

(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2005-92136
(P2005-92136A)

(43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/05	G03G 5/05 101	2H068
C08G 64/04	C08G 64/04	4J029
G03G 5/07	G03G 5/07 103	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2003-328982 (P2003-328982)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成15年9月19日(2003.9.19)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
		(74) 代理人	100119437 弁理士 吉村 康男
		(72) 発明者	所司 正幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	駒井 夕子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

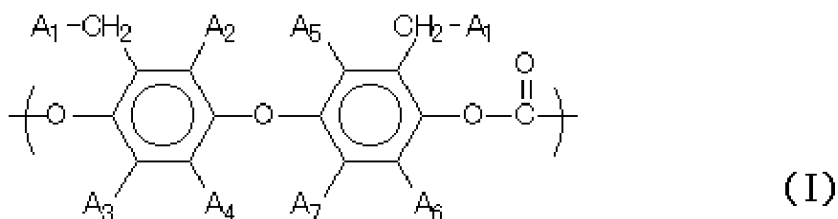
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機感光体用途の特定のジフェニルエーテル構造を有する芳香族ポリカーボネート樹脂及び/または、電荷輸送を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることにより、高感度で且つ高耐久な電子写真用感光体を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に、下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。



(式中、A₁は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、A₂～A₇は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。)

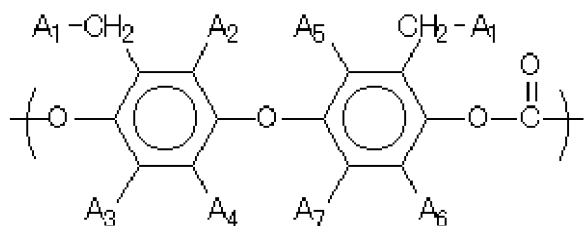
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に、下記一般式 (I) で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化 1】



(I)

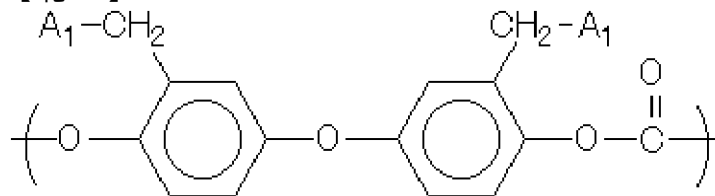
10

(式中、 A_1 は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 $A_2 \sim A_7$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 の置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。)

【請求項 2】

導電性支持体上に、下記一般式 (II) で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化 2】



(II)

20

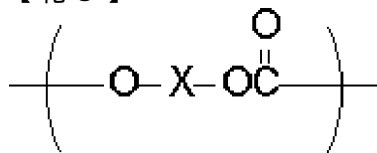
(式中、 A_1 は前記定義と同一である。)

【請求項 3】

導電性支持体上に、主に上記一般式 (I) 或いは (II) と下記一般式 (III) で表わされる構成単位からなり、一般式 (I) 或いは (II) で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式 (III) で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) < 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

30

【化 3】

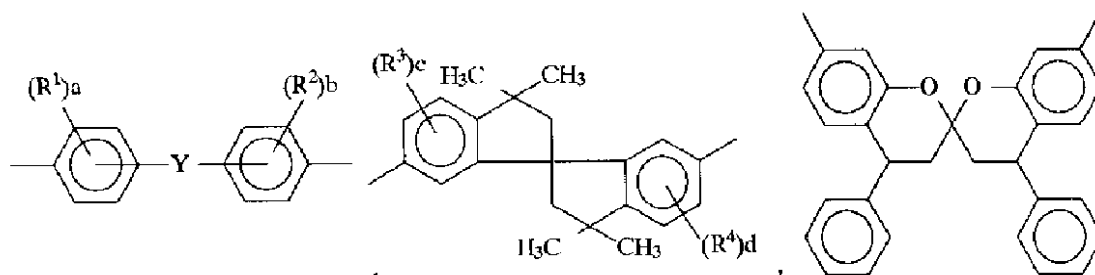


(III)

40

[式中、 X は脂肪族の 2 価基、環状脂肪族の 2 価基、芳香族の 2 価基、またはこれらの 2 価基より選ばれた 2 価基を連結してできる 2 価基、または、

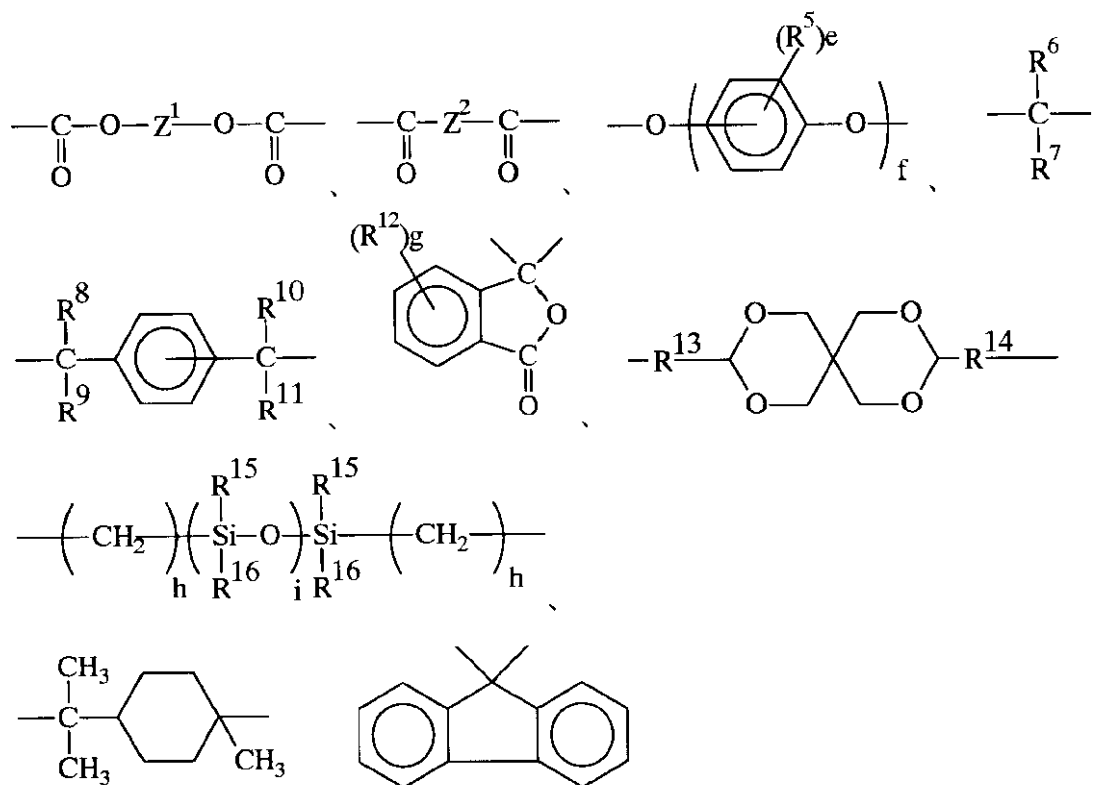
【化4】



10

(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子であり、 a 及び b は各々独立して 0 ~ 4 の整数であり、 c 及び d は各々独立して 0 ~ 3 の整数であり、 Y は単結合、炭素原子数 2 ~ 12 の直鎖状のアルキレン基、炭素原子数 3 ~ 12 の分岐状のアルキレン基、炭素原子数 3 ~ 12 のポリオキシアリレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、

【化5】



20

30

40

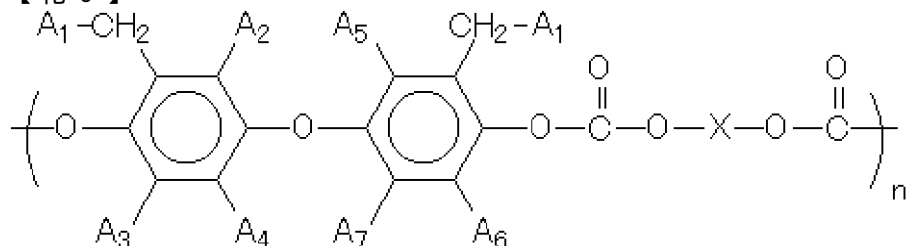
から選ばれ、 Z^1 、 Z^2 は置換もしくは無置換の脂肪族の 2 価基または置換もしくは無置換のアリレン基を表わし、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 5 の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 の置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、また、 R^6 と R^7 は結合して炭素数 5 ~ 12 の炭素環または複素環を形成してもよく、また、 R^6 、 R^7 は R^2 、 R^3 と共同で炭素環または複素環を形成してもよく、 R^{13} 、 R^{14} は単結合または炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基又はポリオキシアリレン基を表わし、 R^{15} 、 R^{16} は各々独立して炭素数 1 ~ 5 の置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 e は 0 ~ 4 の整数、 f は 0 ~ 20 の整数、 g は 0 ~ 4 の整数を表わす。) を表わす。]

50

【請求項 4】

導電性支持体上に、下記一般式 (IV) で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化 6】



(IV)

10

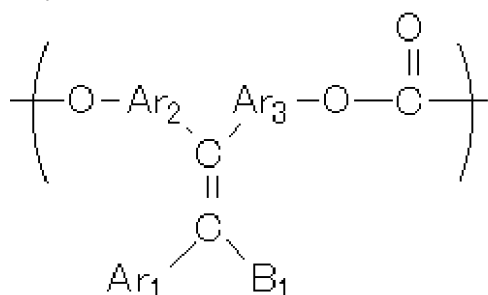
(式中、 $A_1 \sim A_7$ および X は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で $2 \sim 5000$ の整数を表す。)

【請求項 5】

導電性支持体上に、主に上記一般式 (I) 或いは (II) と下記一般式 (V) で表わされる構成単位からなり、一般式 (I) 或いは (II) で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式 (V) で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) < 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

20

【化 7】



(V)

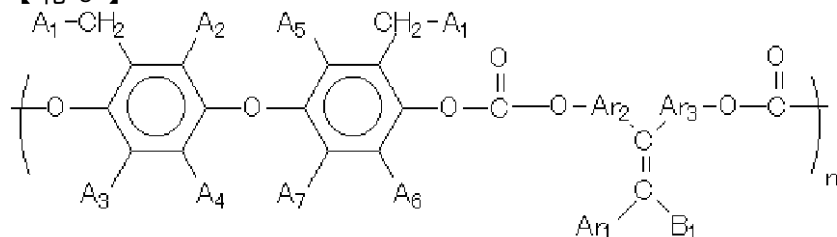
30

(式中、 B_1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 Ar_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 Ar_2 、 Ar_3 は置換もしくは無置換のアリレン基を表わす。)

【請求項 6】

導電性支持体上に、下記一般式 (VI) で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化 8】



(VI)

40

(式中、 $A_1 \sim A_7$ 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および B_1 は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で $2 \sim 5000$ の整数を表す。)

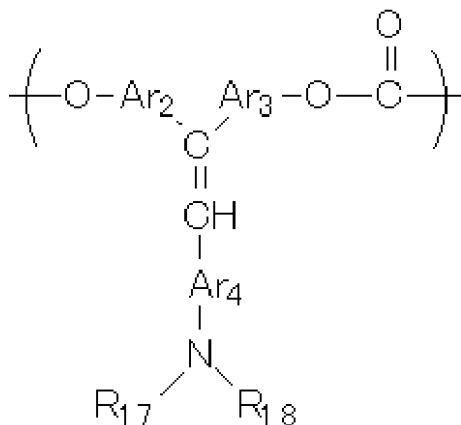
【請求項 7】

導電性支持体上に、主に上記一般式 (I) 或いは (II) と下記一般式 (VII) で表わされる構成単位からなり、一般式 (I) 或いは (II) で表わされる構成単位の組成比を k 、一

50

一般式 (VII) で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) < 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化 9】



(VII)

10

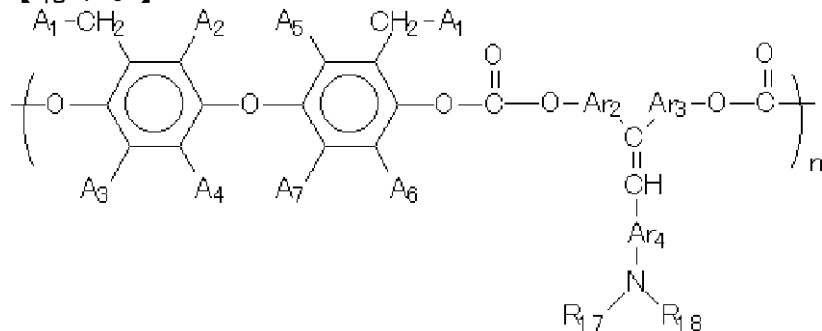
(式中、 Ar_2 、 Ar_3 は前記定義と同一であり、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリレン基を表わす。 R_{17} 、 R_{18} は同一または異なるアシル、基置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。)

【請求項 8】

導電性支持体上に、下記一般式 (VIII) で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

20

【化 10】



(VIII)

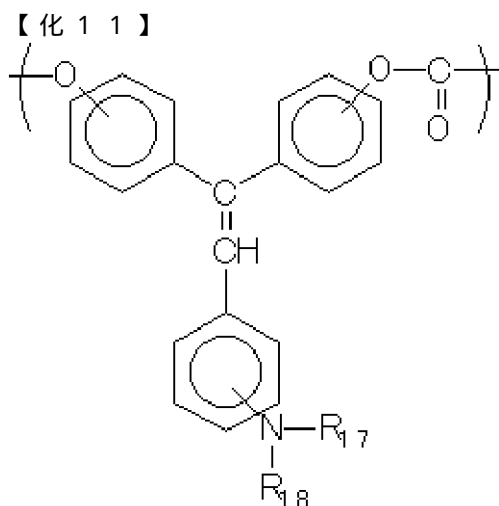
30

(式中、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_7$ 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_{17} および R_{18} は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で $2 \sim 5000$ の整数を表わす。)

【請求項 9】

導電性支持体上に、主に上記一般式 (I) 或いは (II) と下記一般式 (IX) で表わされる構成単位からなり、一般式 (I) 或いは (II) で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式 (IX) で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) < 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

40



(IX)

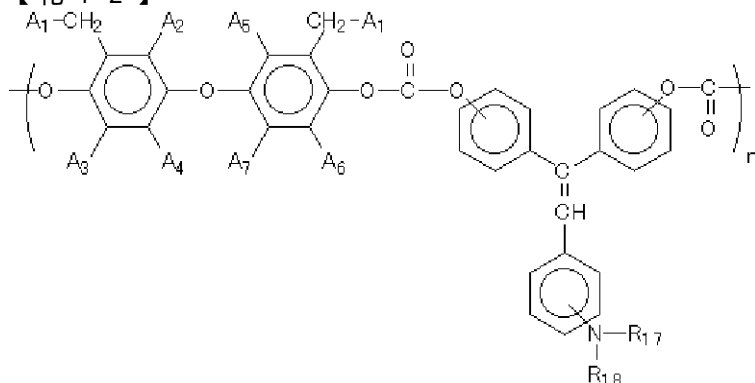
10

(式中、 R_{17} 、 R_{18} は前記定義と同一である。)

【請求項 1 0】

導電性支持体上に、下記一般式 (X) で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体。

【化 1 2】



(X)

20

(式中、 $A_1 \sim A_7$ 、 R_{17} および R_{18} は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で 2 ~ 5000 の整数を表わす。)

30

【請求項 1 1】

導電性支持体上に、電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真用感光体において、電荷輸送層に請求項 1 乃至 1 0 の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 1 2】

導電性支持体上に、少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質を含む電子写真用感光体において、電荷輸送物質として請求項 5 乃至 1 0 の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 1 3】

導電性支持体上に、少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質を含む電子写真用感光体において、その最表層に請求項 1 乃至 1 0 の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体。

40

【請求項 1 4】

感光層が単一層に形成される単層型電子写真感光体の感光層中に、請求項 1 乃至 1 0 の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 1 5】

感光層が単一層に形成される単層型電子写真感光体の最表層に、請求項 1 乃至 1 0 の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを

50

特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 16】

請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂が、ゲル浸透クロマトグラフィーにおいてその重量平均分子量（ポリスチレン換算）が 7000 から 10000000 であることを特徴とする請求項 1 乃至 15 の何れかに記載の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電子写真用感光体材料として有用な特定の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を含む電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層中に特定のジフェニルエーテル構造を有するポリカーボネート樹脂及び/または、電荷輸送を有する芳香族ポリカーボネートを含む高感度で且つ高耐久の電子写真用感光体に関する。

【0002】

近年、有機感光体（OPC）が複写機、プリンターに多く使用されている。有機感光体の代表的な構成例として、導電性基板上に電荷発生層（CGL）、電荷輸送層（CTL）を順次積層した積層感光体が挙げられる。電荷輸送層は、低分子電荷輸送材料（CTM）とバインダー樹脂より形成され、このバインダー樹脂として芳香族ポリカーボネート樹脂が多数提案されている。しかしながら、低分子電荷輸送材料の含有により、バインダー樹脂が本来有する機械的強度を低下させ、このことが感光体の摩耗性、傷、クラック等の原因となり、感光体の耐久性を損うものとなっている。

20

【0003】

光導電性高分子材料としては、古くはポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール等のビニル重合体が電荷移動錯体型の感光体として検討されたが、光感度の点で満足できるものではなかった。一方、前述の積層型感光体の欠点を改良すべく、電荷輸送能を有する高分子材料に関する検討がなされている。例えば、トリフェニルアミン構造を有するアクリル系樹脂（例えば、非特許文献 1 参照。）、ヒドラゾン構造を有するビニル重合体（例えば、非特許文献 2 参照。）及びトリアリールアミン構造を有するポリカーボネート樹脂（例えば、特許文献 1～16）等であるが、実用化には至っていない。

30

【0004】

また、M. A. Abkowitzらはテトラアリールベンジジン誘導体をモデル化合物として低分散型と高分子化されたポリカーボネートとの比較を行なっているが、高分子系はドリフト移動度が一桁低いとの結果を得ている（例えば、非特許文献 3）。この原因については明らかではないが、高分子化することにより機械的強度は改善されるものの、感度、残留電位等電気的特性に課題があることを示唆している。

この原因については明らかではないが、テトラアリールベンジジン誘導体に代表される、主鎖に電荷輸送性の骨格を有するポリマー、特にポリカーボネート樹脂においては、テトラアリールベンジジン骨格上のアリール基に置換された電子吸引性のカルボニルジオキシ基と第 3 級アミンの電子供与性の効果により、電子の局在化が起こり、この結果ホール移動に不利な分子設計になっていることが推察される。このことが高分子化することにより感度、残留電位等電気特性が充分でない原因になっていると思われる。

40

一方、新たな試みとして特許文献 17 ではポリアリレンピレンが検討されている。

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 4, 801, 517 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4, 806, 443 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4, 806, 444 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4, 937, 165 号明細書

50

- 【特許文献5】米国特許第4,959,288号明細書
 【特許文献6】米国特許第5,030,532号明細書
 【特許文献7】米国特許第5,034,296号明細書
 【特許文献8】米国特許第5,080,989号明細書
 【特許文献9】特開昭64-9964号公報
 【特許文献10】特開平3-221522号公報
 【特許文献11】特開平2-304456号公報
 【特許文献12】特開平4-11627号公報
 【特許文献13】特開平4-175337号公報
 【特許文献14】特開平4-18371号公報
 【特許文献15】特開平4-31404号公報
 【特許文献16】特開平4-133065号公報
 【特許文献17】特開平10-310635号公報
 【非特許文献1】M. Stolka et al, J. Polym. Sci., vol 21, 969(1983)
 【非特許文献2】Japan Hard Copy'89 P. 67
 【非特許文献3】Physical Review B46 6705 (1992)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明は、上記従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、有機感光体用途の特定のジフェニルエーテル構造を有する芳香族ポリカーボネート樹脂及び/または、電荷輸送を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることにより、高感度で且つ高耐久な電子写真用感光体を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

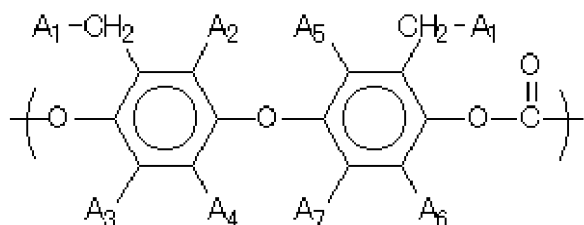
本発明者らは鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を有する重合体を含む電子写真用感光体を提供することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、上記課題は、本発明の(1)「導電性支持体上に、下記一般式(I)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

30

【0008】

【化1】



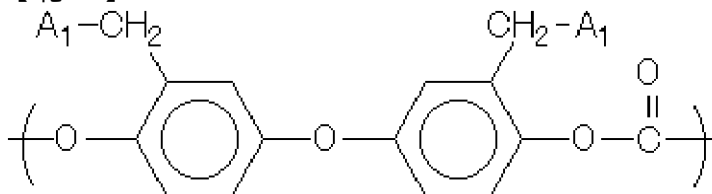
(I)

40

(式中、A₁は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、A₂～A₇は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。)、(2)「導電性支持体上に、下記一般式(II)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

【0009】

【化 2】

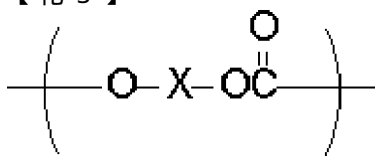


(II)

(式中、 A_1 は前記定義と同一である。)」、(3)「導電性支持体上に、主に上記一般式 (I) 或いは (II) と下記一般式 (III) で表わされる構成単位からなり、一般式 (I) 或いは (II) で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式 (III) で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) \leq 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体 ;

【0010】

【化 3】

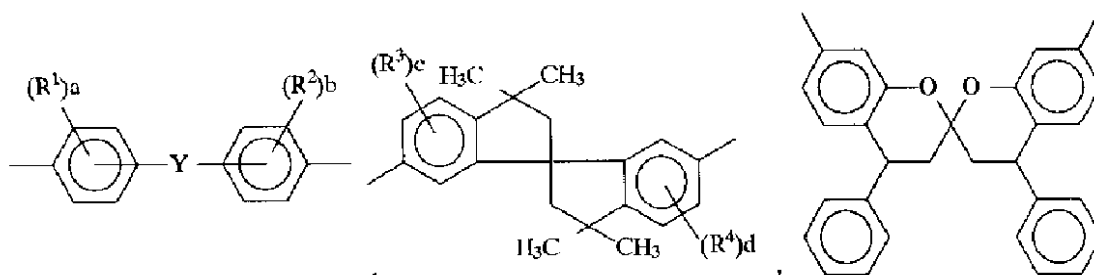


(III)

[式中、 X は脂肪族の 2 価基、環状脂肪族の 2 価基、芳香族の 2 価基、またはこれらの 2 価基より選ばれた 2 価基を連結してできる 2 価基、または、

【0011】

【化 4】



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は独立して置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基またはハロゲン原子であり、 a 及び b は各々独立して 0 ~ 4 の整数であり、 c 及び d は各々独立して 0 ~ 3 の整数であり、 Y は単結合、炭素原子数 2 ~ 12 の直鎖状のアルキレン基、炭素原子数 3 ~ 12 の分岐状のアルキレン基、炭素原子数 3 ~ 12 のポリオキシアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$

【0012】

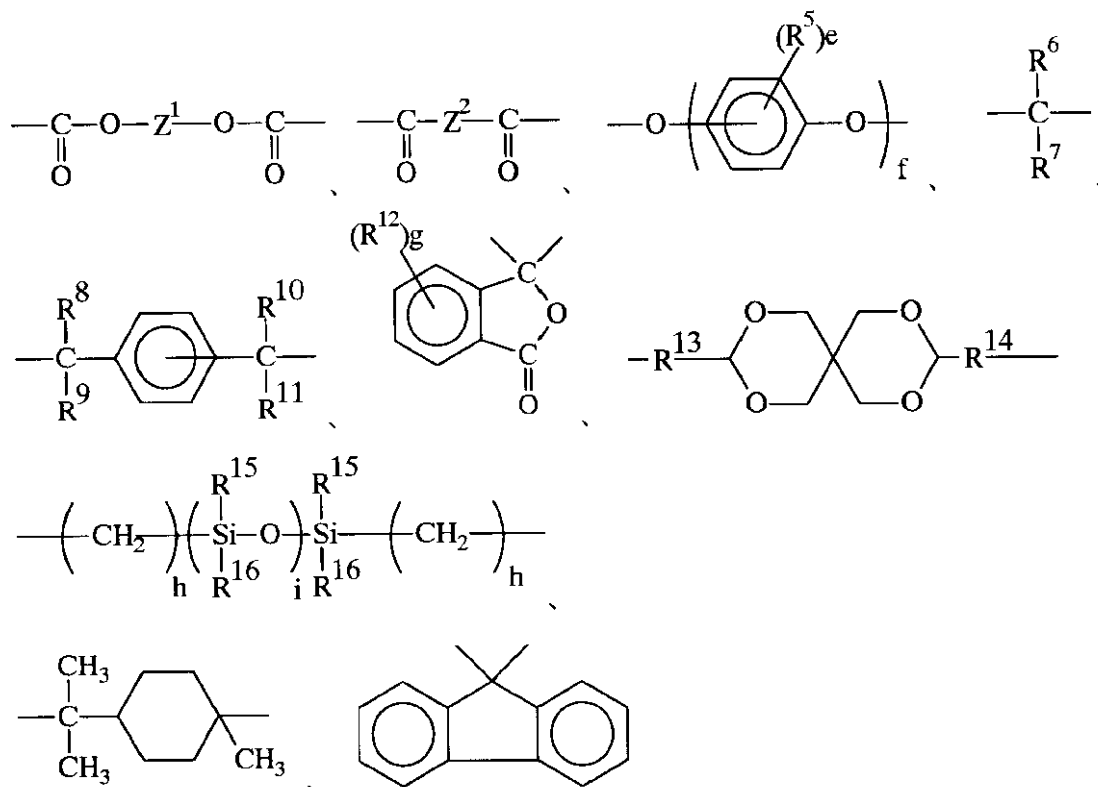
10

20

30

40

【化5】



10

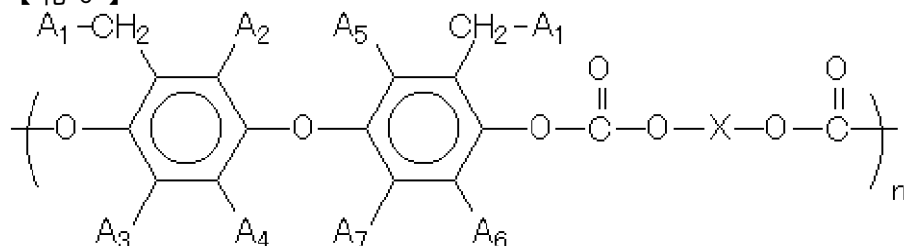
20

から選ばれ、 Z^1 、 Z^2 は置換もしくは無置換の脂肪族の2価基または置換もしくは無置換のアリレン基を表わし、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1~5の置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、また、 R^6 と R^7 は結合して炭素数5~12の炭素環または複素環を形成してもよく、また、 R^6 、 R^7 は R^2 、 R^3 と共同で炭素環または複素環を形成してもよく、 R^{13} 、 R^{14} は単結合または炭素数1~4のアルキレン基又はポリオキシアリレン基を表わし、 R^{15} 、 R^{16} は各々独立して炭素数1~5の置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 e は0~4の整数、 f は0~20の整数、 g は0~4の整数を表わす。)を表わす。]」、(4)「導電性支持体上に、下記一般式(IV)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

30

【0013】

【化6】



(IV)

40

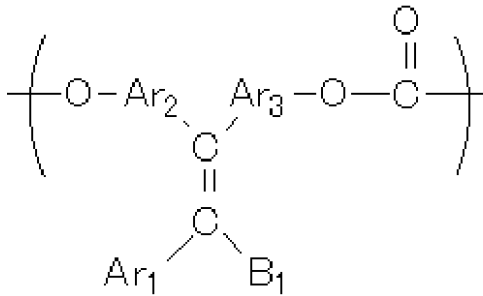
(式中、 A_1 ~ A_7 および X は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で2~5000の整数を表わす。)」、(5)「導電性支持体上に、主に上記一般式(I)或いは(II)と下記一般式(V)で表わされる構成単位からなり、一般式(I)或いは(II)で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式(V)で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、

50

組成比の割合が $0 < k / (k + j) < 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

【0014】

【化7】



(V)

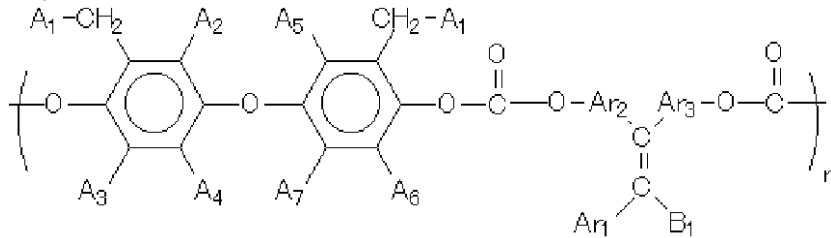
10

(式中、 B_1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 Ar_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 Ar_2 、 Ar_3 は置換もしくは無置換のアリレン基を表わす。)

「(6) 導電性支持体上に、下記一般式(VI)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

【0015】

【化8】



(VI)

20

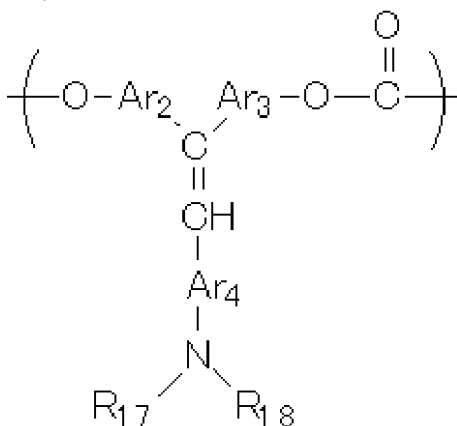
(式中、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_7$ 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および B_1 は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で $2 \sim 5000$ の整数を表わす。)

「(7) 導電性支持体上に、主に上記一般式(I)或いは(II)と下記一般式(VII)で表わされる構成単位からなり、一般式(I)或いは(II)で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式(VII)で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) < 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

30

【0016】

【化9】



(VII)

40

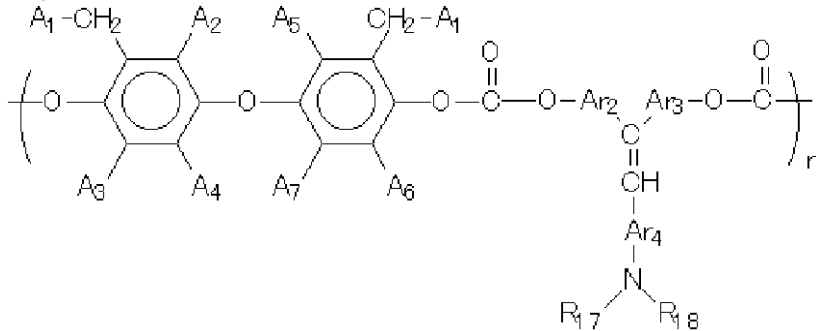
(式中、 Ar_2 、 Ar_3 は前記定義と同一であり、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリレン基を表わす。 R_{17} 、 R_{18} は同一または異なるアシル、基置換もしくは無置換のアル

50

キル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。）」、(8)「導電性支持体上に、下記一般式(VIII)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

【0017】

【化10】



(VIII)

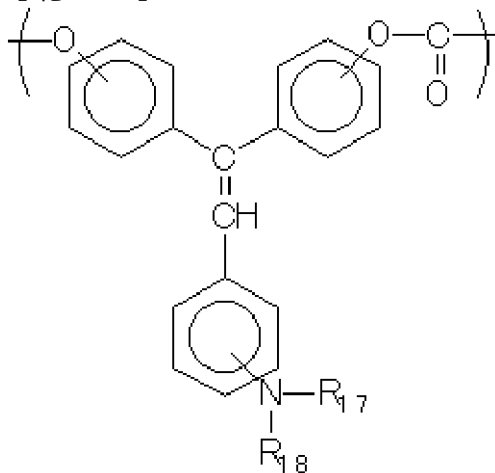
10

(式中、 $A_1 \sim A_7$ 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_{17} および R_{18} は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で $2 \sim 5000$ の整数を表わす。）」、(9)「導電性支持体上に、主に上記一般式(I)或いは(II)と下記一般式(IX)で表わされる構成単位からなり、一般式(I)或いは(II)で表わされる構成単位の組成比を k 、一般式(IX)で表わされる構成単位の組成比を j としたときに、組成比の割合が $0 < k / (k + j) \leq 1$ であるポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

20

【0018】

【化11】



(IX)

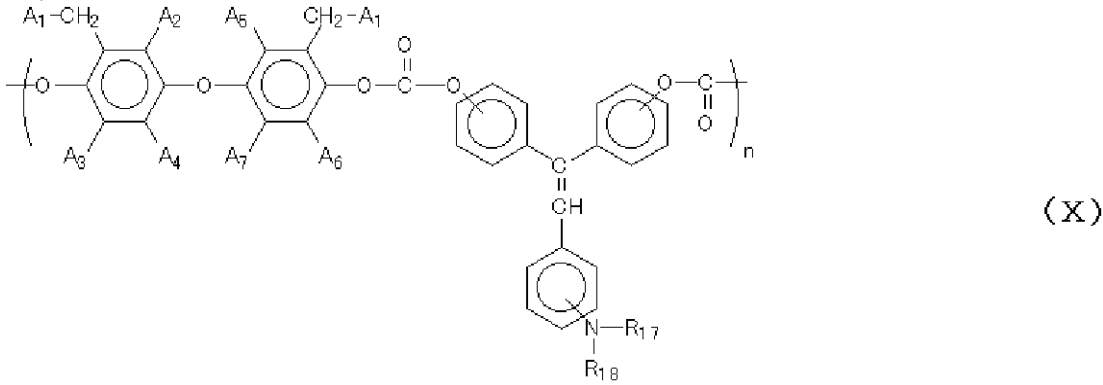
30

(式中、 R_{17} 、 R_{18} は前記定義と同一である。）」、(10)「導電性支持体上に、下記一般式(X)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真用感光体；

【0019】

40

【化 1 2】



10

(式中、 $A_1 \sim A_7$ 、 R_{17} および R_{18} は前定義と同一であり、 n は繰り返し数で 2 ~ 5000 の整数を表わす。)

「(11) 導電性支持体上に、電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真用感光体において、電荷輸送層に前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体」、(12)「導電性支持体上に、少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質を含む電子写真用感光体において、電荷輸送物質として前記第(5)乃至第(10)項の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体」、(13)「導電性支持体上に、少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質を含む電子写真用感光体において、その最表層に前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体」、(14)「感光層が単一層に形成される単層型電子写真感光体の感光層中に、前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体」、(15)「感光層が単一層に形成される単層型電子写真感光体の最表層に、前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有することを特徴とする電子写真用感光体」、(16)「前記第(1)項乃至第(10)項の何れかに記載の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂が、ゲル浸透クロマトグラフィーにおいてその重量平均分子量(ポリスチレン換算)が7000から1000000であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(15)項の何れかに記載の電子写真用感光体」により達成される。

20

30

【発明の効果】

【0020】

本発明の電子写真用感光体は、感光層中に少なくとも前記一般式(I)で表わされる特定のジフェニルエーテル構造を有する構造単位を有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有したものであり、有機感光体用途の特定のジフェニルエーテル構造を有する芳香族ポリカーボネート樹脂及び/または、電荷輸送を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を用いることにより、高感度で且つ高耐久なものとなる。

【0021】

上記の本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂は、有機感光体用のバインダー樹脂として前記一般式(I)~前記一般式(IV)、或いは電荷輸送性高分子材料として前記一般式(V)~前記一般式(X)で表わされる構造単位を少なくとも含有するポリカーボネート樹脂であり、これら芳香族ポリカーボネート樹脂は、電子写真感光体の感光層に要求される電気的な特性、光学的な性質、機械的な性質を合わせ待ったものである。

40

【0022】

即ち、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルを原料とするポリカーボネート樹脂は、耐熱性、耐薬品性、機械的特性の優れた樹脂であることが知られている。しかし、この樹脂は、溶剤に対する溶解性が悪く、(本製造例と同様の)界面重合では高重合化合物を得るのは困難である。これを改良した4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジ

50

フェニルエーテルを原料とするポリカーボネート樹脂でも、多少改善されたものの、溶解性には問題があった。従って、これら従来のジフェニルエーテルを原料とするポリカーボネート樹脂は主に共重合種として使用され、優れた、耐熱性、耐薬品性、機械的特性を發揮している。しかし、電子写真感光体として従来のジフェニルエーテル構造を有する構造単位のポリカーボネート樹脂を使用する場合、感光体特性が悪化、及びクラックの発生等の問題があった。しかし、本発明の一般式(1)で表される特定構造のジフェニルエーテル構造を有効成分とするポリカーボネート樹脂は、これらの問題点、即ち電子写真特性、及びクラックを解決し、従来のポリカーボネート樹脂の持つ、耐熱性、耐薬品性、機械的特性も併せ持つものである。このことは、従来のポリカーボネート樹脂は、ジフェニルエーテル骨格間の相互作用が強く(結晶性)、そのため、溶解性が悪く、しかも感光体作成時に、内部歪みが大きく、しかもその歪みが緩和されず(結晶性が高いため)、電子写真特性の悪化、及びクラックの発生の原因になっている、一方、本発明の一般式(1)で表される特定構造のジフェニルエーテル構造を有効成分とするポリカーボネート樹脂は、従来のジフェニルエーテル構造を有するポリカーボネート樹脂に比較して柔軟性を付与(制御)することでこれら問題点を解決できたものと推察される。

10

【0023】

本発明の電子写真感光体は、上述したように感光層中に少なくとも前記一般式(I)で示される構造単位を含有するポリカーボネート樹脂を有効成分として含有する感光体を設けたものである。これらのポリカーボネート樹脂は新規物質であり、以下のような方法によって製造される。

20

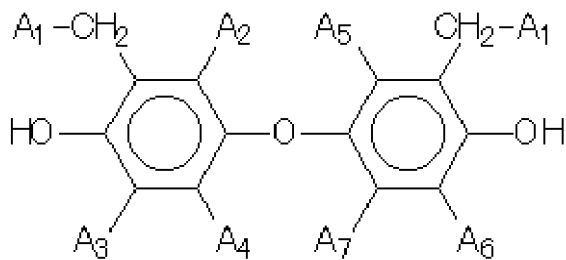
【0024】

以下に、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造法について説明する。

本発明のポリカーボネート樹脂は、従来ポリカーボネート樹脂の製造法として公知の、ビスフェノールと炭酸誘導体との重合と同様の方法で製造できる。すなわち、下記一般式(XI)、または(XII)で表わされるビスフェノール化合物を少なくとも1種以上使用し

【0025】

【化13】



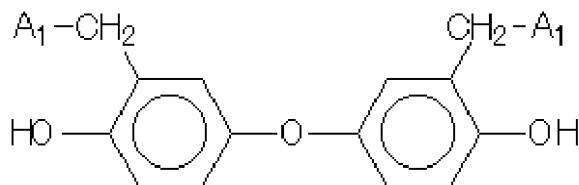
(XI)

30

(上記式中のA₁ ~ A₇は前定義と同様である。)

【0026】

【化14】



(XII)

40

(上記式中のA₁は前定義と同様である。)

【0027】

ビスアリアルカーボネートとのエステル交換法やホスゲン等のハロゲン化カルボニル化合物との溶液または界面重合法あるいはジオールから誘導されるビスクロロホーレート等

50

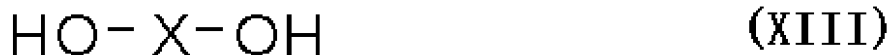
のクロロホーメートを用いる方法等により製造される。ハロゲン化カルボニル化合物としてはホスゲンの代わりにホスゲンの2量体であるトリクロロメチルクロロホーメートやホスゲンの3量体であるビス(トリクロロメチル)カーボネートも有用であり、塩素以外のハロゲンより誘導されるハロゲン化カルボニル化合物、例えば、臭化カルボニル、ヨウ化カルボニル、フッ化カルボニルも有用である。これら公知の製造法については、例えばポリカーボネート樹脂ハンドブック(編者;本間精一、発行;日刊工業新聞社)等に記載されている。

【0028】

また、一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物1種以上と併用して下記一般式(XIII)で表わされるジオキシ化合物を使用し、機械的特性等の改良された共重合体とすることができる。 10

【0029】

【化15】



【0030】

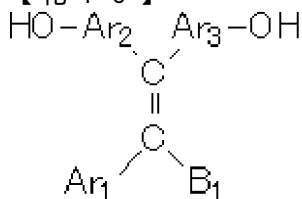
この場合、一般式(XIII)で表わされるジオキシ化合物を1種あるいは複数併用してもよい。一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物と一般式(XIII)で表わされるジオキシ化合物との割合は、所望の特性により広い範囲から選択することができる。また、適当な重合操作を選択することによって共重合体の中でもランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、ランダム交互共重合体、ランダムブロック共重合体等を得ることができる。例えば、一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物と一般式(XIII)で表わされるジオキシ化合物をはじめから均一に混合してホスゲンとの縮合反応を行なえば、一般式(I)あるいは(II)で表わされる構成単位と一般式(III)で表わされる構成単位とからなるランダム共重合体を得られる。また、幾種類かのジオキシ化合物を反応の途中から加えることにより、ランダムブロック共重合体を得られる。また、一般式(XIII)で表わされるジオキシ化合物から誘導されるビスクロロホーメートと一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物との縮合反応を行なえば、一般式(IV)で表わされる繰り返し単位からなる交互共重合体を得られる。この場合、逆に一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物から誘導されるビスクロロホーメートと一般式(XIII)で表わされるジオキシ化合物との縮合反応によっても、同様に一般式(IV)で表わされる繰り返し単位からなる交互共重合体を得られる。また、これらビスクロロホーメートとジオールとの縮合反応の際、ビスクロロホーメート及びジオールを複数使用することによりランダム交互共重合体を得られる。 20 30

【0031】

同様に、一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物1種以上と併用して下記一般式(XIV)、一般式(XV)、一般式(XVI)で表わされる電荷輸送能を有するジオール化合物を使用し、機械的特性等の改善された共重合体とすることができる。 40

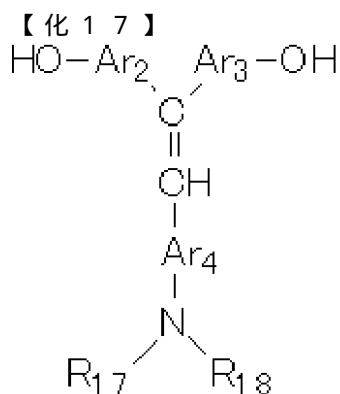
【0032】

【化16】



(XIV)

【0033】

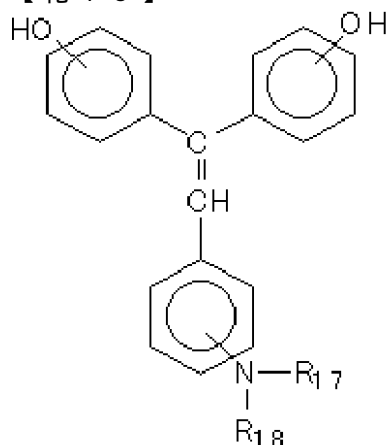


(XV)

10

【0034】

【化18】



(XVI)

20

【0035】

この場合、一般式(XIV)、一般式(XV)、一般式(XVI)で表わされるジオール化合物を1種あるいは複数併用してもよい。一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物と一般式(XIV)、一般式(XV)、一般式(XVI)で表わされるジオール化合物との割合は、所望の特性により広い範囲から選択することができる。また、適当な重合操作を選択することによって共重合体の中でもランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、ランダム交互共重合体、ランダムブロック共重合体等を得ることができる。例えば、一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物と一般式(XIV)、一般式(XV)、一般式(XVI)で表わされるジオール化合物をはじめから均一に混合してホスゲンとの縮合反応を行なえば、一般式(I)あるいは(II)で表わされる構成単位と一般式(V)、一般式(VII)、あるいは一般式(IX)で表わされる構成単位とからなるランダム共重合体を得られる。また、幾種類かのジオキシ化合物を反応の途中から加えることによりランダムブロック共重合体を得られる。また、一般式(XIV)、一般式(XV)あるいは一般式(XVI)で表わされるジオール化合物から誘導されるビスクロロホーメートと一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物との縮合反応を行なえば、一般式(VI)、一般式(VIII)または一般式(X)で表わされる繰り返し単位からなる交互共重合体を得られる。この場合、逆に一般式(XI)または(XII)で表わされるビスフェノール化合物から誘導されるビスクロロホーメートと一般式(XIV)、一般式(XV)または一般式(XVI)で表わされるジオール化合物との縮合反応によっても同様に一般式(VI)、一般式(VIII)または一般式(X)で表わされる繰り返し単位からなる交互共重合体を得られる。また、これらビスクロロホーメートとジオールとの縮合反応の際、ビスクロロホーメート及びジオールを複数使用することによりランダム交互共重合体を得られる。

30

40

【0036】

界面重合においては、ビスフェノール化合物あるいはジオール化合物のアルカリ水溶液

50

と水に対して実質的に不溶性であり、且つ、ポリカーボネートを溶解する有機溶媒との2相間で炭酸誘導体及び触媒の存在下に反応を行なう。この際、高速攪拌や乳化物質の添加によって反応媒体を乳化させて行なうことによって短時間で分子量分布の狭いポリカーボネートを得ることができる。アルカリ水溶液に用いる塩基としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩等である。これらの塩基は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。

好ましい塩基は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである。使用される水は蒸留水、イオン交換水が好ましい。有機溶媒は、例えば、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素、または、それらの混合物である。また、それらにトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等を混合した有機溶媒でもよい。有機溶媒は、好ましくは、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族ハロゲン化炭化水素であり、より好ましくは、ジクロロメタンまたはクロロベンゼンである。

【0037】

ポリカーボネート製造時に使用されるポリカーボネート生成触媒は、3級アミン、4級アンモニウム塩、3級ホスフィン、4級ホスホニウム塩、含窒素複素環化合物及びその塩、イミノエーテル及びその塩、アミド基を有する化合物等である。ポリカーボネート生成触媒の具体例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、N,N,N,N-テトラメチル-1,4-テトラメチレンジアミン、4-ピロリジノピリジン、N,N-ジメチルピペラジン、N-エチルピペリジン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、フェニルトリエチルアンモニウムクロライド、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルブチルホスフィン、テトラ(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド、ベンジルトリエチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-メチルピリジン、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、3-メチルピリダジン、4,6-ジメチルピリミジン、1-シクロヘキシル-3,5-ジメチルピラゾール、2,3,5,6-テトラメチルピラジン等である。これらのポリカーボネート生成触媒は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。ポリカーボネート生成触媒は、好ましくは、3級アミンであり、より好ましくは、総炭素数3~30の3級アミンであり、特に好ましくは、トリエチルアミンである。

これら触媒は、ホスゲンやビスクロロホーメート体等の炭酸誘導体を反応系に加える前、及びまたは、加えた後に添加することができる。

【0038】

以上、すべての重合操作において分子量を調節するために分子量調節剤として末端停止剤を用いることが望ましく、従って、本発明で使用されるポリカーボネート樹脂の末端には停止剤に基づく置換基が結合してもよい。使用される末端停止剤は、1価の芳香族ヒドロキシ化合物、1価の芳香族ヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体、1価のカルボン酸または1価のカルボン酸のハライド誘導体等である。1価の芳香族ヒドロキシ化合物は、例えば、フェノール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、2,4-キシレノール、p-メトキシフェノール、p-ヘキシルオキシフェノール、p-デシルオキシフェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、p-プロモフェノール、ペンタプロモフェノール、ペンタクロロフェノール、p-フェニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2,4-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、-ナフトール、-ナフトール、p-(2,4,4

10

20

30

40

50

- トリメチルクロマニル)フェノール、2-(4-メトキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のフェノール類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。1価の芳香族ヒドロキシ化合物の八口ホーメート誘導体は、上記の1価の芳香族ヒドロキシ化合物の八口ホーメート誘導体等である。

【0039】

1価のカルボン酸は、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、2,2-ジメチルプロピオン酸、3-メチル酪酸、3,3-ジメチル酪酸、4-メチル吉草酸、3,3-ジメチル吉草酸、4-メチルカプロン酸、3,5-ジメチルカプロン酸、フェノキシ酢酸等の脂肪酸類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、安息香酸、p-メチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-ブトキシ安息香酸、p-オクチルオキシ安息香酸、p-フェニル安息香酸、p-ベンジル安息香酸、p-クロロ安息香酸等の安息香酸類またはそれらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩である。1価のカルボン酸の八ライド誘導体は、上記の1価のカルボン酸の八ライド誘導体等である。これらの末端封止剤は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。末端封止剤は、好ましくは、1価の芳香族ヒドロキシ化合物であり、より好ましくは、フェノール、p-tert-ブチルフェノールまたはp-クミルフェノールである。本発明のポリカーボネート樹脂の好ましい分子量はポリスチレン換算数平均分子量で1000~500000であり、より好ましくは10000~200000である。

【0040】

また、機械的特性を改良するために重合時に分岐化剤を少量加えることもできる。使用される分岐化剤は、芳香族性ヒドロキシ基、八口ホーメート基、カルボン酸基、カルボン酸八ライド基または活性な八口ゲン原子等から選ばれる反応基を3つ以上(同種でも異種でもよい)有する化合物である。分岐化剤の具体例は、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、
、
-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、2,4-ビス[
-メチル-
(4-ヒドロキシフェニル)エチル]フェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)ホスフィン、1,1,4,4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス[4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、
、
、
-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1,2,3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(4,4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、3,3,5,5-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ビス(クロロカルボニルオキシ)安息香酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、4-クロロカルボニルオキシイソフタル酸、5-ヒドロキシフタル酸、5-クロロカルボニルオキシフタル酸、トリメチン酸トリクロライド、シアヌル酸クロライド等である。これらの分岐化剤は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。

【0041】

また、アルカリ水溶液中でのジオールの酸化を防ぐためにヒドロサルファイト等の酸化防止剤を加えても良い。

反応温度は通常0~40、反応時間は数分~5時間であり、反応中のpHは通常10以上に保つことが好ましい。

【0042】

一方、溶液重合においては、ビスフェノール化合物あるいはジオキシ化合物を溶媒に溶解し、脱酸剤を添加し、これにビスクロロホーメートまたは、ホスゲンまたは、ホスゲン

10

20

30

40

50

の多量体を添加することにより得られる。脱酸剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンのような第3級アミンおよびピリジンが使用される。反応に使用される溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素およびテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系の溶媒及びピリジンが好ましい。また、界面重合の場合と同様な分子量調節剤や分岐化剤を用いることができる。反応温度は通常0～40、反応時間は数分～5時間である。

【0043】

また、エステル交換法によっても製造される。この場合、不活性ガス存在下にジオキシ化合物とビスアリールカーボネートを混合し、通常減圧下120～350で反応させる。減圧度は段階的に変化させ、最終的には1mmHg以下にして生成するフェノール類を系外に留去させる。反応時間は通常1～4時間程度である。また、必要に応じて分子量調節剤や酸化防止剤を加えてもよい。ビスアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられる。

【0044】

以上のようにして得られたポリカーボネート樹脂は、重合中に使用した触媒や酸化防止剤、また、未反応のジオールや末端停止剤、また、重合中に発生した無機塩等の不純物を除去して使用される。これら精製操作も先のポリカーボネート樹脂ハンドブック(编者; 本間精一、発行; 日刊工業新聞社)等に記載されている従来公知の方法を使用できる。

また、上記の方法にしたがって製造された芳香族ポリカーボネート樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤などの添加剤を加えることができる。

【0045】

次に、本発明の主要な構成単位である一般式(I)についてさらに詳細に説明する。

前記一般式(I)中、式中、 A_1 は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 $A_2 \sim A_7$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基を表わす。

A_1 で用いられる置換基として、置換もしくは無置換のアルキル基としては以下のものを挙げることができる。炭素数1～18の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、これらのアルキル基は更にフッ素原子、シアノ基、炭素数1～18のアルコキシ基、フェニル基またはハロゲン原子もしくは炭素数1～6の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、置換もしくは無置換のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基をであり、これらのアリール基は更に炭素数1～18の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～18のアルコキシ基で置換されても良い。具体的には、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、などが挙げられる。

$A_2 \sim A_7$ で用いられる置換基として、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基としては以下のものを挙げることができる。炭素数1～6の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、これらのアルキル基は更にフッ素原子、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェニル基またはハロゲン原子もしくは炭素数1～6の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル

10

20

30

40

50

基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

さらに、本発明の主要な構成単位である一般式(I)について、その原料となる前記一般式(XI)で示されるビスフェノール化合物の製造経路を図7に示す。

【0046】

第1ステップは、ジヒドロキシジフェニルエーテル化合物(XVII)を酸無水物、或いは酸クロリドを用いてアシル化によりジアシルオキシジフェニルエーテル化合物(XVIII)を得る工程で、公知の方法(例えば、新実験化学講座14(II)1012)により容易に製造することができる。即ち、ジヒドロキシジフェニルエーテル化合物(XVII)に対して2倍モル量以上の酸無水物、或いは酸クロリドの使用によりアシル化される。酸無水物の場合、反応触媒として硫酸、p-トルエンスルホン酸、塩化亜鉛などの酸、或いは、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、などの塩基が使用される。酸クロリドの場合、反応触媒として、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、などの塩基が使用される。

10

【0047】

第2ステップは、ジアシルオキシジフェニルエーテル化合物(XVIII)を酸触媒下でフリース(Fries)転移させて、ジヒドロキシジアシル化合物(XIX)を得る工程で、公知の方法(例えば、新実験化学講座14(II)776、或いはOrg. React., 1, 343(1942))により容易に製造することができる。即ち、ジアシルオキシジフェニルエーテル化合物(XVIII)に対して、2倍モル量以上の塩化アルミニウム、或いは塩化亜鉛などの酸触媒を一挙に加え、通常、70以上に加熱することで反応する。反応は、無溶媒か、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ニトロベンゼンなどが使用される。このフリース(Fries)転移は、OH基のオルト位に選択的に転移する(特に、パラ位は置換されているため)。

20

【0048】

第3ステップは、ジヒドロキシジアシル化合物(XIX)のカルボニル基を還元することでビスフェノール化合物(XI)を得ることができる。カルボニル基を還元する方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、

30

i) ヒドラジンによる還元 < Wolff-Kishner還元 >

(例えば、新実験化学講座15(II)224)は、高沸点のグリコール類を溶媒として用い、ジヒドロキシジアシル化合物(XIX)と、水和ヒドラジン、水酸化ナトリウム、或いは水酸化カリウムなどの苛性アルカリの存在下の加熱反応により、ビスフェノール化合物(XI)を得ることができる。通常、反応温度は150~200である。

ii) 金属水素錯化合物による還元

(例えば、新実験化学講座15(II)179)は、カルボニル基を還元に対して種々の金属水素錯化合物が使用されるが、中でも水素化ホウ素ナトリウムが優れ、ジヒドロキシジアシル化合物(XIX)は水素化ホウ素ナトリウム水溶液中で還流することにより、ビスフェノール化合物(XI)を得ることができる。

iii) 亜鉛アマルガムによる還元 < Clemmensen還元 >

40

(例えば、新実験化学講座15(II)64)は、ジヒドロキシジアシル化合物(IV)を、亜鉛アマルガムと塩酸を用いて加熱反応により、ビスフェノール化合物(XI)を得ることができる。反応は、無溶媒か、エタノール、ジオキサン、酢酸、トルエン等が使用され、通常、反応温度は、70~130である。

iv) ヒドロシランによる還元

(例えば、新実験化学講座15(II)118)ジヒドロキシジアシル化合物(XIX)は、トリフルオロ酢酸中、トリアルキルシランで処理することで、ビスフェノール化合物(XI)を得ることができる。

トリアルキルシランとしては、トリメチルシラン、トリエチルシラン、ポリメチルヒドロシロキサンなどが使用され、反応は室温で、高収率である。

50

等あるが、酸性、穏和な条件で、ビスフェノール化合物 (XI) 得ることができることで、iv) ヒドロシランによる還元が好適に使用できる。

【0049】

もう一つの主要な構成単位である一般式 (III) については、従来公知のポリカーボネート樹脂の構成単位をそのまま利用することができる。例えば、ポリカーボネート樹脂ハンドブック (編者; 本間精一、発行; 日刊工業新聞社) 等に記載されている基本単位を利用することができる。このような従来公知の構成単位のうち、好ましい例として一般式 (II) についてその原料となる前記一般式 (XIII) の例を挙げて詳細に説明する。

【0050】

一般式 (XIII) の X が脂肪族の 2 価基、環状脂肪族の 2 価基である場合のジオキシ化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノール、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、キシリレンジオール、1, 4 - ビス (2 - ヒドロキシエチル) ベンゼン、1, 4 - ビス (3 - ヒドロキシプロピル) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - ヒドロキシブチル) ベンゼン、1, 4 - ビス (5 - ヒドロキシペンチル) ベンゼン、1, 4 - ビス (6 - ヒドロキシヘキシル) ベンゼン等が挙げられる。

【0051】

また、X が芳香族の 2 価基である場合の好ましいジオキシ化合物の具体例としては、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3 - メチル - 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, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1 - ジメチルプロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3 - 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) - 2 - メチルプロパン、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) - 3 - メチルブタン、2, 2 - 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) - 4 - メチルペンタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサン、4, 4 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘプタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ノナン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - sec - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - アリル - 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、2, 2 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - プロモ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3, 5 - ジプロモ - 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) ヘキサフルオロプロパン、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、1, 1 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、4, 4 - ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3, 5, 5 - テトラメチル - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3 - ジフェニル - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3 - ジクロロ - 4, 4 - ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ケトン、3, 3, 3, 3 - テトラメチル - 6, 6 - ジヒドロキシスピロ(ビス)インダン、3, 3, 4, 4 - テトラヒドロ - 4, 4, 4, 4 - テトラメチル - 2, 2 - スピロビ(2H - 1 - ベンゾピラン) - 7, 7 - ジオール、トランス - 2, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プテン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)キサンテン、1, 6 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、, , , - テトラメチル - , - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - p - キシレン、, , , - テトラメチル - , - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - m - キシレン、2, 6 - ジヒドロキシベンゾ - p - ジオキシン、2, 6 - ジヒドロキシチアントレン、2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、9, 10 - ジメチル - 2, 7 - ジヒドロキシフェナジン、3, 6 - ジヒドロキシベンゾフラン、3, 6 - ジヒドロキシベンゾチオフエン、4, 4 - ジヒドロキシビフェニル、1, 4 - ジヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジヒドロキシピレン、ハイドロキノ、レゾルシン、エチレングリコール - ビス(4 - ヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール - ビス(4 - ヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール - ビス(4 - ヒドロキシベンゾエート)、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - テトラメチルジシロキサン、フェノール変性シリコンオイル等が挙げられる。また、ジオール2モルとイソフタロイルクロライドまたはテレフタロイルクロライド1モルとの反応により製造されるエステル結合を含む芳香族ジオール化合物も有用である。

【0052】

次に、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂の主要な構成単位である一般式(V)で表わされる構成単位について、(特開平9 - 272735号公報記載と同様)さらに詳細に説明する。

なお、本発明においては、「アリール」とは複素環基を含めた基を表わす。前記一般式(V)中、 B_1 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。 B_1 の置換もしくは無置換のアルキル基としては、以下のものを挙げることができる。炭素数1 ~ 5の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基は更にフッ素原子、シアノ基、フェニル基またはハロゲン原子もしくは炭素数1 ~ 5の直鎖または分岐鎖のアルキル基で置換されたフェニル基を含有してもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、t - ブチル基、s - ブチル基、n - ブチル基、i - ブチル基、トリフルオロメチル基、2 - シアノエチル基、ベンジル基、4 - クロロベンジル基、4 - メチルベンジル基等が挙げられる。

また、 B_1 の置換もしくは無置換のアリール基としては、以下のものを挙げることができる。フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、9, 9 - ジメチル - 2 - フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、ト

10

20

30

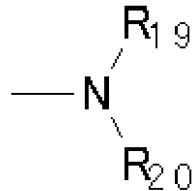
40

50

リフェニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ〔a, d〕シクロヘプテニリデンフェニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基、ピリジニル基、ピロリジル基、オキサゾリル基等が挙げられ、これらは上記した置換もしくは無置換のアルキル基、上記した置換もしくは無置換のアルキル基を有するアルコキシ基、及びフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、下記一般式で表わされるアミノ基を置換基として有していてもよい。

【0053】

【化19】



10

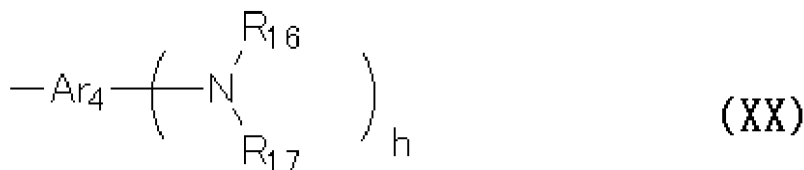
(式中、 R_{19} 、 R_{20} は B_1 で定義される置換もしくは無置換のアルキル基、 B_1 で定義される置換もしくは無置換のアリール基を表わすと共に R_{19} と R_{20} が共同で環を形成したり、アリール基上の炭素原子と共同で環を形成してもよい。このような具体例としてピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。)

【0054】

前記一般式(V)中、 Ar_1 は置換もしくは無置換のアリール基を表わす。 Ar_1 の置換もしくは無置換のアリール基としては、下記一般式(XX)で表わされる基、及びピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ジオキサゾール、インドール、イソインドール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズイソキサジン、カルバゾール、フェノキサジン等のアミン構造を有する複素環基から誘導される1価基が挙げられる。これらは R_1 で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、及びフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を置換基として有していてもよい。

【0055】

【化20】



30

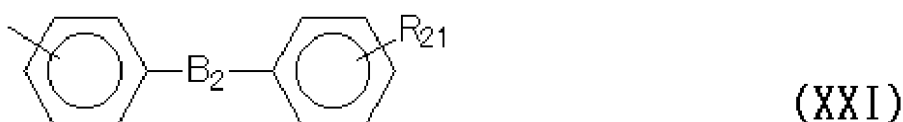
(式中、 R_{17} 、 R_{18} はアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表わす。 Ar_4 はアリレン基を表わす。 h は1~3の整数を表わす。)

【0056】

上記一般式(XX)において、 R_{17} 、 R_{18} のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。 R_{17} 、 R_{18} の置換もしくは無置換のアルキル基は、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアルキル基と同様のものが挙げられる。 R_{17} 、 R_{18} の置換もしくは無置換のアリール基は、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアリール基に加えて下記一般式(XXI)で表わされる基を挙げることができる。

【0057】

【化21】

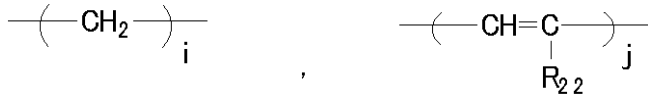


50

[式中、 B_2 は - O - 、 - S - 、 - SO - 、 - SO₂ - 、 - CO - 及び以下の 2 価基から選ばれる。

【 0 0 5 8 】

【 化 2 2 】



【 0 0 5 9 】

(ここで、 R_{21} は、水素原子、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアリール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基を表わし、 R_{22} は、水素原子、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 i は 1 ~ 12 の整数、 j は 1 ~ 3 の整数を表わす。)

【 0 0 6 0 】

R_{21} のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。 R_{21} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。 R_{21} のアミノ基としては R_1 の置換もしくは無置換のアリール基の置換基として定義されたアミノ基を表わす。また、上記一般式 (XX) において、 Ar_4 のアリレン基としては B_1 で定義された置換もしくは無置換のアリール基から誘導される 2 価基を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

前記一般式 (V) 中、 Ar_2 、 Ar_3 は置換もしくは無置換のアリレン基を表わす。 Ar_2 、 Ar_3 のアリレン基としては、 B_1 で定義された置換もしくは無置換のアリール基から誘導される 2 価基を挙げることができる。

以上、一般式 (V) の構成単位について説明したが、同一の記号については他の一般式中でも同じ定義である。

【 0 0 6 2 】

本発明の新規芳香族ポリカーボネート樹脂の原料モノマーである前記一般式 (XIV)、(XV)、(XVI) で表わされるジオールについて説明する。これら化合物、例えば、一般式 (XIV) で表わされるジオールは、下記合成経路に示すように、下記一般式 (XIV) で表わされるホスホン酸エステルと、一般式 (XV) で表わされるカルボニル化合物とから下記一般式 (XVI) で表わされるスチルベン化合物を得、次いでエーテル基またはエステル基の開裂により製造することができる。

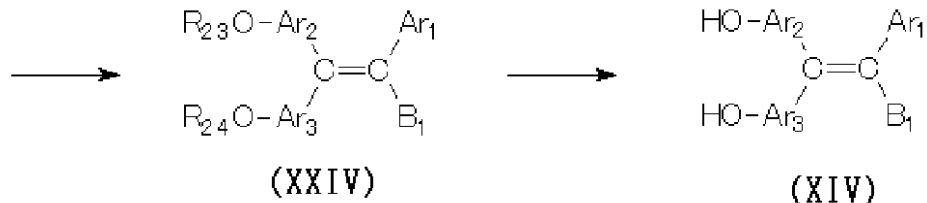
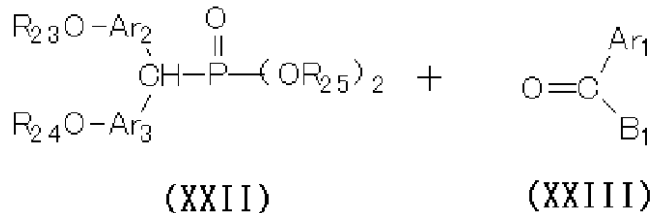
【 0 0 6 3 】

10

20

30

【化 2 3】



10

[ここで、 R_{23} 、 R_{24} は前記 B_1 と同じ定義の置換もしくは無置換のアルキル基、前記 R_{17} 、 R_{18} と同じ定義のアシル基を表わす。 R_{25} は、低級アルキル基を表わし、具体例としては炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。 R_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は前記定義と同一である。]

20

また、前記一般式 (XV)、(XVI) で表わされるジオールも対応するホスホン酸エステルと、対応するカルボニル化合物とから一般式 (XIV) で表わされるジオールの場合と同様な方法で製造することができる。

【0064】

前記一般式 (V) で表わされる構成単位と一般式 (I) あるいは一般式 (II) で表わされる構成単位との共重合ポリカーボネート樹脂において、一般式 (V) の構成単位の含有する割合は任意の範囲で選択することができるが、一般式 (V) の構成単位の含有率は、ポリカーボネート樹脂の電荷輸送性に対応しているので、好ましくは全構成単位中 5 モル % 以上、より好ましくは 20 モル % 以上含有することが望ましい。

30

【0065】

上記一般式に示されるポリカーボネート樹脂の好ましい分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で 7000 ~ 1000000 であり、より好ましくは 10000 ~ 500000 である。分子量が小さすぎる場合には、クラックの発生等、成膜性が悪化し実用性に乏しくなる。また分子量が大きすぎる場合には、一般有機溶媒への溶解性が悪くなり、溶液の粘度が高くなって塗工が困難になり、やはり実用上問題になる。

【0066】

本発明のポリカーボネート樹脂は種々の一般的有機溶媒、例えばジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、ジクロロベンゼン及びキシレン等に対し、良好な溶解性を示す。従って、本発明のポリカーボネート樹脂を溶解できる適当な溶媒により適当な濃度の溶液を作製し、これを用いて公知の塗工法により種々の感光体を作製することができる。

40

【0067】

以上、本発明の電子写真用感光体に使用されるポリカーボネート樹脂について説明したが、これを感光層中に含有させる実施形態について以下に説明する。

まず、本発明の感光体の断面図を図 1 ~ 図 6 に示す。

本発明の感光体は、前記のようなポリカーボネート樹脂の 1 種または 2 種以上を感光層 (2) (2'), (2''), (2'''), (2''''), (2''''') に含有させたものであるが、これらの応用の仕方によって図 1、図 2、図 3、図 4、図 5 あ

50

るいは図6に示したごとくに用いることができる。

【0068】

図1における感光体は、導電性支持体(1)上に増感染料及び電荷輸送性ポリカーボネート樹脂、場合により結合剤(結着樹脂)よりなる感光層(2)が設けられたものである。ここでの電荷輸送性ポリカーボネート樹脂は、光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成及び移動は電荷輸送性ポリカーボネート樹脂を介して行なわれる。しかしながら、電荷輸送性ポリカーボネート樹脂は光の可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには、可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

【0069】

図2における感光体は、導電性支持体(1)上に電荷発生物質(3)を電荷輸送性ポリカーボネート樹脂単独あるいは結合剤と併用してなる電荷輸送媒体(4)の中に分散せしめた感光層(2')が設けられたものである。ここでの電荷輸送性ポリカーボネート樹脂は単独あるいは結合剤との併用で電荷輸送媒体を形成し、一方、電荷発生物質(3)(無機または有機顔料のような電荷発生物質)が電荷担体を発生する。この場合、電荷輸送媒体(4)は主として電荷発生物質(3)が発生する電荷担体を受入れ、これを輸送する作用を担当している。そしてこの感光体においては電荷発生物質と電荷輸送性ポリカーボネート樹脂とが、互いに主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷発生物質(3)に電荷担体を効率よく発生させるためには、電荷発生物質表面まで光を透過させる必要があるからである。本発明で使用される電荷輸送性ポリカーボネート樹脂は、波長600nm以上にほとんど吸収がなく、一般に可視領域から近赤外領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷発生物質(3)とを組み合わせた場合、特に有効に電荷輸送物質として働くのがその特長である。なお、上記電荷輸送媒体(4)中に低分子電荷輸送物質を含有させてもよい。

【0070】

図3における感光体は、導電性支持体(1)上に電荷発生物質(3)を主体とする電荷発生層(5)と、電荷輸送能を有する電荷輸送性ポリカーボネート樹脂を含有する電荷輸送層(4)との積層からなる感光層(2'')が設けられたものである。この感光体では、電荷輸送層(4)を透過した光が電荷発生層(5)に到達し、その領域で電荷担体の発生が起こり、一方、電荷輸送層(4)は電荷担体の注入を受け、その輸送を行なうもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は電荷発生物質(3)で行なわれ、また、電荷担体の輸送は電荷輸送層(4)で行なわれる。こうした機構は、図2に示した感光体における説明と同様である。

なお、電荷輸送層(4)は本発明で使用される電荷輸送性ポリカーボネート樹脂単独あるいは結合剤との併用で形成される。また電荷発生効率を高めるために、電荷発生層(5)に本発明で使用される電荷輸送性ポリカーボネート樹脂を含有させてもよい。同様の目的で感光層(2'')中に低分子電荷輸送物質を併用してもよい。後述の感光層(2''')~(2''''')についても同様である。

【0071】

図4における感光体は、電荷輸送層(4)上に保護層(6)を設けたものである。本構成の場合は、電荷輸送層(4)上に電荷輸送性ポリカーボネート樹脂、あるいは結合剤との併用で保護層が形成される。当然のことながら、従来多く使用されている低分子分散型電荷輸送層上への形成が効果的である。なお、図2に示した感光層(2')上へ同様に保護層が設けられてもよい。

【0072】

図5における感光体は、図3の電荷発生層(5)と電荷輸送性ポリカーボネート樹脂を含有する電荷輸送層(4)の積層順を逆にしたものであり、その電荷担体の発生及び輸送の機構は上記の説明と同様にできる。この場合、機械的強度を考慮し図6のように電荷発生層(5)の上に保護層(6)を設けることもできる。

実際に、本発明の感光体を作製するには、図1に示した感光体であれば、電荷輸送性ポ

10

20

30

40

50

リカーボネート樹脂、あるいはそれと結合剤と併用して溶解し、更にこれに増感染料を加えた液をつくり、これを導電性支持体(1)上に塗布し乾燥して感光層(2)を形成すればよい。

【0073】

感光層の厚さは3~50 μ m、好ましくは5~40 μ mが適当である。感光層(2)に占める電荷輸送性ポリカーボネート樹脂の量は30~100重量%であり、また、感光層(2)に占める増感染料の量は0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%である。増感染料としてはブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアリールメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、エオシンS、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料が挙げられる。

10

【0074】

また、図2に示した感光体を作製するには、電荷輸送性ポリカーボネート樹脂あるいは結合剤を併用し溶解した溶液に電荷発生物質(3)の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体(1)上に塗布し乾燥して感光層(2')を形成すればよい。

【0075】

感光層(2')の厚さは3~50 μ m、好ましくは5~40 μ mが適当である。感光層(2')に占める電荷輸送性ポリカーボネート樹脂の量は40~100重量%であり、また、感光層(2')に占める電荷発生物質(3)の量は0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%である。電荷発生物質(3)としては、例えばセレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレン、-シリコンなどの無機材料、有機材料としては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーインデックスCI21180)、シーアイピグメントレッド41(CI21200)、シーアイアシッドレッド52(CI45100)、シーアイベーシックレッド3(CI45210)、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号公報に記載)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号公報に記載)などのアゾ顔料、例えばシーアイピグメントブルー16(CI74100)などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイバットブラウン5(CI73410)、シーアイバットダイ(CI73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などが挙げられる。なお、これらの電荷発生物質は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

20

30

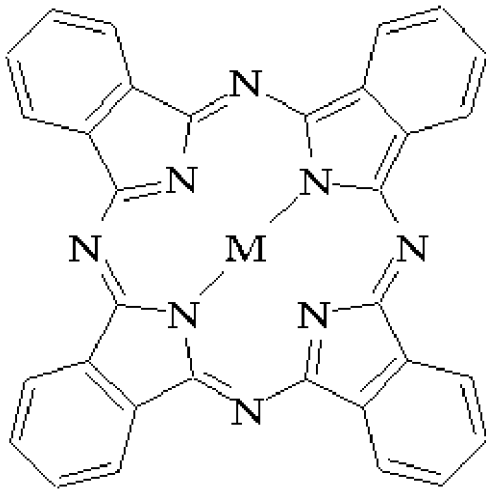
【0076】

また、上記の電荷発生物質の中で、特にフタロシアニン系顔料との組み合わせにより、高感度で且つ高耐久な感光体を得ることができる。フタロシアニン顔料としては、下記一般式(N)で表わされるフタロシアニン骨格を有する化合物で、M(中心金属)は、金属及び非金属(水素)の元素が挙げられる。

40

【0077】

【化 2 4】



一般式 (N)

10

【0078】

ここで、挙げられるMは、H、Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Np、Am等の単体、もしくは酸化物、塩化物、フッ化物、水酸化物、臭化物などの2種以上の元素からなる。中心金属は、これらの元素に限定されるものではない。本発明におけるフタロシアニン骨格を有する電荷発生物質とは、少なくとも一般式(N)の基本骨格を有していればよく、2量体、3量体など多量体構造を持つもの、さらに高次の高分子構造を持つものでもかまわない。また、基本骨格に様々な置換基があるものでもかまわない。

20

【0079】

これらの様々なフタロシアニンのうち、中心金属にTiOを有するオキソチタニウムフタロシアニン、Hを有する無金属フタロシアニンは、感光体特性的に、特に好ましい。

また、これらのフタロシアニンは、様々な結晶系を持つことも知られており、例えばオキソチタニウムフタロシアニンの場合、 α 、 β 、 γ 型等、銅フタロシアニンの場合、 α 、 β 、 γ 等の結晶多系を有している。同じ中心金属を持つフタロシアニンにおいても、結晶系が変わることにより、種々の特性も変化する。その中で、感光体特性も、このような結晶系変化に伴い、変化することが報告されている(電子写真学会誌 第29巻 第4号(1990))。このことから、各フタロシアニンは、感光体特性的に、最適な結晶系が存在し、特にオキソチタニウムフタロシアニンにおいては、 γ 型の結晶系が望ましい。

30

【0080】

また、これらの電荷発生物質は、フタロシアニン骨格を有する電荷発生物質を2種以上混合していてもかまわない。さらに、それ以外の電荷発生物質と混合していてもかまわない。この場合に混合する電荷輸送物質としては、無機系材料及び有機系材料が挙げられる。

40

【0081】

更に、図3に示した感光体を作製するには、導電性支持体(1)に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の微粒子(3)を必要に応じて結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散した分散液を塗布し乾燥するかして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって表面仕上げ、膜厚調整などを行なって電荷発生層(5)を形成し、電荷輸送性ポリカーボネート樹脂あるいは結合剤と併用し溶解した溶液を塗布し乾燥して電荷輸送層(4)を形成すればよい。

なお、ここで電荷発生層(5)の形成に用いられる電荷発生物質は、前記の感光層(2

50

') の説明と同じものである。

電荷発生層 (5) の厚さは $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下であり、電荷輸送層 (4) の厚さは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が適当である。電荷発生層 (5) が電荷発生層物質の微粒子 (3) を結合剤中に分散させたタイプのものにあつては、電荷発生層物質の微粒子 (3) の電荷発生層 (5) に占める割合は $10 \sim 100$ 重量%、好ましくは $50 \sim 100$ 重量%程度である。また、電荷輸送層 (4) に占める電荷輸送性ポリカーボネート樹脂の量は $40 \sim 100$ 重量%である。

【 0 0 8 2 】

なお、図 3 における感光層 (2 ' ') に低分子電荷輸送物質を含有してもよいことは前記のとおりであるが、ここに用いられる該電荷輸送物質としては下記のもの挙げられる 10

オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体 (特開昭 5 2 - 1 3 9 0 6 5 号公報、特開昭 5 2 - 1 3 9 0 6 6 号公報に記載)、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体 (特開平 3 - 2 8 5 9 6 0 号公報に記載)、ベンジジン誘導体 (特公昭 5 8 - 3 2 3 7 2 号公報に記載)、フェニルスチルベン誘導体 (特開昭 5 7 - 7 3 0 7 5 号公報に記載)、ヒドラゾン誘導体 (特開昭 5 5 - 1 5 4 9 5 5 号公報、特開昭 5 5 - 1 5 6 9 5 4 号公報、特開昭 5 5 - 5 2 0 6 3 号公報、特開昭 5 6 - 8 1 8 5 0 号公報などに記載)、トリフェニルメタン誘導体 (特公昭 5 1 - 1 0 9 8 3 号公報に記載)、アントラセン誘導体 (特開昭 5 1 - 9 4 8 2 9 号公報に記載)、スチリル誘導体 (特開昭 5 6 - 2 9 2 4 5 号公報、特開昭 5 8 - 1 9 8 0 4 3 号公報に記載)、カルバゾール誘導体 (特開昭 5 8 - 5 8 5 5 2 号公報に記載)、ピレン誘導体 (特開平 2 - 9 4 8 1 2 号公報に記載) など。 20

【 0 0 8 3 】

図 4 に示した感光体を作成するには、図 3 に示した感光体上に本発明のポリカーボネート樹脂を単独であるいは必要に応じて結合剤あるいは電荷輸送物質と併用し溶解した溶液を塗布し、乾燥して、保護層 (6) が設けられる。保護層の厚さは $0.15 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。保護層 (6) 中に占める本発明の重合体の量は $40 \sim 100$ 重量%である。

【 0 0 8 4 】

図 5 に示した感光体を作成するには、導電性支持体 (1) 上に本発明のポリカーボネート樹脂あるいは必要に応じて結合剤あるいは電荷輸送物質と併用し溶解した溶液を塗布し、乾燥して電荷輸送層 (4) を形成したのち、この電荷輸送層の上に電荷発生層物質の微 30
粒子を必要に応じて結合剤を溶解した溶媒中に分散した分散液をスプレー塗工等の方法で塗布乾燥して電荷発生層 (5) を形成すればよい。電荷発生層あるいは電荷輸送層の量比は図 3 で説明した内容と同様である。

このようにして得られた感光体の電荷発生層 (5) の上に前述の保護層 (6) を形成することにより、図 6 に示す感光体を作成できる。

【 0 0 8 5 】

なお、これらのいずれの感光体製造においても、導電性支持体 (1) にはアルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。

また、結合剤としてはポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリ 40
ケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性で且つ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必要により可塑剤が結合剤に加えられているが、そうした可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートが例示できる。また必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤などの添加剤を加えることができる。

【 0 0 8 6 】

更に、以上のようにして得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、 50
ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウム、酸化チタンなどであり、また膜厚は

1 μm以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行ない必要によって紙などへ転写を行なう。

本発明の感光体は感度が高く、また耐久性に優れている。

【実施例】

【0087】

以下、実施例により本発明を説明する。

まず、本発明における重合体の製造例を示す。

(合成例1)

<4,4'-ジアセトキシジフェニルエーテルの製造

(一般式(XVIII)において $A_1 = CH_3$ 、 $A_2 = A_3 = A_4 = A_5 = A_6 = A_7 = H$ の化合物)>

4,4'-ジフェニルエーテル 80.88 g (0.4モル)と無水酢酸 102.09 g (1モル)中に、室温攪拌下、95%硫酸を1滴加え、室温下2時間攪拌し、反応物を氷/水上に加え、析出する結晶をろ別、水洗、乾燥後、エタノールより再結晶精製し、109.24 g (95.4%)の目的物を得た。

融点 112.5 ~ 113.5

元素分析値(%) 実測値 / 計算値

C : 66.98 / 67.13

H : 4.98 / 4.93

【0088】

(合成例2)

<4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアチルジフェニルエーテルの製造

(一般式(XIX)において $A_1 = CH_3$ 、 $A_2 = A_3 = A_4 = A_5 = A_6 = A_7 = H$ の化合物)>

合成例1で得られた4,4'-ジアセトキシジフェニルエーテル 28.63 g (0.1モル)の1,1,2,2-テトラクロロエタン 150 ml 溶液中に塩化アルミニウム(無水) 48 g (0.36モル)を一度に加え、その後反応混合物を加熱し、120で1時間、攪拌反応し、次に、放冷後、反応物を氷/水上に加え、塩酸を加えた後、ジクロロメタンで抽出、ジクロロメタン相を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣をn-ブタノールより再結晶精製し、22.45 g (78.4%)の目的物を得た。

融点 185.0 ~ 185.5

元素分析値(%) 実測値 / 計算値

C : 67.02 / 67.13

H : 4.91 / 4.93

【0089】

(合成例3)

<4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルジフェニルエーテルの製造

(一般式(XI)において $A_1 = CH_3$ 、 $A_2 = A_3 = A_4 = A_5 = A_6 = A_7 = H$ の化合物)>

合成例2で得られた4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアチルジフェニルエーテル 14.31 g (0.05モル)のトリフルオロ酢酸 171 g の溶液に、室温攪拌下、トリエチルシラン 29.07 g (0.25モル)を、1時間を要して滴下し、同条件下で、4時間反応する。次に反応物を、放冷後、反応物を氷/水上に加え、ジクロロメタンで抽出、ジクロロメタン相を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣に対して、シリカゲルカラムクロマト処理をトルエン/酢酸エチル(9/1)混合溶媒を用いて行ない、更にトルエンにより再結晶精製し、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルジフェニルエーテル 10.95 g (84.8%)を得た。

融点 85.5 ~ 86.5

10

20

30

40

50

元素分析値 (%) 実測値 / 計算値

C : 74.42 / 74.40

H : 7.03 / 7.02

【0090】

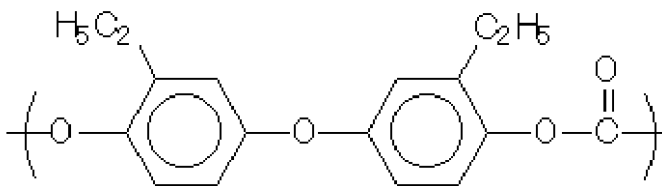
(合成例4)

合成例3で製造した4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルジフェニルエーテル 3.64 g、4-tert-ブチルフェノール 64 mg に窒素雰囲気下で水酸化ナトリウム 2.82 g、ナトリウムヒドロサルファイト 66 mg を水 28 ml に溶解した溶液を加えて溶解した。1時間攪拌した後、ビス(トリクロロメチル)カーボネート 1.68 g を塩化メチレン 22 ml に溶解した溶液を加え 18 で15分間強く攪拌した。その後触媒量のトリエチルアミンを加えて室温で1時間攪拌した。塩化メチレンで内容物を希釈し、有機層を分液後、イオン交換水で2回洗浄、ついで2%の塩酸水溶液で洗浄し、さらに洗浄液の導電率がイオン交換水の値と同じになるまでイオン交換水で洗浄した。この有機層を多量のメタノール中に滴下し、得られたポリマーを80 で減圧乾燥して、下記式で示される芳香族ポリカーボネート樹脂 (No. 1) を2.64を得た。

10

【0091】

【化25】



20

(ポリカーボネート樹脂No. 1)

元素分析値 (%) 実測値 / 計算値

C : 77.77 / 71.82, H : 5.64 / 5.67

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算分子量

数平均分子量 = 42,000 重量平均分子量 = 145,300

30

【0092】

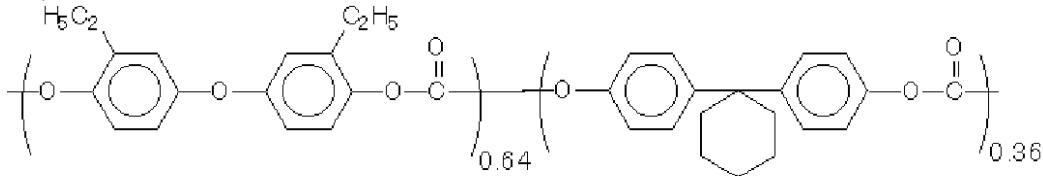
(合成例5)

合成例3で製造した4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルジフェニルエーテル 2.30 g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン 1.34 g、4-tert-ブチルフェノール 63 mg に窒素雰囲気下で水酸化ナトリウム 2.78 g、ナトリウムヒドロサルファイト 66 mg を水 27 ml に溶解した溶液を加えて溶解した。1時間攪拌した後、ビス(トリクロロメチル)カーボネート 1.65 g を塩化メチレン 22 ml に溶解した溶液を加え 18 で15分間強く攪拌した。その後、触媒量のトリエチルアミンを加えて室温で1時間攪拌した。塩化メチレンで内容物を希釈し、有機層を分液後、イオン交換水で2回洗浄、ついで2%の塩酸水溶液で洗浄し、さらに洗浄液の導電率がイオン交換水の値と同じになるまでイオン交換水で洗浄した。この有機層を多量のメタノール中に滴下し、得られたポリマーを80 で減圧乾燥して、下記式で示される芳香族ポリカーボネート樹脂 (No. 2) を3.44を得た。

40

【0093】

【化 2 6】



(ポリカーボネート樹脂 No. 2)

元素分析値 (%) 実測値 / 計算値

C : 73.85 / 73.91

H : 5.83 / 5.85

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算分子量

数平均分子量 = 33,600 重量平均分子量 = 98,000

赤外吸収スペクトルを図 8 に示した。

CO伸縮振動 (カーボネート結合) cm^{-1}

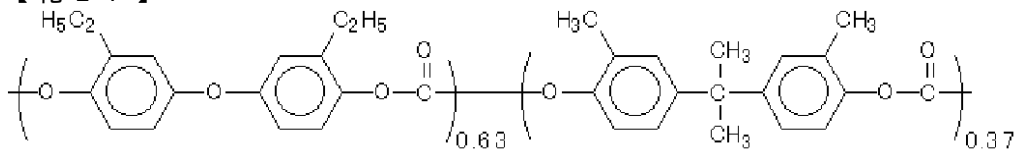
【0094】

(合成例 6)

合成例 3 で製造した 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルジフェニルエーテル 2.30 g、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン 1.33 g、4-tert-ブチルフェノール 64 mg に窒素雰囲気下で水酸化ナトリウム 2.82 g、ナトリウムヒドロサルファイト 66 mg を水 27 ml に溶解した溶液を加えて溶解した。1時間攪拌した後、ビス(トリクロロメチル)カーボネート 1.67 g を塩化メチレン 22 ml に溶解した溶液を加え 18 で 15 分間強く攪拌した。その後触媒量のトリエチルアミンを加えて室温で 1 時間攪拌した。塩化メチレンで内容物を希釈し、有機層を分液後、イオン交換水で 2 回洗浄、ついで 2% の塩酸水溶液で洗浄し、さらに洗浄液の導電率がイオン交換水の値と同じになるまでイオン交換水で洗浄した。この有機層を多量のメタノール中に滴下し、得られたポリマーを 80 で減圧乾燥して、下記式で示される芳香族ポリカーボネート樹脂 (No. 3) を 3.44 g 得た。

【0095】

【化 2 7】



(ポリカーボネート樹脂 No. 3)

元素分析値 (%) 実測値 / 計算値

C : 73.59 / 73.56

H : 5.90 / 5.95

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算分子量

数平均分子量 = 31,600 重量平均分子量 = 93,900

【0096】

(合成例 7)

電荷輸送能を有するジオールとして N - { 4 - [2, 2 - ビス(4-ヒドロキシフェニル)ビニル]フェニル } - N, N - ビス(4-トリル)アミン 2.15 g、及び 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジエチルジフェニルエーテル 1.57 g、4-tert-ブチルフェノール 79 mg に窒素雰囲気下で水酸化ナトリウム 2.11 g、ナトリウムヒドロサルファイト 66 mg を水 27 ml に溶解した溶液を加えて溶解した。1時間攪拌した後、ビス(トリクロロメチル)カーボネート 1.25 g を塩化メチレン 22 ml

10

20

30

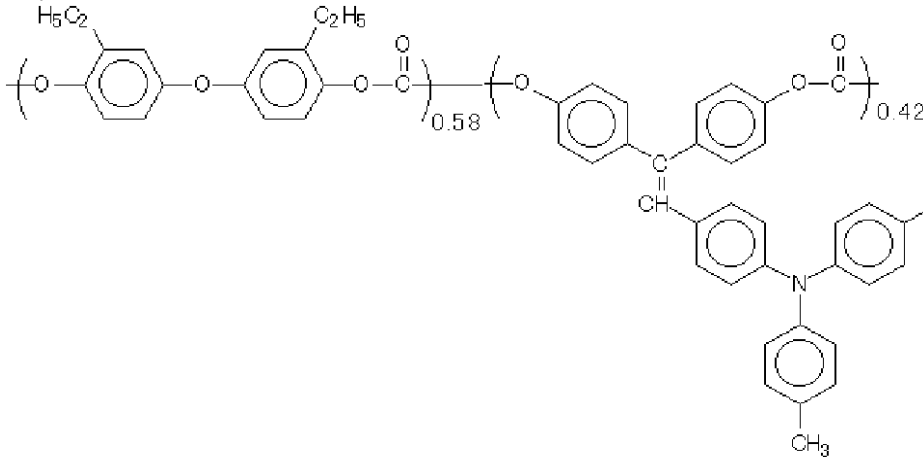
40

50

に溶解した溶液を加え、18 で15分間強く攪拌した。その後触媒量のトリエチルアミンを加えて室温で1時間攪拌した。塩化メチレンで内容物を希釈し、有機層を分液後、イオン交換水で2回洗浄、ついで2%の塩酸水溶液で洗浄し、さらに洗浄液の導電率がイオン交換水の値と同じになるまでイオン交換水で洗浄した。この有機層を多量のメタノール中に滴下し、得られたポリマーを80 で減圧乾燥して、下記式で示される芳香族ポリカーボネート樹脂(No. 4)を3.51g得た。

【0097】

【化28】



10

20

(ポリカーボネート樹脂No. 4)

元素分析値(%) 実測値 / 計算値

C : 77.97 / 77.87

H : 5.40 / 5.48

N : 1.59 / 1.56

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算分子量

数平均分子量 : 21900, 重量平均分子量 : 98600

30

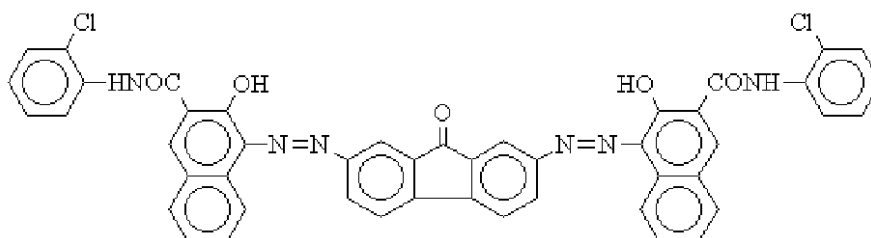
【0098】

(実施例1)

アルミニウム板支持体上にメタノール/ブタノール混合溶媒に溶解したポリアミド樹脂(CM-8000:東レ社製)溶液をドクターブレードで塗布し、100 で5分乾燥して0.5 μmの中間層を設けた。この上に電荷発生物質として下記式(P-1)で表わされるビスアゾ化合物をシクロヘキサノンと2-ブタノンの混合溶媒中でボールミルにより粉碎し、得られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して0.5 μmの電荷発生層を形成した。

【0099】

【化29】



(P-1)

40

【0100】

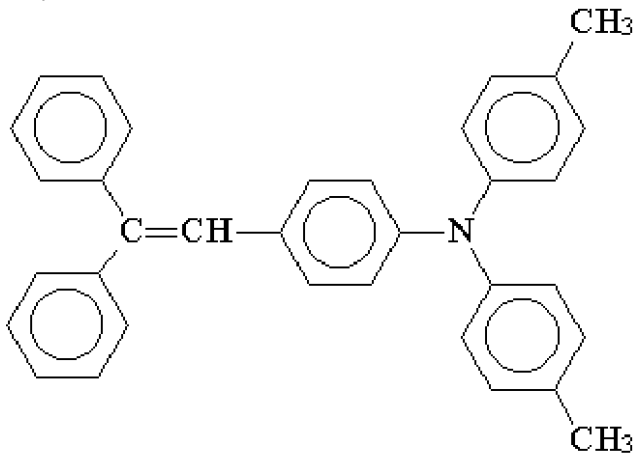
次に、下記構造式(D-1)で示される電荷輸送物質1部、合成例4で得られたポリカ

50

ーボネート樹脂（No. 1）1部をテトラヒドロフラン8部に溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥し、80℃で5分、120℃で20分間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成して感光体No. 1を作製した。

【0101】

【化30】



10

【0102】

（実施例2）

実施例1において、合成例4で得られたポリカーボネート樹脂（No. 1）を、合成例5で得られたポリカーボネート樹脂（No. 2）に代える以外は、実施例1と同様に感光体No. 2を作成した。

20

【0103】

（実施例3）

実施例1において、合成例4で得られたポリカーボネート樹脂（No. 1）を、合成例6で得られたポリカーボネート樹脂（No. 3）に代える以外は、実施例1と同様に感光体No. 3を作成した。

【0104】

（実施例4）

実施例1と同様の中間層、電荷発生層を作成した後、合成例7で得られた電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂（No. 4）1部をテトラヒドロフラン4部に溶解し、この溶液を前記電荷発生層上にドクターブレードで塗布し、自然乾燥し、80℃で5分、120℃で20分間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成して感光体No. 4を作製した。

30

【0105】

（比較例1）

実施例1において、合成例4で得られたポリカーボネート樹脂（No. 1）を、ポリカーボネートZ（PC-Z，帝人化成製）に代える以外は、実施例1と同様に感光体No. 5を作成した。

40

【0106】

（実施例5）

実施例1において、電荷発生層として、電荷発生物質としてX型無金属フタロシアニン3部、ポリビニルブチラル樹脂（BM-S：積水化学工業製）2部をテトラヒドロフラン溶媒328部中でボールミルにより粉碎し、得られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して0.5μmの電荷発生層を形成した以外は、実施例1と同様に感光体No. 6を作成した。

【0107】

（実施例6）

実施例2において、電荷発生層として、電荷発生物質としてX型無金属フタロシアニン

50

3部、ポリビニルブチラル樹脂（BM-S：積水化学工業製）2部をテトラヒドロフラン溶媒 328部中でボールミルにより粉碎し、得られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して0.5 μmの電荷発生層を形成した以外は、実施例2と同様に感光体No.7を作成した。

【0108】

（実施例7）

実施例3において、電荷発生層として、電荷発生物質としてX型無金属フタロシアニン3部、ポリビニルブチラル樹脂（BM-S：積水化学工業製）2部をテトラヒドロフラン溶媒 328部中でボールミルにより粉碎し、得られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して0.5 μmの電荷発生層を形成した以外は、実施例3と同様に感光体No.8を作成した。

10

【0109】

（実施例8）

実施例4において、電荷発生層として、電荷発生物質としてX型無金属フタロシアニン3部、ポリビニルブチラル樹脂（BM-S：積水化学工業製）2部をテトラヒドロフラン溶媒 328部中でボールミルにより粉碎し、得られた分散液をドクターブレードで塗布し、自然乾燥して0.5 μmの電荷発生層を形成した以外は、実施例4と同様に感光体No.9を作成した。

【0110】

（比較例2）

実施例6において、使用した合成例5で得られたポリカーボネート樹脂（No.2）を、ポリカーボネートZ（PC-Z，帝人化成製）に代える以外は、実施例6と同様に感光体No.10を作成した。

20

【0111】

上記実施例、並びに比較例で作製した積層型電子写真感光体の静電特性を、かくしてつくられた感光体No.1～No.10について市販の静電複写紙試験装置〔（株）川口電機製作所製EPA-8200〕を用いて暗所で-6KVのコロナ放電を20秒間行なって帯電せしめた後、更に20秒間暗所に放置した後、表面電位 V_0 （V）を測定した。次いで、タングステンランプ光を感光体表面での照度が4.5 luxになるように照射して、 V_0 が1/2になるまでの時間（秒）を求め、露光量 $E_{1/2}$ （lux・sec）を算出した。その結果を、表1に示す。

30

【0112】

【表1】

	感光体No.	V_0 (V)	$E_{1/2}$ (lux・sec)
実施例1	No.1	1226	1.05
実施例2	No.2	1116	1.02
実施例3	No.3	1020	0.99
実施例4	No.4	966	0.96
比較例1	No.5	943	1.08
実施例5	No.6	987	1.04
実施例6	No.7	908	0.99
実施例7	No.8	892	0.99
実施例8	No.9	759	0.96
比較例2	No.10	727	1.10

40

【0113】

（実施例9）

アルミニウム板支持体上にメタノール/ブタノール混合溶媒に溶解したポリアミド樹脂（CM-8000：東レ社製）溶液をドクターブレードで塗布し、100℃で5分乾燥し

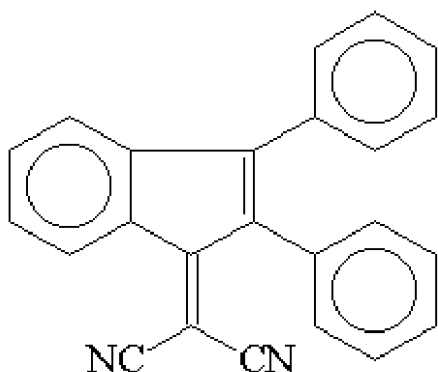
50

て0.5 μmの中間層を設けた。次に、X型無金属フタロシアニン1部を、合成例4で得られたポリカーボネート樹脂(No.1)1部とテトラヒドロフラン38部よりなる溶液と共にボールミリング分散した後、顔料組成2重量%、PC-Z組成が50重量%、上記構造式(D-1)で表わされる低分子電荷移動物質30重量%、下記構造式(E-1)で表わされるアクセプター性化合物18重量%、シリコンオイル(KF50:信越化学社製)0.001重量%となるように低分子電荷輸送物質、アクセプター性化合物、テトラヒドロフラン、及びシリコンオイルを加え、固形分20重量%の感光体塗布液を調整した。このようにして調整した感光体塗布液を前記中間層上にドクターブレードにて塗布し、80℃で5分、120℃で20分乾燥し、厚さ20 μmの感光層を有する単層型電子写真感光体、感光体No.11を作成した。

10

【0114】

【化31】



(E-1)

20

【0115】

(実施例10)

実施例9において、合成例4で得られたポリカーボネート樹脂(No.1)を、合成例5で得られたポリカーボネート樹脂(No.2)に代える以外は、実施例1と同様に感光体No.12を作成した。

【0116】

(実施例11)

実施例9において、合成例4で得られたポリカーボネート樹脂(No.1)を、合成例6で得られたポリカーボネート樹脂(No.3)に代える以外は、実施例1と同様に感光体No.13を作成した。

30

【0117】

(実施例12)

実施例9と同様の中間層上に、X型無金属フタロシアニン1部を、合成例7で得られた電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂(No.4)1部とテトラヒドロフラン38部gよりなる溶液と共にボールミリング分散した後、顔料組成2重量%、電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂(No.4)60重量%、上記構造式(E-1)で表わされるアクセプター性化合物18重量%、シリコンオイル(KF50:信越化学社製)0.001重量%となるように電荷輸送能を有するポリカーボネート樹脂(No.4)、アクセプター性化合物、テトラヒドロフラン、及びシリコンオイルを加え、固形分20重量%の感光体塗布液を調整した。このようにして調整した感光体塗布液を前記中間層上にドクターブレードにて塗布し、80℃で5分、120℃で20分乾燥し、厚さ20 μmの感光層を有する単層型電子写真感光体、感光体No.14を作成した。

40

【0118】

(比較例3)

実施例11において、合成例6で得られたポリカーボネート樹脂(No.3)を、ポリカーボネートZ(PC-Z, 帝人化成製)に代える以外は、実施例1と同様に感光体No.15を作成した。

50

【0119】

< 評価 1 >

上記実施例、並びに比較例で作製した単層型電子写真感光体 No. 11 ~ No. 15 の静電特性を、静電複写紙試験装置 EPA-8200 (川口電気製作所製) を用い、まず、印可電圧 +6KV で 20 秒間帯電した後、20 秒間暗所に放置した後の表面電位 V_0 (V) を測定し、ついで 780nm の単色光を感光体表面での照度が $2.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ になるように照射して、感光体の表面電位が 800V から 400V までに要する半減露光量 $E_{m1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) を LD 光源域 (近赤外域) の感度として測定した。結果を表 2 に示す。

【0120】

【表 2】

	感光体 No.	V_0 (V)	$E_{m1/2}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$
実施例 9	No. 11	915	0.33
実施例 10	No. 12	986	0.33
実施例 11	No. 13	947	0.32
実施例 12	No. 14	851	0.30
比較例 3	No. 15	866	0.35

10

【0121】

< 評価 2 >

実施例 11 (感光体 No. 13)、実施例 12 (感光体 No. 14)、及び比較例 3 (感光体 No. 15) の単層型電子写真感光体を線速 260mm/s のドラムに着装し、プラス帯電、露光、光クエンチを 5000 回繰り返し、初期、及び 5000 回後の帯電電位 V_d (V)、と露光後電位 V_1 (V) を測定した。

その結果を表 3 に示す。

【0122】

【表 3】

	帯電電位 (V)		露光後電位 (V)	
	初期	5000 回後	初期	5000 回後
実施例 11	964	883	41	69
実施例 12	856	791	35	57
比較例 3	941	825	36	80

20

30

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図 1】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の一例を示す断面図である。

【図 2】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図である。

【図 3】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図である。

【図 4】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図である。

【図 5】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図である。

【図 6】本発明に係わる電子写真用感光体の層構成の他の例を示す断面図である。

【図 7】本発明で用いたビスフェノール化合物の製造経路を示した図である。

【図 8】本発明の合成例 5 で使用した赤外吸収スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

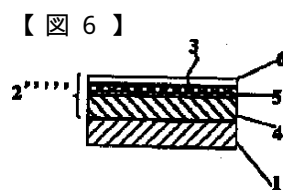
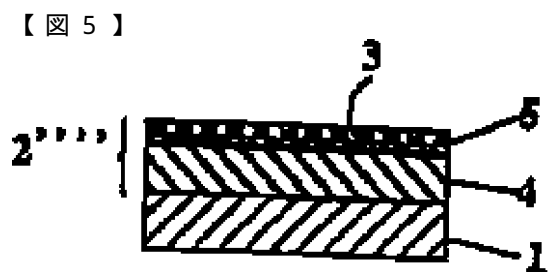
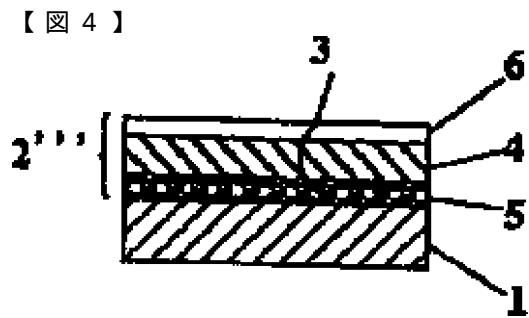
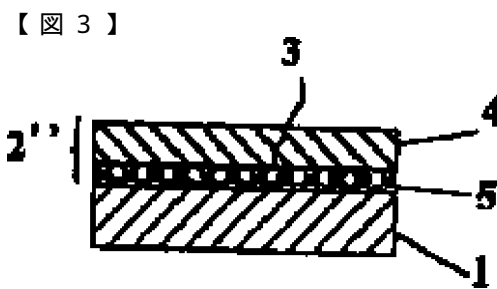
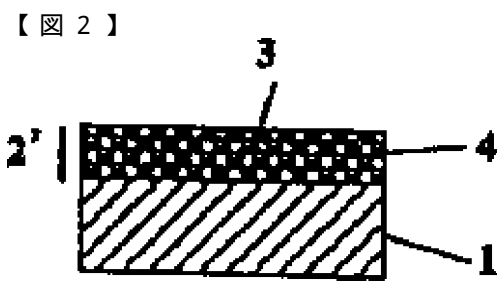
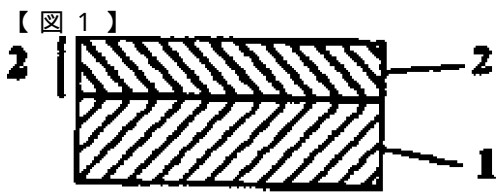
【0124】

- 1 導電性支持体
- 2 感光層
- 2' 感光層

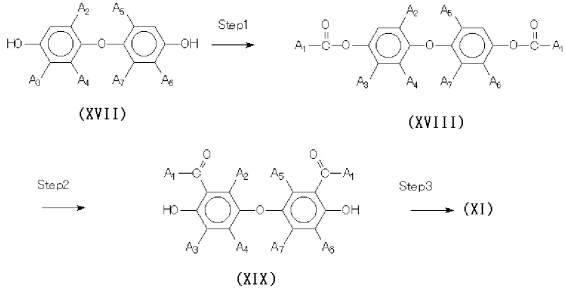
40

50

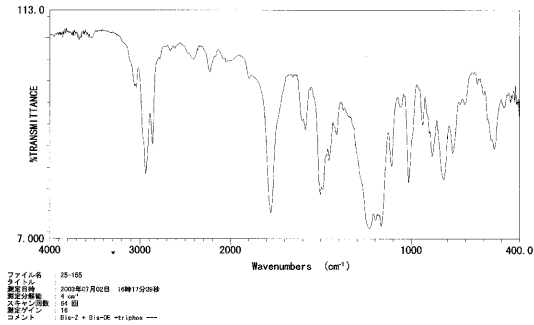
- 2 ' ' 感光層
- 2 ' ' ' 感光層
- 2 ' ' ' ' 感光層
- 2 ' ' ' ' ' 感光層
- 3 電荷発生物質
- 4 電荷輸送層または電荷輸送媒体
- 5 電荷発生層
- 6 保護層



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 田村 宏

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 佐々木 正臣

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H068 AA13 AA31 AA32 BB25 BB52

4J029 AA09 AB07 AC01 AC02 AD01 AE18 BB12C BB13B BD09A BF14B

BH01 DA01 GA01 HA01 HC02