物質が有する重合性官能基を熱又は放射線により反応させ、前記電子輸送物質を重合させることによって前記中間層を形成する工程を有する電子写真感光体の製造方法。

10

**【請求項 6】**

前記中間層用塗布液中の前記電子輸送物質の含有量が、前記中間層用塗布液中の全固形分に対して 30 質量%以上 100 質量%以下である請求項 5 に記載の電子写真感光体の製造方法。

**【請求項 7】**

前記中間層用塗布液中の前記電子輸送物質の含有量が、前記中間層用塗布液中の全固形分に対して 50 質量%以上 100 質量%以下である請求項 5 に記載の電子写真感光体の製造方法。

20

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体の表面を帯電するための帯電手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像するための現像手段及び該電子写真感光体の表面の転写残りトナーを除去するためのクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、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 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体の表面を帯電するための帯電手段、帯電された該電子写真感光体の表面に対して露光を行って該電子写真感光体の表面に静電潜像を形成するための露光手段、該電子写真感光体の表面に形成された静電潜像をトナーで現像するための現像手段及び該電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写するための転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、特定の電荷輸送物質を含有する電子写真感光体、該電子写真感光体の製造方法、該電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

40

**【背景技術】****【0002】**

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

**【0003】**

画像欠陥の代表的なものとしては、画像スジ、白地部分の黒点、黒字部分の白点、白地部分の地カブリ等が挙げられる。更にはデジタル複写機やレーザービームプリンター等のレーザーダイオードを光源として露光を行う場合には、支持体の表面形状や電子写真感光

50

体の膜厚ムラ等の要因によって発生する干渉縞等が挙げられる。

【 0 0 0 4 】

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

【 0 0 0 5 】

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

【 0 0 0 6 】

ブロッキング機能及び適度な範囲の電氣的抵抗特性を有する中間層として、例えば、有機高分子からなる中間層としては特許文献 1 や特許文献 2、また、金属酸化物や金属窒化物を有機高分子中に分散した中間層としては特許文献 3 や特許文献 4 等が提案されている。

【 0 0 0 7 】

上述の材料を中間層として用いた電子写真感光体は、温湿度の変化に応じて中間層の電氣抵抗が変化し易く、低温低湿下から高温高湿下の全環境において安定して優れた電位特性を有し、優れた画像を形成し得る電子写真感光体を作製することが困難であった。

【 0 0 0 8 】

また、感光層から導電性支持体へのキャリア注入性向上させる中間層として、例えば、特許文献 5 乃至 9 等には、下引き層に電子輸送物質を含有させることが記載されている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、今日の電子写真技術の発展は著しく、電子写真感光体に求められる特性に対しても非常に高度な技術が要求されている。例えば、プロセススピードは年々速くなり、帯電特性、感度や耐久安定性等が求められるようになってきている。特に、近年ではカラー化に代表されるように高画質化が叫ばれ、白黒画像が文字中心の画像だったものが、カラー化により、写真に代表されるハーフトーン画像やベタ画像が多くなっている。特に連続して使用した場合のハーフトーンの濃度変化、ベタ画像の濃度変化に対する画像品質は年々高まる一方であり、低温低湿下でのこれらの画像変化を抑制することが、望まれていた。

【 0 0 1 0 】

近年の高画質化、高耐久化に伴い、より優れた電位写真感光体を提供するためには、電氣的ブロッキング機能を維持し、かつ低温低湿下における電位変動の問題をぜひ解決する必要があった。

【特許文献 1】特開昭 4 6 - 4 7 3 4 4 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 2 - 1 0 0 2 4 0 号公報

【特許文献 3】特開昭 5 4 - 1 5 1 8 4 3 号公報

【特許文献 4】特開平 1 - 1 1 8 8 4 8 号公報

【特許文献 5】特開平 5 - 2 7 4 6 9 号公報

【特許文献 6】特開平 9 - 3 1 9 1 2 8 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 3 2 1 8 0 5 号公報

【特許文献 8】特開平 4 - 3 5 3 8 5 8 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 4 - 3 0 7 8 0 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、低温低湿下における電位変動を抑制し、優れた画像を継続して形成し得る電子写真感光体及び該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 2 】

本発明の別の目的は、上記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を提供することにある。

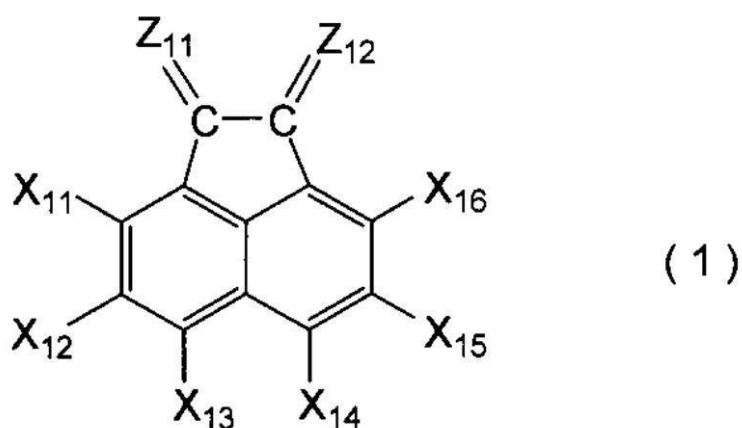
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

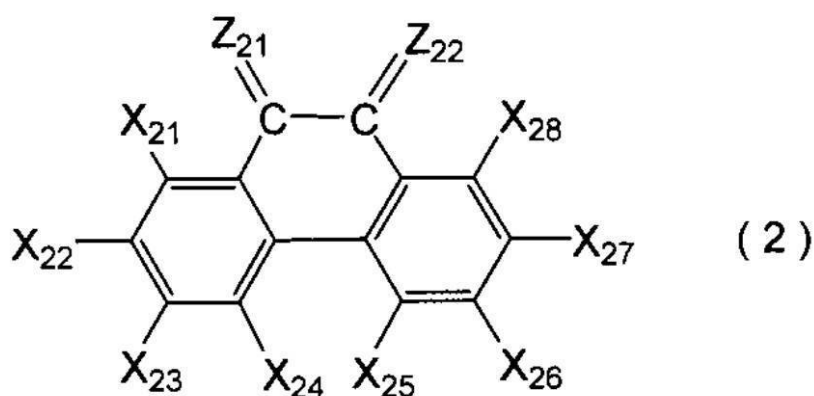
本発明に従って、導電性支持体、該導電性支持体上に形成された中間層、及び、該中間層上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が、下記構造式（１）乃至（３）のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質の重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【 0 0 1 4 】

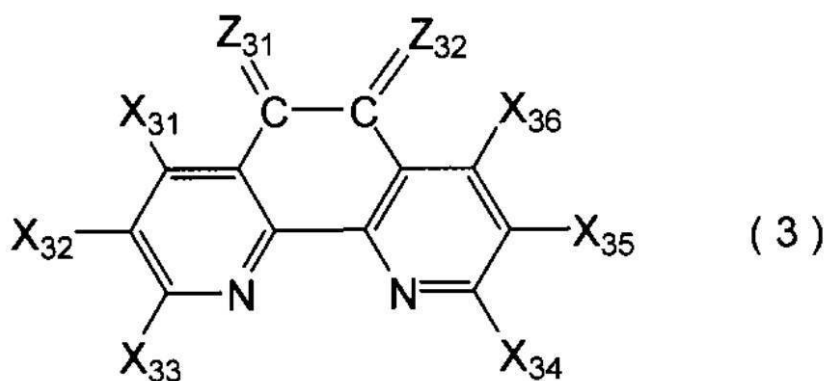
## 【化 2】



10



20



30

40

## 【 0 0 1 5 】

上記構造式(1)乃至(3)中、 $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$ 、 $Z_{21}$ 、 $Z_{22}$ 、 $Z_{31}$ 、 $Z_{32}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、 $C(CN)_2$ 、 $N-R$ 、 $C(CN)COR$ 、 $C(CN)COOR$ 、 $C(CN)R$ 、又は、 $C(COOR)_2$ ( $R$ は、置換基を有してもよいアール基若しくはアルキル基を示す。)を示す。 $X_{11}$ 乃至 $X_{16}$ の少なくとも1つ、 $X_{21}$ 乃至 $X_{28}$ の少なくとも1つ、及び、 $X_{31}$ 乃至 $X_{36}$ の少なくとも1つは、それぞれ重合性官能基を示し、重合性官能基以外は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、又は、置換基を有

50

してもよいアルキル基を示す。

【 0 0 1 6 】

上記のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基及びアンスリル基等が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基及びプロピル基等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

また、本発明に従って、上記電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 8 】

本発明の電子写真感光体は、低温低湿下における電位変動を抑制し、優れた画像を継続して形成し得ることが可能となった。

【 0 0 1 9 】

また、該電子写真感光体の効果は、該電子写真感光体を具備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る。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

本発明の前記構造式 ( 1 ) 乃至 ( 3 ) のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質について説明する。

20

【 0 0 2 1 】

本発明における重合性官能基とは、例えば、アルコキシシリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルデヒド基等、縮合反応し得る官能基、また、炭素 - 炭素二重結合を有する基、炭素 - 炭素三重結合を有する基、エポキシ基等、連鎖反応し得る官能基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

これらの中でも、水酸基、カルボキシル基及びアルデヒド基からなる群より選択される基、及び炭素 - 炭素二重結合を有する基が好ましい。特には、炭素 - 炭素二重結合を有する基の中でもアクリロイル基、メタクリロイル基及びスチリル基からなる群より選択される基がより好ましい。

30

【 0 0 2 3 】

前記構造式 ( 1 ) 乃至 ( 3 ) のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質の代表例を表 1 乃至 3 に挙げるがこれらに限られるものではない。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

表 1. 一般式(1) 化合物例

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

【 0 0 2 5 】

【表 2】

表 1. 一般式(1) 化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
1-11		1-12	
1-13		1-14	
1-15		1-16	

【 0 0 2 6 】

【表 3】

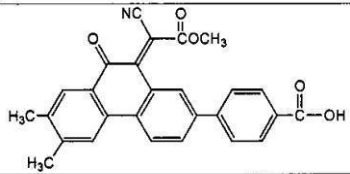
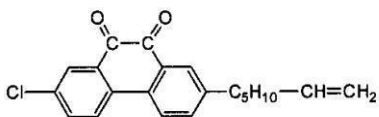
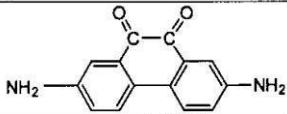
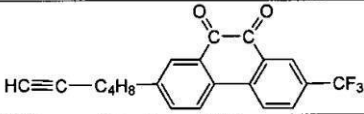
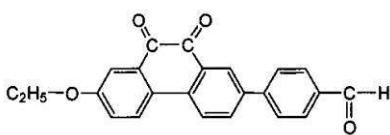
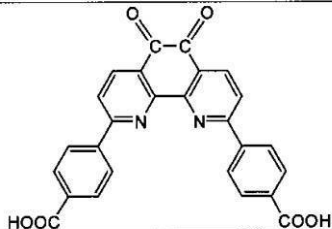
表 2. 一般式(2) 化合物例

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

【 0 0 2 7 】

## 【表 4】

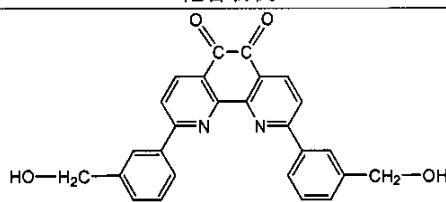
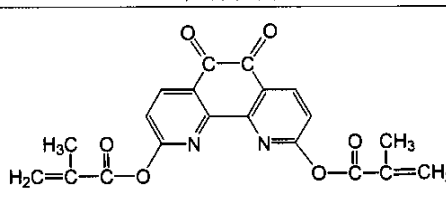
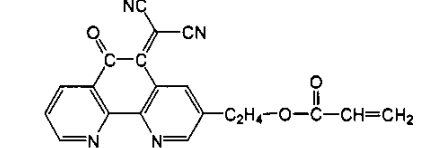
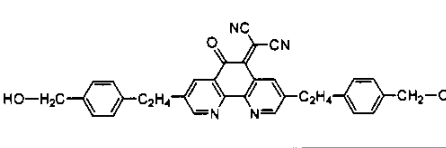
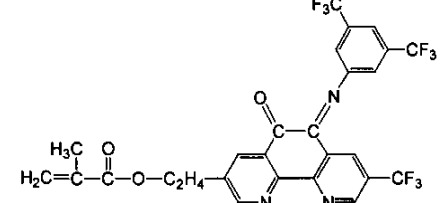
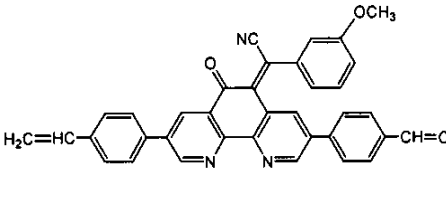
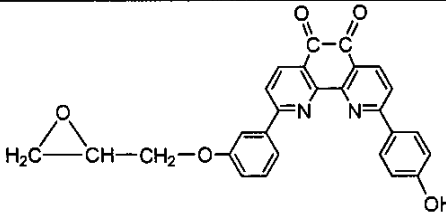
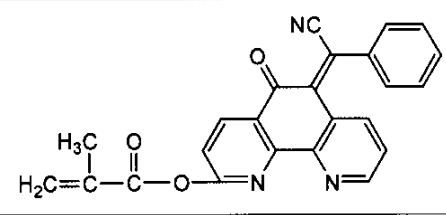
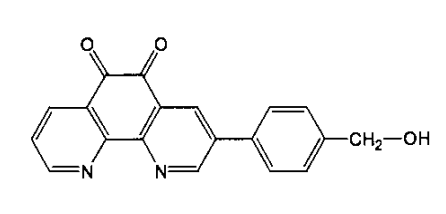
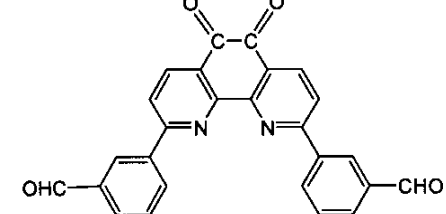
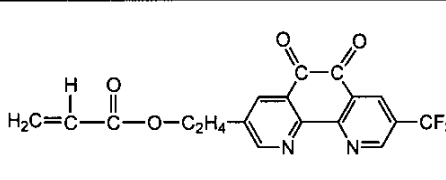
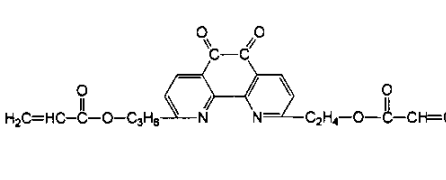
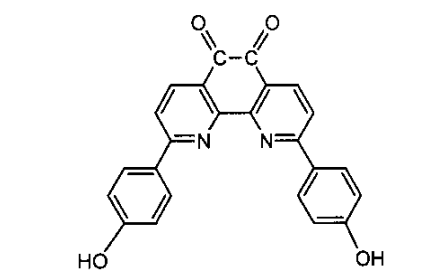
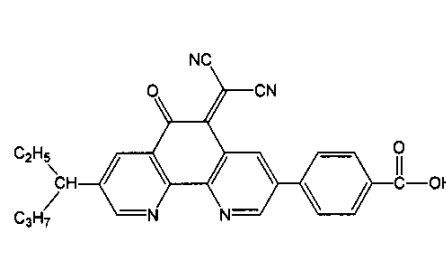
表 2. 一般式(2) 化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
2-11		2-12	
2-13		2-14	
2-15		2-16	

【 0 0 2 8 】

【表 5】

表 3. 一般式(3) 化合物例

No.	化合物例	No.	化合物例
3-1		3-2	
3-3		3-4	
3-5		3-6	
3-7		3-8	
3-9		3-10	
3-11		3-12	
3-13		3-14	

## 【0029】

本発明は、構造式(1)乃至(3)のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質を重合させることにより効果が発揮される。特に中間層において、より発揮される。

## 【0030】

本発明は、上記電子輸送物質の少なくとも1つの重合性官能基を含有する溶液を塗布し、常温乾燥や加温乾燥の熱、もしくは放射線、電磁波等により反応させることによる。この場合、構造式(1)乃至(3)のいずれかで示される構造中の重合性官能基の少なくと

10

20

30

40

50

も1つ反応していればよい。

【0031】

本発明の電子写真感光体においては、上記電子輸送物質を2種以上有してもよい。また、上記電子輸送物質と反応可能な官能基を有する化合物を必要に応じて混合させてもよい。縮合反応し得る重合性官能基が1つの電子輸送物質の場合は、これと反応可能な重合性官能基を有する化合物を混合させることが好ましい。

【0032】

反応可能な重合性官能基を有する化合物の例としては、多官能イソシアネート化合物や多官能エポキシ化合物、多官能炭素-炭素二重結合化合物及びアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

10

【0033】

例えば、アルコキシシリル基を有する電子輸送物質に対しては、アルコキシシラン化合物が、水酸基、カルボキシル基又はアルデヒド基を有する電子輸送物質に対しては、多官能イソシアネート、多官能ケテン、多官能カルボジアミド等が、炭素-炭素二重結合を有する電子輸送物質に対しては、多官能炭素-炭素二重結合化合物等が組み合わせとして挙げられる。

【0034】

炭素-炭素二重結合を有する電子輸送物質を重合する際、開始剤を用いてもよい。例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ジクミル及びアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

20

【0035】

また、その他にも公知の材料と混合して用いてもよい。その例としては、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、カゼイン、ポリアミド、N-メトキシメチル化6ナイロン、共重合ナイロン、ポリカーボネート及びポリビニルアセタール等の樹脂が挙げられる。

【0036】

本発明にかかる電子輸送物質を反応させる場合、電子輸送物質が必ずしも主鎖である必要はなく、例えば水酸基のような反応性の置換基をもったポリマーと反応させることも(ペンダント型)できる。

30

【0037】

中間層用塗布液中の前記構造式(1)乃至(3)のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質の含有量は、中間層用塗布液中の全固形分に対して30質量%以上100質量%以下が好ましく、更には50質量%以上100質量%以下がより好ましい。電子輸送物質の含有量が、30質量%以上100質量%以下であることにより、低温低湿下においてもキャリアの移動度を高めることができ、電位変動の抑制に効果的である。また、中間層の膜厚としては、好ましくは0.1μm以上15μm以下、より好ましくは0.4μm以上10μm以下の範囲が適当である。

【0038】

本発明の電子写真感光体の感光層は、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とを積層した構成、また、電荷発生物質と電荷輸送物質とを同一層中に分散した単層からなる構成のいずれの構成をとることも可能である。これらの構成の中でも、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層した構成の積層型感光層が電子写真特性的に好ましい。

40

【0039】

本発明において、特定の電子輸送物質の重合物を含有させた中間層を用いることで、低温低湿下の画像の抑制がなされる理由はまだ解明されていないが、本発明者らは次にように考えている。一般的に電子輸送物質は正孔搬送物質と比べて、溶剤や結着樹脂に対する溶解性が低く、更には移動度も低い。本発明にかかる電子輸送物質は、比較的溶解性も高く、高い電子輸送物質濃度を達成でき、プロセススピードが速い場合においても低温低湿

50

下において十分な移動度を有しているのではないと思われる。

【0040】

次に、本発明の電子写真感光体について詳細に説明する。

【0041】

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

10

【0042】

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

【0043】

20

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

【0044】

支持体と感光層又は中間層との間には、レーザー光等の散乱による干渉縞の防止や、支持体の傷の被覆を目的とした導電層を設けてもよい。導電層は、カーボンブラック、金属粒子や金属酸化物粒子等の導電性粒子を結着樹脂に分散させて形成することができる。好適な金属酸化物粒子としては、酸化亜鉛や酸化チタンの粒子が挙げられる。また、導電性粒子として、硫酸バリウムの粒子を用いることもできる。導電性粒子には被覆層を設けてもよい。

30

【0045】

導電層に用いられる結着樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリアミド樹脂が挙げられる。これらは、支持体に対する接着性が良好であると共に、導電性粒子の分散性を向上させ、かつ、成膜後の耐溶剤性が良好である。これらの中でも、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリアミド樹脂が好ましい。

40

【0046】

また、導電層には、必要に応じてフッ素あるいはアンチモンを含有させてもよいし、導電層の表面性を高めるために、レベリング剤を添加してもよい。

【0047】

本発明に用いられる電荷発生物質としては、

- (1) モノアゾ、ジスアゾ及びトリスアゾ等のアゾ系顔料
- (2) 金属フタロシアニンや非金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料
- (3) インジゴやチオインジゴ等のインジゴ系顔料
- (4) ペリレン酸無水物やペリレン酸イミド等のペリレン系顔料
- (5) アンスラキノンやピレンキノン等の多環キノン系顔料

50

- ( 6 ) スクワリリウム色素
- ( 7 ) ピリリウム塩、チアピリリウム塩類
- ( 8 ) トリフェニルメタン系色素
- ( 9 ) セレン、セレン - テルル及びアモルファスシリコン等の無機物質
- ( 10 ) キナクリドン顔料
- ( 11 ) アズレニウム塩顔料
- ( 12 ) シアニン染料
- ( 13 ) キサンテン色素
- ( 14 ) キノンイミン色素
- ( 15 ) スチリル色素
- ( 16 ) 硫化カドミウム
- ( 17 ) 酸化亜鉛

等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 8 】

特に、金属フタロシアニン顔料が好ましく、その中でも、オキシチタニウムフタロシアニン結晶、クロロガリウムフタロシアニン結晶、ジクロロスズフタロシアニン結晶及びヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が好ましい。特に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料がより好ましい。

#### 【 0 0 4 9 】

オキシチタニウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)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ニン結晶、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°及び27.3°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶が好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

クロロガリウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の7.4°、16.6°、25.5°及び28.2°に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の6.8°、17.3°、23.6°及び26.9°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、及びブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の8.7°乃至9.2°、17.6°、24.0°、27.4°及び28.8°に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。

#### 【 0 0 5 1 】

ジクロロスズフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の8.3°、12.2°、13.7°、15.9°、18.9°及び28.2°に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の8.5°、11.2°、14.5°及び27.2°に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の8.7°、9.9°、10.9°、13.1°、15.2°、16.3°、17.4°、21.9°及び25.5°に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、及びブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の9.2°、12.2°、13.4°、14.6°、17.0°及び25.3°に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶が好ましい。

#### 【 0 0 5 2 】

ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$ を線源とする特性X線回折において、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の7.3°、24.9°及び28.1°に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、ブラッグ角度(2 $\theta$   $\pm$  0.2°)の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°及び28.3°に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。

#### 【 0 0 5 3 】

結着樹脂としては、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、ブチラール樹脂が好ましい。

#### 【0054】

電荷発生層中の電荷発生物質の分散粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲がより好ましい。電荷発生層の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

10

#### 【0055】

電荷輸送層は適当な電荷輸送物質、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール及びポリスチリルアントラセン等の複素環や縮合多環芳香族を有する高分子化合物、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール及びカルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタン等のトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体等の低分子化合物等を適当な結着樹脂（前述の電荷発生層用樹脂の中から選択できる）と共に溶剤に分散／溶解した溶液を前述の公知の方法によって塗布し、乾燥して形成することができる。この場合の電荷輸送物質と結着樹脂の比率は、両者の全質量を100とした場合に電荷輸送物質の質量は20以上100以下が好ましく、より好ましくは30以上100以下の範囲である。電荷輸送物質の量がそれより少ないと、電荷輸送能が低下し、感度低下及び残留電位の上昇等の問題点が生じ易い。この場合の電荷輸送層の膜厚は好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲で調整される。

20

#### 【0056】

更に、電荷輸送層上に表面保護層を形成してもよい。表面保護層は樹脂単体でもよいし、残留電位を低下する目的で前述したような電荷輸送物質や、導電性粉体等の導電性物質を添加してもよい。導電性粉体としては、アルミニウム、銅、ニッケル及び銀等の金属粉体、鱗片状金属粉体、金属短繊維、酸化アンチモン、酸化インジウム及び酸化スズ等の導電性金属酸化物、ポリピロール、ポリアニリン及び高分子電解質等の高分子導電剤、カーボンブラック、カーボンファイバー、グラファイト粉体、有機又は無機の電解質、及びこれらの導電性物質で表面を被覆した導電性粉体等が挙げられる。

30

#### 【0057】

図1に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成を示す。

#### 【0058】

図1において、ドラム状の本発明の電子写真感光体1は、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。電子写真感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、原稿からの反射光であるスリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された露光光4を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

40

#### 【0059】

形成された静電潜像は、次いで現像手段5内の荷電粒子（トナー）で正規現像又は反転現像により可転写粒子像（トナー像）として顕画化され、不図示の給紙部から電子写真感光体1と転写手段6との間に電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて給送された転写材7に、電子写真感光体1の表面に形成担持されているトナー像が転写手段6により順次転写されていく。この時、転写手段にはバイアス電源（不図示）からトナーの保有電

50

荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。

【 0 0 6 0 】

トナー画像の転写を受けた転写材 7 (最終転写材 (紙やフィルム等) の場合) は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段 8 へ搬送されてトナー像の定着処理を受けることにより画像形成物 (プリント、コピー) として装置外へプリントアウトされる。転写材 7 が一次転写材 (中間転写材等) の場合は、複数回の転写工程の後に定着処理を受けてプリントアウトされる。

【 0 0 6 1 】

トナー像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9 によって転写残りトナー等の付着物の除去を受けて清浄面化される。近年、クリーナレスシステムも研究され、転写残りトナーを直接、現像器等で回収することもできる。更に、前露光手段 (不図示) からの前露光 10 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、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。

【 0 0 6 2 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 の少なくとも 1 つを電子写真感光体 1 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 12 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 11 とすることができる。

【 0 0 6 3 】

また、露光 4 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

< 合成例 >

本発明の前記構造式 (1) 乃至 (3) のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質は、例えば、水酸基、アルデヒド基及びカルボキシル基等の重合性官能基を有するボロン酸誘導体とハロゲン化物とのカップリング反応や、一般的な官能基変換反応により合成可能である。

【 0 0 6 6 】

本発明の前記構造式 (1) 乃至 (3) のいずれかで示される構造を有する電子輸送物質の代表的な合成例を以下に示す。

【 0 0 6 7 】

( 例示化合物 No. 1 - 7 )

テトラヒドロフラン (THF) 500 重量部中、B - (6 - ヒドロキシヘキシル) - 9 - ボラビシクロ [3, 3, 1] ノナン 3.63 質量部、B - (2 - (4 - ヒドロキシフェニル) メチル) - 9 - ボラビシクロ [3, 3, 1] ノナン 3.33 質量部に、窒素雰囲気下で 3.40 質量部の 4, 7 - ジブromo - アセナフチレン - 1, 2 - ジオンを加え、20% 炭酸ナトリウム水溶液 300 質量部滴下した。その後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) を 5.00 質量部添加した後、2 時間還流させた。反応後、有機相をクロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾

10

20

30

40

50

燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、褐色粘体を 9.02 質量部得た。

【0068】

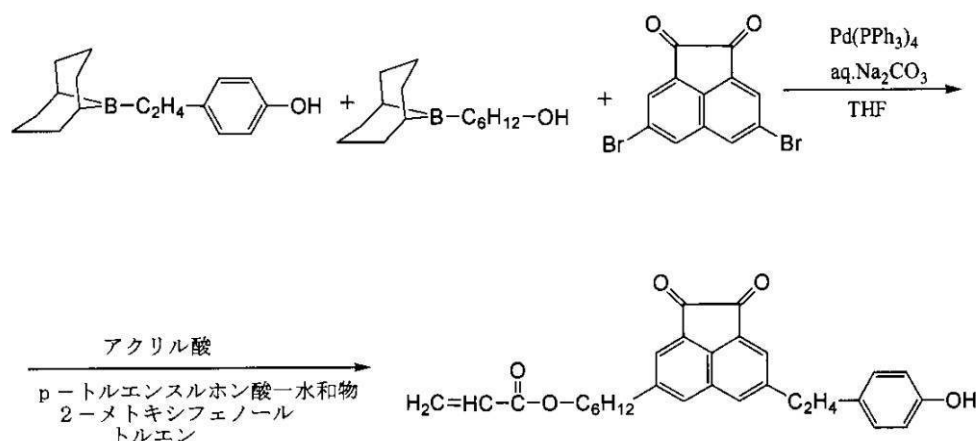
この粘体と、アクリル酸 5.00 質量部及び 2-メトキシフェノール 0.04 部をトルエン 26 質量部に加え溶解後、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.10 質量部を加え 110 に加熱し、脱水反応を 6 時間行った。冷却後、10%水酸化ナトリウム水溶液にあげ、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を更に水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、例示化合物 No. 1-7 を 1.05 質量部得た。

【0069】

質量分析を行った所、(MALDI-TOF MS: ブルカー・ダルトニクス(株)製 ultraflex) (加速電圧: 20 kV、モード: Reflector、分子量標準品: フラーレン C<sub>60</sub>) で、分子量を測定した所、ピークトップ値として 456 が得られ、例示化合物 No. 1-7 と同一であることを確認した。

【0070】

【化3】



【0071】

(例示化合物 No. 2-2)

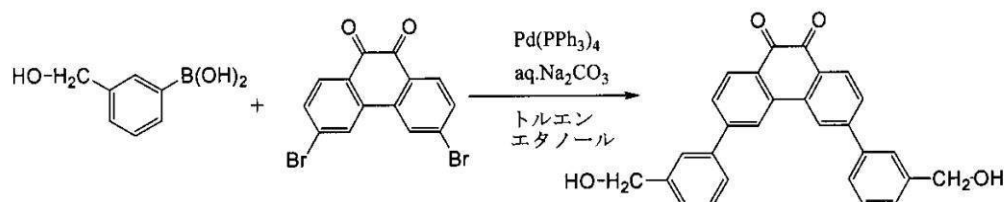
トルエン 100 質量部、エタノール 50 質量部中、3-(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸 0.97 質量部に、窒素雰囲気下で 3,6-ジブromo-9,10-フェナントレンジオン 1.17 質量部を加え、20%炭酸ナトリウム水溶液 100 質量部滴下した。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) を 0.55 質量部添加した後、2 時間還流させた。反応後、有機相をクロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、例示化合物 No. 2-2 を 1.33 質量部得た。

【0072】

質量分析を行った所、(MALDI-TOF MS: ブルカー・ダルトニクス(株)製 ultraflex) (加速電圧: 20 kV、モード: Reflector、分子量標準品: フラーレン C<sub>60</sub>) で、分子量を測定した所、ピークトップ値として 421 が得られ、例示化合物 No. 2-2 と同一であることを確認した。

【0073】

## 【化4】



10

## 【0074】

(例示化合物No. 2-7)

トルエン100質量部、エタノール50質量部中、4-ヒドロキシフェニルボロン酸0.91質量部に、窒素雰囲気下で2-ブromo-9,10-フェナントレンジオン0.55質量部を加え、20%炭酸ナトリウム水溶液100質量部滴下した。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )を0.28質量部添加した後、2時間還流させた。反応後、有機相をクロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、淡黄色結晶を0.45質量部得た。

## 【0075】

20

メタノール50質量部、THF50質量部中、この結晶とマロノニトリル0.2質量部、ピペリジンを3滴(10 $\mu\text{l}$ )加え12時間還流した。

## 【0076】

反応後溶媒を除き、水で洗浄後クロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、例示化合物2-7を0.20質量部得た。

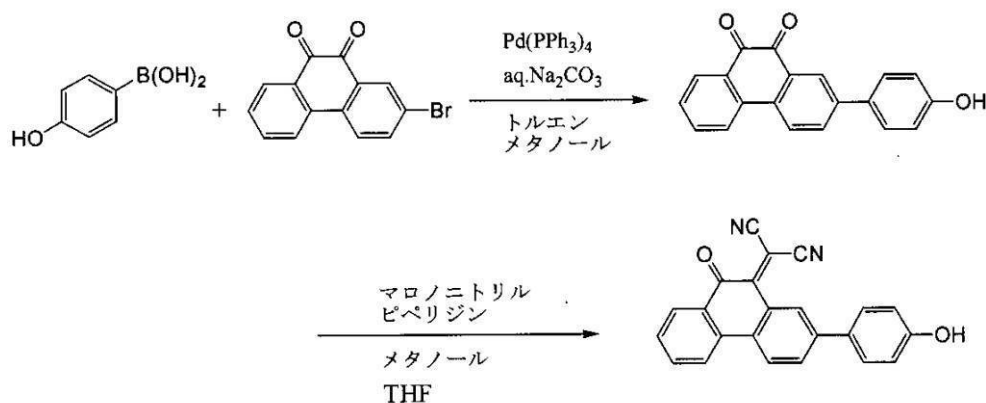
## 【0077】

質量分析を行った所、(MALDI-TOF MS:ブルカー・ダルトニクス(株)製ultraflex)(加速電圧:20kV、モード:Reflector、分子量標準品:フラーレン $\text{C}_{60}$ )で、分子量を測定した所、ピークトップ値として348が得られ、例示化合物2-7と同一であることを確認した。

30

## 【0078】

## 【化5】



40

## 【0079】

(例示化合物No. 2-16)

トルエン100質量部、エタノール50質量部中、4-カルボキシフェニルボロン酸2.12質量部に、窒素雰囲気下で3,6-ジブromo-9,10-フェナントレンジオン1

50

、16質量部を加え、20%炭酸ナトリウム水溶液100質量部滴下した。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )を0.55質量部添加した後2時間還流させた。反応後、有機相をクロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、例示化合物No. 2-16を0.57質量部得た。

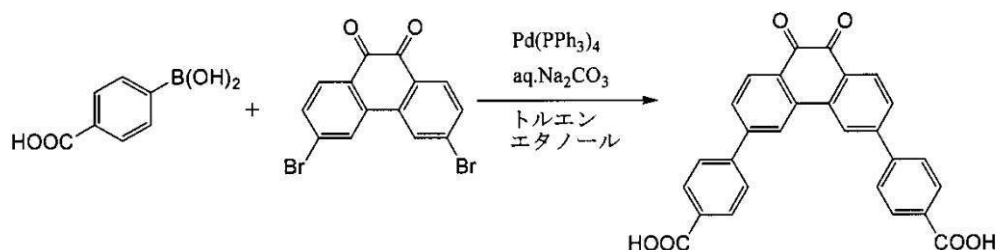
#### 【0080】

質量分析を行った所、(MALDI-TOF MS: ブルカー・ダルトニクス(株)製 *ultraflex*) (加速電圧: 20 kV、モード: *Reflector*、分子量標準品: フラレン  $\text{C}_{60}$ ) で、分子量を測定した所、ピークトップ値として448が得られ、例示化合物No. 2-16と同一であることを確認した。

10

#### 【0081】

##### 【化6】



20

#### 【0082】

(例示化合物No. 3-10)

トルエン100質量部、エタノール50質量部中、3-ホルミルフェニルボロン酸2.64質量部に、窒素雰囲気下で3,6-ジブromo-9,10-フェナントレンジオン1.16質量部を加え、20%炭酸ナトリウム水溶液100質量部滴下した。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )を0.55質量部添加した後、2時間還流させた。反応後、有機相をクロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、例示化合物No. 3-10を0.48質量部得た。

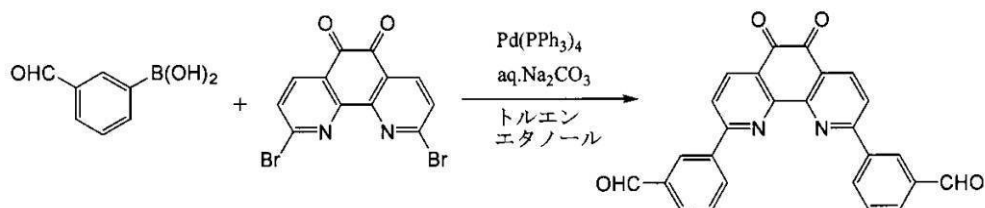
30

#### 【0083】

質量分析を行った所、(MALDI-TOF MS: ブルカー・ダルトニクス(株)製 *ultraflex*) (加速電圧: 20 kV、モード: *Reflector*、分子量標準品: フラレン  $\text{C}_{60}$ ) で、分子量を測定した所、ピークトップ値として418が得られ、例示化合物No. 3-10と同一であることを確認した。

#### 【0084】

##### 【化7】



40

#### 【0085】

(例示化合物No. 3-13)

トルエン100質量部、エタノール50質量部中、4-ヒドロキシフェニルボロン酸0

50

． 88 質量部に、窒素雰囲気下で 3，6 - ジブromo - 9，10 - フェナントレンジオン 1．17 質量部を加え、20 % 炭酸ナトリウム水溶液 100 質量部滴下した。その後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ）を 0．55 質量部添加した後、2 時間還流させた。反応後、有機相をクロロホルムで抽出し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行った。溶媒を減圧下で除去後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製を行い、例示化合物 No．3 - 13 を 1．04 質量部得た。

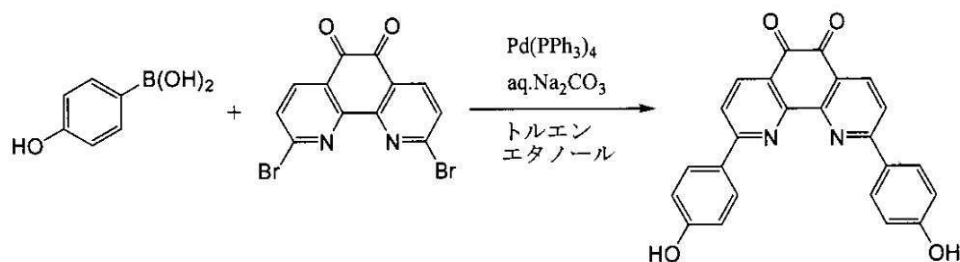
【0086】

質量分析を行った所、（MALDI - TOF MS：ブルカー・ダルトニクス（株）製 ultraflex）（加速電圧：20 kV、モード：Reflector、分子量標準品：フラーレン  $\text{C}_{60}$ ）で、分子量を測定した所、ピークトップ値として 394 が得られ、例示化合物 No．3 - 13 と同一であることを確認した。

10

【0087】

【化 8】



20

【実施例】

【0088】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明の実施の形態は、これらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【0089】

（実施例 1）

直径 30 mm のアルミニウムシリンダーをホーニング処理し、超音波水洗浄したものを導電性支持体とした。

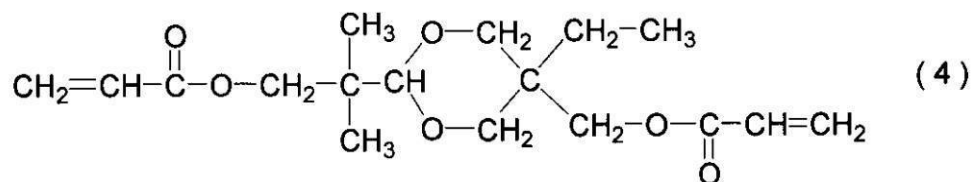
30

【0090】

次に、表 1 の例示化合物 No．1 - 7 を 6 部、下記構造式（4）で示される化合物 4 部、2，2 - アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0．1 部をテトラヒドロフラン（THF）190 部中に溶解し、中間層用塗布液を調製した。この塗布液を前記導電性支持体上に浸漬コーティング法によって塗布し、160 ° で 30 分間加熱乾燥して反応させ、膜厚が 0．8  $\mu\text{m}$  の中間層を形成した。

【0091】

【化 9】



40

【0092】

次に、電荷発生層用塗布液として、CuK $\alpha$  特性 X 線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  及び  $28.3^\circ$

50

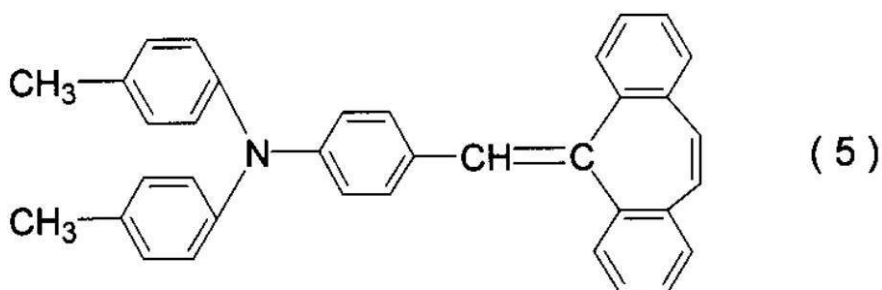
に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン 10 部、及びポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレック B X - 1、積水化学工業社製）5 部をシクロヘキサノン 250 部に添加し、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミルで 4 時間分散し、これに 250 部の酢酸エチルを加えて希釈した。これを前記中間層上に塗布した後、100℃で 10 分間乾燥して、膜厚が 0.18 μm の電荷発生層を形成した。

【0093】

次いで、下記構造式（5）で示されるスチリル化合物を 10 部

【0094】

【化10】



10

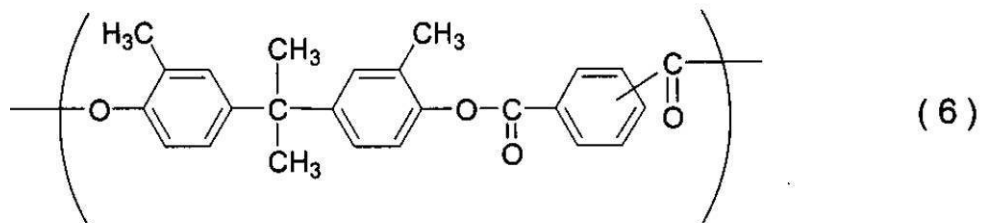
【0095】

及び下記構造式（6）で示される繰り返し単位を有するポリアリレート樹脂 10 部

20

【0096】

【化11】



(Mw ≒ 115000)

30

【0097】

をモノクロロベンゼン 50 部及びジクロロメタン 30 部の混合溶媒中に溶解し、電荷輸送層用塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層上に浸漬コーティング法によって塗布し、120℃で 1 時間乾燥することによって、膜厚が 1.7 μm の電荷輸送層を形成した。

【0098】

このようにして作製した電子写真感光体を低温低湿（15℃ / 10% RH）の環境下において電位評価を、高温高湿（30℃ / 80% RH）の環境下において電位変動及び画像評価を行った。

40

【0099】

電位評価及び画像評価は、ヒューレットパッカード製 LBP「カラーレーザージェット 4600」（プロセススピード 94.2 mm/sec、DC 接触帯電）をプロセススピード 190.0 mm/sec、及び露光光量可変に改造した装置に装着して行った。

【0100】

電位変動は 15℃ / 10% RH の環境下に装置、及びドラムカートリッジを 48 時間放置した状態で行う。電子写真感光体の表面電位は、評価機から、現像用カートリッジを抜き取り、そこに電位測定装置を挿入し測定を行った。電位測定装置は、現像用カートリッ

50

ジの現像位置に電位測定プローブを配置することで構成されており、電子写真感光体に対する電位測定プローブの位置は、ドラム軸方向の中央とした。

#### 【0101】

暗部電位（ $V_d$ ）が  $-700\text{ V}$  になるように帯電し、明部電位（ $V_l$ ）が  $-150\text{ V}$  になるように光量を設定した。その状態（現像機の部分に電位プローブがある状態）で設定した露光量において連続 1000 枚耐久試験を行った。耐久後の  $V_d$ 、 $V_l$  を表 4 に示した。

#### 【0102】

高温高湿下における評価は、30 / 80 % RH の環境下に装置、及びドラムカートリッジを 48 時間放置した状態で行う。

10

#### 【0103】

高温高湿下における画像評価は、暗部電位（ $V_d$ ）が  $-700\text{ V}$  になるように帯電させ、ベタ白画像を評価した。ベタ白画像の評価は、東京電色社製の REFLECT METER MODEL TC-6DS を使用して測定した。カブリの評価はベタ白画像 10 枚の平均で下記の式より算出した；

カブリ（反射率）（%）= 非画像部上の反射率（%）- ベタ白画像部の反射率（%）  
紙上カブリは、1.0 % 以下であれば良好な画像である。

#### 【0104】

高温高湿下における電位評価は、上記低温低湿下における電位評価と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

20

#### 【0105】

（実施例 2 乃至 7）

実施例 1 において、例示化合物 No. 1 - 7 を No. 1 - 10、No. 2 - 4、No. 2 - 8、No. 2 - 9、No. 3 - 6、No. 3 - 12 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

#### 【0106】

（実施例 8 乃至 10）

実施例 1 の中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

#### 【0107】

30

「中間層の作製」

それぞれの実施例において例示化合物 No. 1 - 9、No. 2 - 16、No. 3 - 10 の順に 5 部づつとし、メラミン樹脂（商品名：ユーバン 20HS、三井化学製）を 5 部、THF を 190 部からなる中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に乾燥後の膜厚が  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  になるように浸漬コーティング法で塗布し、150 で 60 分間加熱乾燥して反応させ、中間層を形成した。

#### 【0108】

（実施例 11、12）

実施例 1 の中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

40

#### 【0109】

「中間層の作製」

それぞれの実施例において例示化合物 No. 1 - 8、No. 3 - 13 の順に 6 部づつとし、フェノール樹脂（商品名：プライオーフエン J 325、大日本インキ化学製）を 4 部、THF を 190 部からなる中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に乾燥後の膜厚が  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  になるように浸漬コーティング法で塗布し、150 で 60 分間加熱乾燥して反応させ、中間層を形成した。

#### 【0110】

（実施例 13 乃至 16）

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

50

体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 1 】

「中間層の作製」

それぞれの実施例において例示化合物 No. 1 - 15、No. 2 - 2、No. 3 - 1、No. 2 - 13 の順に 6 部ずつとし、ヘキサメチレンジイソシアネート 4 部、THF を 190 部からなる中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に乾燥後の膜厚が 1.0  $\mu\text{m}$  になるように浸漬コーティング法で塗布し、160 で 30 分間加熱乾燥して反応させ、中間層を形成した。

【 0 1 1 2 】

(実施例 17)

実施例 1 の中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 3 】

「中間層の作製」

表 1 の例示化合物 No. 1 - 14 10 部を THF 190 部中に溶解し、中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に浸漬コーティング法によって塗布し、加速電圧 150 kV、照射線量 20 Mrad の条件で電子線を照射し反応させ、膜厚が 1.0  $\mu\text{m}$  の中間層を形成した。

【 0 1 1 4 】

(実施例 18 乃至 20)

実施例 17 において、例示化合物 No. 1 - 14 を No. 2 - 14、No. 3 - 2、No. 1 - 4 に代えた以外は、実施例 17 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 5 】

(実施例 21 乃至 25)

実施例 2 の中間層中の電子輸送物質 No. 1 - 10 の添加量を 10 部、8 部、5 部、3 部、2.5 部に、上記構造式 (4) の添加量を 0 部、2 部、5 部、7 部、7.5 部に変えた以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 6 】

(実施例 26 乃至 29)

実施例 9 の中間層中の電子輸送物質 No. 2 - 16 の添加量を 8 部、6 部、3 部、2.5 部に、メラミン樹脂 (商品名: ユーバン 20HS、三井化学製) の添加量を 2 部、4 部、7 部、7.5 部に変えた以外は、実施例 9 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 7 】

(実施例 30)

実施例 1 の中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 8 】

「中間層の作製」

ポリビニルブチラール樹脂 (商品名: エスレック BX - 1、積水化学工業社製) 4 部をシクロヘキサノン 250 部に添加し、これに例示化合物 No. 2 - 7 を 4 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 部、THF 190 部からなる中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に乾燥後の膜厚が 1.0  $\mu\text{m}$  になるように浸漬コーティング法で塗布し、160 で 30 分間加熱乾燥して反応させ、中間層を形成した。

【 0 1 1 9 】

(実施例 31 及び 32)

実施例 30 において、例示化合物 No. 2 - 7 を No. 1 - 16、No. 3 - 9 に代えた以外は、実施例 30 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4

10

20

30

40

50

に示す。

【 0 1 2 0 】

( 実施例 3 3 )

実施例 1 の中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 1 】

「中間層の作製」

例示化合物 No. 3 - 8 を 4 部、No. 3 - 12 を 4 部、上記構造式 ( 4 ) 2 部、AIBN 0.1 部を THF 190 部中に溶解し、中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に浸漬コーティング法によって塗布し、160℃で30分間加熱乾燥して反応させ、膜厚が 0.9 μm の中間層を形成した。

【 0 1 2 2 】

( 実施例 3 4 )

実施例 1 の中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 3 】

「中間層の作製」

例示化合物 No. 2 - 15 を 4 部、No. 2 - 16 を 3 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 部を THF 190 部中に溶解し、中間層用塗布液を調製した。この塗布液を導電性支持体上に浸漬コーティング法によって塗布し、160℃で30分間加熱乾燥して反応させ、膜厚が 0.9 μm の中間層を形成した。

【 0 1 2 4 】

( 実施例 3 5 )

実施例 6 において、電荷発生物質のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を CuK の特性 X 線回折におけるブラッグ角 (  $2\theta \pm 0.2^\circ$  ) が  $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$  及び  $27.1^\circ$  に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンに代えた以外は、実施例 6 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 4 に示す。

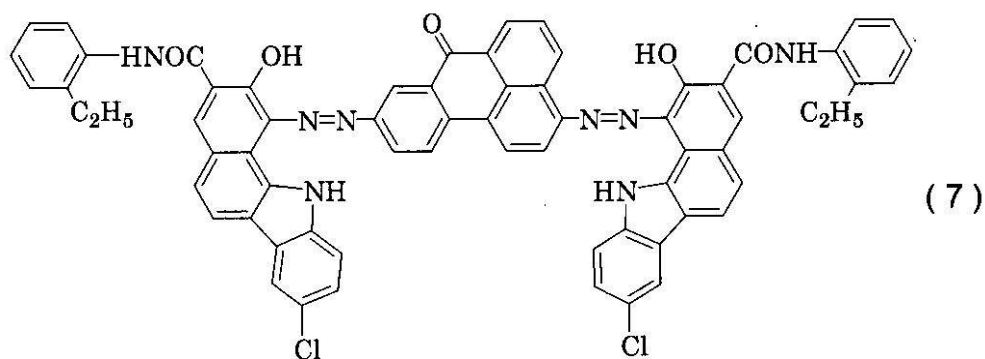
【 0 1 2 5 】

( 実施例 3 6 )

実施例 6 において、電荷発生物質のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を下記構造式 ( 7 ) で示されるアゾ顔料に代えた以外は、実施例 6 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 6 】

【 化 1 2 】



【 0 1 2 7 】

( 実施例 3 7 )

実施例 14 の電荷発生層を以下のように作製した以外は、実施例 14 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0128】

「電荷発生層の作製」

CuK 特性X線回折におけるブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  及び  $28.3^\circ$  に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン 10 部、及びポリビニルブチラル樹脂 (商品名: エスレック BX-1、積水化学工業社製) 5 部をシクロヘキサノン 250 部に添加し、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミルで 4 時間分散し、これに例示化合物 No. 2-2 を 0.5 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.5 部、酢酸エチル 250 部を加え電荷発生層用塗布液とした。これを中間層上に塗布した後、140℃で30分間加熱乾燥して反応させ、膜厚が  $0.18\ \mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

10

【0129】

(実施例 38 乃至 42)

10 質量%酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粉体 50 部、レゾール型フェノール樹脂 25 部、メトキシプロパノール 30 部、メタノール 30 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リキレン共重合体、重量平均分子量 3000) 0.002 部を、1 mm ガラスビーズを用いてサンドミル装置で 2 時間分散して導電層用塗布液を調製した。この塗布液を直径 30 mm アルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法によって塗布し、140℃で30分間加熱させ、膜厚が  $20\ \mu\text{m}$  の導電層を形成した。

20

【0130】

この導電層上にそれぞれ実施例 3、6、8、11、14 の中間層、電荷発生層、電荷輸送層を形成した以外は、同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【0131】

(比較例 1)

直径 30 mm のアルミニウムシリンダーをホーニング処理し、超音波水洗浄したものを導電性支持体とした。

【0132】

次に、N-メトキシメチル化 6 ナイロン 5 部をメタノール 95 部中に溶解し、中間層用塗布液を調製した。この塗布液を前記導電性支持体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  $0.6\ \mu\text{m}$  の中間層を形成した。

30

【0133】

この上に実施例 1 の電荷発生層、電荷輸送層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

【0134】

(比較例 2)

実施例 1 において、中間層を設けなかった以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

40

【0135】

(比較例 3)

実施例 1 の中間層中の電子輸送物質 No. 1-7 を添加せずに、前記構造式 (4) の添加量を 10 部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

【0136】

(比較例 4)

実施例 8 の中間層中の電子輸送物質 No. 1-9 を添加せずに、メラミン樹脂 (商品名: ユーバン 20HS、三井化学製) の添加量を 10 部に変えた以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

50

## 【 0 1 3 7 】

( 比較例 5 )

実施例 1 1 の中間層中の電子輸送物質 No. 1 - 8 を添加せずに、フェノール樹脂（商品名：プライオーフェン J 3 2 5、大日本インキ化学製）の添加量を 1 0 部に代えた以外は、実施例 1 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

## 【 0 1 3 8 】

( 比較例 6 )

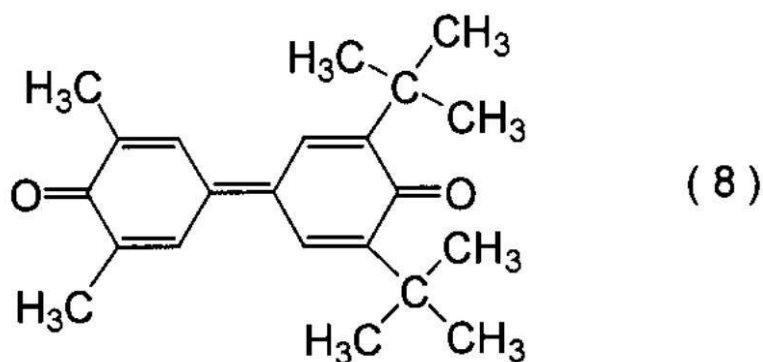
直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダーをホーニング処理し、超音波水洗浄したものを導電性支持体とした。

## 【 0 1 3 9 】

次に、アルコール可溶性ポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM 8 0 0 0：東レ製）5 部、下記構造式（ 8 ）で示される化合物 2 部、をメタノール 5 0 部、ベンジルアルコール 5 0 部中に溶解し、中間層用塗布液を調製した。この塗布液を前記導電性支持体上に浸漬コーティング法によって塗布し、1 0 0 で 2 0 分間乾燥して、膜厚が 0 . 6 μ m の中間層を形成した。

## 【 0 1 4 0 】

【 化 1 3 】



## 【 0 1 4 1 】

この上に実施例 1 の電荷発生層、電荷輸送層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 5 に示す。

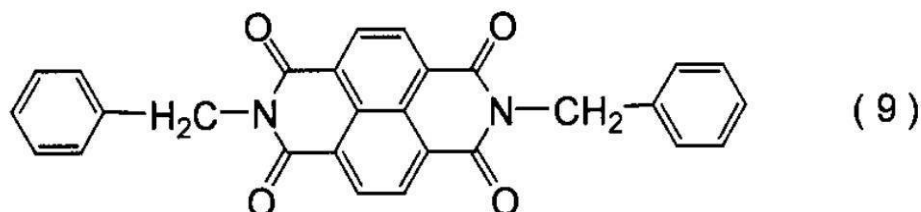
## 【 0 1 4 2 】

( 比較例 7 )

比較例 6 において、中間層中の構造式（ 8 ）で示される化合物を下記構造式（ 9 ）で示される化合物に代えた以外は、比較例 6 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 5 に示す。

## 【 0 1 4 3 】

【 化 1 4 】



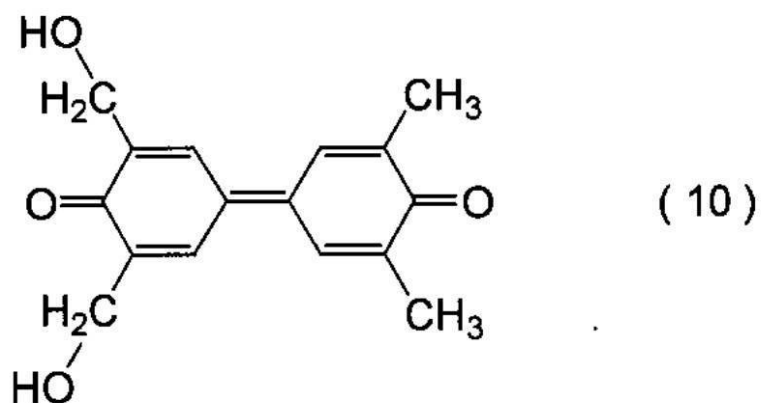
## 【 0 1 4 4 】

( 比較例 8 )

実施例 13 において、中間層中の例示化合物 No. 1 - 8 を下記構造式 (10) で示される化合物に代えた以外は、実施例 13 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 1 4 5 】

【 化 1 5 】



10

【 0 1 4 6 】

【表 6】

表 4

	低温低湿下		高温高湿下		
	1000 枚耐久電位変動		1000 枚耐久電位変動		ベタ白画像
	Vd (V)	Vl (V)	Vd (V)	Vl (V)	カブリ反射率(%)
実施例					
1	-700	-156	-700	-150	0.3
2	-700	-158	-700	-148	0.4
3	-700	-156	-700	-152	0.4
4	-700	-156	-700	-150	0.3
5	-700	-158	-700	-150	0.3
6	-700	-156	-700	-148	0.2
7	-700	-158	-700	-150	0.3
8	-700	-156	-700	-150	0.3
9	-700	-154	-700	-148	0.4
10	-700	-158	-700	-150	0.3
11	-700	-156	-700	-148	0.3
12	-700	-156	-700	-150	0.3
13	-700	-158	-700	-150	0.3
14	-700	-156	-700	-150	0.2
15	-700	-158	-700	-152	0.3
16	-700	-166	-700	-152	0.3
17	-700	-156	-700	-150	0.3
18	-700	-166	-700	-148	0.2
19	-700	-154	-700	-148	0.3
20	-700	-164	-700	-150	0.3
21	-700	-156	-700	-150	0.2
22	-700	-158	-700	-150	0.3
23	-700	-156	-700	-150	0.3
24	-700	-164	-700	-150	0.4
25	-700	-180	-700	-150	0.3
26	-700	-158	-700	-150	0.3
27	-700	-154	-700	-150	0.3
28	-700	-162	-700	-150	0.3
29	-700	-178	-700	-150	0.3
30	-700	-154	-700	-150	0.4
31	-700	-156	-700	-150	0.4
32	-700	-154	-700	-152	0.3
33	-700	-156	-700	-150	0.3
34	-700	-156	-700	-150	0.2
35	-700	-156	-700	-150	0.4
36	-700	-154	-700	-148	0.3
37	-700	-158	-700	-150	0.3
38	-700	-156	-700	-152	0.3
39	-700	-156	-700	-150	0.3
40	-700	-156	-700	-150	0.3
41	-700	-158	-700	-148	0.4
42	-700	-158	-700	-150	0.4

【 0 1 4 7 】

【表 7】

表 5

	低温低湿下		高温高湿下		
	1000 枚耐久電位変動		1000 枚耐久電位変動		ベタ白画像
	Vd (V)	VI (V)	Vd (V)	VI (V)	カブリ反射率(%)
比較例 1	-700	-214	-700	-150	0.3
2	-700	-147	-580	-130	1.1
3	-710	-335	-700	-200	0.3
4	-705	-230	-700	-170	0.3
5	-705	-260	-700	-165	0.3
6	-700	-210	-690	-140	0.3
7	-700	-204	-695	-145	0.3
8	-700	-195	-695	-143	0.3

## 【0148】

表 5 に示されているように、比較例 2 は中間層がないため、低温低湿下の電位変動は小さいが、高温高湿下における電位変動が大きく、ベタ白画像にカブリ画生じた。比較例 1、3、4、5、6、7 及び 8 は中間層中に本発明の電子輸送物質が含有されてないため、低温低湿下の電位変動が大きいのにに対し、本発明の実施例は高温高湿下においても良好なベタ白画像が得られ、更に低温低湿下の電位変動を抑えられた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0149】

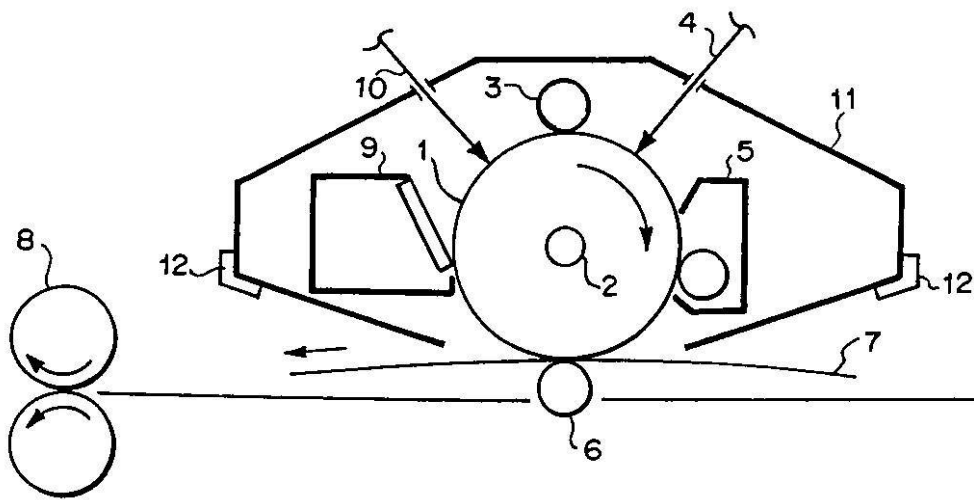
【図 1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

## 【符号の説明】

## 【0150】

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

【図 1】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100104352  
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401  
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183  
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100120064  
弁理士 松井 孝夫
- (74)代理人 100128646  
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668  
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100128657  
弁理士 三山 勝巳
- (72)発明者 関谷 道代  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 長坂 秀昭  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 関戸 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 深谷 訓久  
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 石附 直弥

- (56)参考文献 特開平02-146049(JP,A)  
特開昭63-246749(JP,A)  
特開2005-208619(JP,A)  
特開2005-208618(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 5/00-5/16  
CA/REGISTRY(STN)