

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-79293

(P2010-79293A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
G03G 5/05 (2006.01)		G03G 5/05	104B		2H068
G03G 5/06 (2006.01)		G03G 5/06	311		2H200
G03G 15/02 (2006.01)		G03G 5/05	101		
		G03G 15/02	101		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2009-197085 (P2009-197085)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成21年8月27日 (2009.8.27)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-217818 (P2008-217818)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成20年8月27日 (2008.8.27)	(74) 代理人	100108800
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 星野 哲郎
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	水島 直
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	和田 光央
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジおよび画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】エナミン化合物を用いた塗布液において、長期に亘り性能の安定した感光体が得られること。また、電子写真感光体において、良好な電気特定（残留電位が低く、その経時変化が少ない）を備え、耐摩耗性に優れ、且つ繰返し使用しても安定した画像が得られる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】エナミン化合物と3級アルキルアミンとを含有してなる電子写真感光体とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エナミン化合物と 3 級アルキルアミンとを含有してなる電子写真感光体。

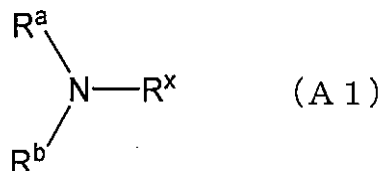
【請求項 2】

前記 3 級アルキルアミンの含有量が、エナミン化合物の総質量に対して 0.01 質量%以上 10 質量%以下である、請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記 3 級アルキルアミンが、下記一般式 (A1) で表される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

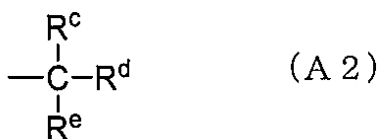
【化 1】



10

(R^a 、 R^b 、 R^x はそれぞれ独立に、下記一般式 (A2) で表される。)

【化 2】



20

(R^c 、 R^d 、 R^e はそれぞれ独立に、水素、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である。ただし、 R^a 、 R^b 、 R^x のうち、少なくとも 1 つにおいて、 $R^c \sim R^e$ がいずれもアリール基でない。)

【請求項 4】

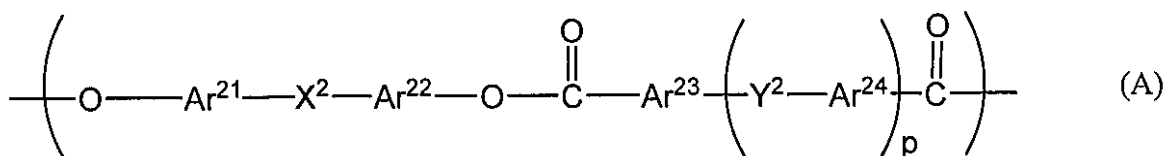
前記電子写真感光体が、ポリアリレート樹脂を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記ポリアリレート樹脂が下記繰返し構造を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

30

【化 3】



(式 (A) 中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} はそれぞれ独立に置換基を有するアリーレン基を表し、 Ar^{23} 、 Ar^{24} はそれぞれ独立に置換基を有してもよいアリーレン基を表し、 X^2 、 Y^2 は単結合または二価基を表し、 p は 0 ~ 5 の整数を表す。)

【請求項 6】

40

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電子写真感光体、少なくとも該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した該電子写真感光体に対し像露光を行い静電潜像を形成する像露光手段、前記静電潜像をトナーで現像する現像手段、および、前記トナーを被転写体に転写する転写手段を備えてなる画像形成装置。

【請求項 7】

前記帯電手段が、接触帯電方式である、請求項 6 に記載の画像形成装置。

【請求項 8】

電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した該電子写真感光体に対し像露光を行い静電潜像を形成する像露光手段、前記静電潜像をトナーで現像する現像手段、および、前記トナーを被転写体に転写する転写手段からなる群から選ばれる少なくとも一つと、請求項

50

１～５のいずれかに記載の電子写真感光体とを備えてなる電子写真感光体カートリッジ。

【請求項 9】

前記帯電手段が、接触帯電方式である、請求項 8 に記載の電子写真感光体カートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた電気特性を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を用いて作製した電子写真感光体カートリッジ、及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

10

電子写真技術は、即時性に優れ且つ高品質の画像が得られること等から、複写機、各種プリンター、印刷機等の分野で広く使われている。電子写真技術の中核となる電子写真感光体として、無公害で成膜が容易、製造が容易である等の利点を有する有機系の光導電材料を使用した電子写真感光体（以下、単に「感光体」ともいう。）が使用されている。

【0003】

有機系の光導電材料を使用した電子写真感光体としては、光導電性微粉末をバインダー樹脂中に分散せたいわゆる分散型の単層型感光体や、電荷発生層及び電荷輸送層を積層した積層型感光体が知られている。積層型感光体は、それぞれ効率の高い電荷発生材料および電荷輸送材料を別々の層に分けて最適なものを組み合わせることにより高感度かつ安定な感光体を得られること、材料選択範囲が広く特性の調整が容易な感光体を得られること、また、感光層を塗布により容易に形成可能で生産性が高く、コスト面でも有利なこと、等の理由から感光体の主流であり、多く使用されている。

20

【0004】

一方、単層型感光体は、電気特性面では積層型感光体に比べてやや劣ると共に材料選択の自由度もやや小さいが、感光体表面近傍で電荷を発生させることができるので、高解像度化が可能であり、また、厚膜にしても画像ボケしないことから厚膜化による高耐刷化が可能であるという利点がある。また、単層型感光体は、塗布工程が少なくて済むこと、及び導電性基体（支持体）由来の干渉縞や素管欠陥に対して有利であり、無切削管等の安価基体を使用できること等の理由から、低コスト化が可能であるという利点がある。

【0005】

30

また、電子写真感光体は、電子写真プロセス、すなわち帯電、露光、現像、転写、クリーニング、除電等のサイクルで繰り返し使用されるため、その間様々なストレスを受け劣化する。このうち、化学的劣化としては、例えば帯電器として普通用いられるコロナ帯電器から発生する強酸化性のオゾンや NO_x が感光層にダメージを与えることが挙げられ、繰り返し使用する場合に、帯電性の低下や残留電位の上昇等の電氣的安定性の悪化、及びそれに伴う画像不良が起きることがある。これらは、感光層中に多く含まれる電荷輸送材料の化学的劣化に由来するところが多い。

【0006】

さらには、近年の電子写真プロセスの高速化に伴い、電子写真感光体の高感度化及び高速応答化が必須となっている。このうち、高感度化のためには、電荷発生材料の最適化だけでなく、それとのマッチングの良好な電荷輸送材料の開発が必要であり、高速応答化のためには、高移動度、高感度、かつ露光時に十分な低残留電位を示す電荷輸送材料の開発が必要である。

40

【0007】

近年の高速、且つ高画質に対応可能な電荷輸送材料のひとつとしてエナミン系化合物が挙げられる。例えば特許文献 1～3 に記載されたエナミン系化合物群が電子写真感光体用途として好適に用いることができると述べられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

50

【特許文献１】特開平１－１９５４５５号公報

【特許文献２】特開平６－３３２２０５号公報

【特許文献３】特開平６－３４８０４６号公報

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】Japan Hardcopy 2001 Fall Meeting (32-35)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

10

しかし、エナミン系化合物は溶液中における化合物の安定性が低く、塗布液中において加水分解してアルデヒド基を有する化合物を生成しやすいという特徴があった。その結果、分解が進行した塗布液を用いて作製した電子写真感光体はアルデヒドの影響で残留電位が高くなるという欠点があったために、使用することが難しかった。電子写真感光体製造用の塗布液は、一度作製した液を数ヶ月のスパンで何度も使用することは普通であり、この欠点は致命的であった。特に、この分解はポリアリレート樹脂を塗布液中に含む場合に顕著で、ポリアリレートとの組合せでの使用が特に難しかった。そのため、エナミン系化合物を安定に用いる方法がこれまで強く望まれていた。

【００１１】

また、接触帯電方式、特に交流電圧を重ねた接触帯電方式の画像形成装置では放電が感光体表面近傍で起こるために表面の劣化が進行しやすいことが報告されている（非特許文献４）。前述の分解が進行したエナミンは耐性が弱く、接触帯電方式で特に不利であった。

20

【００１２】

そこで、本発明は、エナミン化合物を用いた塗布液において、長期に亘り性能の安定した感光体を得られること、また、電子写真感光体において、良好な電気特性（残留電位が低く、その経時変化が少ない）を備え、耐摩耗性に優れ、且つ繰返し使用しても安定した画像が得られる電子写真感光体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

30

本発明者らは、上記問題点を改善するため鋭意検討した結果、エナミン化合物と３級アルキルアミンとを併用することにより、アルデヒドの生成を抑制することができ、上記課題を解決できることを見出し、以下の発明を完成させた。

【００１４】

第１の本発明は、エナミン化合物と３級アルキルアミンとを含有してなる電子写真感光体である。

第１の本発明において、３級アルキルアミンの含有量は、エナミン化合物の総質量に対して０．０１質量％以上１０質量％以下であることが好ましい。これにより、塗布液中において、エナミン化合物が分解するのを効果的に抑制し、また、感光体の残留電位の増加を防ぐことができる。

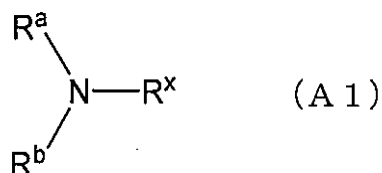
40

【００１５】

第１の本発明において、３級アルキルアミンは、下記一般式（Ａ１）で表される化合物であることが好ましい。

【００１６】

【化１】

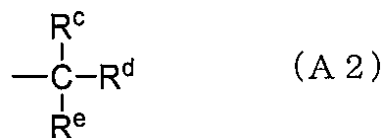


50

(R^a 、 R^b 、 R^x はそれぞれ独立に、下記一般式 (A2) で表される。)

【0017】

【化2】



(R^c 、 R^d 、 R^e はそれぞれ独立に、水素、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である。ただし、 R^a 、 R^b 、 R^x のうち、少なくとも1つにおいて、 $R^c \sim R^e$ がいずれもアリール基でない。)

このような3級アルキルアミンを用いることにより、塗布液中におけるエナミンの分解をより効果的に抑制することができる。

【0018】

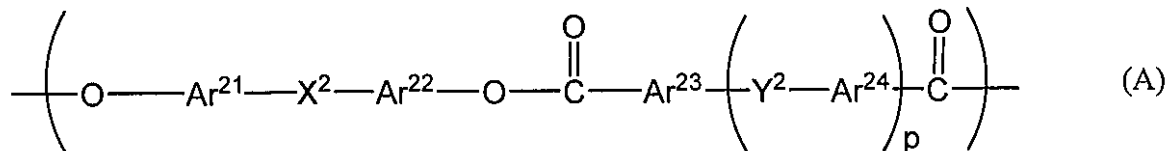
第1の本発明において、電子写真感光体は、ポリアリレート樹脂を含有することが好ましい。本発明の電子写真感光体は、ポリアリレート樹脂を含む場合において、本発明の効果を顕著に発揮できる。

【0019】

第1の本発明において、前記ポリアリレート樹脂は、下記繰返し構造を有することが好ましい。

【0020】

【化3】



(式(A)中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} はそれぞれ独立に置換基を有するアリーレン基を表し、 Ar^{23} 、 Ar^{24} はそれぞれ独立に置換基を有してもよいアリーレン基を表し、 X^2 、 Y^2 は単結合または二価基を表し、 p は0~5の整数を表す。)

このようなポリアリレート樹脂を用いることにより、感光体の電気特性および耐磨耗性をより良好にすることができる。

【0021】

第2の本発明は、第1の本発明の電子写真感光体(1)、少なくとも該電子写真感光体を帯電させる帯電手段(2)、帯電した該電子写真感光体に対し像露光を行い静電潜像を形成する像露光手段(3)、前記静電潜像をトナーで現像する現像手段(4)、および、前記トナーを被転写体に転写する転写手段(5)を備えてなる画像形成装置である。第2の本発明の画像形成装置によると、第1の本発明の電子写真感光体を用いていることから、繰返し使用しても安定した画像が得られる。

【0022】

第2の本発明の画像形成装置においては、帯電手段(2)が接触帯電方式である場合に、その効果を顕著に発揮することができる。つまり、接触帯電方式においては、感光体表面近傍で放電が起きるため、オゾン等により感光体がダメージを受けやすいが、本発明の画像形成装置は、このようなダメージを効果的に防止できる。

【0023】

第3の本発明は、電子写真感光体を帯電させる帯電手段(2)、帯電した該電子写真感光体に対し像露光を行い静電潜像を形成する像露光手段(3)、前記静電潜像をトナーで現像する現像手段(4)、および、前記トナーを被転写体に転写する転写手段(5)からなる群から選ばれる少なくとも一つと、第1の本発明の電子写真感光体(1)とを備えてなる電子写真感光体カートリッジである。第3の本発明の電子写真感光体カートリッジによると、第1の本発明の電子写真感光体を用いていることから、繰返し使用しても安定

10

20

30

40

50

した画像が得られる。

【 0 0 2 4 】

第 3 の本発明の電子写真感光体カートリッジにおいては、帯電手段 (2) が接触帯電方式である場合に、その効果を顕著に発揮することができる。その理由は、上記第 2 の本発明の場合と同様である。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

第 1 の本発明の電子写真感光体は、エナミン化合物と 3 級アルキルアミンとを併用することにより、これらを含む感光層形成用の塗布液は、エナミン化合物の分解が抑制され、長期に亘って安定であり、優れた性能の電子写真感光体を得られる。得られた電子写真感光体は、良好な電気特性 (残留電位が低く、その経時変化が少ない) を備え、耐摩耗性に優れ、且つ繰返し使用しても安定した画像が得られるものである。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】本発明の画像形成装置の一実施態様の要部構成を示す概略図である。

【 図 2 】実施例 1 において、電荷発生物質として使用したオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルである。

【 図 3 】実施例 1 4 において、電荷発生物質として使用したオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルである。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の代表例であって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変形して実施することができる。

【 0 0 2 8 】

[電子写真感光体]

本発明の電子写真感光体は、感光層中に少なくともエナミン化合物、および、3 級アルキルアミンを含有することを特徴とする。電子写真感光体の感光層が後に説明する積層型の場合には、電荷輸送層に、エナミン化合物、3 級アルキルアミン、バインダー樹脂、溶剤、その他に必要な応じて酸化防止剤、レベリング剤、その他添加物を含むものである。また、電子写真感光体の感光層が、後に説明する単層型の場合には、前述の積層型感光体の電荷輸送層に用いられる成分に加えて電荷発生材料、電子輸送材料を用いるのが一般的である。

30

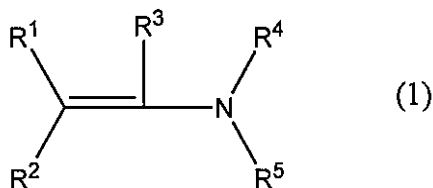
【 0 0 2 9 】

< エナミン化合物 >

本発明で用いられるエナミン化合物は、分子中に下記式 (1) で表される部分構造を有するエナミン化合物であれば、いかなるものであってもよい。

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】



40

(式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子、又は置換基を表す。)

【 0 0 3 1 】

エナミン化合物が分子中に有するエナミン構造の数は任意であるが、通常 1 以上であり、電子写真感光体の特性の面から 2 以上が好ましい。エナミン構造の数が 2 以上となると

50

、分子中のイオン化ポテンシャルが下がり電気特性が良好となる。また、エナミン構造部分は酸性に対して耐久性が低く、分子内にエナミン構造部分が多いと電子写真感光体としての使用時にオゾン等のガスにより分解し電子写真感光体の特性に影響を与える可能性があることから、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、更に好ましくは3以下、特に好ましくは2以下である。

【0032】

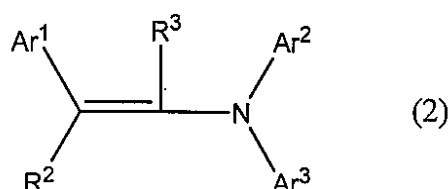
式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子、又は置換基を表すが、通常 R^1 、 R^4 、 R^5 は置換基であり、エナミン化合物の安定性を考慮すると、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 が置換基であることが好ましい。

【0033】

以下にエナミン化合物として好適な構造を説明する。分子内にエナミン構造を1つ有する化合物の場合、以下の式(2)の構造が好ましい。

【0034】

【化5】



(式(2)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、又は置換基を表す。)

【0035】

式(2)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアリール基を表す。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。中でも、電子写真感光体の特性を考慮すると、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。また、 Ar^2 、 Ar^3 は直接結合して、又は連結基を介して環状構造を形成することも可能である。連結基の具体例としては、カルボニル基(2価の $-C(=O)-$ を表す。)、スルフィニル基、スルホニル基、スルフィナト基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキリデン基、オキシ基、セレノ基、チオ基等が挙げられ、好ましくはアルキレン基、アルケニレン基である。連結基は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

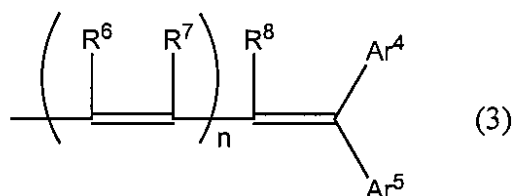
【0036】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 が有していてもよい置換基の例としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、下記構造式(3)、下記構造式(4)等が挙げられる。これら置換基の中でも、電子写真感光体としての特性の面から、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、下記構造式(3)、下記構造式(4)が好ましく、電荷輸送の移動度の観点から、置換基を有していてもよい炭素数3以下のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数3以下のアルコキシ基、下記構造式(3)、下記構造式(4)がより好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、下記構造式(3)、下記構造式(4)がさらに好ましく、メチル基、下記構造式(3)、下記構造式(4)が特に好ましい。

なお、上記アルキル基、アルコキシ基が有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

【0037】

【化 6】



(式(3)中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Ar^4 、 Ar^5 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Ar^4 、 Ar^5 のうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアリール基である。 n は0~2の整数を表す。)

【0038】

式(3)中、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、これらの中でも、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、電荷輸送能の面から水素原子がより好ましい。中でも、 R^6 、 R^7 、 R^8 すべてが水素原子であることが特に好ましい。 Ar^4 、 Ar^5 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Ar^4 、 Ar^5 のうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアリール基である。

【0039】

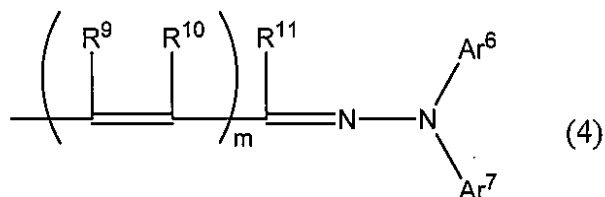
アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリブチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられ、これらの中でも電荷輸送能力の点から炭素数3以下のアルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。また、アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。中でも、電子写真感光体の特性を考慮すると、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。また、該アルキル基、該アリール基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

【0040】

Ar^4 が置換基を有していてもよいアリール基である場合、電子写真感光体の残留電位の面から、 Ar^5 は置換基を有していてもよいアリール基、水素原子であることが好ましい。これらの組み合わせの中でも、 Ar^4 が置換基を有していてもよいフェニル基、 Ar^5 が置換基を有していてもよいフェニル基または水素原子である場合がより好ましい。 n は0~2の整数を表す。 n が多くなると溶解性低下を招く可能性があることから、 n は0~1の整数であることが好ましい。また、 Ar^4 、 Ar^5 は直接結合して、または連結基を介して環状構造を形成することも可能である。

【0041】

【化 7】



(式(4)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 Ar^6 、 Ar^7 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Ar^6 、 Ar^7 のうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアリール基である。 m は0~2の整数を表す。)

【0042】

式(4)中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していて

もよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基を表し、これらの中でも、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、電荷輸送能の面から水素原子がより好ましい。中でも、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} すべてが水素原子であることがより好ましい。 Ar^6 、 Ar^7 はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基を表し、 Ar^6 、 Ar^7 のうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアリール基である。

【0043】

アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリブチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられ、これらの中でも電荷輸送能力の点から炭素数3以下のアルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。また、アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。中でも、電子写真感光体の特性を考慮すると、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。また、該アルキル基、該アリール基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

10

【0044】

Ar^6 が置換基を有していてもよいアリール基である場合、電子写真感光体の繰り返し特性の面から Ar^7 は置換基を有していてもよいアリール基、または、置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましい。これらの組み合わせの中でも、 Ar^6 が置換基を有していてもよいフェニル基、 Ar^7 が置換基を有していてもよいフェニル基である場合がより好ましい。 m は0~2の整数を表す。 m が多くなると溶解性低下を招く可能性があることから、 m は0~1であることが好ましい。また、 Ar^6 、 Ar^7 は直接結合して、又は連結基を介して環状構造を形成することも可能である。

20

【0045】

式(2)中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、または、置換基を表す。置換基の種類は制限されず、 R^2 、 R^3 が置換基である場合、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基が挙げられる。

置換基を有していてもよいアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリブチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。また、アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。アラルキルオキシ基の例としては、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、1-ナフトキシ基等が挙げられる。アリール基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、および、アリールオキシ基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

30

【0046】

これらの中でも、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、電子写真感光体の特性の面から炭素数3以下のアルキル基、炭素数10以下のアリール基がより好ましく、メチル基、エチル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基がさらに好ましく、メチル基、置換基を有していてもよいフェニル基が特に好ましい。

40

【0047】

R^2 は適度に嵩高い分子構造を有するほどエナミン化合物の安定性が向上することから、置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましく、より好ましくはフェニル基である。また、 R^3 は嵩高い分子構造を有するものであると、電荷輸送能に影響を及ぼすため、置換基を有していてもよいアルキル基、水素原子が好ましく、より好ましくは水素原子である。また、 R^2 、 R^3 同士が、あるいは、

50

R^2 、 R^3 と Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 とが直接結合して、または、連結基を介して環状構造を形成することも可能である。連結基の具体例としては、カルボニル基（2価の $-C(=O)-$ を表す。）、スルフィニル基、スルホニル基、スルフィナト基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキリデン基、オキシ基、セレノ基、チオ基等が挙げられ、好ましくはカルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基である。連結基は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

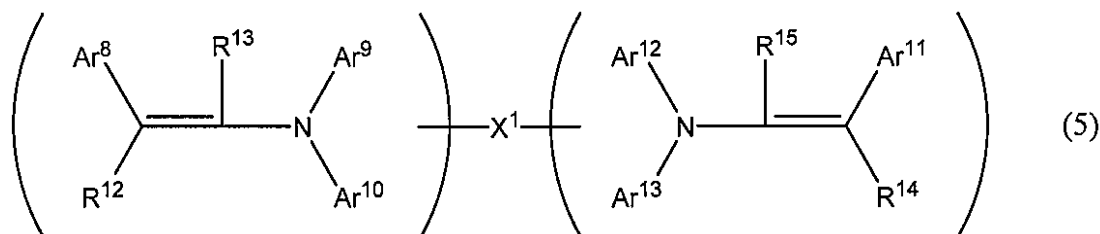
【0048】

分子内にエナミン構造を2つ有する化合物の場合、以下の式(5)の構造が好ましい。

【0049】

【化8】

10



式(5)中、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} は、式(2)中の Ar^1 、 Ar^2 と同様である。また、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} に関しては、式(2)中の R^2 と R^3 と同様である。上記式(5)中、 X^1 は直接結合、または、2つのエナミン構造部分を連結する分子量14以上400以下の連結基を表す。該連結基の分子量が大きすぎると塗布液中で結晶析出する可能性があることから、分子量は好ましくは350以下、より好ましくは300以下である。

20

【0050】

X^1 が直接結合である場合、各エナミン構造部分同士間の任意の部分で直接結合を形成することが可能である。2つのエナミン構造部分は、通常、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} のいずれかと、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} のいずれかが直接結合、または、 R^{12} と R^{14} 部分で直接結合することにより分子を形成する。これら直接結合をする部位の組み合わせの中でも、電子写真感光体の特性の面から、 Ar^9 、 Ar^{10} のいずれかと、 Ar^{12} 、 Ar^{13} のいずれかが直接結合すること、または、 R^{12} と R^{14} とが直接結合することが好ましく、 Ar^9 、 Ar^{10} のいずれかと、 Ar^{12} 、 Ar^{13} のいずれかが直接結合することがより好ましい。

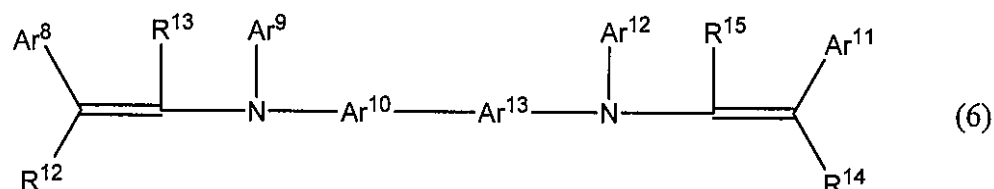
30

【0051】

X^1 が直接結合である場合の好適な構造を下記式(6)に示す。

【0052】

【化9】



40

式(6)中、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} は式(2)中の、 Ar^1 、 Ar^2 と同様である。また、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} に関しては、式(2)中の R^2 と R^3 と同様である。

【0053】

X^1 が連結基を表す場合、通常連結基 X^1 の分子量は14以上400以下である。連結基 X^1 が、後述する置換基で置換される場合、置換基の分子量も含めた全体の分子量が、この範囲を満たすことが好ましい。

連結基 X^1 の具体例としては、置換基を有してもよい複素環を有する基、置換基を

50

有していてもよい芳香族性を有する環（以下、適宜「芳香環」と言う。）を有する基、置換基を有していてもよい縮合多環を有する基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を有する基、 $-O-(CH_2)_n-O-$ 、等が挙げられる。なお、連結基 X^1 は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

【0054】

連結基 X^1 が置換基を有していてもよい芳香環を有する基である場合、芳香環としては、アリーレン基が好ましく、アリーレン基の中でも、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が好ましい。中でも、フェニレン基、ナフチレン基がより好ましく、更により好ましくはフェニレン基である。

連結基 X^1 が置換基を有していてもよい縮合多環を有する基である場合、縮合多環としては、テトラリン、アズレン、フルオレンが好ましく、テトラリン、フルオレンがより好ましく、フルオレンが更に好ましい。

連結基 X^1 が置換基を有していても脂肪族炭化水素基を有する基である場合、脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アルキリデン基が好ましい。

連結基 X^1 がアルキレン基である場合、炭素数が、通常1以上、好ましくは2以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、更に好ましくは10以下であるアルキレン基が好ましい。

連結基 X^1 がアルケニレン基である場合、炭素数が、通常2以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下であるアルケニレン基が好ましい。

連結基 X^1 がアルキニレン基である場合、炭素数が、通常2以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下であるアルキニレン基が好ましい。

連結基 X^1 がアルキリデン基である場合、炭素数が、通常2以上、好ましくは3以上、また、通常9以下、好ましくは6以下であるアルキリデン基が好ましい。

【0055】

また、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。また、鎖状であってもよいし、環状であってもよい。さらに、飽和結合のみを有していてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

連結基 X^1 が置換基を有していてもよい複素環を有する基である場合、連結基 X^1 は、窒素、酸素、および、硫黄から選ばれる1以上を有するものが挙げられ、具体的には、連結基 X^1 としては、例えば、インドール環を有する2価基、オキサゾール環を有する2価基、イソオキサゾール環を有する2価基、オキサジアゾール環を有する2価基、チオフェン環を有する2価基等のヘテロアリール環を有する2価基などが挙げられる。

【0056】

連結基 X^1 が有していてもよい置換基の数は1つでもよいし、2つ以上の置換基を任意の比率および組み合わせで有していてもよい。置換基の種類は制限されず、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられるが、これらの中でも、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい。

【0057】

上記連結基の中でも、エナミン化合物の製造効率、塗布液の安定性、電荷輸送能、電子写真感光体としての特性を総合的に考慮すると、アリーレン基、飽和炭化水素基がより好ましく、アリーレン基、アルキリデン基、アルケニレン基がさらに好ましい。

【0058】

X^1 が連結基である場合の好適な構造を下記式(7)に示す。

【0059】

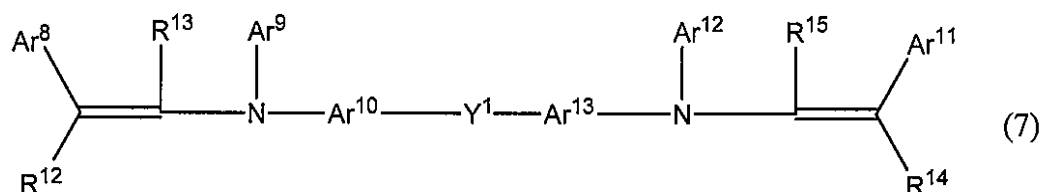
10

20

30

40

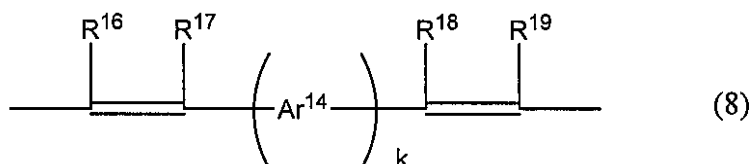
【化 1 0】



(式(7)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を表し、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} はそれぞれ置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Y^1 は酸素原子、または下記式(8)、(9)、(10)で表される。)

【 0 0 6 0 】

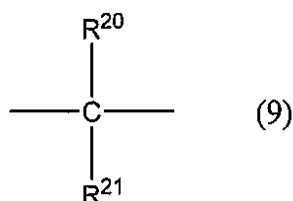
【化 1 1】



(式(8)中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 Ar^{14} は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。 k は1～3の整数を表す。)

【 0 0 6 1 】

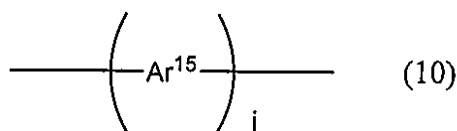
【化 1 2】



(式(9)中、 R^{20} 、 R^{21} は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表す。)

【 0 0 6 2 】

【化 1 3】



(式(10)中、 Ar^{15} は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。 j は1~3の整数を表す。)

【 0 0 6 3 】

式(7)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} については先述したのと同様である。

上記式(8)中、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表し、これらの中でも、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、電荷輸送能の面から水素原子がより好ましい。アルキル基、アリール基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。中でも、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} のすべてが水素原子であることがより好ましい。 Ar^{14} は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が、例として挙げられ、この中で

も電子写真感光体の特性を考慮すると、フェニレン基、ナフチレン基が好ましく、より好ましくはフェニレン基である。アリーレン基が有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基等が挙げられる。kは1～3の整数を表す。kの数が大きくなるとエナミン化合物の溶解性の低下を招く可能性があることから、好ましくは2以下、更に好ましくは1である。

【0064】

上記式(9)中、 R^{20} 、 R^{21} はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリブチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。また、アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。アルキル基、アリール基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基等が挙げられる。これらの中でも、電子写真感光体の特性を考慮すると、炭素数10以下のアルキル基、炭素数10以下のアリール基が好ましく、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアリール基がより好ましい。また、 R^{20} 、 R^{21} は直接結合、又は連結基を介して環状構造を形成することも可能である。

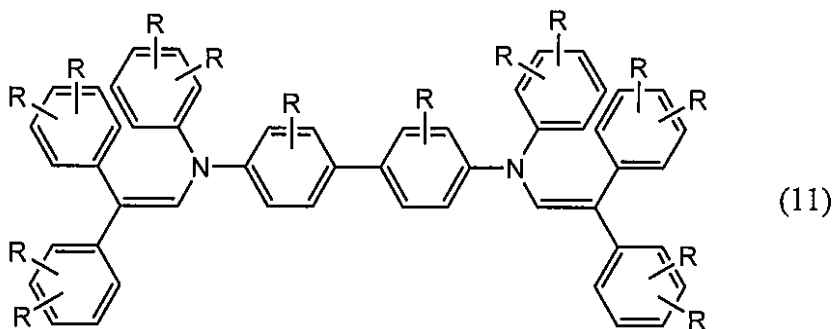
【0065】

式(10)中、 Ar^{15} は置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が例として挙げられ、この中でも電子写真感光体の特性を考慮すると、フェニレン基、ナフチレン基が好ましく、より好ましくはフェニレン基である。アリーレン基が有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基等が挙げられる。mは1以上3以下の整数を表す。mの数が大きくなるとエナミン化合物の溶解性の低下を招く可能性があることから、好ましくは2以下、更に好ましくは1である。

以下に本発明に好適なエナミン化合物の構造を例示する。以下の構造は本発明をより具体的にするために例示するものであり、本発明の概念を逸脱しない限りは下記構造に限定されるものではない。

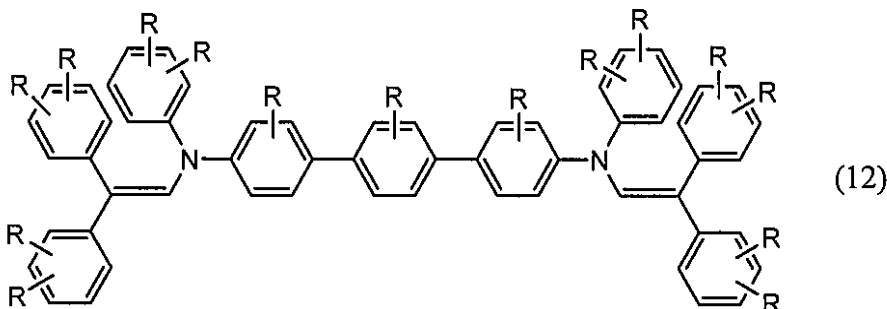
【0066】

【化14】



【0067】

【化15】



【0068】

10

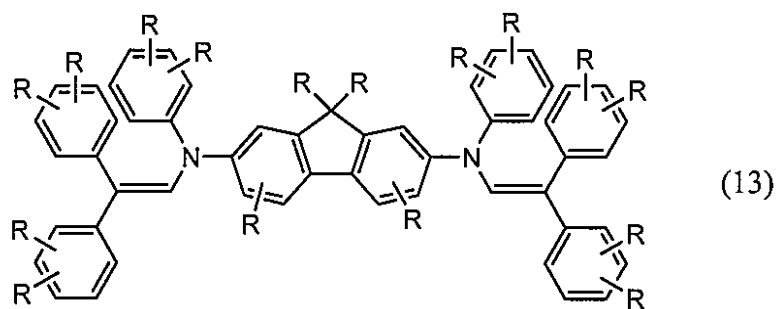
20

30

40

50

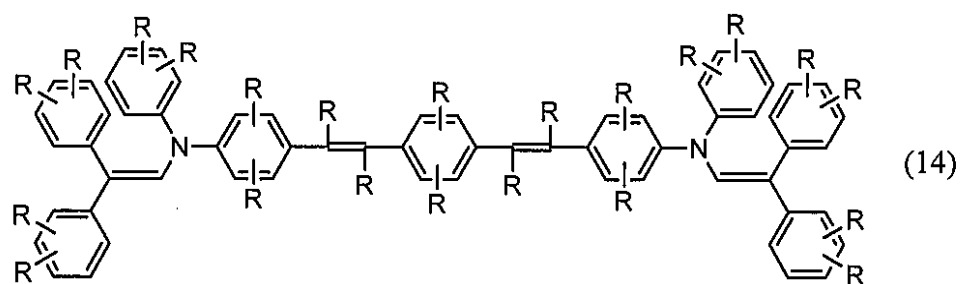
【化 1 6】



【 0 0 6 9 】

10

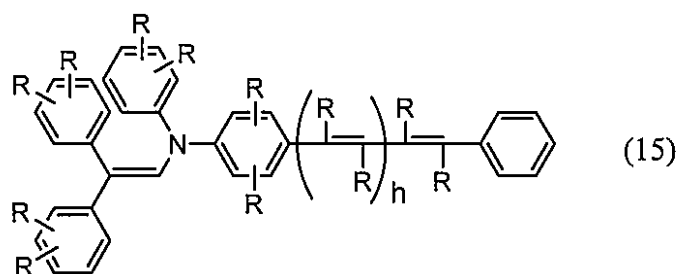
【化 1 7】



【 0 0 7 0 】

20

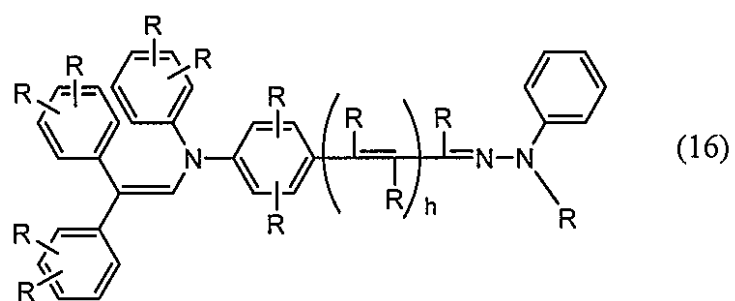
【化 1 8】



【 0 0 7 1 】

30

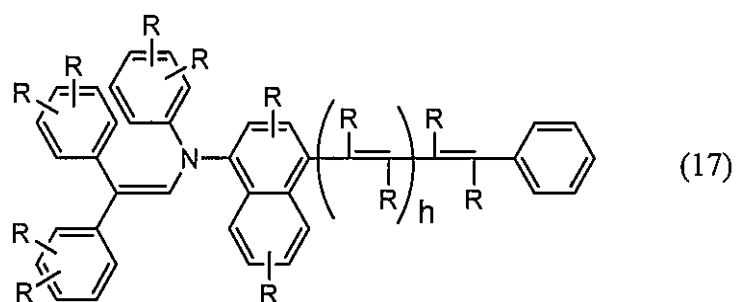
【化 1 9】



【 0 0 7 2 】

40

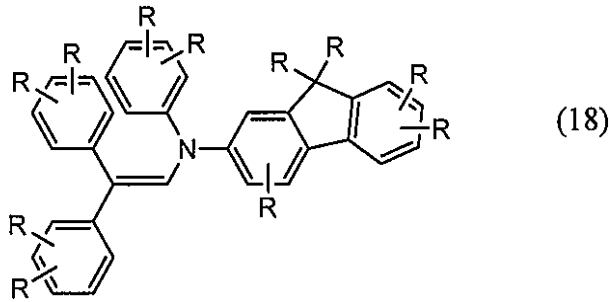
【化 2 0】



【 0 0 7 3 】

50

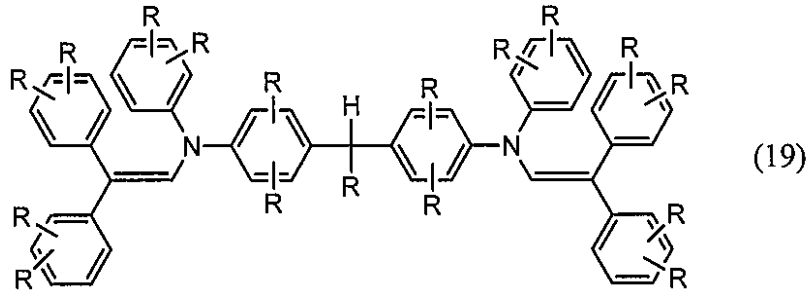
【化 2 1】



【 0 0 7 4 】

10

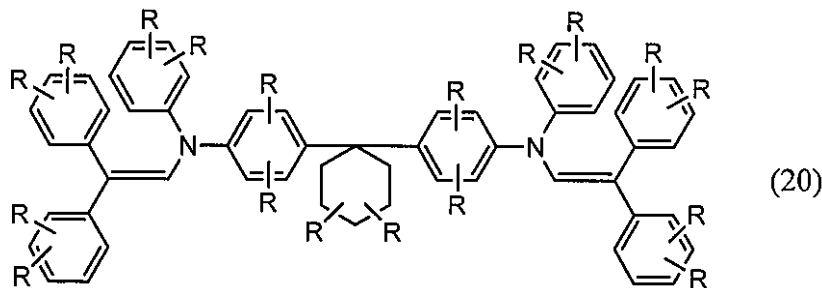
【化 2 2】



【 0 0 7 5 】

20

【化 2 3】



【 0 0 7 6 】

30

式(11)～(20)において、Rは同一でも、それぞれ異なっても構わない。具体的には、水素原子又は、置換基を表す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基等が好ましい。特に好ましくは、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基である。また、hは0～2の整数である。

【 0 0 7 7 】

< 感光体中のアルデヒド量 >

エナミン系化合物は溶液中における化合物の安定性が低く、塗布液中において加水分解してアルデヒド基を有する化合物を生成しやすいという特徴がある。分解が進行した塗布液を用いて作製した電子写真感光体はアルデヒドの影響で残留電位が高くなるため、感光体中のアルデヒド量は少ないことが好ましい。感光体中のアルデヒド量は、全エナミン化合物の総質量に対して通常1000ppm以下、好ましくは700ppm以下、より好ましくは500ppm以下、特に好ましくは400ppm以下である。エナミンの分解は酸成分があると進行しやすく、特にポリアリレートを用いた場合、末端に残存するカルボン酸成分のために、特別な管理方法を用いない限り、アルデヒド量は1000ppm以上になるのが普通であった。本発明の電子写真感光体を得るための手段として、塗布液の水分量の管理、塗布液の温度の管理、使用する樹脂の選択、3級アルキルアミンの添加、2級アミンの添加等が挙げられる。以下では、これらについて詳細に説明するが、本発明の効果が得られればこれらの方法に限るものではない。

40

【 0 0 7 8 】

< 感光層を形成するための塗布液 >

50

本発明の電子写真感光体の感光層を形成するために用いられる塗布液は、少なくともエナミン系化合物、および、3級アルキルアミンを含有する溶液、又は分散液である。電子写真感光体の感光層が、後に説明する積層型感光体の場合には、塗布液は、主に電荷輸送層形成用塗布液として使われ、エナミン化合物、3級アルキルアミン、バインダー樹脂、溶剤、その他に必要な応じて酸化防止剤、レベリング剤、その他添加物を含むものである。また、電子写真感光体の感光層が、後に説明する単層型の場合には、電荷輸送層形成用塗布液の成分に加えて電荷発生材料、電子輸送材料を用いるのが一般的である。これらを塗布することにより電子写真感光体を製造することができる。

【0079】

塗布液は、エナミン系化合物、3級アルキルアミン、および、後述する電子写真感光体の感光層として必要な種々の材料を、単に混合するだけで調製することができる。材料を混合する順番に特に指定はないが、3級アルキルアミンを溶剤に溶解した後に、エナミン化合物を溶解させることが好ましい。また、材料を混合後に加熱することも可能である。溶剤を加熱する場合の温度は、容器を大気圧に開放している場合は、40 以上であって、溶剤中に含まれる化合物のうち、最も沸点の低い化合物の沸点より10 以上低い温度範囲で加熱することができる。塗布液の製造は、容器を密閉して行っても構わない。この場合、密閉可能な容器に塗布液を構成する原料をすべて入れ、攪拌混合しながら、内温を30 以上100 以下に加熱し、1時間以上10時間以下維持することにより塗布液を製造することができる。但し、塗布液の液安定性を勘案すれば、40 以下で、好ましくは30 以下、より好ましくは20 以下で溶解させることが好ましい。

【0080】

塗布液の作製に用いられる溶媒又は分散媒に特に制限は無いが、具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の含窒素化合物類、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤類等が挙げられる。また、これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の組み合わせおよび種類で併用してもよい。

【0081】

塗布液は通常、大気中の水を吸収して、水を含んだ状態であるが、本発明においては塗布液の水分量を一定の範囲内に制御することが好ましい。水分量が少ないほど、エナミンの加水分解によるアルデヒドの生成を抑制することができ、感光体における残留電位の上昇を抑制することができるからである。塗布液中の水分量は、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.3質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下である。塗布液中の水分量は、カールフィッシャー水分計を用いて測定可能である。

【0082】

作製した塗布液の保管温度は、-30 以上50 以下の範囲で自由に設定することができる。塗布液中に析出しやすい化合物を含む場合には温度を高め設定し、増粘しやすい化合物を含む場合には低温で保管することにより、液の劣化を防ぐことができる。本発明における保管温度は、通常20 以下、好ましくは15 以下、より好ましくは10 以下、さらに好ましくは5 以下である。液の温度が低いほど、エナミンの加水分解によるアルデヒドの生成を抑制することができる。

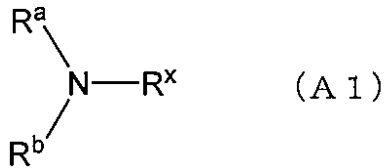
【0083】

< 3 級アルキルアミン >

使用可能な 3 級アルキルアミンは、下記一般式 (A 1) で表される化合物である。R^a、R^b、R^x はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基である。R^a、R^b、R^x のうちの 2 つが結合して環を形成してもよい。

【0084】

【化24】



10

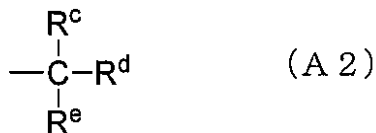
アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。R^a と R^b で環を形成した場合、アジリジン、アゼチジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン基等が挙げられる。これらの置換基は更に別の置換基を有してもよい。

【0085】

R^a、R^b、R^x は、下記一般式 (A 2) で表すことができる。

【0086】

【化25】



20

R^c、R^d、R^e はそれぞれ独立に、水素、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、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、ハロゲン基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。R^c ~ R^e のうちの 2 つにより環を形成してもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン基等が挙げられる。これらの置換基は更に別の置換基を有してもよい。

30

【0087】

これらの中でも、電気特性の面から、水素、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が好ましい。また、R^c ~ R^e がアリール基の場合、塩基性の低下により、分解抑制の効果が小さくなるため、水素、あるいは、置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましい。

40

R^a、R^b、R^x は、それぞれ独立に一般式 (A 2) で表されるが、分解抑制の観点から R^a、R^b、R^x のうち少なくとも 1 つは、R^c ~ R^e がアリール基でないことが好ましく、R^a、R^b、R^x のうち少なくとも 2 つが、R^c ~ R^e がアリール基でないことがより好ましく、R^a、R^b、R^x のうちのいずれも、R^c ~ R^e がアリール基でないことがさらに好ましい。

【0088】

また、電気特性の観点から、R^a、R^b における、R^c、R^d、R^e のいずれもがアルキル基であり、N 周りが嵩高くなっているいわゆるヒンダードアミンが好ましい。例：B 1 1、B 1 5 ~ B 3 3。

また、3 級アルキルアミンの沸点が、電子写真感光体作製時の乾燥温度以下であること

50

が好ましい。この場合、乾燥時にアルキルアミンが蒸発するために、電気特性の悪化を生じない。例えば、沸点 89.4 のトリエチルアミンを、120 で乾燥させることにより蒸発し、良好な電気特性の感光体を作製することができる。

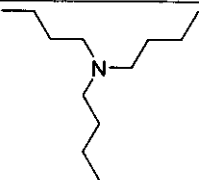
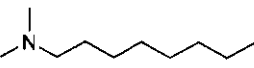
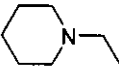
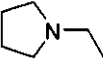
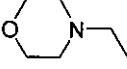
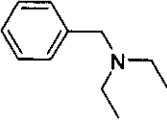
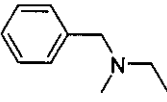
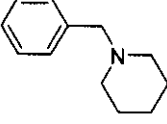
【0089】

以下の表 1 ~ 4 に、3 級アルキルアミンの具体例を挙げが、これらに限られるものではない。

【0090】

【表 1】

(表 1)

例示化合物	構造式
B 1	
B 2	
B 3	
B 4	
B 5	
B 6	
B 7	
B 8	
B 9	
B 10	

10

20

30

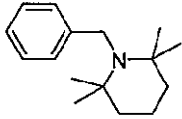
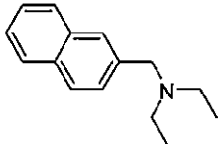
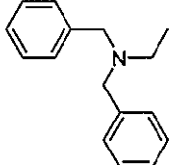
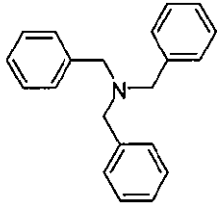
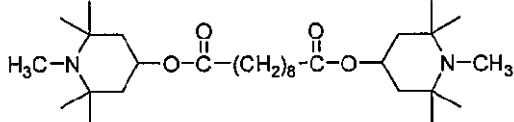
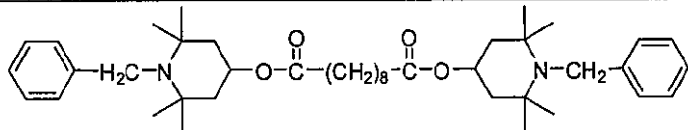
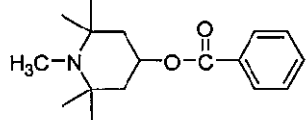
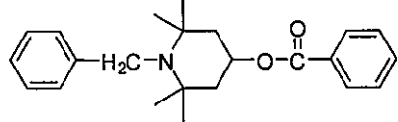
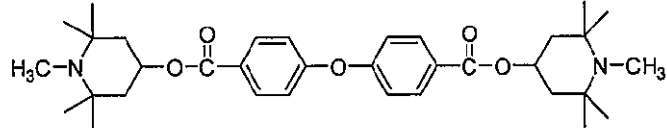
40

50

【 0 0 9 1 】

【 表 2 】

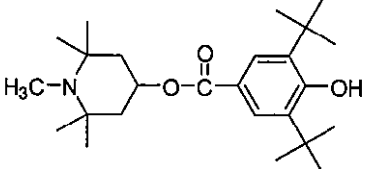
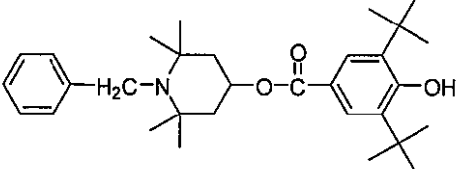
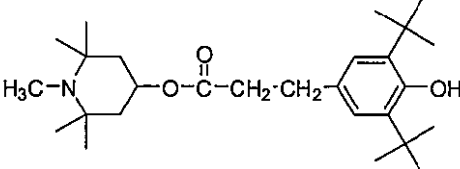
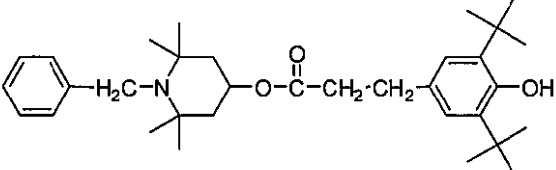
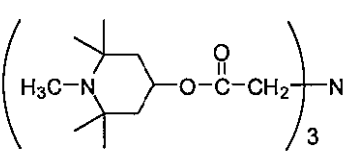
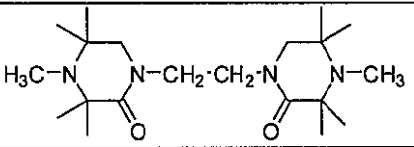
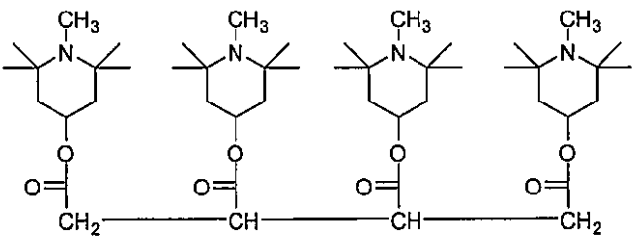
(表 2)

B 1 1		
B 1 2		10
B 1 3		
B 1 4		20
B 1 5		
B 1 6		30
B 1 7		
B 1 8		
B 1 9		40

【 0 0 9 2 】

【表 3】

(表 3)

B 2 0		
B 2 1		10
B 2 2		
B 2 3		20
B 2 4		
B 2 5		30
B 2 6		

【表 4】

(表 4)

B 2 7		10
B 2 8		20
B 2 9		30
B 3 0		40
B 3 1		
B 3 2		
B 3 3		

【 0 0 9 4 】

これらの 3 級アルキルアミン化合物は、少なすぎると、エナミン化合物の塗布液中における分解抑制効果が十分に得られず、また感光体においては耐ガス性向上の効果が十分に得られず、多すぎると、電子写真感光体に用いた場合に残留電位が高くなり、十分な画像濃度が出なくなる。塗布液中、又は感光層中における全エナミン化合物の総質量に対して、3 級アルキルアミン化合物は、通常 0 . 0 0 1 質量%以上、好ましくは 0 . 0 1 質量%以上、より好ましくは 0 . 0 5 質量%以上である。また、3 級アルキルアミン化合物は、

通常 10 質量% 以下、好ましくは 5 質量% 以下、より好ましくは 1 質量% 以下、0.3 質量% 以下が最も好ましい。

【0095】

< 導電性支持体 >

本発明の電子写真感光体に用いる導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や、金属、カーボン、酸化錫等の導電性粉体を添加して導電性を付与した樹脂材料や、アルミニウム、ニッケル、ITO (酸化インジウム酸化錫) 等の導電性材料をその表面に蒸着又は塗布した樹脂、ガラス、紙等が主として使用される。形態としては、ドラム状、シート状、ベルト状等のものを用いられる。金属材料の導電性支持体に、導電性、表面性等の制御のためや欠陥被覆のために、適当な抵抗値をもつ導電性材料を塗布したものでよい。

10

【0096】

導電性支持体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いた場合、陽極酸化被膜を施してから用いてもよい。陽極酸化被膜を施した場合、公知の方法により封孔処理を施すのが望ましい。例えば、クロム酸、硫酸、シュウ酸、ホウ酸、スルファミン酸等の酸性浴中で、陽極酸化処理することにより陽極酸化被膜が形成されるが、硫酸中での陽極酸化処理がより良好な結果を与える。硫酸中での陽極酸化の場合、硫酸濃度は 100 g/L 以上 300 g/L 以下、溶存アルミニウム濃度は 2 g/L 以上 15 g/L 以下、液温は 15 以上 30 以下、電解電圧は 10 V 以上 20 V 以下、電流密度は 0.5 A/dm² 以上 2 A/dm² 以下の範囲内に設定されるのが好ましいが、前記条件に限定されるものではない。

20

【0097】

このようにして形成された陽極酸化被膜に対して、封孔処理を行うことが好ましい。封孔処理は、公知の方法で行われればよいが、例えば、主成分としてフッ化ニッケルを含有する水溶液中に浸漬させる低温封孔処理、あるいは、封孔剤を含有する水溶液中に浸漬させる高温封孔処理が施されるのが好ましい。

【0098】

上記低温封孔処理の場合に使用されるフッ化ニッケル水溶液濃度は、適宜選べるが、3 g/L 以上 6 g/L 以下の範囲で使用された場合、より好ましい結果が得られる。また、封孔処理をスムーズに進めるために、処理温度としては、25 以上 40 以下、好ましくは 30 以上 35 以下で、また、フッ化ニッケル水溶液 pH は、4.5 以上 6.5 以下、好ましくは 5.5 以上 6.0 以下の範囲で処理するのがよい。pH 調節剤としては、シュウ酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、アンモニア水等を用いることができる。処理時間は、被膜の膜厚 1 μm あたり 1 分以上 3 分以下の範囲で処理することが好ましい。なお、被膜物性を更に改良するためにフッ化コバルト、酢酸コバルト、硫酸ニッケル、界面活性剤等をフッ化ニッケル水溶液に添加しておいてもよい。次いで水洗、乾燥して低温封孔処理を終える。

30

【0099】

上記高温封孔処理の場合の封孔剤としては、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸鉛、酢酸ニッケル-コバルト、硝酸バリウム等の金属塩水溶液を用いることができるが、特に酢酸ニッケルを用いるのが好ましい。酢酸ニッケル水溶液を用いる場合の濃度は 5 g/L 以上 20 g/L 以下の範囲内で使用するのが好ましい。処理温度は 80 以上 100 以下、好ましくは 90 以上 98 以下で、また、酢酸ニッケル水溶液の pH は 5.0 以上 6.0 以下の範囲で処理するのが好ましい。

40

【0100】

ここで pH 調節剤としては、アンモニア水、酢酸ナトリウム等を用いることができる。処理時間は 10 分以上、好ましくは 20 分以上処理するのが好ましい。なお、この場合も被膜物性を改良するために酢酸ナトリウム、有機カルボン酸、アニオン系、ノニオン系界面活性剤等を酢酸ニッケル水溶液に添加してもよい。次いで水洗、乾燥して高温封孔処理を終える。平均膜厚が厚い場合には、封孔液の高濃度化、高温・長時間処理により強い封孔条件を必要とする。従って生産性が悪くなると共に、被膜表面にシミ、汚れ、粉ふきと

50

いった表面欠陥を生じやすくなる。このような点から、陽極酸化被膜の平均膜厚は通常 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下で形成されることが好ましい。

【0101】

導電性支持体表面は、平滑であってもよいし、特別な切削方法を用いたり、研磨処理したりすることにより、粗面化されていてもよい。また、導電性支持体を構成する材料に適切な粒径の粒子を混合することによって、粗面化されたものであってもよい。また、安価化のためには切削処理を施さず、引き抜き管をそのまま使用することも可能である。特に引き抜き加工、インパクト加工、しごき加工等の非切削アルミニウム支持体を用いる場合、処理により、表面に存在した汚れや異物等の付着物、小さな傷等が無くなり、均一で清浄な支持体を得られるので好ましい。

10

【0102】

< 下引き層 >

導電性支持体と後述する感光層との間には、接着性やブロッキング性等の改善のため、下引き層を設けてもよい。下引き層としては、樹脂、樹脂に金属酸化物等の粒子を分散させたもの等が用いられる。また、下引き層は、単一層であっても、複数層を設けても構わない。

下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の1種の金属元素を含む金属酸化物粒子、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複数の金属元素を含む金属酸化物粒子等が挙げられる。これらは一種の粒子を単独で用いてもよいし、複数の種類の粒子を任意の組み合わせ及び比率で混合して用いてもよい。

20

【0103】

これらの金属酸化物粒子の中でも、酸化チタン及び酸化アルミニウムが好ましく、特に酸化チタンが好ましい。

酸化チタン粒子は、その表面に、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化珪素等の無機物、又はステアリン酸、ポリオール、シリコン等の有機物による処理を施されていてもよい。これらの処理は何れか1種でもよく、2種以上が施されていてもよい。

【0104】

酸化チタン粒子の結晶型としては、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、アモルファスのいずれを用いることができる。なお、酸化チタン粒子は、その結晶型が1種類のみであってもよく、2種以上の結晶型が任意の組み合わせ及び比率で含まれていてもよい。

30

金属酸化物粒子の粒径としては種々のものが利用できるが、中でも下引き層の原料であるバインダー樹脂等の特性及び液の安定性の面から、平均一次粒径として通常 10 nm 以上、また、通常 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下のものが望ましい。この平均一次粒径は、TEM写真から計測によって求められたもので定義される。

【0105】

下引き層は、金属酸化物粒子をバインダー樹脂に分散した形で形成するのが望ましい。下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。なお、これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、硬化剤とともに硬化した形で使用して

40

50

もよい。中でも、アルコール可溶性の共重合ポリアミド、変性ポリアミド等は、良好な分散性及び塗布性を示し、好ましい。

【0106】

下引き層に用いられるバインダー樹脂に対する金属酸化物粒子の混合比は任意に選べるが、通常はバインダー樹脂100質量部に対して、10質量部以上500質量部以下の金属酸化物粒子を使用することが、塗布液の安定性、塗布性の面で好ましい。

下引き層形成用塗布液に金属酸化物粒子を含有する場合、該金属酸化物粒子は塗布液中に分散されて存在する。塗布液中に金属酸化物粒子を分散させるには、例えば、ボールミル、サンドグラインドミル、遊星ミル、ロールミルなどの公知の機械的な粉碎装置で有機溶媒中にて湿式分散することにより製造することができるが、分散メディアを利用して分散することが好ましい。

10

【0107】

分散メディアを利用して分散する分散装置としては、公知のどのような分散装置を用いて分散しても構わないが、ペブルミル、ボールミル、サンドミル、スクリーンミル、ギャップミル、振動ミル、ペイントシェーカー、アトライター等が挙げられる。これらの中でも塗布液を循環させて分散できるものが好ましく、分散効率、到達粒径の細かさ、連続運転の容易さ等の点から、サンドミル、スクリーンミル、ギャップミルが用いられる。サンドミルは、縦型、横型いずれのものでもよい。サンドミルのディスク形状は、平板型、垂直ピン型、水平ピン型等任意のものを使用できる。

20

【0108】

酸化チタン粒子を下引き層用塗布液に分散させるには、各種の粒子径の分散メディアを用いることができるが、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の分散メディアを用いることが好ましい。

分散メディアは通常、真球に近い形状をしているため、例えばJIS Z 8801:2000等に記載のふるいによりふるい分けする方法や、画像解析により測定することにより平均粒子径を求めることができ、アルキメデス法により密度を測定することができる。具体的には例えば、ニレコ社製のLUXE X50等に代表される画像解析装置により、平均粒子径と真球度を測定することが可能である。分散メディアの平均粒子径としては、通常 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下のものが用いられ、特に $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。一般に小さな粒径の分散メディアの方が、短時間で均一な分散液を与える傾向があるが、過度に粒径が小さくなると分散メディアの質量が小さくなりすぎて効率よい分散ができなくなる。

30

【0109】

分散メディアの密度としては、通常 $5.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものが用いられ、好ましくは $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものが用いられる。一般に、より高密度の分散メディアを使用して分散した方が短時間で均一な分散液を与える傾向がある。分散メディアの真球度としては、1.08以下のものが好ましく、より好ましくは1.07以下の真球度を持つ分散メディアを用いる。

分散メディアの材質としては、下引き層形成用塗布液に不溶、且つ、比重が下引き層形成用塗布液より大きなものであって、下引き層形成用塗布液と反応したり、下引き層形成用塗布液を変質させたりしないものであれば、公知の如何なる分散メディアも使用することができる。例えば、クローム球（玉軸受用鋼球）、カーボン球（炭素鋼球）等のスチール球；ステンレス球；窒化珪素球、炭化珪素、ジルコニア、アルミナ等のセラミック球；窒化チタン、炭窒化チタン等の膜でコーティングされた球等が挙げられるが、これらの中でもセラミック球が好ましく、特にジルコニア焼成ボールが好ましい。より具体的には、特許第3400836号公報に記載のジルコニア焼成ビーズを用いることが特に好ましい。

40

【0110】

特開2007-334335号公報に示されたように、金属酸化物粒子は、下引き層測定用分散液中で動的光散乱法により測定された体積平均粒子径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以下、好ま

50

しくは95nm以下、より好ましくは90nm以下である。また、前記の体積平均粒子径の下限に制限は無いが、通常20nm以上である。上記範囲を満たすことにより、本発明の電子写真感光体は、低温低湿下での露光-帯電繰り返し特性が安定し、得られる画像に黒点、色点などの画像欠陥が生じることを抑制することができる。

【0111】

同じく、特開2007-334335号公報に示されたように、金属酸化物粒子は、下引き層測定用分散液中で動的光散乱法により測定された累積90%粒子径が、0.3μm以下、好ましくは0.25μm以下、より好ましくは0.2μm以下である。また、前記の累積90%粒子径の下限に制限は無いが、通常10nm以上、好ましくは20nm以上、より好ましくは50nm以上である。従来の電子写真感光体では、下引き層に、金属酸化物粒子が凝集することによってなる、下引き層の表裏を貫通できるほど大きい金属酸化物粒子凝集体が含有され、当該大きな金属酸化物粒子凝集体によって、画像形成時に欠陥が生じる可能性があった。さらに、帯電手段として接触式のものをを用いた場合には、感光層に帯電を行う際に当該金属酸化物粒子を通して感光層から導電性支持体に電荷が移動し、適切に帯電を行うことができなくなる可能性もあった。しかし、本発明の電子写真感光体では、累積90%粒子径が非常に小さいため、前記のように欠陥の原因となるような大きな金属酸化物粒子が非常に少なくなる。この結果、本発明の電子写真感光体では、欠陥の発生、及び、適切に帯電できなくなることを抑制でき、高品質な画像形成が可能である。

10

【0112】

下引き層の膜厚は、任意に選ぶことができるが、電子写真感光体の電気特性、強露光特性、画像特性、及び繰り返し特性、並びに製造時の塗布性を向上させる観点から、通常は0.01μm以上、好ましくは0.1μm以上、また、通常30μm以下、好ましくは20μm以下である。

20

【0113】

<電荷発生物質>

導電性支持体上に形成された感光層としては、電荷発生物質と電荷輸送物質が同一層に存在し、バインダー樹脂中に分散された単層構造のものであっても、若しくは電荷発生物質がバインダー中に分散された電荷発生層と電荷輸送物質がバインダー樹脂中に分散された電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものの何れであってもよい。本発明においては、必要に応じて、電荷発生物質、染顔料を使用することが好ましい。具体例としては、例えば、セレンウム及びその合金、硫化カドミウム、その他無機系光導電材料、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、スクアレン(スクアリリウム)顔料、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾール顔料等の有機顔料等各種光導電材料が使用でき、特に有機顔料、更にはフタロシアニン顔料、アゾ顔料が好ましい。

30

【0114】

使用されるフタロシアニンとしては、具体的には、無金属フタロシアニン、銅、インジウム、ガリウム、錫、チタン、亜鉛、バナジウム、シリコン、ゲルマニウム等の金属、又はその酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、アルコキシド等の配位したフタロシアニン類の各種結晶型が使用される。特に、感度の高い結晶型であるX型、τ型無金属フタロシアニン、A型(別称β型)、B型(別称α型)、D型(別称Y型)等のチタニルフタロシアニン(別称:オキシチタニウムフタロシアニン)、バナジルフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、II型等のクロロガリウムフタロシアニン、V型等のヒドロキシガリウムフタロシアニン、G型、I型等のμ-オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体、IIS型等のμ-オキソ-アルミニウムフタロシアニン二量体が好適である。なお、これらのフタロシアニンのうち、A型(β型)、B型(α型)、D型(Y型)オキシチタニウムフタロシアニン、II型クロロガリウムフタロシアニン、V型ヒドロキシガリウムフタロシアニン、G型μ-オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体等が特に好ましい。特に、オキシチタニウムフタロシアニンは、CuKα特性X線による粉末X線回折スペクトルにお

40

50

いて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを有するものが好ましい。

【0115】

また、該オキシチタニウムフタロシアニンは、CuK α 特性X線による粉末X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) $9.0^\circ \sim 9.7^\circ$ に、明瞭な回折ピークを有することが好ましい。

【0116】

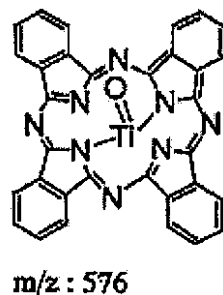
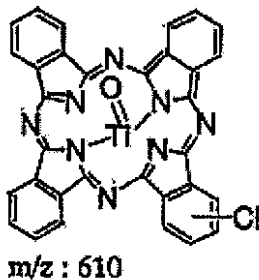
また、該オキシチタニウムフタロシアニンは、結晶内の塩素含有量が1.5質量%以下であることが好ましい。該塩素含有量は元素分析から求められる。

【0117】

また、該オキシチタニウムフタロシアニン結晶内においては、下記式(21)で表される塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの割合が、下記式(22)で表される無置換オキシチタニウムフタロシアニンに対して、マススペクトル強度比で、0.070以下である。また、好ましくはマススペクトル強度比が0.060以下であり、より好ましくは0.055以下である。製造の際、非晶質化に乾式摩砕法を用いる場合は、0.02以上が好ましく、非晶質化にアシッドペースト法を用いる場合は、0.03以下が好ましい。塩素置換量は、特開2001-115054号公報の手法に基づいて測定する。

【0118】

【化26】



【0119】

これらオキシチタニウムフタロシアニンの粒子径は製法、結晶変換方法によって大きく異なるが、分散性を考慮すると、1次粒子径として、500nm以下が好ましく、塗布成膜性の面からは300nm以下であることが好ましい。

【0120】

また、該オキシチタニウムフタロシアニンは、塩素化オキシチタニウムフタロシアニン以外に、例えば、フッ素原子、ニトロ基、シアノ基を含有していても構わない。又はスルホン基等の置換基で置換された、各種オキシチタニウムフタロシアニン誘導体を含有してもよい。

【0121】

アゾ顔料としては、各種公知のビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料が好適に用いられる。好ましいアゾ顔料の例を下記式(23)に示す。下記式(23)において、Cp¹乃至Cp³は、カップラーを表す。

【0122】

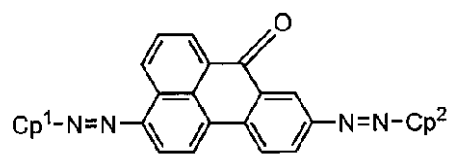
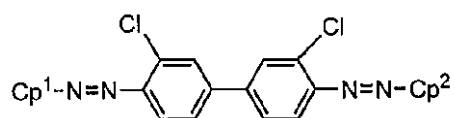
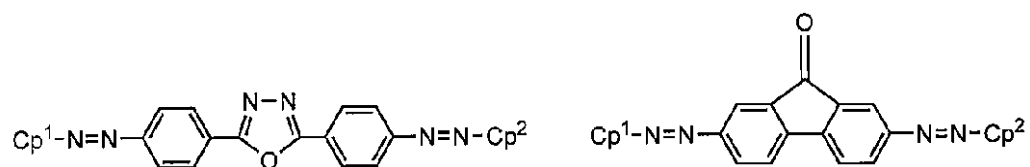
10

20

30

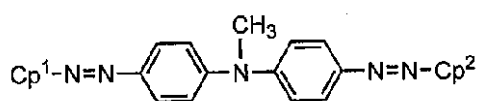
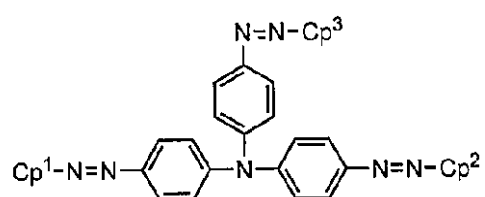
40

【化 2 7】



(23)

10



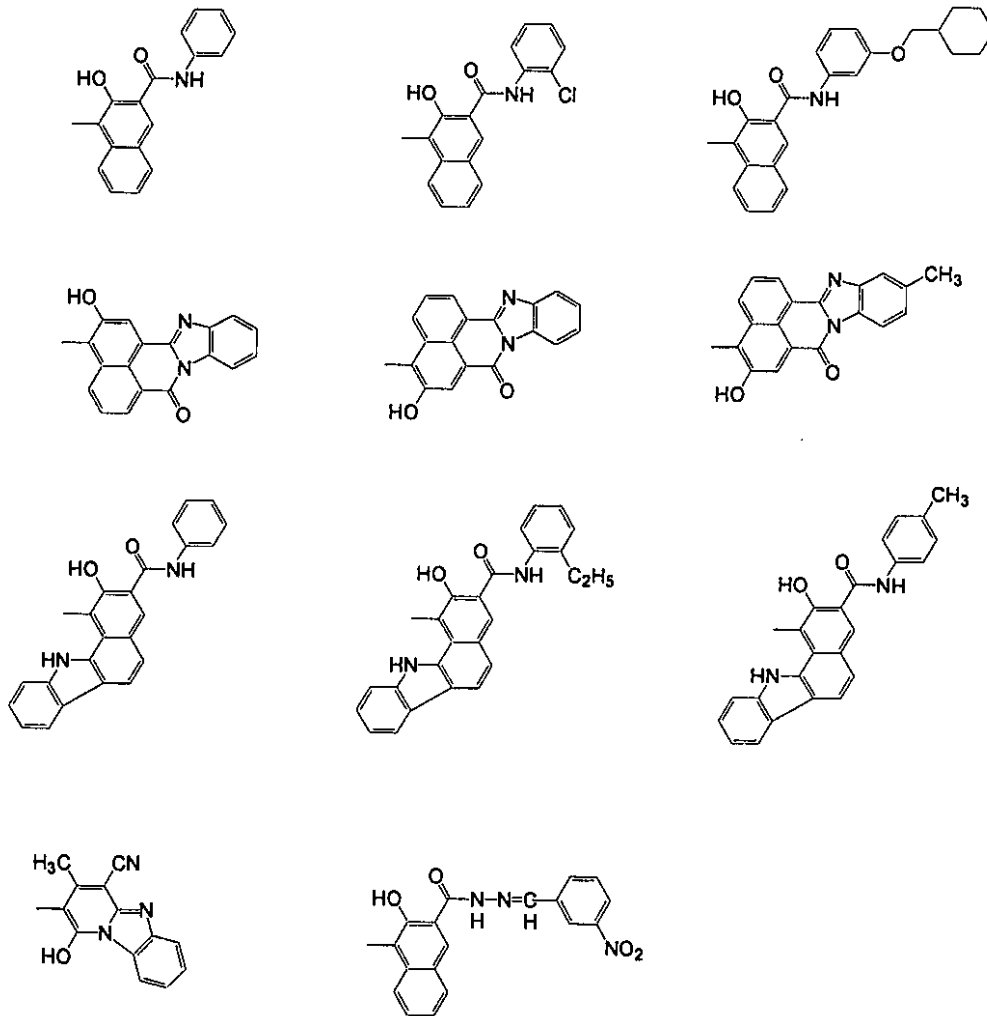
20

【 0 1 2 3】

上記式(23)において、カップラーCp¹乃至Cp³としては、以下の構造が好ましい。

【 0 1 2 4】

【化 28】



10

20

【0125】

フタロシアニンとアゾ顔料を併用することによって、高感度かつゴーストのない感光体を作製することが可能である。

30

【0126】

機能分離型感光体における電荷発生層に用いられる結着樹脂の例としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールや、アセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル系ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシ変性塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、カルボキシ変性塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体等の塩化ビニル - 酢酸ビニル系共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - アルキッド樹脂、シリコーン - アルキッド樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂や、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルペリレン等の有機光導電性ポリマーの中から選択し、用いることができるが、これらポリマーに限定されるものではない。また、これら結着樹脂は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

40

【0127】

50

結着樹脂を溶解させ、塗布液の作製に用いられる溶媒、分散媒としては例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン等の鎖状、分岐及び環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状及び環状エーテル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水等が挙げられ、前述した下引き層を溶解しないものが好ましく用いられる。またこれらは単独、又は2種以上を併用しても用いることが可能である。

10

【0128】

機能分離型感光体の電荷発生層において、前記結着樹脂と電荷発生物質との配合比(質量比)は、バインダー樹脂100質量部に対して10質量部以上1000質量部以下、好ましくは30質量部以上500質量部以下の範囲である。機能分離型感光体の電荷発生層の膜厚は通常0.1 μ m以上4 μ m以下、好ましくは0.15 μ m以上0.6 μ m以下である。電荷発生物質の比率が高すぎる場合は電荷発生物質の凝集等の問題により塗布液の安定性が低下し、一方低すぎる場合は感光体としての感度の低下をまねくことから、前記範囲で使用するのが好ましい。前記電荷発生物質を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法、超音波分散法等の公知の分散方法を用いることができる。この際粒子を0.5 μ m以下、好ましくは0.3 μ m以下、より好ましくは0.15 μ m以下の粒子サイズに微細化することが有効である。

20

【0129】

<電荷輸送物質>

本発明においては、電荷輸送物質として前述したエナミン化合物を用いることが必須であるが、その他の任意の公知の電荷輸送物質を併用することが可能である。公知の電荷輸送物質の例としては、2,4,7-トリニトロフルオレノン等の芳香族ニトロ化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、ジフェノキノン等のキノン化合物等の電子吸引性物質、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、イミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、及びこれらの化合物の複数種が結合したもの、あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体等の電子供与性物質等が挙げられる。これらの中でも、カルバゾール誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ヒドラゾン誘導体、及びこれらの化合物の複数種が結合したものが好ましい。これらの電荷輸送物質は、何れか1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせで併用してもよい。なお、本発明に係わるエナミン化合物と、公知の他の電荷輸送物質とを併用する場合は、併用する電荷輸送物質の電荷輸送物質全量における含有比率は、特に制限されないが、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

30

40

【0130】

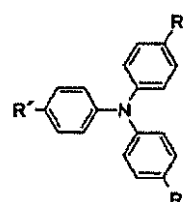
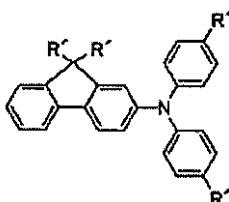
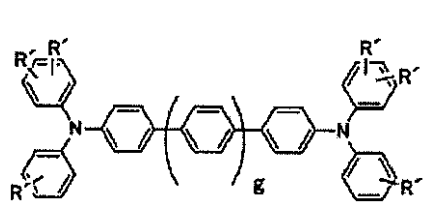
前記電荷輸送物質の好適な構造の具体例を以下に示す。下記の化合物において、R'は同一でも、それぞれ異なっても構わない。具体的には、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アリーラルキル等が好ましい。特に好ましくは、メチル基、エ

50

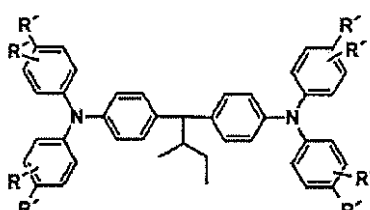
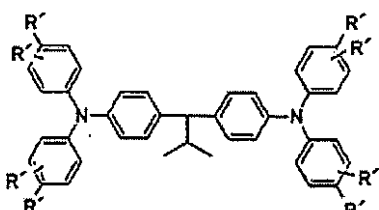
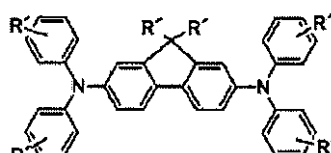
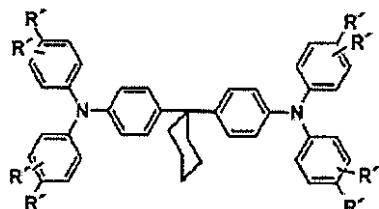
チル基又はベンジル基である。また、 g は 0 ~ 2 の整数である。これら具体例は例示のために示したものであり、本発明の趣旨に反しない限りは如何なる公知の電荷輸送物質を用いてもよい。

【 0 1 3 1 】

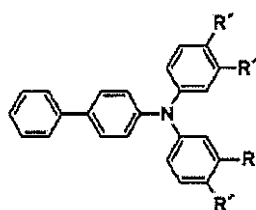
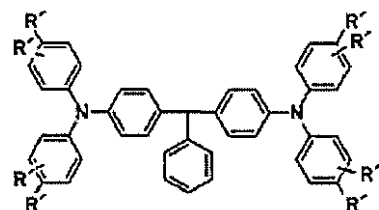
【 化 2 9 】



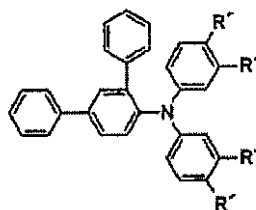
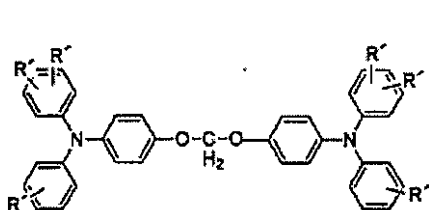
10



20



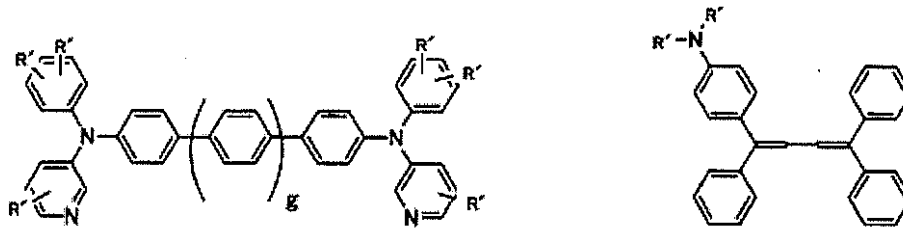
30



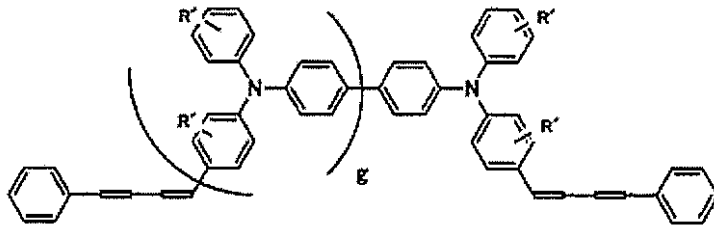
40

【 0 1 3 2 】

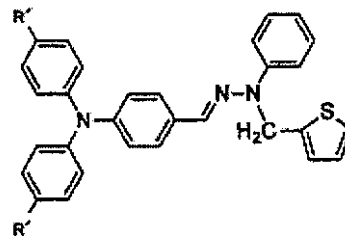
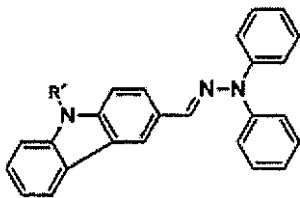
【化 3 0】



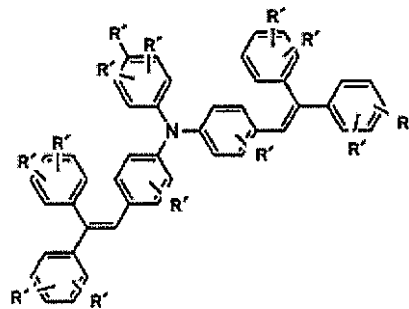
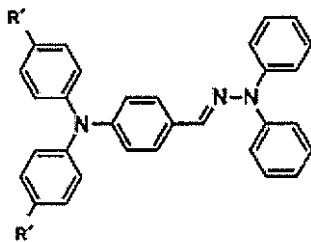
10



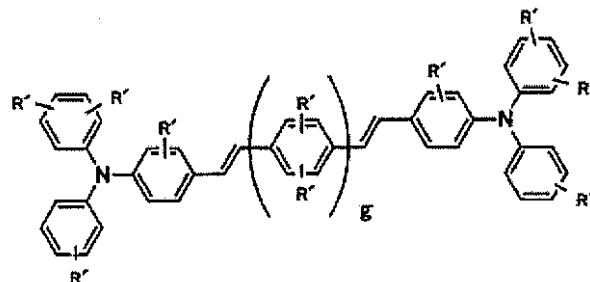
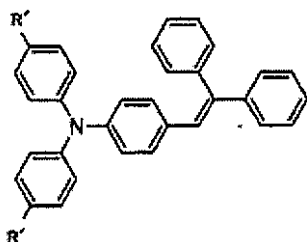
20



30



40



【 0 1 3 3】

< バインダー樹脂 >

電荷発生層と電荷輸送層を有する機能分離型感光体の電荷輸送層及び単層型感光体の感光層形成の際は、膜強度確保のため、および、化合物を分散させるためバインダー樹脂が使用される。機能分離型感光体の電荷輸送層の場合、電荷輸送物質と各種バインダー樹脂とを溶剤に溶解、あるいは分散して得られる塗布液を塗布、乾燥して得ることができる。また、単層型感光体の場合、電荷発生物質と電荷輸送物質と各種バインダー樹脂を溶剤に

50

溶解、あるいは分散して得られる塗布液を塗布、乾燥して得ることができる。バインダー樹脂としては、例えば、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は珪素試薬等で修飾されていてもよい。上記バインダー樹脂のうち、ポリカーボネート樹脂又はポリアリレート樹脂が好ましい。

10

【0134】

ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂の中でも、下記構造式を有するビスフェノール、又はビスフェノール成分が含有されるポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が感度、残留電位の点から好ましい。中でも、移動度の点から、ポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0135】

ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂は、一般的に、ジオール成分の部分構造を有する。ジオール成分としては、ビスフェノール化合物、ビスフェノール化合物等が挙げられる。

【0136】

その具体例としては、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3'-ジ(t-ブチル)-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラ(t-ブチル)-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、2, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-2, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3'-ジ(t-ブチル)-2, 4'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、2, 2'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル、3, 3'-ジ(t-ブチル)-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビフェニル等のビスフェノール化合物；

20

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等の芳香族環上に置換基を有しないビスフェノール化合物；

30

ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族環上に置換基としてアリール基を有するビスフェノール化合物；

ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン等、

ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-

40

50

3 - エチルフェニル)エタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル)シクロヘキサン等、

2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - (sec - ブチル)フェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)シクロヘキサン、ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 6 - ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル)フェニルメタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル)フェニルエタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル)シクロヘキサン等の芳香族環上に置換基としてアルキル基を有するビスフェノール化合物；

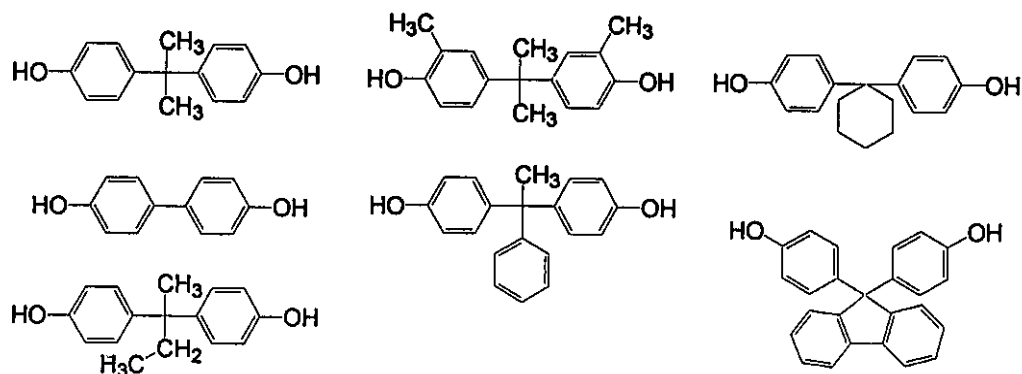
ビス(4 - ヒドロキシフェニル)(フェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルプロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)(ジフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)(ジベンジル)メタン等の芳香族環を連結する2価基が置換基としてアール基を有するビスフェノール化合物；

【0137】

ポリカーボネート樹脂に好適に用いることのできるビスフェノール、ピフェノールの好ましい構造を以下に例示する。

【0138】

【化31】

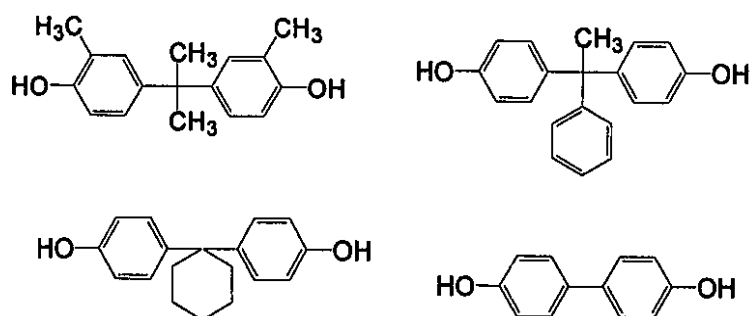


【0139】

特に、以下構造を示すビスフェノール誘導体を含むポリカーボネートが好ましい。

【0140】

【化32】



10

20

30

40

50

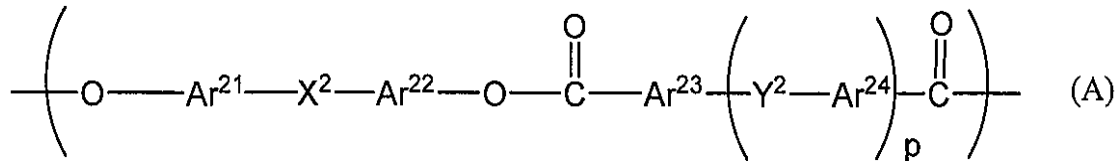
【 0 1 4 1 】

(ポリアリレート樹脂)

本発明の電子写真感光体におけるバインダー樹脂としては、得られた感光体が耐摩耗性に優れる点から、ポリアリレート樹脂を用いることが好ましい。ポリアリレート樹脂としては、一般式 (A) で表される繰返し構造を有するものを用いることが好ましい。

【 0 1 4 2 】

【 化 3 3 】



10

【 0 1 4 3 】

式 (A) 中、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{24}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表し、 X^2 、 Y^2 は単結合または二価基を表し、 p は 0 ~ 5 の整数を表す。

【 0 1 4 4 】

前記式 (A) において、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{24}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表す。アリーレン基としては、1、2 - フェニレン基、1、3 - フェニレン基、1、4 - フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が挙げられるが、電気特性の面から 1、4 - フェニレン基が好ましい。

20

【 0 1 4 5 】

また、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{24}$ を構成するアリーレン基がそれぞれ独立に有していてもよい置換基の具体例を挙げると、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、またはアルコキシ基が挙げられる。このうち、感光層用のバインダー樹脂としての機械的特性と感光層形成用塗布液に対する溶解性とを勘案すれば、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が好ましく、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が好ましく例示される。なお、置換基がアルキル基である場合、そのアルキル基の炭素数は通常 1 以上、また、通常 10 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 2 以下である。

30

【 0 1 4 6 】

$\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{22}$ は、それぞれ 0 ~ 2 個の置換基を有することが好ましく、接着性の面から 1 個または 2 個の置換基を有することがより好ましく、耐摩耗性の面から 1 個の置換基を有することがさらに好ましい。また、置換基としてはアルキル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【 0 1 4 7 】

$\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{24}$ は、それぞれ 0 ~ 2 個の置換基を有することが好ましく、耐摩耗性の面から置換基を有さないことが好ましい。

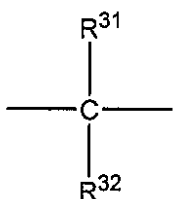
【 0 1 4 8 】

また、前記式 (A) において、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ独立に単結合または二価基を表す。好適な X^2 、 Y^2 の例を挙げると、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、スルホニル基、シクロアルキリデン基、

40

【 0 1 4 9 】

【 化 3 4 】



50

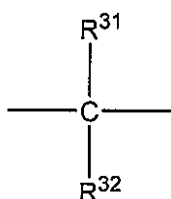
などが挙げられる。ここで、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、またはアルコキシ基を表す。また、 R^{31} 及び R^{32} のうち、感光層用のバインダー樹脂としての機械的特性と感光層形成用塗布液に対する溶解性を勘案すれば、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が好ましく、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などが好ましく、ハロゲン基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が好ましく例示される。なお、 R^{31} 又は R^{32} がアルキル基である場合、そのアルキル基の炭素数は、通常 1 以上、また、通常 10 以下、好ましくは 8 以下、より好ましくは 2 以下である。

【0150】

さらに、樹脂を製造する際に用いる二価ヒドロキシ化合物の製造の簡便性を勘案すれば、 X^2 として好ましい基の例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、シクロヘキシリデン、

【0151】

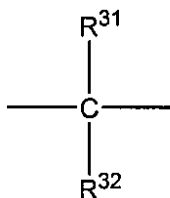
【化35】



が挙げられる。中でも、 X^2 が

【0152】

【化36】



であることが好ましく、 R^{31} 、 R^{32} が水素原子、又はアルキル基であることが好ましく、 R^{31} 、 R^{32} のうち少なくとも一方が水素原子であることが耐摩耗性の点で最も好ましい。

【0153】

さらに、樹脂を製造する際に用いる二価ヒドロキシ化合物の製造の簡便性を勘案すれば、 Y^2 として好ましい基の例としては、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ が挙げられる。耐摩耗性の面から、原子数 3 以下の 2 価基が好ましく、中でも $-O-$ が最も好ましい。

【0154】

p は 0 ~ 5 の整数であり、製造の簡便性を勘案すれば 0 ~ 1 が好ましく、耐摩耗性の面から $p = 1$ であることが最も好ましい。

【0155】

また、ポリアリレート樹脂を形成する酸成分の具体例としては、以下の構造を有するものを用いることが好ましい。

【0156】

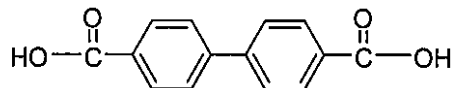
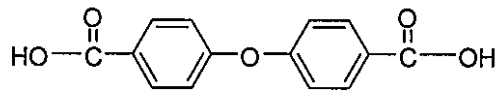
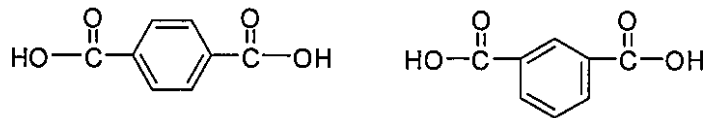
10

20

30

40

【化 3 7】



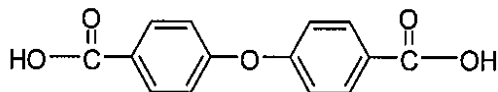
10

【0 1 5 7】

特に好ましい酸成分は、電気特性、耐摩耗性の観点から、以下の構造を有するものである。

【0 1 5 8】

【化 3 8】



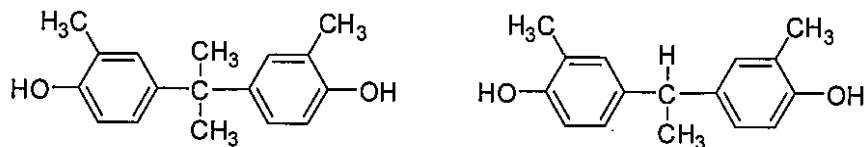
20

【0 1 5 9】

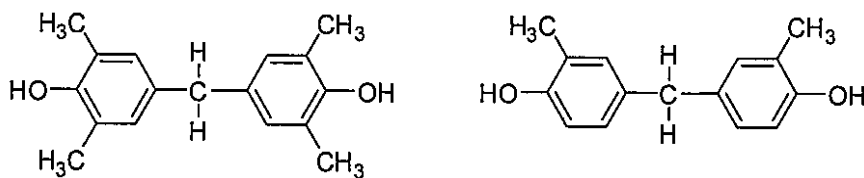
ポリアリレート樹脂に用いられるジオールとしては、前記したジオールが使用可能であるが、これらの中でも特に、下記構造のジオールを繰り返し単位構造として有するポリアリレート樹脂が好ましい例として挙げられる。

【0 1 6 0】

【化 3 9】



30



【0 1 6 1】

これらのジカルボン酸成分やジオール成分は、複数種組み合わせて用いることも可能である。

40

【0 1 6 2】

バインダー樹脂の分子量は、低すぎると機械的強度が不足し、逆に分子量が高すぎると感光層形成のための塗布液の粘度が高すぎて生産性が低下するといった不具合が生じる場合があるため、ポリアリレート樹脂またはポリカーボネート樹脂の場合、粘度平均分子量で10,000以上が好ましく、特に好ましくは20,000以上である。また、70,000以下が好ましく、特に好ましくは50,000以下である。粘度平均分子量は、実施例に記載されている測定方法で測定し、それによって定義される。

【0 1 6 3】

本発明においては、バインダー樹脂として、ポリアリレート樹脂を用いることが好まし

50

い。ポリアリレート樹脂は通常ポリカーボネート樹脂に比べて耐摩耗性は優れているが、電気特性が劣る傾向がある。しかし、本発明のように、エナミン化合物を用いることにより、高感度、低残留電位の優れた電気特性が得られる。

【0164】

(末端カルボン酸基量)

一方で、ポリアリレート樹脂は、末端にカルボン酸が残存するために塗布液中においてエナミン化合物を分解させやすい。

【0165】

本発明に用いられるポリアリレート樹脂の末端に存在する末端カルボン酸基(-COOH基)量は通常 $30\mu\text{eq/g}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{eq/g}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{eq/g}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{eq/g}$ 以下である。末端カルボン酸基量が多くなると表面電位の上昇など電気特性が悪くなる傾向が見られあまり好ましくない。また、本発明においては末端カルボン酸基量が低いほど、エナミン化合物の分解によるアルデヒドの生成を抑制することが可能である。末端カルボン酸基量は、精秤したポリアリレート樹脂をベンジルアルコールに加熱溶解し、 0.01N-NaOH ベンジルアルコール溶液で滴定することにより定量することができる。本発明における末端カルボン酸基量は実施例に記載の<末端カルボン酸(-COOH)基量の測定方法>で測定される値であり、この中には樹脂中の残存モノマー等の酸成分も含まれる可能性があるが、それらも含めて末端カルボン酸基量と定義する。

10

【0166】

ここで、用いるポリエステル樹脂の末端カルボン酸基量を制御する方法としては、(1)縮合反応によるポリエステルの製造の場合、(A)ジオール成分/ジカルボン酸成分の仕込比、(B)重合温度、(C)重合反応時間、(D)重合条件(減圧度等)等が、また、(2)界面法で製造される場合、(A)原料のジカルボン酸ジクロライドの(a)純度管理および、(b)加水分解の防止、(B)界面重合反応温度の低温化、(C)相関移動触媒種の選択等が挙げられる。

20

【0167】

本発明に用いられるポリアリレートの分子鎖中に取り込まれた窒素量は、通常 100ppm 以下、好ましくは 50ppm 以下であり、特に好ましくは 20ppm 以下である。窒素含量が上記範囲を超えると表面電位の上昇など電気特性が悪くなり好ましくない。樹脂中の窒素含有量は三菱化学社製、全窒素分析計(TN-10)により測定できる。

30

【0168】

また、ポリアリレート樹脂の末端に残存する酸クロライド基量は通常 $1\mu\text{eq/g}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{eq/g}$ 以下、特に好ましくは $0.1\mu\text{eq/g}$ 以下である。末端酸クロライド基量が上記範囲を超えると、保存安定性が低下し好ましくない。末端酸クロライド基量は、精秤したポリアリレート樹脂を塩化メチレンに溶解し、4-(p-ニトロベンジル)ピリジンの1質量%塩化メチレン溶液を加え発色させ、 440nm の波長の吸光度を測定する。別途塩化ベンゾイルの塩化メチレン溶液を用い吸光係数を求め、樹脂中の酸クロライド基量を定量することができる。

【0169】

同様に、ポリアリレート樹脂の末端に存在するOH基量は通常制限は無いが、好ましくは $50\mu\text{eq/g}$ 以下、特に好ましくは $20\mu\text{eq/g}$ 以下である。末端OH基量が多くなると表面電位の上昇など電気特性が悪くなる傾向が見られ好ましくない。末端OH基量は、酢酸酸性化で四塩化チタンにより発色させ、 480nm の波長の吸光度を測定することにより定量することができる。

40

【0170】

積層型感光体の電荷輸送層及び単層型感光体の感光層に使用されるバインダー樹脂と電荷輸送物質の割合は、単層型、積層型共に、通常、バインダー樹脂100質量部に対して電荷輸送物質が20質量部以上であって、残留電位低減の観点から30質量部以上が好ましく、繰り返し使用時の安定性、電荷移動度の点から、40質量部以上がより好ましい。

50

また、一方で感光層の熱安定性の点から、通常は150質量部以下、電荷輸送物質とバインダー樹脂の相溶性の点からは好ましくは120質量部以下、耐刷性の点からは100質量部以下がより好ましく、耐傷性の点からは80質量部以下が特に好ましい。

【0171】

単層型感光体の場合には、上記のような配合比の電荷輸送媒体中に、更に前記の電荷発生物質が分散される。その場合の電荷発生物質の粒子径は十分小さいことが必要であり、好ましくは1 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.5 μ m以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質は少なすぎると、十分な感度を得られない場合があったり、一方、多すぎると、帯電性の低下、感度の低下等の弊害が生じる場合がある。例えば、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下の範囲、特に好ましくは1質量%以上20質量%以下の範囲で使用される。

10

【0172】

単層型感光体の感光層の膜厚は、通常5 μ m以上100 μ m以下、好ましくは10 μ m以上50 μ m以下の範囲で使用され、順積層型感光体の電荷輸送層の膜厚は、通常5 μ m以上50 μ m以下の範囲で用いられるが、長寿命、画像安定性の点からは、好ましくは10 μ m以上45 μ m以下、高解像度の点からは10 μ m以上30 μ m以下がより好ましい。

【0173】

<その他>

なお、感光層には成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性等を向上させるために周知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤、増感剤、染料、顔料、界面活性剤等の添加剤を含有させてもよい。酸化防止剤の例としては、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。また染料、顔料の例としては、各種の色素化合物、アゾ化合物等が挙げられ、界面活性剤の例としては、シリコンオイル、フッ素系オイル等が挙げられる。

20

【0174】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、2,2,4-トリメチル-6-ヒドロキシ-7-*t*-ブチルクロマン、ペンタエリスリチルトetraキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-チオエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシアニソール、1-[2-{(3,5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-[3-(3,5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペラジル、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、1-[2-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、等を挙げることができる。

30

40

【0175】

50

中でも、分子中のフェノール環に *t*-ブチル基を 1 個以上有するものが好ましく、特にその中でも、その *t*-ブチル基がフェノール性水酸基の隣接した位置に結合したものがより好適である。それらの中でも、その *t*-ブチル基がフェノール性水酸基の隣接した位置に 2 個結合したものが最も好ましい。その具体例を挙げると、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系酸化防止剤、2, 2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のポリフェノール系酸化防止剤などが好適である。これらを用いることにより、繰返し使用してもかぶりのない電子写真感光体を作製することができる。

10

【0176】

また、耐酸性ガス性を向上させるために、公知の置換基を有しても良いアルキルアミン化合物を用いることが可能である。例えば、特開平 3-172852 号公報や特開 2007-52408 号公報に示される化合物を用いると効果がある。それらの中でも、例えば、トリベンジルアミンを好適に用いることができる。

【0177】

感光体の最表面層には、感光層の損耗を防止したり、帯電器等からの発生する放電物質等による感光層の劣化を防止・軽減する目的で保護層を設けてもよい。保護層は導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成するか、特開平 9-190004 号公報、特開平 10-252377 号公報の記載のようなトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する化合物を用いた共重合体を用いることができる。導電性材料としては、TPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(*m*-トリル)ベンジジン)等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化錫、酸化チタン、酸化錫-酸化アンチモン、酸化アルミ、酸化亜鉛等の金属酸化物等を用いることが可能であるが、これに限定されるものではない。

20

【0178】

保護層に用いる結着樹脂としてはポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、シロキサン樹脂等の公知の樹脂を用いることができ、また、特開平 9-190004 号公報、特開平 10-252377 号公報の記載のような、トリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する骨格と、上記樹脂の共重合体を用いることもできる。上記保護層は電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるように構成することが好ましい。電気抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より高くなると残留電位が上昇しカブリの多い画像となってしまう、一方 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低くなると画像のボケ、解像度の低下が生じてしまう。また、保護層は像露光に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。

30

【0179】

また、感光体表面の摩擦抵抗や、摩耗を低減、感光体から転写ベルト、紙へのトナーの転写効率を高める等の目的で、表面層にフッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等を含んでいてもよい。また、これらの樹脂からなる粒子や無機化合物の粒子を含んでいてもよい。

40

【0180】

<各層の形成方法>

感光体を構成する各層は、各層を構成する材料を含有する塗布液を、支持体上に公知の塗布方法を用い、各層ごとに塗布・乾燥工程を繰り返し、順次塗布していくことにより形成される。

【0181】

層形成用の塗布液は、単層型感光体及び積層型感光体の電荷輸送層の場合には、固形分

50

濃度を、通常 5 質量 % 以上 40 質量 % 以下の範囲で用いられるが、10 質量 % 以上 35 質量 % 以下の範囲で使用するのが好ましい。また、該塗布液の粘度は、通常 10 mPa・s 以上 500 mPa・s 以下の範囲で用いられるが、50 mPa・s 以上 400 mPa・s 以下の範囲とするのが好ましい。

【0182】

積層型感光体の電荷発生層の場合には、固形分濃度を、通常 0.1 質量 % 以上 15 質量 % 以下の範囲で使用されるが、1 質量 % 以上 10 質量 % 以下の範囲で使用するのことがより好ましい。塗布液の粘度は、通常 0.01 mPa・s 以上 20 mPa・s 以下の範囲で使用されるが、0.1 mPa・s 以上 10 mPa・s 以下の範囲で使用するのことがより好ましい。

10

【0183】

塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等が挙げられるが、他の公知のコーティング法を用いることも可能である。

【0184】

塗布液の乾燥は室温における指触乾燥後、30 以上 200 以下の温度範囲で、1 分から 2 時間の間、無風、又は送風下で加熱乾燥させることが好ましい。また加熱温度は一定であっても、乾燥時に変更させながら行ってもよい。

【0185】

20

[画像形成装置]

次に、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置の実施の形態について、装置の要部構成を示す図 1 を用いて説明する。但し、実施の形態は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

【0186】

図 1 に示すように、画像形成装置は、電子写真感光体 1、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4 及び転写装置 5 を備えて構成され、更に、必要に応じてクリーニング装置 6 及び定着装置 7 が設けられる。

【0187】

電子写真感光体 1 は、上述した本発明の電子写真感光体であれば特に制限はないが、図 1 ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この電子写真感光体 1 の外周面に沿って、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5 及びクリーニング装置 6 がそれぞれ配置されている。

30

【0188】

帯電装置 2 は、電子写真感光体 1 を帯電させるもので、電子写真感光体 1 の表面を所定電位に均一帯電させる。図 1 では帯電装置 2 の一例としてローラ型の帯電装置（帯電ローラ）を示しているが、他にもコロトロンやスコロトロン等のコロナ帯電装置、帯電ブラシ等の接触型帯電装置等がよく用いられる。

【0189】

なお、電子写真感光体 1 及び帯電装置 2 は、多くの場合、この両方を備えたカートリッジ（以下適宜、感光体カートリッジという）として、画像形成装置の本体から取り外し可能に設計されており、本発明においてもそのような形態で用いることが好ましい。

40

【0190】

本発明においては、前述のように、帯電手段が前記電子写真感光体に接触配置した場合、特に、交流電圧を重畳した接触帯電方式の場合に、その効果が顕著に発揮される。

【0191】

そして、例えば電子写真感光体 1 や帯電装置 2 が劣化した場合に、この感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することができるようになっている。また、後述するトナーについても、多くの場合、トナーカートリッジ中に蓄えられて、画像形成装置本体から取り外し可能に設計さ

50

れ、使用しているトナーカートリッジ中のトナーが無くなった場合に、このトナーカートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しいトナーカートリッジを装着することができるようになっていいる。更に、電子写真感光体 1、帯電装置 2、トナーがすべて備えられたカートリッジを用いることもある。

【0192】

露光装置 3 は、電子写真感光体 1 に露光を行って電子写真感光体 1 の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。具体例としては、ハロゲンランプ、蛍光灯、半導体レーザーや He - Ne レーザー等のレーザー、LED 等が挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行うようにしてもよい。露光を行う際の光は任意であるが、例えば波長が 780 nm の単色光、波長 600 nm ~ 700 nm のやや短波長寄りの単色光、波長 380 nm ~ 600 nm の短波長の単色光等で露光を行なえばよい。高解像度化のためには、これらの中でも波長 380 nm ~ 600 nm の短波長の単色光等で露光することが好ましく、より好ましくは波長 380 nm ~ 500 nm の単色光で露光することである。

10

【0193】

現像装置 4 は、その種類に特に制限はなく、カスケード現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像等の乾式現像方式や、湿式現像方式等の任意の装置を用いることができる。図 1 では、現像装置 4 は、現像槽 41、アジテータ 42、供給ローラ 43、現像ローラ 44 及び規制部材 45 からなり、現像槽 41 の内部にトナー T を貯留している構成となっている。また、必要に応じ、トナー T を補給する補給装置（図示せず）を現像装置 4 に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジ等の容器からトナー T を補給することが可能に構成される。

20

【0194】

供給ローラ 43 は、導電性スポンジ等から形成される。現像ローラ 44 は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル等の金属ロール、又はこうした金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等を被覆した樹脂ロール等からなる。この現像ローラ 44 の表面には、必要に応じて、平滑加工や粗面加工を加えてもよい。

【0195】

現像ローラ 44 は、電子写真感光体 1 と供給ローラ 43 との間に配置され、電子写真感光体 1 及び供給ローラ 43 に各々当接している。供給ローラ 43 及び現像ローラ 44 は、回転駆動機構（図示せず）によって回転される。供給ローラ 43 は、貯留されているトナー T を担持して、現像ローラ 44 に供給する。現像ローラ 44 は、供給ローラ 43 によって供給されるトナー T を担持して、電子写真感光体 1 の表面に接触させる。ここでは、接触方式の例を示しているが、非接触の方式もあり、ジャンピング現像が挙げられる。

30

【0196】

規制部材 45 は、シリコン樹脂やウレタン樹脂等の樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅等の金属ブレード、又はこうした金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材 45 は、現像ローラ 44 に当接し、ばね等によって現像ローラ 44 側に所定の力で押圧（一般的なブレード線圧は 5 ~ 500 g / cm）される。必要に応じて、この規制部材 45 に、トナー T との摩擦帯電によりトナー T に帯電を付与する機能を具備させてもよい。

40

【0197】

アジテータ 42 は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナー T を攪拌すると共に、トナー T を供給ローラ 43 側に搬送する。アジテータ 42 は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

【0198】

トナー T の種類は任意であり、粉状トナーのほか、懸濁重合法や乳化重合法等を用いた重合トナー等を用いることができる。特に、重合トナーを用いる場合には径が 4 ~ 8 μm 程度の小粒径のものが好ましく、また、トナーの粒子の形状も球形に近いものからポテト

50

上の球形から外れたものまで様々に使用することができる。重合トナーは、帯電均一性、転写性に優れ、高画質化に好適に用いられる。

【0199】

また、本発明においてトナーは特に乳化重合凝集法によるトナーが好ましい。以下、特開2007-213050号公報に示された方法で測定した物性値について説明する。平均円形度が、通常0.950以上、好ましくは0.960以上、より好ましくは0.970以上、特に好ましくは0.980以上である。また、前記平均円形度の上限は1.000以下であれば制限は無いが、生産の容易さの観点から、好ましくは0.998以下、より好ましくは0.995以下である。

【0200】

体積平均粒径〔 D_v 〕に制限は無く、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常4 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、また、通常10 μm 以下、好ましくは8 μm 以下である。トナーの体積平均粒径〔 D_v 〕が小さすぎると画質の安定性が低下する可能性があり、大きすぎると解像度が低下する可能性がある。体積平均粒径〔 D_v 〕を個数平均粒径〔 D_n 〕で除した値〔 D_v/D_n 〕が、通常1.0以上、また、通常1.25以下、好ましくは1.20以下、より好ましくは1.15以下であることが望ましい。〔 D_v/D_n 〕の値は、粒度分布の状態を表し、この値が1.0に近い方ほど粒度分布がシャープであることを表す。粒度分布がシャープであるほど、トナーの帯電性が均一となるので望ましい。

【0201】

転写装置5は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写等の静電転写法、圧力転写法、粘着転写法等、任意の方式を用いた装置を使用することができる。ここでは、転写装置5が電子写真感光体1に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラ、転写ベルト等から構成されるものとする。この転写装置5は、トナーTの帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、電子写真感光体1に形成されたトナー像を転写材（用紙、媒体）Pに転写するものである。本発明においては、転写装置5が転写材を介して感光体に接触配置される場合に効果的である。一端、転写ベルト等の媒体を介した後に、紙に転写する方式は、中間転写方式と呼ばれる。

【0202】

クリーニング装置6について特に制限はなく、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナー等、任意のクリーニング装置を用いることができる。クリーニング装置6は、感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。但し、感光体表面に残留するトナーが少ないか、殆ど無い場合には、クリーニング装置6は無くてもよい。

【0203】

定着装置7は、上部定着部材（定着ローラ）71及び下部定着部材（定着ローラ）72から構成され、定着部材71又は72の内部には加熱装置73が備えられている。なお、図1では、上部定着部材71の内部に加熱装置73が備えられた例を示す。上部及び下部の各定着部材71、72は、ステンレス、アルミニウム等の金属素管にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にフッ素樹脂で被覆した定着ロール、定着シート等が公知の熱定着部材を使用することができる。更に、各定着部材71、72は、離型性を向上させる為にシリコンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、バネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。

【0204】

記録紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72との間を通過する際、トナーが溶融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。なお、定着装置についてもその種類に特に限定はなく、ここで用いたものをはじめ、熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着等、任意の方式による定着装置を設けることができる。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 5 】

〔 画像形成方法 〕

以上のように構成された電子写真装置では、次のようにして画像の記録が行われる。即ち、まず感光体 1 の表面（感光面）が、帯電装置 2 によって所定の電位（例えば - 6 0 0 V ）に帯電される。この際、直流電圧により帯電させてもよく、直流電圧に交流電圧を重ねさせて帯電させてもよい。

【 0 2 0 6 】

続いて、帯電された感光体 1 の感光面を、記録すべき画像に応じて露光装置 3 により露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体 1 の感光面に形成された静電潜像の現像を、現像装置 4 で行う。

10

【 0 2 0 7 】

現像装置 4 は、供給ローラ 4 3 により供給されるトナー T を、規制部材（現像ブレード）4 5 により薄層化するとともに、所定の極性（ここでは感光体 1 の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電させ、現像ローラ 4 4 に担持しながら搬送して、感光体 1 の表面に接触させる。

【 0 2 0 8 】

現像ローラ 4 4 に担持された帯電トナー T が感光体 1 の表面に接触すると、静電潜像に対応するトナー像が感光体 1 の感光面に形成される。そしてこのトナー像は、転写装置 5 によって記録紙 P に転写される。この後、転写されずに感光体 1 の感光面に残留しているトナーが、クリーニング装置 6 で除去される。

20

【 0 2 0 9 】

トナー像の記録紙 P 上への転写後、定着装置 7 を通過させてトナー像を記録紙 P 上へ熱定着することで、最終的な画像が得られる。なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行うことができる構成としてもよい。除電工程は、電子写真感光体に露光を行うことで電子写真感光体の除電を行う工程であり、除電装置としては、蛍光灯、LED 等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光光の 3 倍以上の露光エネルギーを有する光である場合が多い。

【 0 2 1 0 】

また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程等の工程を行うことができる構成としたり、オフセット印刷を行う構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

30

【 実施例 】

【 0 2 1 1 】

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその趣旨に反しない限り以下の実施例に限定されるものではない。また、以下、単に「部」とあるものは、「質量部」を意味するものとする。

【 0 2 1 2 】

< 塗布液の製造方法 >

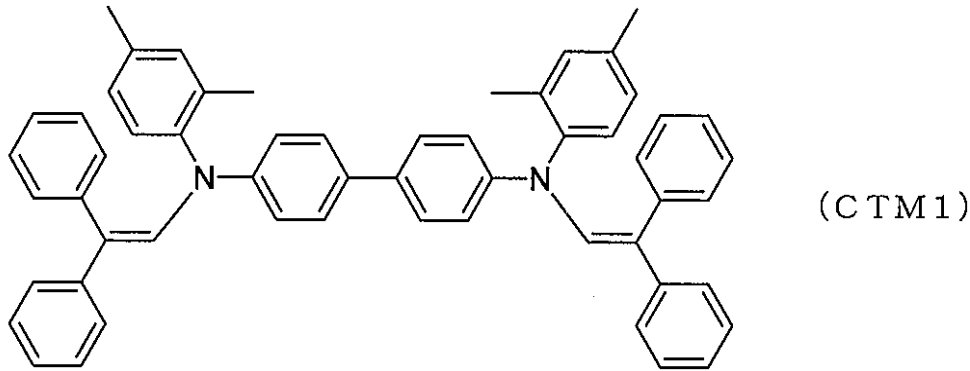
（製造例 1）

下記の繰返し構造で表されるポリエステル樹脂 1 0 0 部（樹脂 1、粘度平均分子量 4 0 , 0 0 0）、電荷輸送物質として下記式で表される化合物（CTM 1）を 5 0 部、3 級アルキルアミンとして例示化合物 B 1 を 0 . 0 5 部、酸化防止剤として下記式で表される化合物（A O X 1）8 部、及びレベリング剤としてシリコンオイル 0 . 0 3 部をテトラヒドロフラン／トルエン（8 / 2（質量比））混合溶媒 6 4 0 部に溶解させて電荷輸送層形成用塗布液を調製した。このとき、塗布液中のカールフィッシャー水分計による水分量は 0 . 2 % だった。

40

【 0 2 1 3 】

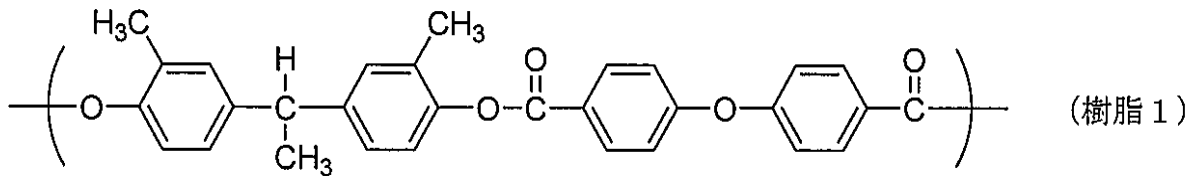
【化 4 0】



10

【 0 2 1 4】

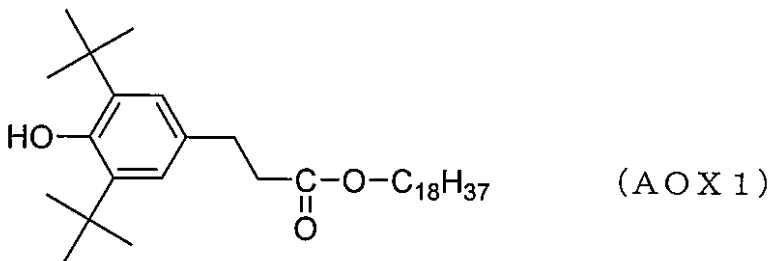
【化 4 1】



【 0 2 1 5】

【化 4 2】

20



【 0 2 1 6】

樹脂 1 の物性値は以下の通りであった。

30

末端カルボン酸基量：15 μeq / g

末端OH基量：10 μeq / g

末端酸クロライド基量：0.010 μeq / g

【 0 2 1 7】

(製造例 2)

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた例示化合物 B 1 の代わりに、例示化合物 B 2 の 3 級アルキルアミンを用いた以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 1 8】

(製造例 3)

40

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた例示化合物 B 1 の代わりに、例示化合物 B 8 の 3 級アルキルアミンを用いた以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 1 9】

(製造例 4)

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた例示化合物 B 1 の代わりに、例示化合物 B 13 の 3 級アルキルアミンを用いた以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 2 0】

(製造例 5)

50

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた例示化合物 B 1 の代わりに、例示化合物 B 1 5 の 3 級アルキルアミンを用いた以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 2 1 】

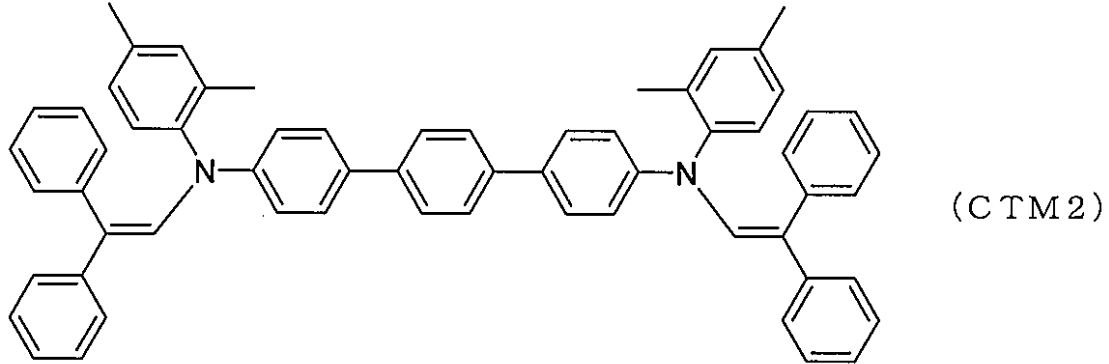
(製造例 6)

製造例 5 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた C T M 1 の代わりに、下記式で表される化合物 (C T M 2) を用いた以外は、製造例 5 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 2 2 】

【 化 4 3 】

10



20

【 0 2 2 3 】

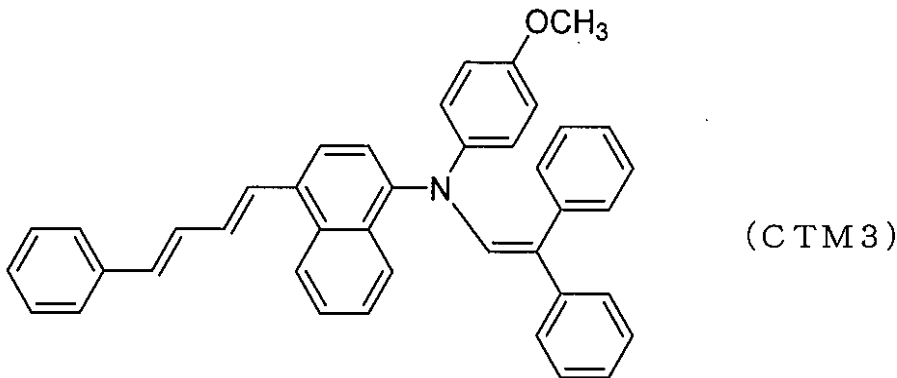
(製造例 7)

製造例 5 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた C T M 1 の代わりに、下記式で表される化合物 (C T M 3) を用いた以外は、製造例 5 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 2 4 】

【 化 4 4 】

30



【 0 2 2 5 】

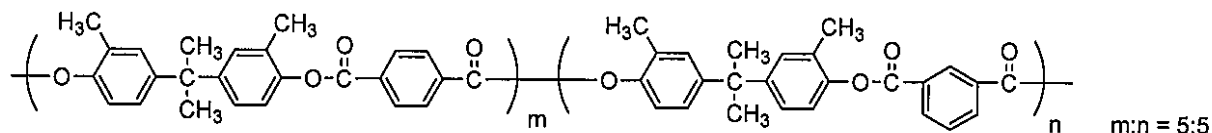
(製造例 8)

製造例 5 の電荷輸送層形成用塗布液に用いたポリエステル樹脂 (樹脂 1) の代わりに、下記の繰返し構造で表されるポリエステル樹脂 (樹脂 2 、粘度平均分子量 4 0 , 0 0 0) を用いた以外は、製造例 5 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 2 6 】

40

【化 4 5】



(樹脂 2)

【 0 2 2 7 】

樹脂 2 の物性値は以下の通りであった。

10

末端カルボン酸基量：11 $\mu\text{eq/g}$

末端OH基量：14 $\mu\text{eq/g}$

末端酸クロライド基量：0.010 $\mu\text{eq/g}$

【 0 2 2 8 】

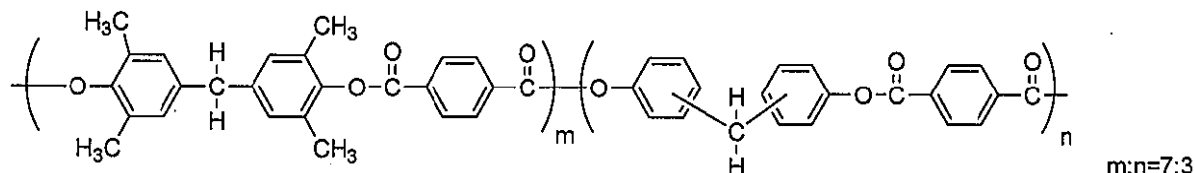
(製造例 9)

製造例 5 の電荷輸送層形成用塗布液に用いたポリエステル樹脂 (樹脂 1) の代わりに、下記の繰返し構造で表されるポリエステル樹脂 (樹脂 3、粘度平均分子量 31,000) を用いた以外は、製造例 5 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 2 9 】

【化 4 6】

20



(樹脂 3)

【 0 2 3 0 】

樹脂 3 の物性値は以下の通りであった。

30

末端カルボン酸基量：50 $\mu\text{eq/g}$

末端OH基量：6 $\mu\text{eq/g}$

末端酸クロライド基量：0.011 $\mu\text{eq/g}$

【 0 2 3 1 】

(比較製造例 1)

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた 3 級アルキルアミンである例示化合物 B 1 を用いない以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 3 2 】

(比較製造例 2)

製造例 7 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた 3 級アルキルアミンである例示化合物 B 1 5 を用いない以外は、製造例 7 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

40

【 0 2 3 3 】

(比較製造例 3)

製造例 9 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた 3 級アルキルアミンである例示化合物 B 1 5 を用いない以外は、製造例 9 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 3 4 】

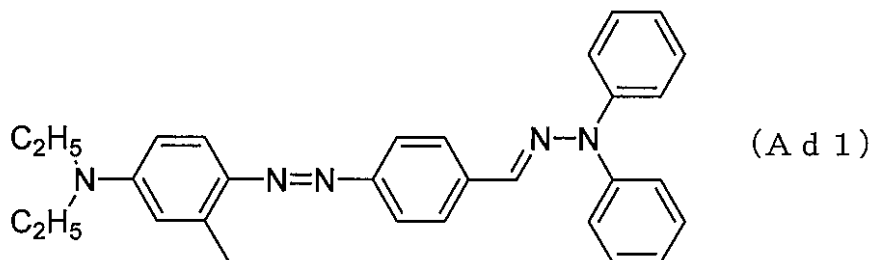
(比較製造例 4)

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた例示化合物 B 1 の代わりに、下記式 (A d 1) で表される化合物を 1 部用いた以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 3 5 】

50

【化 4 7】



【 0 2 3 6】

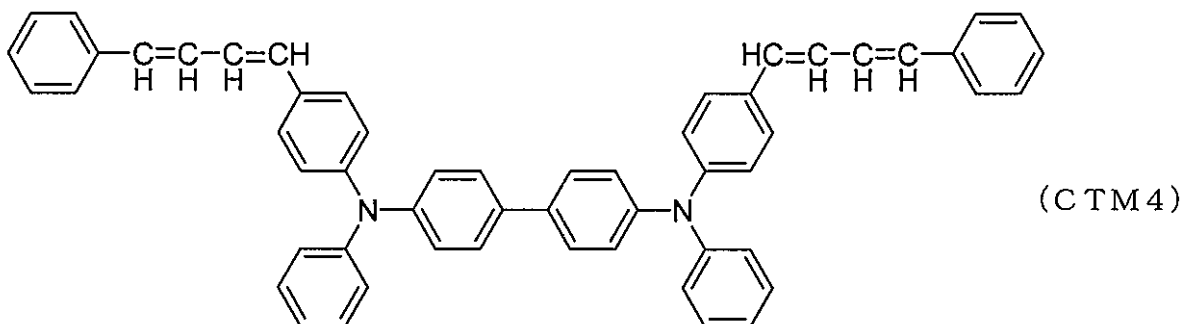
10

(比較製造例 5)

製造例 1 の電荷輸送層形成用塗布液に用いた電荷輸送物質 (C T M 1) の代わりに、下記式に示す構造を主体とする、特開 2 0 0 2 - 0 8 0 4 3 2 号公報記載の組成物 (C T M 4) を用い、3 級アルキルアミンである例示化合物 B 1 を用いない以外は、製造例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

【 0 2 3 7】

【化 4 8】



20

【 0 2 3 8】

< 粘度平均分子量の測定方法 >

試料を塩化メチレンに溶解し濃度 C が 6 . 0 0 g / L の溶液を調製した。溶媒 (塩化メチレン) の流下時間 t_0 が 1 3 6 . 2 1 秒のウペローデ型毛管粘度計を用いて、2 0 . 0 に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間 t を測定した。以下の式に従って粘度平均分子量 M_v を算出した。

30

$$a = 0.438 \times \eta_{sp} + 1$$

$$\eta_{sp} = t / t_0 - 1$$

$$b = 100 \times \eta_{sp} / C$$

$$C = 6.00 \text{ (g / L)}$$

$$\eta = b / a$$

$$M_v = 3207 \times \eta^{1.205}$$

【 0 2 3 9】

< 末端カルボン酸 (- C O O H) 基量の測定方法 >

トールビーカーに約 0 . 4 g のポリアリレート樹脂を精秤し、ベンジルアルコール 2 5 m L 加え、1 9 5 のオイルバスにて加熱溶解させた。完全溶解を確認の上、オイルバスから取り出し溶液を冷却した。冷却後エチルアルコール 2 m L をトールビーカーの壁を伝わせ静かに入れる。

40

この溶液を、自動滴定装置 (G T 1 0 0 、三菱化学製) を用い、0 . 0 1 N - N a O H ベンジルアルコール溶液で滴定した。

別途、溶媒のベンジルアルコールのみを 0 . 0 1 N - N a O H ベンジルアルコール溶液で滴定しブランク値を求めた。

また、0 . 0 1 N - N a O H ベンジルアルコール液のファクターは、下記の方法で求めた。

(1) 0 . 1 N 塩酸 (H C L) (容量分析用試薬 既知規定液 (F_{HCL}) 1 0 m L をホールピペットで正確に 1 0 0 m L メスフラスコに入れ、脱塩水で標線を合わせ均一混合

50

した。

(2) (1)の調製液1, 2, 4 mLをホールピペットで正確に滴定用トルビーカーに秤取る。

(3) それぞれにベンジルアルコール25 mL、エチルアルコール2 mLを加える。

(4) 自動滴定装置(GT100、三菱化学製)を用い、0.01 N-NaOHベンジルアルコール溶液で滴定した。

(5) 計算:(1)の塩酸調整液量(X軸)に対するNaOHベンジルアルコール滴定液量(Y軸)をプロットし、その傾きをSとする。

0.01 N-NaOHベンジルアルコール溶液のファクター $F = F_{HCL} / S$

【0240】

10

計算

・末端COOH基 = $\{(A - B) \times F \times 10\} / W$

・末端COOH基: 当量 / 10^6 g (= $\mu eq / g$)

A: 測定滴定量 (mL)

B: ブランク滴定量 (mL)

F: 0.01 N NaOHベンジルアルコール液のファクター

W: ポリアリレート樹脂量 (g)

【0241】

<末端OH基量の測定方法>

約0.2 gのポリアリレート樹脂を精秤し塩化メチレン10 mLに溶解した。これに5%酢酸/塩化メチレン溶液を5 mL加え、更に四塩化チタン溶液(*1)10 mLを添加して発色させたのち、全液量を25 mLに調整した。この溶液を分光光度計を用い480 nmの波長の吸光度を測定した(*1: 塩化メチレン450 mL、5%酢酸/塩化メチレン溶液5 mL、四塩化チタン12.5 mLの混合溶液)。別途、測定するポリアリレート樹脂と同組成のビスフェノール化合物(組成物)の塩化メチレン溶液を用いて吸光係数を求め、樹脂中のOH基量を定量した。

20

【0242】

<末端酸クロライド基量の測定方法>

約1 gのポリアリレート樹脂を精秤し、塩化メチレン20 mLを加え溶解した。これに4-(p-ニトロベンジル)ピリジンの1 wt%塩化メチレン溶液を2 mL加え発色させたのち、全液量を25 mLに調整した。この溶液を分光光度計を用い440 nmの波長の吸光度を測定した。別途塩化ベンゾイルの塩化メチレン溶液を用いて吸光係数を求め、樹脂中のCF基量を定量した。

30

【0243】

<電子写真感光体の作製>

(実施例1)

平均一次粒子径40 nmのルチル型酸化チタン(石原産業社製「TTO55N」と、該酸化チタンに対して3質量%のメチルジメトキシシラン(東芝シリコン社製「TSL8117」とを、ヘンシェルミキサーにて混合して得られた表面処理酸化チタンを、メタノール/1-プロパノールの質量比が7/3の混合溶媒中でボールミルにより分散させることにより、表面処理酸化チタンの分散スラリーとした。該分散スラリーと、メタノール/1-プロパノール/トルエンの混合溶媒及び、ε-カプロラクタム[下記式(A)で表わされる化合物]/ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン[下記式(B)で表わされる化合物]/ヘキサメチレンジアミン[下記式(C)で表わされる化合物]/デカメチレンジカルボン酸[下記式(D)で表わされる化合物]/オクタデカメチレンジカルボン酸[下記式(E)で表わされる化合物]の組成モル比率が、60%/15%/5%/15%/5%からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら攪拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行なうことにより、メタノール/1-プロパノール/トルエンの質量比が7/1/2で、表面処理酸化チタン/共重合ポリアミドを質量比3/1で含有する、固形分濃度18.0%の下引き層形成用塗布液を

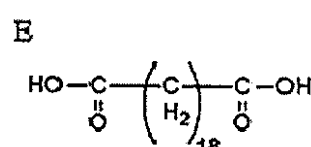
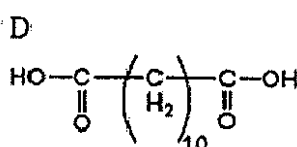
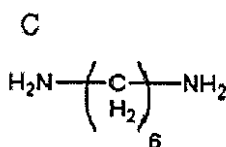
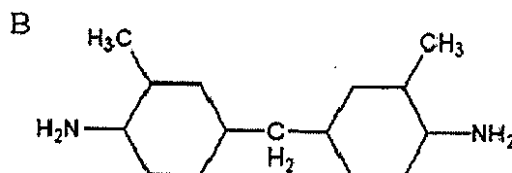
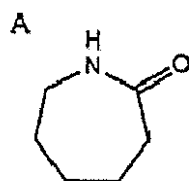
40

50

作製した。

【 0 2 4 4 】

【 化 4 9 】



10

【 0 2 4 5 】

膜厚 75 μm のポリエステルフィルム上にアルミニウムを蒸着させたものを支持体として用い、上記下引き層形成用塗布液を、乾燥後の膜厚が 1.3 μm となるようにワイヤーバーで塗布し、下引き層を設けた。

【 0 2 4 6 】

次に、電荷発生物質として、図 2 の X 線回折スペクトルで示されるオキシチタニウムフタロシアニン 20 部と 1, 2 - ジメトキシエタン 280 部を混合し、サンドグラインドミルで 1 時間粉碎して微粒化分散処理を行った。続いてこの微細化処理液に、ポリビニルブチラール（電気化学工業社製、商品名「デンカブチラール」# 6000C）10 部を、1, 2 - ジメトキシエタンの 255 部と 4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンの 85 部の混合液に溶解させて得られたバインダー液及び 230 部の 1, 2 - ジメトキシエタンを混合して電荷発生層形成用塗布液を調製した。下引き層を設けたフィルムの上に、上記の電荷発生層形成用塗布液を乾燥後の膜厚が 0.4 μm となるようにワイヤーバーで塗布して乾燥し、電荷発生層を形成した。

20

【 0 2 4 7 】

次に、製造例 1 で作製した電荷輸送層形成用塗布液を、前記電荷発生層上にフィルムアプリケーションターにより、乾燥後の膜厚が 25 μm となるように塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することにより、積層型感光層を有する電子写真感光体を作製した。

30

更に、製造例 1 で作製した電荷輸送層形成用塗布液を温度 25 で 2 ヶ月間保存した後に、同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 2 4 8 】

初期、及び 2 ヶ月保存後の塗布液を用いて作製した電子写真感光体それぞれについて後述する電気特性試験を行い、結果を表 5 に示した。また、2 ヶ月保存後の塗布液を用いて作製した電子写真感光体中のアルデヒド量を後述する方法で測定し、結果を表 5 に示した。さらに、初期の塗布液を用いて作製した電子写真感光体について、後述する磨耗試験を行い、結果を表 5 に示した。

40

【 0 2 4 9 】

< 電気特性試験 >

電子写真学会測定標準に準拠した電子写真特性評価装置（統電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、第 404 頁～405 頁記載）を使用し、感光体ドラムを一定回転数で回転させ、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性評価試験を行った。初期表面電位を -700 V、露光光として 780 nm、除電光として 660 nm の単色光を用い、露光光を 1.0 μJ / cm² 照射した時点の表面電位（VL）を測定した。VL 測定に際しては、露光から電位測定に要する時間を 100 ms とした。測定環境は、温度 25、相対湿度 50 %（NN 環境）で行った。VL 値の絶対値が小さいほど応答性が良い（単位：-V）。結果を表 5 に示す。

50

【0250】

< アルデヒド量の測定 >

電子写真感光体の感光層をテトラヒドロフランで剥離し、高速液体クロマトグラフィーによる測定を行った。アルデヒドの標品、エナミン化合物の標品を用いて、それぞれについて検量線を作製し、全エナミン量に対する、アルデヒド量を計算した。

【0251】

< 磨耗試験 >

上記感光体シートを直径10cmの円状に切断しテーパー磨耗試験機（Taber社製）により、磨耗評価を行った。試験条件は、23、50%RHの雰囲気下、磨耗輪CS-10Fを用いて、荷重なし（磨耗輪の自重）で1000回回転後の磨耗量を試験前後の質量を比較することにより測定した。

10

【0252】

（実施例2～9）

実施例1において用いた製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液の代わりに、製造例2～9で作製した電荷輸送層形成用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5に示した。

【0253】

（比較例1～5）

実施例1において用いた製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液の代わりに、比較製造例1～5で作製した電荷輸送層形成用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表5に示した。

20

【0254】

【表 5】

	塗布液	電荷輸送物質	3級アルキルアミン	樹脂	末端カルボン酸基量 (eq/g)	初期VL (-V)	2ヶ月後 VL (-V)	アルデヒド量 (ppm)	磨耗量 (mg)
実施例1	製造例1	CTM1	B1	樹脂1	15	95	97	380	0.3
実施例2	製造例2	CTM1	B2	樹脂1	15	85	86	365	0.3
実施例3	製造例3	CTM1	B8	樹脂1	15	80	81	405	0.3
実施例4	製造例4	CTM1	B13	樹脂1	15	65	72	508	0.3
実施例5	製造例5	CTM1	B15	樹脂1	15	67	67	402	0.3
実施例6	製造例6	CTM2	B15	樹脂1	15	125	128	410	0.3
実施例7	製造例7	CTM3	B15	樹脂1	15	155	157	421	0.3
実施例8	製造例8	CTM1	B15	樹脂2	11	85	85	391	1.9
実施例9	製造例9	CTM1	B15	樹脂3	50	79	87	612	1.6
比較例1	比較製造例1	CTM1	-	樹脂1	15	52	70	1160	0.3
比較例2	比較製造例2	CTM3	-	樹脂1	15	126	159	1650	0.3
比較例3	比較製造例3	CTM1	-	樹脂3	50	63	121	2930	1.7
比較例4	比較製造例4	CTM1 (Ad1)	-	樹脂1	15	57	74	1105	0.3
比較例5	比較製造例5	CTM4	-	樹脂1	15	108	105	-	0.3

(表5)

【0255】

実施例1～9に示されたように、3級アルキルアミンを用いた場合、経時での変化が少なく、安定な電気特性を示す。中でも、式(A)において、Yが酸素原子の樹脂(樹脂1)は耐磨耗性も優れ、高性能な感光体を提供することができる。

【0256】

(実施例10)

表面が鏡面仕上げされた外径30mm、長さ376mm、肉厚0.75mmのアルミニウム製シリンダーの表面に、陽極酸化処理を行ない、その後、酢酸ニッケルを主成分とする封孔剤によって封孔処理を行なうことにより、約6μmの陽極酸化被膜(アルマイト被膜)を形成した。このシリンダーを実施例1で作製した電荷発生層形成用塗布液、製造例

10

20

30

40

50

1で作製した電荷輸送層形成用塗布液を順次浸漬塗布し、乾燥後の膜厚がそれぞれ0.4 μm 、18 μm となるように電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体ドラムを得た。

【0257】

作製した感光体ドラムを、沖データ社製カラープリンターMICROLINE Pro 9800PS-E用のブラックドラムカートリッジに装着した。次に、特開2007-213050号公報の現像用トナーAの製造方法に従って製造した現像用トナー（体積平均粒径7.05 μm 、 $D_v/D_n = 1.14$ 、平均円形度0.963）をブラックトナーカートリッジに搭載した。これらのドラムカートリッジ、トナーカートリッジを上記プリンターに装着した。

10

【0258】

MICROLINE Pro 9800PS-Eの仕様

4連タンデム

カラー36 ppm、モノクロ40 ppm

1200 dpi

接触ローラー帯電（直流電圧印加）

LED露光

除電光あり

【0259】

温度35℃、湿度80%の環境で、初期、及び30,000枚画像形成を行ったところ、いずれもゴースト、カブリ、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

20

25℃で2ヶ月間保存した電荷輸送層形成用塗布液を用いて、同様の実験を行ったところ、初期、及び30,000枚画像形成後ともに、ゴースト、カブリ、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

【0260】

（比較例6）

実施例10において用いた、製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液の代わりに、比較製造例5で作製した電荷輸送層形成用塗布液（2ヶ月間保存した液）を用いた以外は実施例10と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。

温度35℃、湿度80%の環境で、初期、及び30,000枚画像形成を行ったところ、耐刷試験末期において、ネガゴーストが発生した。

30

【0261】

比較例5から分かるように、公知のCTM4を用いた場合、電気特性は安定である。しかし、実施例10と比較例6の比較から分かるようにCTM4を用いた場合、ゴーストが発生しやすい。本発明の感光体はゴーストの発生がなく、かつ経時での変化が少ないすぐれた感光体であることが分かる。

【0262】

（実施例11）

表面が粗切削（ $R_{max} = 0.8$ ）された外径30mm、長さ254mm、肉厚0.75mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーを、実施例1で作製した下引き層形成用塗布液に浸漬塗布し、膜厚約1.3 μm の下引き層を形成した。このシリンダーを実施例1で作製した電荷発生層形成用塗布液、製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液を順次浸漬塗布し、乾燥後の膜厚がそれぞれ0.3 μm 、25 μm となるように電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体ドラムを得た。

40

【0263】

この感光体を市販のモノクロレーザープリンター（レックスマーク社製、Optra S2450、A4縦送り、24枚/分、DC印加のローラー帯電、ローラー転写）に装着して常温常湿下において30,000枚のプリントを行った。作製直後の塗布液、25℃で2ヶ月間保存した塗布液、いずれを用いた場合にも、初期、及び30,000枚画像形成後ともに、ゴースト、カブリ、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

50

【0264】

(実施例12)

表面が粗切削 ($R_{max} = 1.0$) された外径30mm、長さ346mm、肉厚1.0mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーの表面に、陽極酸化処理を行い、その後酢酸ニッケルを主成分とする封孔剤によって封孔処理を行うことにより、約6 μ mの陽極酸化被膜(アルマイト被膜)を形成した。

このシリンダーを実施例1で調製した下引き層形成用塗布液に浸漬塗布し、乾燥後の膜厚約1.3 μ mの下引き層を形成した。このシリンダーを実施例1で作製した電荷発生層形成用塗布液、製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液を順次浸漬塗布し、乾燥後の膜厚がそれぞれ0.3 μ m、25 μ mとなるように電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体ドラムを得た。

10

【0265】

この感光体ドラムを市販のデジタル複合機(パナソニックコミュニケーションズ社製、WORKIO3200、A4横送りで32枚/分、交流重畳直流電圧印加のローラー帯電、磁性1成分ジャンピング現像、解像度600dpi $\times$ 600dpi)に装着して常温常湿下において30,000枚のプリントを行った。

作製直後の塗布液、25で2ヶ月間保存した塗布液、いずれを用いた場合にも、初期、及び30,000枚画像形成後ともに、ゴースト、カブリ、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

20

【0266】

(実施例13)

表面が粗切削 ($R_{max} = 1.2$) された外径30mm、長さ350mm、肉厚1.0mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーを、実施例1で調製した下引き層形成用塗布液に浸漬塗布し、膜厚約2 μ mの下引き層を形成した。このシリンダーを実施例1で作製した電荷発生層形成用塗布液、製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液を順次浸漬塗布し、乾燥後の膜厚がそれぞれ0.3 μ m、26 μ mとなるように電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体ドラムを得た。

この感光体を市販のデジタル複合機(ミノルタ社製、DIALTA Di350、A4横送りで35枚/分、スコロトロン帯電、2成分現像、解像度600dpi $\times$ 600dpi)に装着して常温常湿下において50,000枚のプリントを行った。

30

作製直後の塗布液、25で2ヶ月間保存した塗布液、いずれを用いた場合にも、初期、及び50,000枚画像形成後ともに、ゴースト、カブリ、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

【0267】

(実施例14)

表面が鏡面仕上げされた外径30mm、長さ285mm、肉厚1.0mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーの表面に陽極酸化処理を行い、その後、酢酸ニッケルを主成分とする封孔剤によって封孔処理を行うことにより、約6 μ mの陽極酸化被膜(アルマイト被膜)を形成した。このシリンダーを後述する電荷発生層形成用塗布液、製造例1で作製した電荷輸送層形成用塗布液を順次浸漬塗布し、乾燥後の膜厚がそれぞれ0.4 μ m、20 μ mとなるように電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体ドラムを得た。

40

【0268】

電荷発生層形成用塗布液は以下のように作製した。電荷発生物質として図3のX線回折スペクトルで示されるオキシチタニウムフタロシアニン20部と1,2-ジメトキシエタン280部を混合し、サンドグラインドミルで4時間粉碎して微粒化分散処理を行なった。続いてこの微細化処理液に、ポリビニルブチラル(電気化学工業社製、商品名「デンカブチラル」#6000C)10部を、1,2-ジメトキシエタンの255部と4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンの85部の混合液に溶解させて得られたバインダー液及び230部の1,2-ジメトキシエタンを混合して電荷発生層形成用塗布液を調製した。

50

作製した感光体ドラムを、エプソン社製カラーレーザープリンターLP2000C(4サイクル、スコトロロン帯電、レーザー露光、ジャンピング現像)に搭載し、初期、及び6,000枚画像形成を行った。

作製直後の塗布液、25で2ヶ月間保存した塗布液、いずれを用いた場合にも、初期、及び6,000枚画像形成後ともに、ゴースト、カブリ、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

【0269】

(実施例15)

実施例14において、電荷輸送層形成用塗布液として、製造例6で作製した塗布液を用いた以外は、実施例14と同様に電子写真感光体ドラムを作製し、同様にして画像形成試験を実施した。その結果、作製直後の塗布液、及び25で2ヶ月間保存した塗布液、いずれを用いた場合においても、初期、および、6000枚画像形成後ともに、ゴースト、かぶり、濃度低下等の画像劣化の無い、良好な画像が得られた。

【0270】

(実施例16)

実施例14において、電荷輸送層形成用塗布液として、製造例7で作製した塗布液を用いた以外は、実施例14と同様に電子写真感光体ドラムを作製し、同様にして画像形成試験を実施した。その結果、作製直後の塗布液、及び25で2ヶ月間保存した塗布液、いずれを用いた場合においても、初期においては、かぶり、画像濃度低下は見られなかった。ただし、いずれにおいても初期画像濃度が低く、十分な黒ベタ濃度は得られなかった。また、いずれにおいても6,000枚画像形成後に薄いゴーストが見られた。

【0271】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電子写真感光体、画像形成装置、および、電子写真感光体カートリッジもまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【産業上の利用可能性】

【0272】

本発明の電子写真感光体は、電機写真感光体を必要とする任意の分野で実施することができ、例えば複写機、プリンター、印刷機等の画像形成装置用の感光体として好適である。

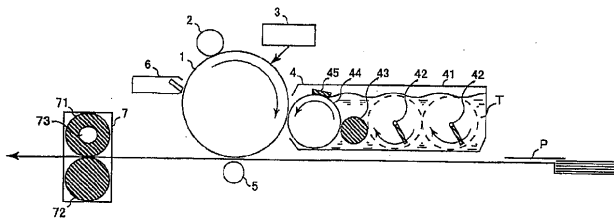
【符号の説明】

【0273】

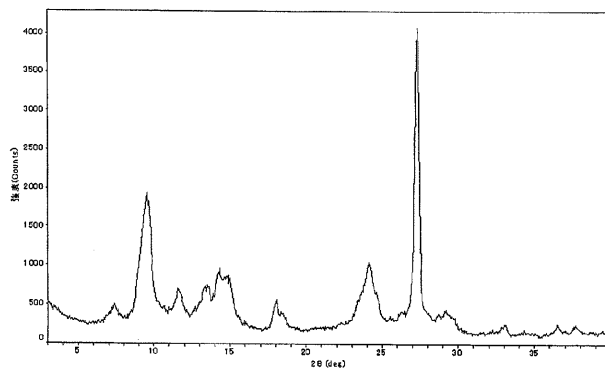
- 1 感光体(電子写真感光体)
- 2 帯電装置(帯電ローラ;帯電部)
- 3 露光装置(露光部)
- 4 現像装置(現像部)
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 41 現像槽
- 42 アジテータ
- 43 供給ローラ
- 44 現像ローラ
- 45 規制部材
- 71 上部定着部材(定着ローラ)
- 72 下部定着部材(定着ローラ)
- 73 加熱装置

T トナー
P 記録紙（用紙，媒体）

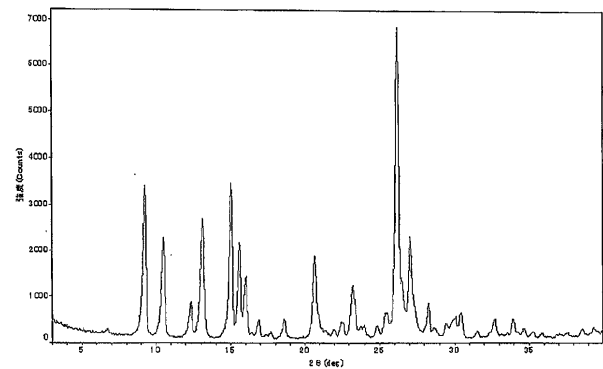
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 章照

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 熊野 勇太

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 2H068 AA14 AA20 AA35 BA05 BA12 BB27

2H200 GA23 GA34 GA44 GB12 GB25 HA01 HA28 HB12 HB22 JA01

JB10