

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4418599号
(P4418599)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010. 2. 17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 5/05 (2006. 01)

G 0 3 G 5/05 1 0 4 B

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

G 0 3 G 5/06 3 4 0

G 0 3 G 5/06 3 7 1

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-22050 (P2001-22050)
 (22) 出願日 平成13年1月30日 (2001. 1. 30)
 (65) 公開番号 特開2002-229228 (P2002-229228A)
 (43) 公開日 平成14年8月14日 (2002. 8. 14)
 審査請求日 平成20年1月10日 (2008. 1. 10)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 田中 正人
 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 平野 秀敏
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

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

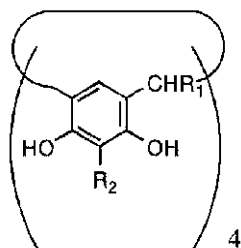
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が下記一般式(1)で表されるレゾルシナレン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式(1)

【化1】



(一般式(1)中、 R_1 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し、 R_2 は水素原子、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または $Ar-N=N-$ 基を示す(Ar は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい複素環基、複数の芳香族炭化水素環が結合した基または複数の複素環が結合した基(芳香族炭化水素環あるいは複素環が結合基を介

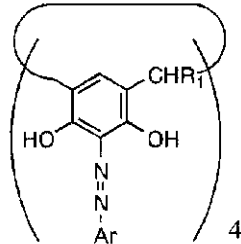
して結合したものも含む。)を示す。))。

【請求項 2】

前記レゾルシナレン化合物が下記一般式(2)で表される化合物である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

一般式(2)

【化 2】



10

(一般式(2)中、 R_1 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し、 Ar は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい複素環基、複数の芳香族炭化水素環が結合した基または複数の複素環が結合した基(芳香族炭化水素環あるいは複素環が結合基を介して結合したものも含む。))を示す。)

【請求項 3】

前記感光層が電荷発生材料としてフタロシアニン顔料またはアゾ顔料を含有する請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記フタロシアニン顔料がオキシチタニウムフタロシアニンである請求項 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記フタロシアニン顔料がガリウムフタロシアニンである請求項 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記ガリウムフタロシアニンがヒドロキシガリウムフタロシアニンである請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記感光層が電荷発生層及び電荷輸送層を有し、該電荷発生層が前記一般式(1)で表されるレゾルシナレン化合物を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つ的手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体の光導電材料としてセレン、硫化カドミウムや酸化亜鉛などの無機光導電

20

30

40

50

材料が従来より用いられている。一方、ポリビニルカルバゾール、オキサジアゾール、アゾ顔料やフタロシアニンなどの有機光導電材料は無機光導電材料に比べてその無公害性や高生産性などの利点があるが、感度が低くその実用化は困難であった。そのため、いくつかの増感方法が提案されており、その効果的な方法としては電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型の感光体を用いることが主流となり、実用化されるようになってきた。

【0003】

一方、近年、端末用プリンターとして従来のインパクト型のプリンターに替わり、電子写真技術を応用したノンインパクト型のプリンターが広く普及してきている。これらは主としてレーザー光を光源とするレーザービームプリンターであり、その光源としては、コストや装置の大きさなどの点から半導体レーザーが用いられる。

10

【0004】

現在、主として用いられている半導体レーザーはその発振波長が650～820nmと長波長のため、これらの長波長の光に十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められてきた。

【0005】

アゾ顔料及びフタロシアニン顔料は、こうした長波長領域まで感度を有する電荷発生材料として極めて有効であり、特にアゾ顔料としては特開昭59-31962号公報や特開平1-183663号公報、フタロシアニンとしてはオキシチタニウムフタロシアニンやガリウムフタロシアニンが従来のフタロシアニン化合物に比べ優れた感度特性を有しており、これまでに特開昭61-239248号公報、同61-217050号公報、同62-67094号公報、同63-218768号公報、同64-17066号公報、特開平5-098181号公報、同5-263007号公報や同10-67946号公報などに様々な結晶形が開示されている。また、特開平7-128888号公報や特開平9-34149号公報にフタロシアニン化合物の問題点を改良するために特定のアゾ化合物との組み合わせが開示されているが、より高感度特性を維持しつつ、画像欠陥の無い画像を提供する感光体が望まれていた。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

アゾ化合物及びフタロシアニンを用いた電子写真感光体は、このように優れた感度特性を有している反面、生成したフォトキャリアが感光層に残存し易く、一種のメモリーとして電位変動を起こし易いという欠点があった。

30

【0007】

原理的には確認されたわけではないが、電荷発生層中に残されたエレクトロンが何らかの理由で電荷発生層と電荷輸送層の界面、または電荷発生層と下引き層あるいは下引き層と導電層との界面に移行し、界面近傍のホール注入のバリヤー性を上げるかまたは下げるものと思われる。

【0008】

実際に電子写真感光体として用いた場合に現れる現象としては、電荷輸送層と電荷発生層の界面にエレクトロンが留まる場合は、連続プリント時の明部電位や残留電位の低下として現れる。例えば、現在プリンターで良く使用されている暗部電位部分を非現像部とし明部電位部分を現像部とする現像プロセス（いわゆる反転現像系）で使用した場合、前プリント時に光が当たった所の感度が速くなり、次プリント時に全面白画像を取ると、前プリント部分が黒く浮き出る、いわゆるゴースト現象（以下ポジゴーストと略す）が顕著に現れてしまう。

40

【0009】

また、電荷発生層と下引き層または下引き層と導電層の界面にエレクトロンが留まる場合は、逆にプリント時の明部電位の上昇として現れる。反転現像系で使用した場合、前プリント時に光が当たった所の感度が遅くなり、次プリント時に全面黒画像を取ると、前プリント部分が白く浮き出る、いわゆるゴースト現象（以下ネガゴーストと略す）が顕著に現れてしまう。

50

【 0 0 1 0 】

この現象のうちネガゴーストはプリント初期に、ポジゴーストは連続プリント中に出ることが多い。この現象は特に電荷発生層の接着層として下引き層などを使用した感光体はこの現象が著しく、低温低湿下などの環境下では電荷発生層及び下引き層のエレクトロンに対する体積抵抗が上がるため、エレクトロンが電荷発生層中に充満し易く更にゴースト現象が出易いという欠点があった。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明の目的は、高感度、特に半導体レーザー波長領域で高感度特性を維持しつつ画像欠陥の無い画像を供給する電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することである。

10

【 0 0 1 2 】

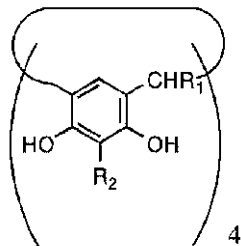
【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が下記一般式(1)で表されるレゾルシナレン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

一般式(1)

【 0 0 1 3 】

【化3】



20

(一般式(1)中、 R_1 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し、 R_2 は水素原子、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または $Ar-N=N-$ 基を示す(Ar は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい複素環基、複数の芳香族炭化水素環が結合した基または複数の複素環が結合した基(芳香族炭化水素環あるいは複素環が結合基を介して結合したものも含む。))を示す。))

30

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つ的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である。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、上記電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置である。

【 0 0 1 6 】

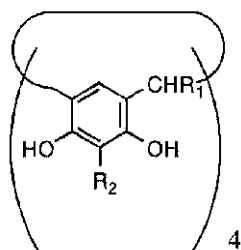
40

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるレゾルシナレン化合物は下記一般式(1)で表される。一般式(1)

【 0 0 1 7 】

【化4】



一般式(1)中、 R_1 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示し、 R_2 は水素原子、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または $Ar-N=N$ -基を示す。 Ar は置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有してもよい複素環基、複数の芳香族炭化水素環が結合した基または複数の複素環が結合した基(芳香族炭化水素環あるいは複素環が結合基を介して結合したものも含む。)を示す。

【0018】

上記表現のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、ウンデシル及びトリデシルなどの基が挙げられ、アリール基としてはフェニル及びナフチルなどの基が挙げられ、芳香族炭化水素環としてはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナンスレン、アンスラセン、フルオランテン及びピレンなどが挙げられ、複素環としてはフラン、チオフェン、ピリジン、インドール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、ベンゾカルバゾール、アクリドン、ジベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール、オキサチアゾール、チアゾール、フェナジン、シンノリン及びベンゾシンノリンなどが挙げられ、更に、複数の芳香族炭化水素環あるいは複数の複素環を結合したものとしては、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、 N -メチルジフェニルアミン、ビフェニル、ターフェニル、ピナフチル、フルオレノン、フェナンスレンキノン、アンスラキノン、ベンズアントロン、ジフェニルオキサゾール、フェニルベンズオキサゾール、ジフェニルメタン、ジフェニルスルホン、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、スチルベン、ジスチリルベンゼン、テトラフェニル- p -フェニレンジアミン及びテトラフェニルベンジジンなどが挙げられる。

【0019】

上記表現の置換基としては、メチル、エチル、プロピル及びブチルなどのアルキル基、フェニル、ビフェニル及びナフチルなどのアリール基、メトキシ及びエトキシなどのアルコキシ基、ジメチルアミノ及びジエチルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ及びジフェニルアミノなどのアリールアミノ基、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素などのハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチルなどのハロメチル基などが挙げられる。

【0020】

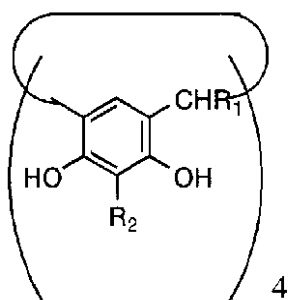
次に、本発明において用いられるレゾルシナレン化合物の例を掲げるが、本発明は、これ等に限定されるものではない。

【0021】

基本骨格

【0022】

【化5】







【 0 0 2 3 】

【 表 1 】

	R ₁	R ₂
例示化合物 (1)	$-(CH_2)_{10}CH_3$	
例示化合物 (2)	$-CH_2CH_3$	
例示化合物 (3)	$-(CH_2)_5CH_3$	
例示化合物 (4)	$-CH_3$	
例示化合物 (5)	$-CH_2CH_2CH_3$	
例示化合物 (6)	$-(CH_2)_{10}CH_3$	
例示化合物 (7)	$-(CH_2)_5CH_3$	
例示化合物 (8)	$-CH_3$	
例示化合物 (9)	$-(CH_2)_{10}CH_3$	
例示化合物 (1 0)	$-(CH_2)_{10}CH_3$	

【 0 0 2 4 】

【表 2】

	R ₁	R ₂
例示化合物 (1 1)	—(CH ₂) ₁₀ CH ₃	—N=N—  —CN
例示化合物 (1 2)	—(CH ₂) ₅ CH ₃	—N=N—  —CN
例示化合物 (1 3)	—(CH ₂) ₁₀ CH ₃	—N=N—  —NO ₂
例示化合物 (1 4)	—(CH ₂) ₅ CH ₃	—N=N—  —NO ₂
例示化合物 (1 5)	—(CH ₂) ₁₀ CH ₃	H
例示化合物 (1 6)	—(CH ₂) ₅ CH ₃	H
例示化合物 (1 7)	—CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
例示化合物 (1 8)	—CH ₂ CH ₃	H
例示化合物 (1 9)	—CH ₃	H
例示化合物 (2 0)	—(CH ₂) ₁₀ CH ₃	—CH ₃
例示化合物 (2 1)	—(CH ₂) ₅ CH ₃	—CH ₃
例示化合物 (2 2)	—CH ₂ CH ₂ CH ₃	—CH ₃
例示化合物 (2 3)	—CH ₂ CH ₃	—CH ₃
例示化合物 (2 4)	—CH ₃	—CH ₃

【0025】

一般式 (1) で表されるレゾルシナレン化合物は、公知例 (例えば J. Am. Chem. Soc., Vol. 111, No. 14, 1989 p 5397-5404) に記載のように、レゾルシノール誘導体と各種アルデヒド化合物を硫酸及び塩酸などの酸を用いて脱水縮合することにより合成できる。更に、R₂ にアゾ基を導入する方法は、R₂ が水素のレゾルシナレン化合物とジアゾ化合物誘導体とのアゾ化カップリング反応により合成できる (文献例: CHEMISTRY LETTERS, pp. 1219-1222, 1990)。

【0026】

以下、「%」及び「部」は、それぞれ「質量%」及び「質量部」を意味する。

【0027】

合成例 1 例示化合物 15 の合成

窒素雰囲気下、冷却管を付けたナスフラスコにレゾルシノール 25.6 部、ドデシルアルデヒド 42.3 部及びエタノール 230 部を加え、その中へ濃塩酸 37 部を加え、70 で 10 時間処理した後、冷却後ろ取し、得られた結晶を熱水で充分洗浄し、乾燥した後、メタノールで再結晶して、白色結晶の例示化合物 15 を 17.3 部得た。

【0028】

以下に得られた化合物の ¹H-NMR 及び IR のデータを示す。

【0029】

¹H-NMR (CDCl₃, 40)

0.91 (t, 12H)、1.30 (brs, 64H)、1.41 (brs, 8H)、2.24 (brs, 8H)、4.33 (t, 4H)、6.15 (s, 4H)、7.24 (s, 4H)、9.27、9.37、9.55、9.62 (each brs, 4H)

IR (KBr) 3548、3492、2924、2852、1618、1508、1465、1432、1302、1196、1167、903、837 cm⁻¹

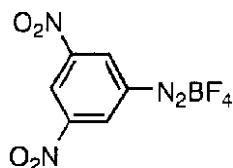
【 0 0 3 0 】

合成例 2 例示化合物 1 の合成

窒素雰囲気下、例示化合物 1 5 4 . 4 部を D M F 3 6 0 部に溶解させた溶液を 0 まで冷却した後、下記化合物

【 0 0 3 1 】

【 化 6 】



10

5 . 6 部とピリジン 6 0 部を加え、そのままの温度で 6 時間攪拌した後、水 1 5 0 0 部に注下し、析出物をろ取した。得られた結晶を 2 % 塩酸次いで水で充分洗浄し、乾燥した後、テトラヒドロフランで再結晶して、赤色結晶の例示化合物 1 を 5 部得た。

【 0 0 3 2 】

以下に得られた化合物の I R のデータを示す。

【 0 0 3 3 】

I R (K B r) 3 1 0 1、2 9 2 5、1 5 4 2、1 4 9 1、1 3 4 2 c m⁻¹

【 0 0 3 4 】

本発明における電荷発生材料として用いられるアゾ顔料としてはビスアゾ、トリスアゾ及びテトラキスアゾなど、いかなるアゾ顔料でも使用できるが、中でも特開昭 5 9 - 3 1 9 6 2 号公報及び特開平 1 - 1 8 3 6 6 3 号公報に開示されているベンズアンスロン系アゾ顔料が優れた感度特性を有しており好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

また、フタロシアニン顔料としては、無金属フタロシアニン及び軸配位子を有してもよい金属フタロシアニンなど、いかなるフタロシアニンでも使用でき、置換基を有してもよいが、特にオキシチタニウムフタロシアニン及びガリウムフタロシアニンが好ましい。更に、いかなる結晶形でもよいが、その中でも C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ の 7 . 4 ° ± 0 . 2 ° 及び 2 8 . 2 ° ± 0 . 2 ° 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、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ ± 0 . 2 ° の 7 . 4 °、1 6 . 6 °、2 5 . 5 ° 及び 2 8 . 3 ° に強いピークを有する結晶形のクロロガリウムフタロシアニン、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ の 2 7 . 2 ° ± 0 . 2 ° 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が優れた感度特性を有し好ましい。更には、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ の 7 . 4 ° ± 0 . 2 ° 及び 2 8 . 2 ° ± 0 . 2 ° 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、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ の 2 7 . 2 ° ± 0 . 2 ° 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が好ましい。また、その中でも特に、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ ± 0 . 2 ° の 7 . 3 °、2 4 . 9 ° 及び 2 8 . 1 ° 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、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ ± 0 . 2 ° の 7 . 5 °、9 . 9 °、1 6 . 3 °、1 8 . 6 °、2 5 . 1 ° 及び 2 8 . 3 ° 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、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ ± 0 . 2 ° の 9 . 0 °、1 4 . 2 °、2 3 . 9 ° 及び 2 7 . 1 ° 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、C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 2 θ ± 0 . 2 ° の 9 . 5 °、9 . 7 °、1 1 . 7 °、1 5 . 0 °、2 3 . 5 °、2 4 . 1 ° 及び 2 7 . 3 ° 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が好ましい。

30

40

【 0 0 3 6 】

本発明における電子写真感光体の層構成は、導電性支持体上に一般式 (1) で表されレゾルシナレン化合物と電荷発生材料及び電荷輸送材料を同時に含有する単一層からなる感

50

光層を有する層構成と、導電性支持体上にレゾルシナレン化合物と電荷発生材料を含有する電荷発生層と電荷輸送材料を含有する電荷輸送層を積層する感光層を有する層構成がある。なお、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は逆であってもよい。

【0037】

導電性支持体としては、導電性を有するものであればよく、アルミニウム及びステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、プラスチック及び紙などが挙げられ、形状としては円筒状またはフィルム状などが挙げられる。

【0038】

導電性支持体と感光層の間にはバリヤ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。下引き層の材料としてはポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、にかわ及びゼラチンなどが用いられる。これ等は適当な溶剤に溶解して導電性支持体上に塗布される。その膜厚は0.2～3.0 μmであることが好ましい。

10

【0039】

更に、支持体と下引き層との間に、支持体のムラや欠陥の被覆あるいは干渉縞防止を目的とした導電層を設けることが好適である。これは、カーボンブラック、金属粒子及び金属酸化物などの導電性粉体を、バインダー樹脂中に分散して形成することができる。導電層の膜厚は5～40 μmであることが好ましく、10～30 μmであることがより好ましい。

【0040】

20

単一層からなる感光層を形成する場合、レゾルシナレン化合物と電荷発生材料と電荷輸送材料を適当なバインダー樹脂溶液中に混合して、この混合液を導電性支持体上に塗布し、乾燥して形成する。

【0041】

積層構造からなる感光層を形成する場合、電荷発生層は、レゾルシナレン化合物と電荷発生材料を適当なバインダー樹脂溶液と共に分散し、この分散液を塗布し、乾燥して形成する方法が挙げられる。

【0042】

電荷輸送層は、主として電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布し、乾燥して形成する。電荷輸送材料としては各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物及びトリアリルメタン系化合物などが挙げられる。

30

【0043】

各層に用いるバインダー樹脂としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体及びポリビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0044】

感光層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法及びビームコーティング法などが挙げられる。

40

【0045】

感光層が単一層の場合、膜厚は5～40 μmであることが好ましく、10～30 μmであることがより好ましく、積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は0.05～10 μmであることが好ましく、0.1～5 μmであることがより好ましく、電荷輸送層の膜厚は5～40 μmであることが好ましく、10～30 μmであることがより好ましい。

【0046】

積層構造の場合、レゾルシナレン化合物の含有量は電荷発生層に対して0.01～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましい。電荷発生材料の含有量は電荷発生層に対して30～90質量%であることが好ましく、50～80質

50

量%であることがより好ましい。電荷輸送材料の含有量は電荷輸送層に対して20～80質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましい。

【0047】

感光層が単一層の場合、レゾルシナレン化合物の含有量は感光層に対して0.01～5質量%であることが好ましい。電荷発生材料の含有量は感光層に対して3～30質量%であることが好ましい。電荷輸送層の含有量は感光層に対して30～70質量%であることが好ましい。

【0048】

感光層上には、必要に応じて保護層を設けてもよい。保護層はポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリカーボネート（ポリカーボネートZ及び変性ポリカーボネートなど）、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマー及びスチレン-アクリロニトリルコポリマーなどの樹脂を適当な有機溶剤によって溶解し、感光層の上に塗布し、乾燥して形成できる。保護層の膜厚は0.05～20μmであることが好ましい。また、保護層中に導電性粒子や紫外線吸収剤などを含有させてもよい。導電性粒子としては、例えば酸化錫粒子などの金属酸化物が好ましい。

【0049】

次に、本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置について説明する。

【0050】

図1において、1は本発明のドラム型電子写真感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の露光手段により像露光L（スリット露光あるいはレーザービーム走査露光など）を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。その静電潜像は、次いで現像手段4でトナー現像され、そのトナー像がコロナ転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された記録材9の面に順次転写されていく。像転写を受けた記録材9は感光体面から分離されて定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6により転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、前露光手段7により除電処理がされて繰り返して像形成に使用される。

【0051】

また、図2に示す装置では、少なくとも感光体1、帯電手段2及び現像手段4を容器20に納めてプロセスカートリッジとし、このプロセスカートリッジを電子写真装置本体のレールなどの案内手段12を用いて着脱自在に構成している。クリーニング手段6は容器20内に配置しても配置しなくてもよい。

【0052】

また、図3及び図4に示すように、帯電手段として接触帯電部材10を用い、電圧印加された接触帯電部材10を感光体1に接触させることにより感光体1の帯電を行ってもよい（この帯電方法を、以下接触帯電という）。図3及び図4に示す装置では、感光体1上のトナー像も接触帯電部材23で記録材9に転写される。即ち、電圧が印加された接触帯電部材23を記録材9に接触させることにより感光体1上のトナー像を記録材9に転写させる。

【0053】

更に、図4に示す装置では、少なくとも感光体1及び接触帯電部材10を第1の容器21に納めて第1のプロセスカートリッジとし、少なくとも現像手段4を第2の容器22に納めて第2のプロセスカートリッジとし、これら第1のプロセスカートリッジと、第2のプロセスカートリッジとを着脱自在に構成している。クリーニング手段6は容器21内に配置しても配置しなくてもよい。

【0054】

像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反

10

20

30

40

50

射光や透過光を用いる、あるいは、原稿を読み取り信号化に従って、この信号によりレーザービームの走査、発光ダイオードアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などを行うことにより行われる。

【 0 0 5 5 】

【実施例】

[実施例 1]

10 %の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 部を直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 2 時間分散して導電層用塗料を調製した。

10

【 0 0 5 6 】

アルミニウムシリンダー（ 30 mm × 260.5 mm ）上に、上記塗料をディッピング法により塗布し、140 °C で 30 分間乾燥させて、膜厚が 20 μm の導電層を形成した。

【 0 0 5 7 】

この上に 6-66-610-12 四元系ポリアミド共重合体樹脂 5 部をメタノール 70 部とブタノール 25 部の混合溶媒に溶解した溶液をディッピング法により塗布し、乾燥して、膜厚が 1 μm の下引き層を設けた。

【 0 0 5 8 】

次に、Cu K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 7.5° 、 9.9° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 及び 28.3° 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、前記例示化合物（1）0.1 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 1 時間分散し、これに 250 部の酢酸エチルを加えて希釈し、これを下引き層上に塗布した後、100 °C で 10 分間乾燥して、膜厚が 0.16 μm の電荷発生層を形成した。

20

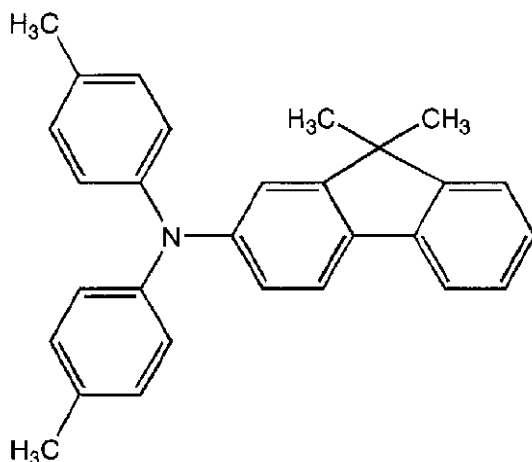
【 0 0 5 9 】

次に、下記構造式

【 0 0 6 0 】

【化 7】

30



40

で表される電荷輸送材料 10 部及びポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン Z-200、三菱ガス化学工業社製）10 部をモノクロルベンゼン 70 部に溶解した溶液を調製し、電荷発生層上にディッピング法により塗布した。これを 110 °C で 1 時間乾燥して、膜厚が 25 μm の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

【 0 0 6 1 】

[実施例 2]

例示化合物（1）の添加量を 0.5 部に代えた他は実施例 1 と全く同様にして実施例 2 の

50

感光体を作成した。

【 0 0 6 2 】

[実施例 3]

例示化合物 (1) を例示化合物 (2) に代えた他は実施例 1 と全く同様にして実施例 3 の感光体を作成した。

【 0 0 6 3 】

[実施例 4]

例示化合物 (2) の添加量を 0 . 5 部に代えた他は実施例 3 と全く同様にして実施例 4 の感光体を作成した。

【 0 0 6 4 】

[実施例 5]

例示化合物 (1) を例示化合物 (3) に代えた他は実施例 1 と全く同様にして実施例 5 の感光体を作成した。

【 0 0 6 5 】

[実施例 6]

例示化合物 (1) を例示化合物 (1 5) に代えた他は実施例 1 と全く同様にして実施例 6 の感光体を作成した。

【 0 0 6 6 】

[実施例 7]

C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 $2 \theta \pm 0.2^\circ$ の 7.5° 、 9.9° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 及び 28.3° 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を C u K 特性 X 線回折におけるブラッグ角 $2 \theta \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° 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他は、実施例 1 と全く同様にして実施例 7 の感光体を作成した。

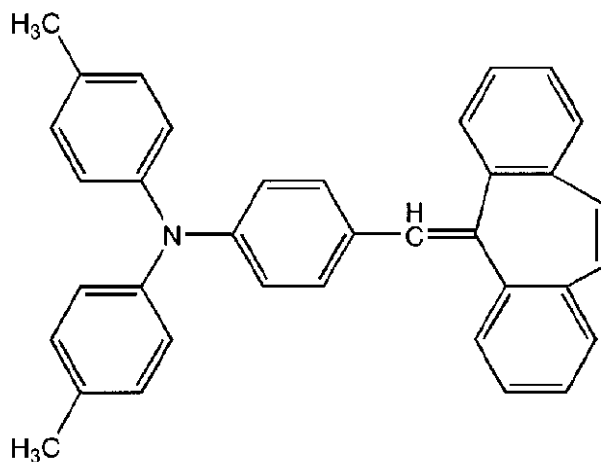
【 0 0 6 7 】

[実施例 8]

実施例 1 と同様に電荷発生層を形成した。次に、下記構造式

【 0 0 6 8 】

【 化 8 】



で表される電荷輸送材料 1 0 部及びポリカーボネート樹脂 (商品名 : ユーピロン Z - 4 0 0 、三菱ガス化学工業社製) 1 0 部をモノクロロベンゼン 1 0 0 部に溶解した溶液を調製し、電荷発生層上にディッピング法により塗布した。これを 1 5 0 ℃ で 3 0 分間乾燥して、膜厚が 1 5 μ m の電荷輸送層を形成して、電子写真感光体を作成した。

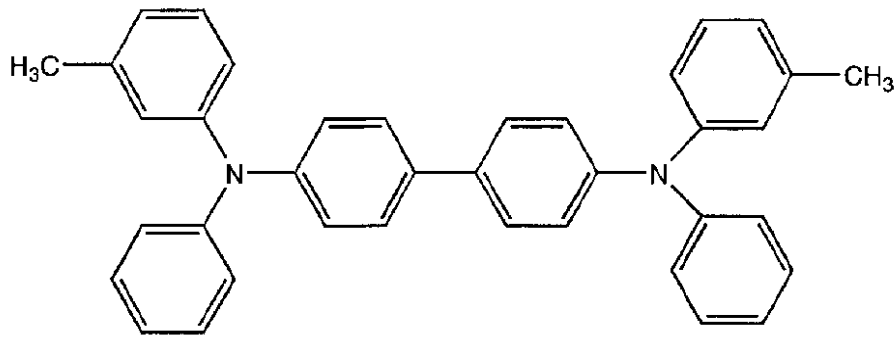
【 0 0 6 9 】

[実施例 9]

実施例 1 と同様に電荷発生層を形成した。次に、下記構造式

【 0 0 7 0 】

【 化 9 】

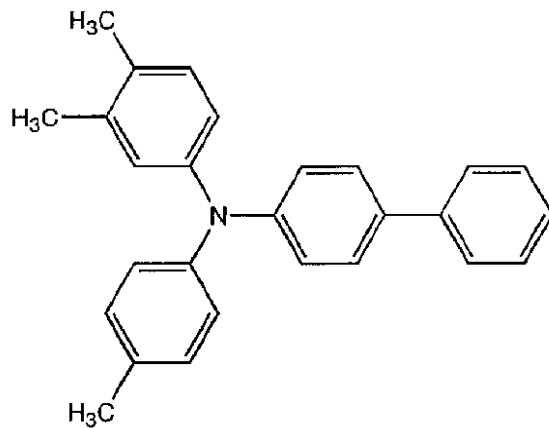


10

で表される電荷輸送材料 7 部、下記構造式

【 0 0 7 1 】

【 化 1 0 】



20

で表される電荷輸送材料 3 部及びポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン Z - 2 0 0、三菱ガス化学工業社製） 1 0 部をモノクロロベンゼン 7 0 部に溶解した溶液を調製し、電荷発生層上にディッピング法により塗布した。これを 1 1 0 で 1 時間乾燥して、膜厚

30

【 0 0 7 2 】

〔 比較例 1 〕

例示化合物（ 1 ）を添加しなかった他は実施例 1 と全く同様にして比較例 1 の感光体を作成した。

【 0 0 7 3 】

〔 比較例 2 〕

例示化合物（ 1 ）を添加しなかった他は実施例 7 と全く同様にして比較例 2 の感光体を作成した。

【 0 0 7 4 】

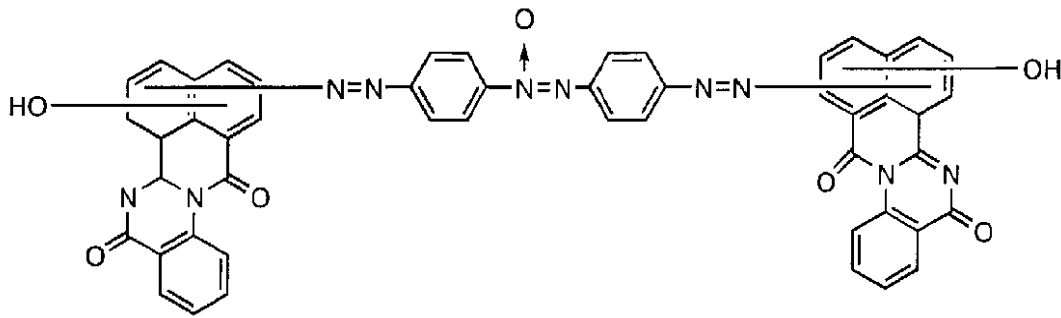
〔 比較例 3 〕

例示化合物（ 1 ）に代えて下記構造式を有するビスアゾ顔料

【 0 0 7 5 】

【 化 1 1 】

40



10

3部を添加した他は実施例7と全く同様にして比較例3の感光体を作成した。

【0076】

これら電子写真感光体を用いて明部電位測定及びゴースト画像評価を行った。評価はレーザービームプリンター（商品名：レーザージェット4000：ヒューレットパッカード社製）を改造して使用した。まず、温度23℃、55%RH環境下での初期の明部電位の測定及びゴースト画像評価を行った後、同環境条件で1000枚の通紙耐久試験を行い、耐久直後及び15時間後での明部電位の測定及びゴースト画像の評価を行った。

【0077】

次に、これらの感光体を評価機と共に、温度15℃、10%RHの低温低湿（L/L）下で3日間放置した後、明部電位の測定及びゴースト画像の評価を行った。

20

【0078】

前記通紙耐久の条件は1分間4枚プリントの間欠モードで耐久パターンは約0.5mm幅の線を縦10mm置きに印字するモードで行った。

【0079】

ゴースト画像評価方法は以下のようにした。

ゴースト画像は5mm角の黒四角パターンをドラム一周分任意の数だけ印字し、その後全面ハーフトーン画像（1ドット1スペースのドット密度の画像）、全面白画像または全面黒画像をそれぞれプリントした。ゴースト画像サンプルは、機械の現像ボリューム、F5（中心値）とF9（濃度薄い）で各サンプリングした。評価は目視で行い、ゴーストの程度で下記のようにランク付けした。

30

【0080】

ランク1は「いずれのモードでもゴーストは全く見えない」

ランク2は「特定のモードでゴーストがうっすら見えるレベル」

ランク3は「いずれのモードでもゴーストがうっすら見えるレベル」

ランク4は「いずれのモードでもゴーストが見えるレベル」

以上の結果を表1にまとめた。

【0081】

【表3】

表 1

	初期		耐久直後		耐久 15 時間後		L/L	
	明部電位 (V)	ゴースト ランク	明部電位 (V)	ゴースト ランク	明部電位 (V)	ゴースト ランク	明部電位 (V)	ゴースト ランク
実施例 1	1 1 0	1	9 5	2	9 5	1	1 2 0	2
実施例 2	1 1 0	1	9 5	2	9 5	1	1 1 5	2
実施例 3	8 5	2	8 0	3	8 5	2	9 5	3
実施例 4	9 0	2	8 5	3	9 0	2	1 0 0	3
実施例 5	8 0	2	7 5	2	7 5	2	8 5	3
実施例 6	1 1 0	2	9 5	2	9 5	2	1 2 0	3
実施例 7	1 5 0	1	1 3 0	2	1 3 5	1	1 8 0	2
実施例 8	1 3 5	1	1 3 5	1	1 3 5	1	1 4 0	3
実施例 9	1 0 0	2	1 0 0	2	1 0 0	2	1 1 5	3
比較例 1	1 1 0	3	9 5	4	9 5	3	1 2 0	4
比較例 2	1 5 5	2	1 3 5	4	1 4 0	3	1 8 0	4
比較例 3	1 6 5	2	1 7 0	4	1 6 5	3	1 8 5	4

【 0 0 8 2 】

【 発明の効果 】

以上説明してきたように、本発明によれば、高感度、特に半導体レーザー波長領域で高感度特性を維持しつつ画像欠陥の無い画像を供給する電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

【 図 2 】 本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

【 図 3 】 本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

【 図 4 】 本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

【 符号の説明 】

- 1 電子写真感光体
- 1 a 軸
- 2 帯電手段
- 3 露光部
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 6 クリーニング手段
- 7 前露光手段
- 8 定着手段
- 9 記録材
- 1 0、2 3 接触帯電部材
- 1 2 案内手段
- 2 0、2 1、2 2 容器
- L 像露光

10

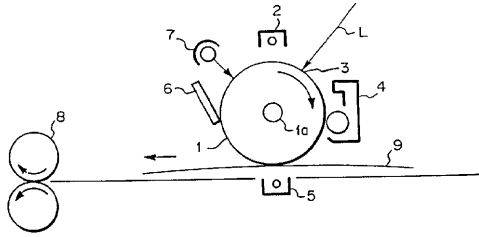
20

30

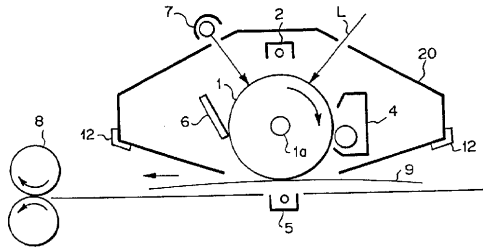
40

50

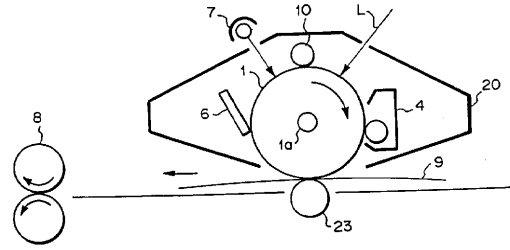
【図 1】



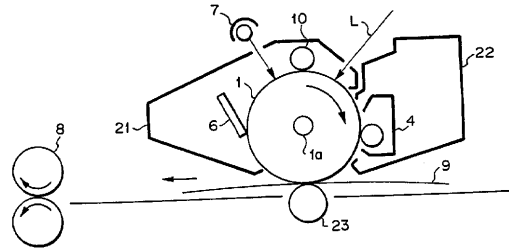
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤井 淳史
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 浜 一江
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 仁科 努

- (56)参考文献 特開平07-252188(JP,A)
特開平11-322656(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/06
REGISTRY(STN)
CAplus(STN)