

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3649890号
(P3649890)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 5/06

F I

G03G 5/06 313

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願平10-12641	(73) 特許権者	000005980
(22) 出願日	平成10年1月26日(1998.1.26)		三菱製紙株式会社
(65) 公開番号	特開平11-212282		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(43) 公開日	平成11年8月6日(1999.8.6)	(72) 発明者	小寺 達弥
審査請求日	平成14年3月11日(2002.3.11)		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 道彦
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		審査官	磯貝 香苗
		(56) 参考文献	特開平2-51162(JP, A)
			特開平6-194851(JP, A)
			特開平7-140683(JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体

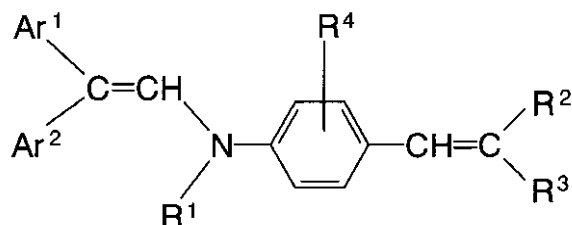
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されることを特徴とする有機光導電性材料。

【化1】

(1)



10

(一般式(1)においてR¹はアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基またはアラルキル基を示す。R²及びR³はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を示し、共同で環を形成していてもよい。R⁴は水素原子、アルキル基、アルコキシ基もしくはハロゲン原子を示す。Ar¹及びAr²はそれぞれ置換基を有していてもよいフェニル基もしくはナフチル基を示す。また、Ar¹もしくはAr²はフッ素原子、臭素原子またはヨウ素原子から選ばれる置換基を少なくとも一つ有する。)

20

【請求項 2】

導電性支持体上に一般式(1)で示される有機光導電性材料を含む感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

感光層が電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有し、この電荷輸送物質が上記一般式(1)で示される有機光導電性材料であることを特徴とする、請求項2記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は有機光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体に関し、詳しくは特定の有機光導電性材料を含有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。 10

【0002】**【従来技術】**

近年、電子写真方式の利用は複写機の分野に限らず印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーやLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。また最近では光導電性材料の電子写真感光体以外の用途、例えば静電記録素子、センサー材料、EL素子等への応用も検討され始めた。従って光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコンなどが知られており、 20
広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点をも有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化し易いという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。更に、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】

これに対して有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可撓性も優れていて軽量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易であるなどの利点を有している。このため次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】

ところで、電子写真技術に於て使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1)暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2)得られた帯電電荷の暗所での漏洩(暗減衰)が少ないこと、(3)光の照射によって帯電電荷の散逸(光減衰)が速やかであること、(4)光照射後の残留電荷が少ないことなどである。 30

【0005】

今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきた。しかしながら、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、又上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。 40

【0006】

一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤などを選択することにより、皮膜性や接着性、可撓性など機械的強度に優れた感光体を得ることができ得るものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

【0007】

このような点を改良するために電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に分担させ、より高感度の特性を有する有機感光体が開発されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作製し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0008】

このうち、電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアニン顔料、スクエアリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料等の多種の物質が検討され、中でもアゾ顔料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率が期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ顔料においては、分子構造と電荷発生効率の関係はいまだに明らかになっていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適の構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【 0 0 0 9 】

一方、電荷輸送機能を担当する物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。正孔輸送物質としてはヒドラゾン化合物やスチルベン化合物など、電子輸送性物質としては 2, 4, 7 - トリニトロ - 9 - フルオレノン、ジフェノキノン誘導体など多種の物質が検討され、実用化も進んでいるが、こちらも膨大な合成研究を積み重ねて最適の構造を探索しているのが実情である。事実、これまでに多くの改良がなされてきたが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【 0 0 1 0 】

以上述べたように電子写真感光体の作製には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、センサー材料、EL素子及び静電記録素子等にも使用可能な新規な有機光導電性材料を提供するとともに、これを用いて、帯電電位が高く高感度で、繰返し使用しても諸特性が変化せず、安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供することである。

【 0 0 1 2 】

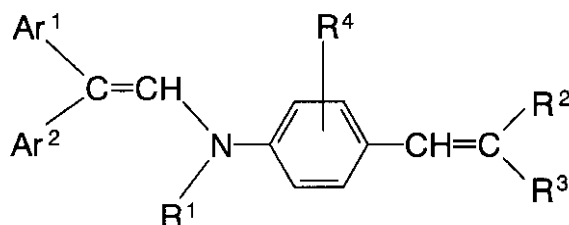
【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは上記目的を達成すべく光導電性材料の研究を行なった結果、特定の構造を有する有機光導電性材料が有効であることを見出し、本発明に至った。上記で特定の構造を有する有機光導電性材料とは、下記一般式 (1) で示される化合物である。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】

(1)



【 0 0 1 4 】

一般式 (1) において R^1 はアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基またはアラルキル基を示す。 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を示し、共同で環を形成していてもよい。 R^4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基もしくはハロゲン原子を示す。 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ置換基を有していてもよいフェニル基もしくはナフチル基を示す。また、 Ar^1 もしくは Ar^2 はフッ素原子、臭素原子またはヨウ素原子から選ばれる置換基を少なくとも一つ有する。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

ここで R^1 の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、1-ナフチルメチル基等のアラルキル基を挙げることができ、置換基の具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、上述のアルキル基、アリール基等を挙げることができる。

【0016】

R^2 及び R^3 の具体例としては水素原子、フリル基、チエニル基、ピリジル基等の複素環基、ビニル基等のアルケニル基、上述したアルキル基、アリール基等を挙げることができる。また、 R^2 及び R^3 は置換基を有していてもよく、その置換基の具体例としてはフェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニルチオ基等のアリールチオ基、上述のハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基等を挙げることができる。 R^2 、 R^3 が共同で環を形成している例としてはフルオレン環、インダン環、キサテン環等を挙げることができる。 R^4 の具体例としては水素原子、上述のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。 Ar^1 及び Ar^2 の置換基の具体例としては、水素原子、上述のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基等を挙げることができる。

10

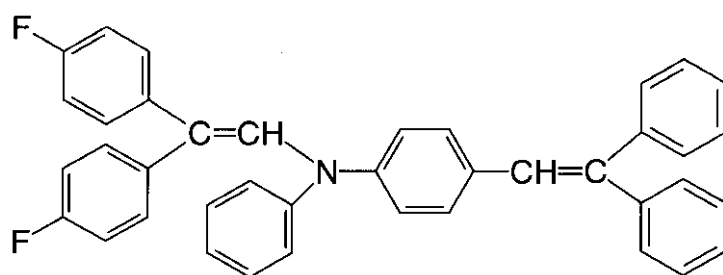
【0017】

本発明の一般式(1)で示される有機光導電性材料の具体例としては、例えば次の構造式を有するものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

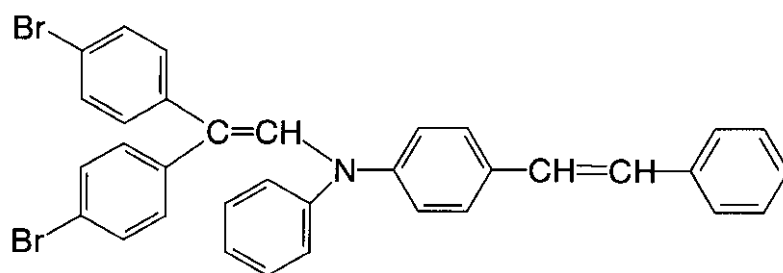
【0018】**【化3】**

(2)



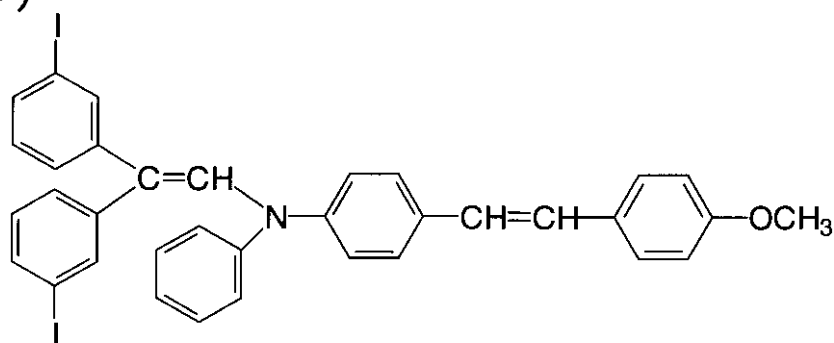
10

(3)



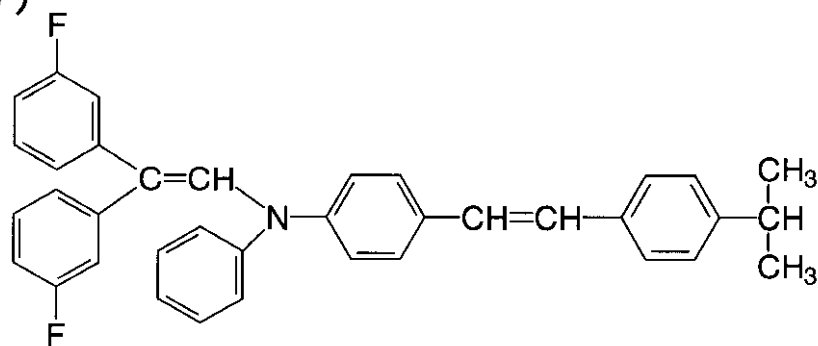
20

(4)



30

(5)

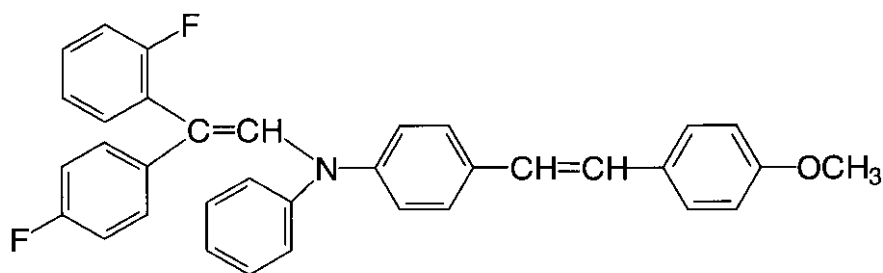


40

【 0 0 1 9 】

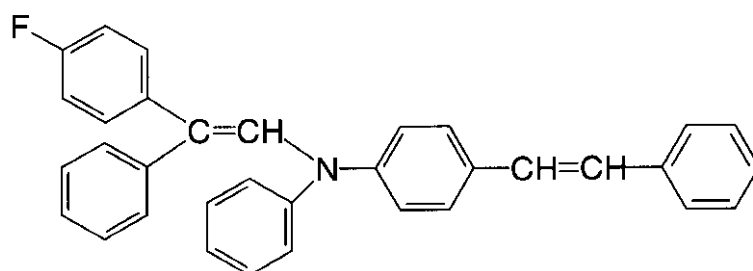
【 化 4 】

(6)



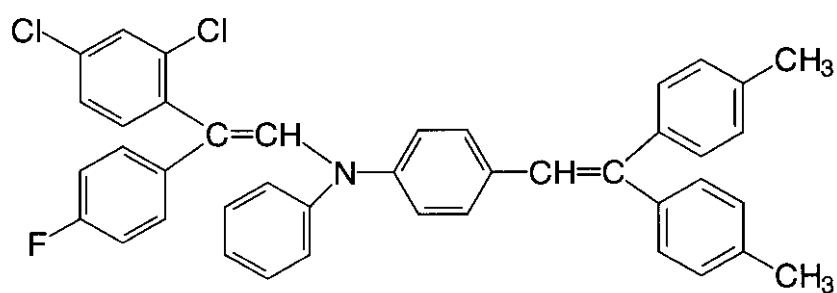
10

(7)



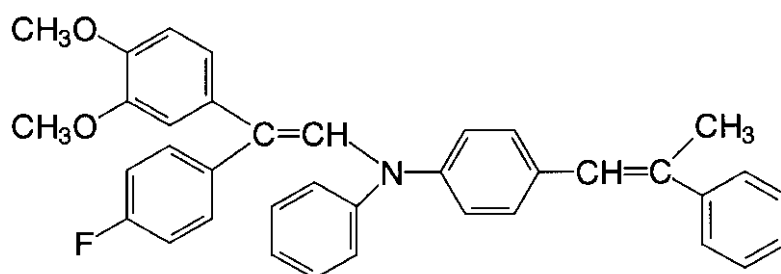
20

(8)



30

(9)

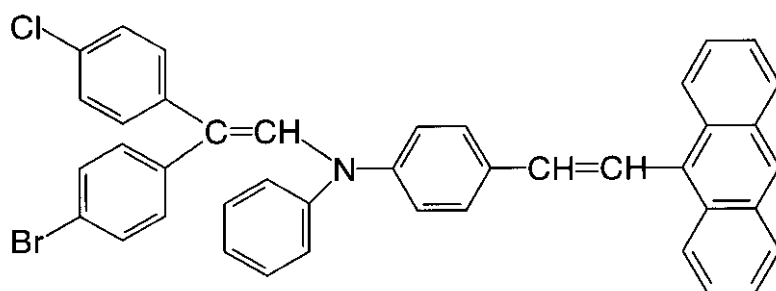


40

【 0 0 2 0 】

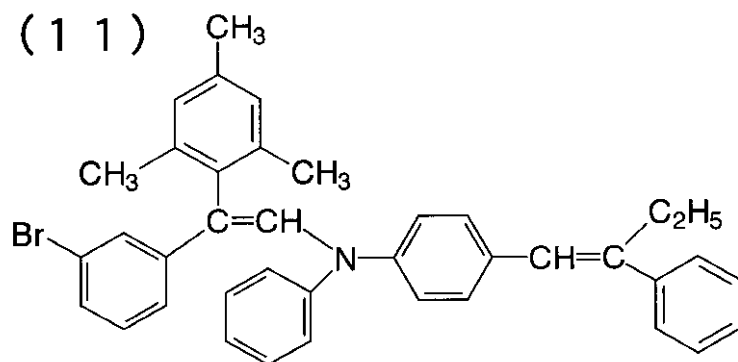
【 化 5 】

(10)



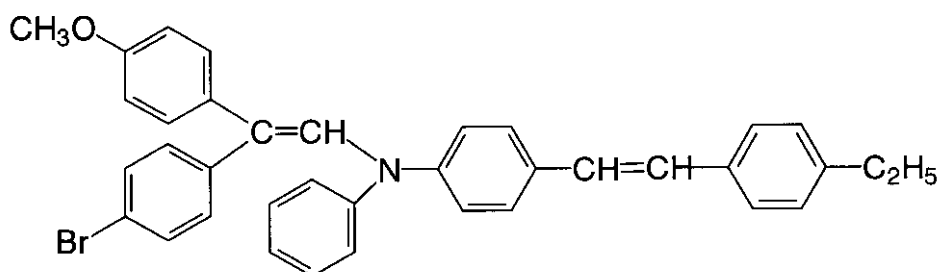
10

(11)



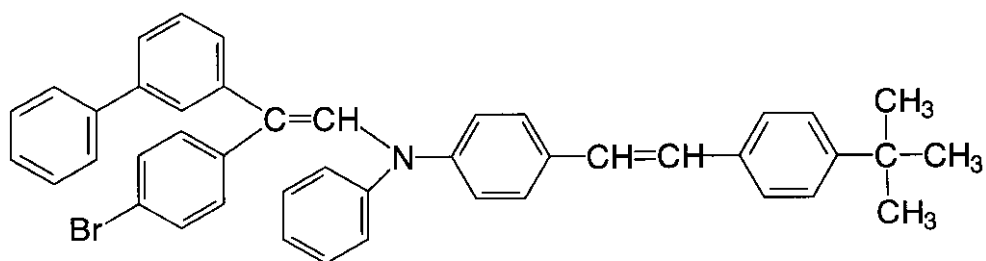
20

(12)



30

(13)

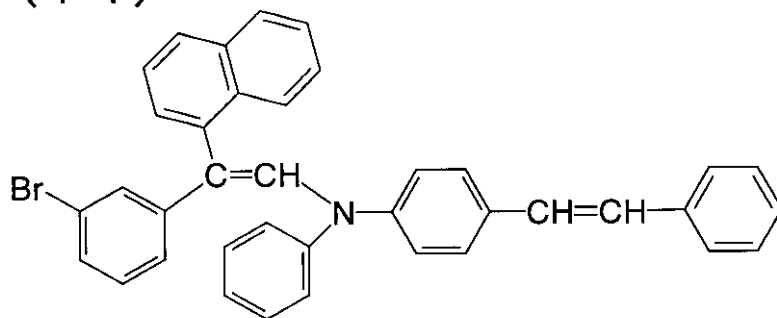


40

【 0 0 2 1 】

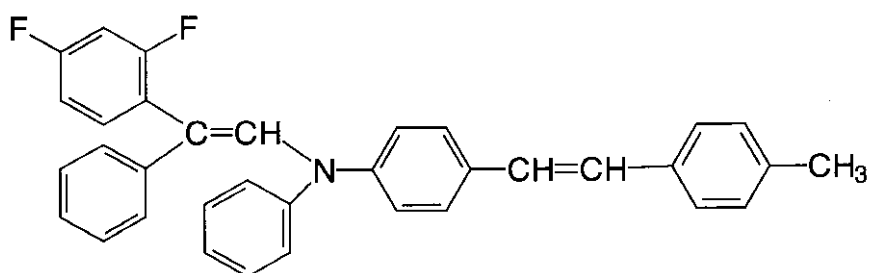
【 化 6 】

(14)



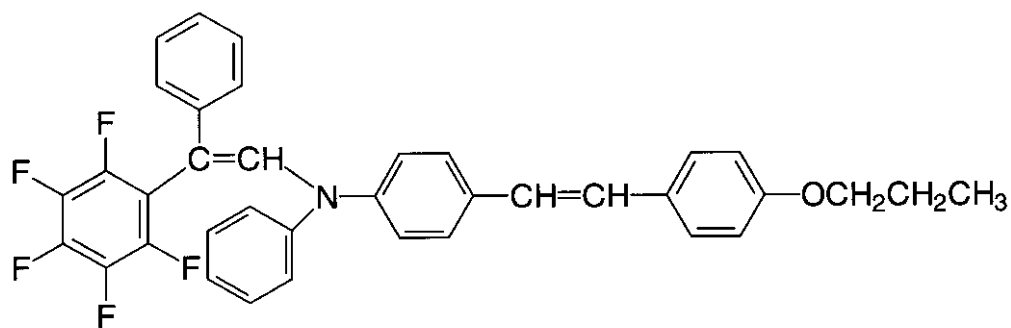
10

(15)



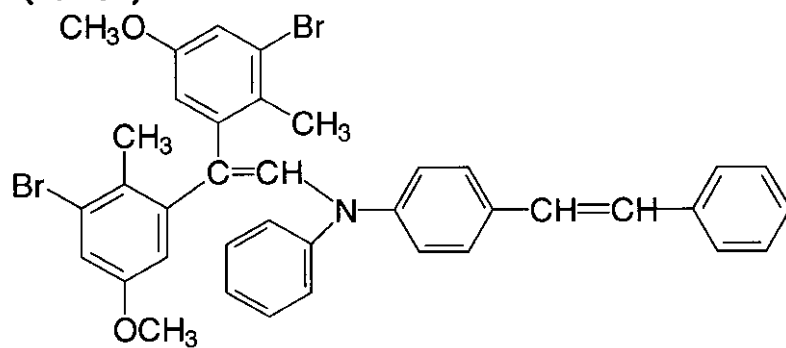
20

(16)



30

(17)

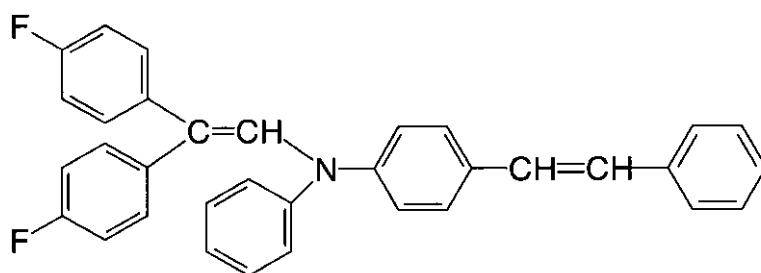


40

【 0 0 2 2 】

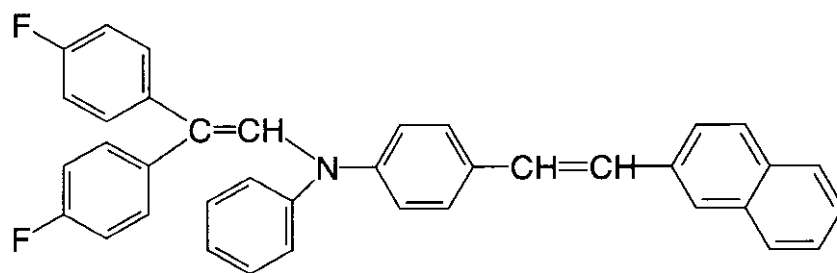
【 化 7 】

(18)



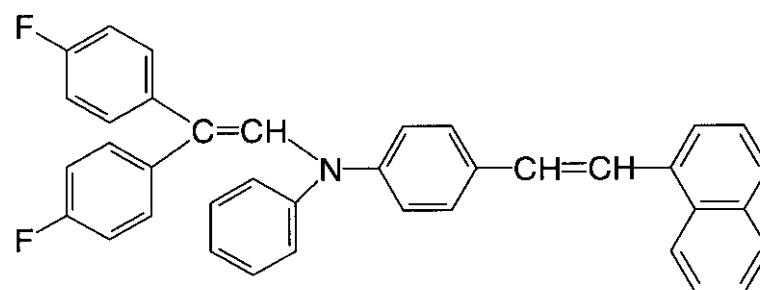
10

(19)



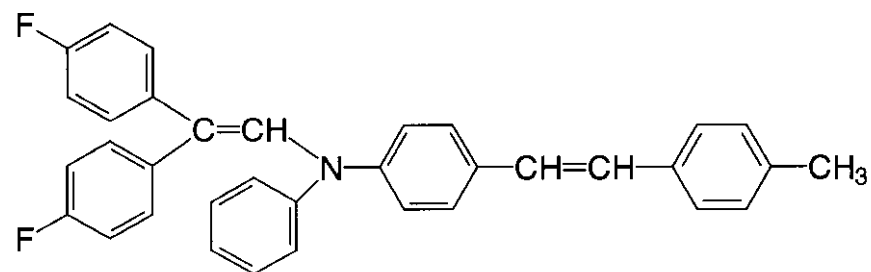
20

(20)



30

(21)

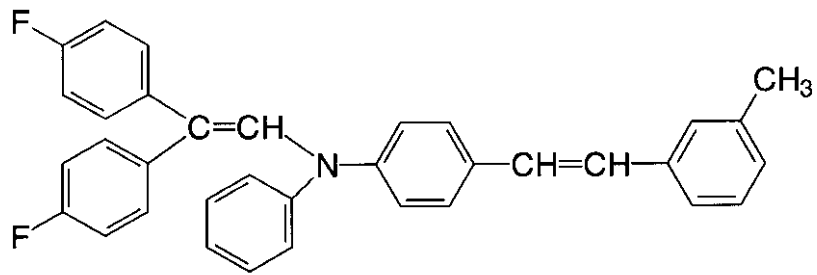


40

【 0 0 2 3 】

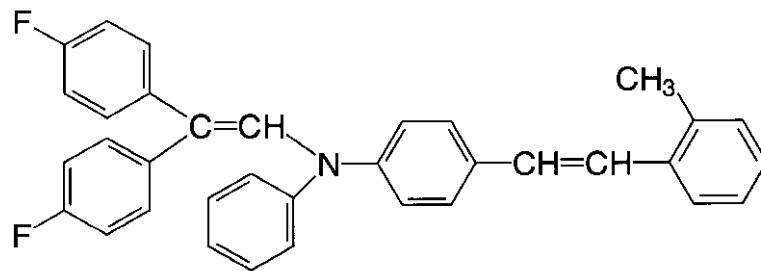
【 化 8 】

(2 2)



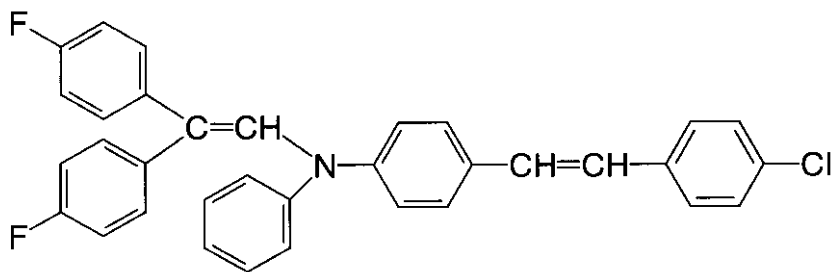
10

(2 3)



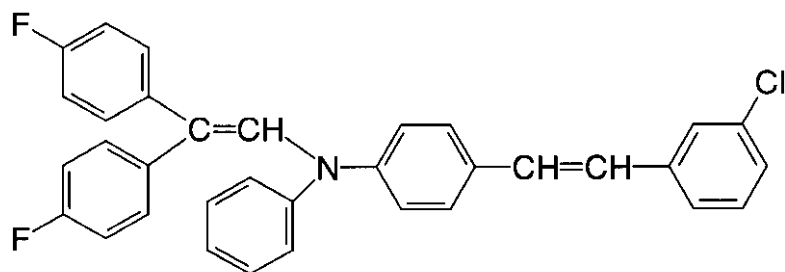
20

(2 4)



30

(2 5)

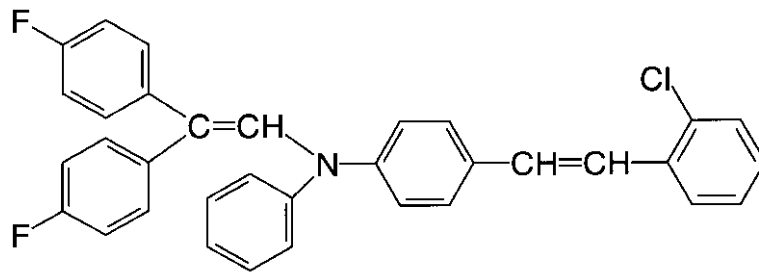


40

【 0 0 2 4 】

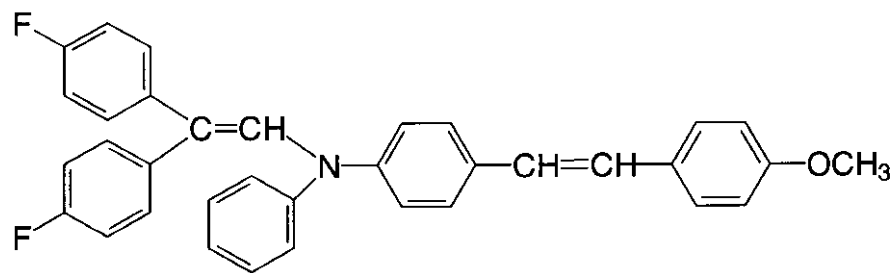
【 化 9 】

(2 6)



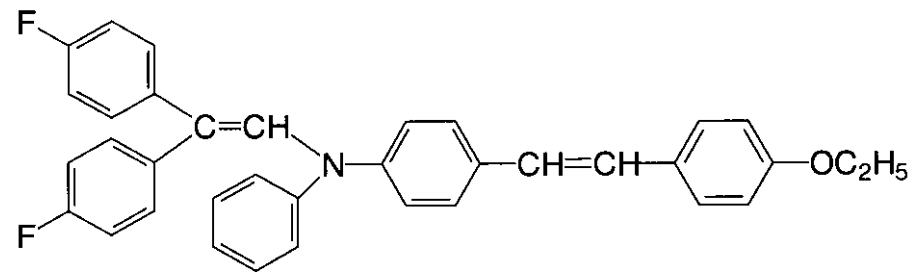
10

(2 7)



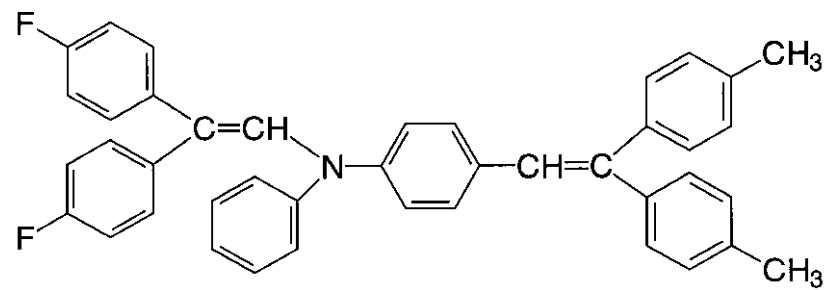
20

(2 8)



30

(2 9)

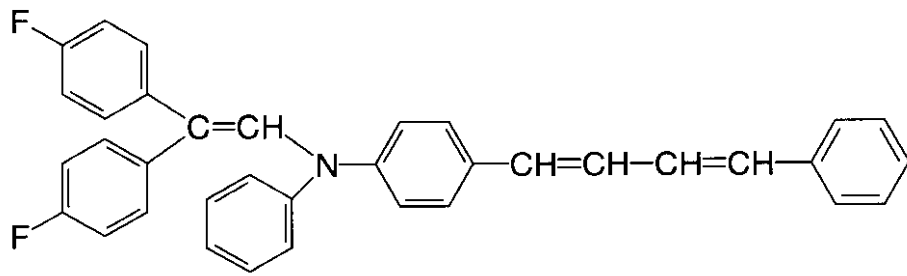


40

【 0 0 2 5 】

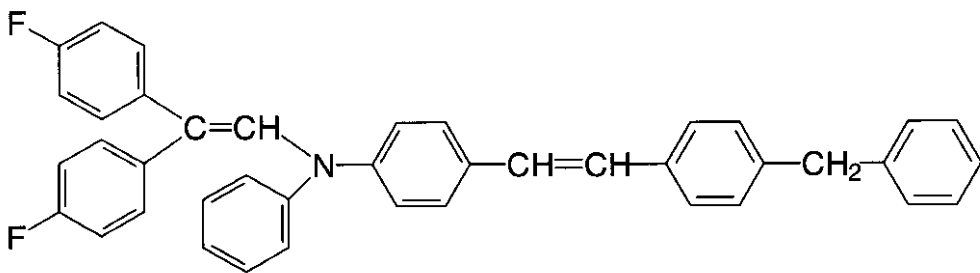
【 化 1 0 】

(3 0)



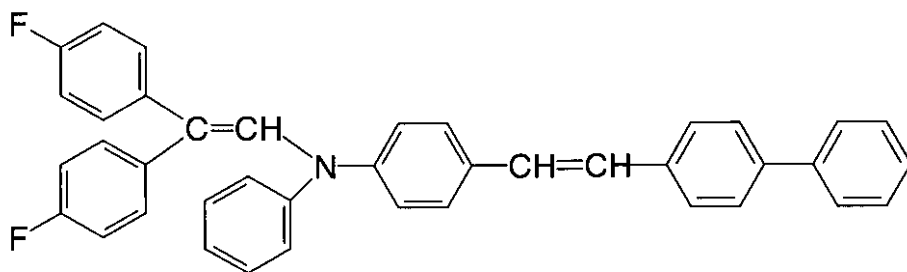
10

(3 1)



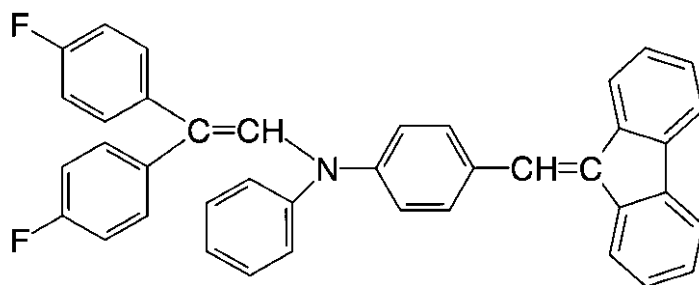
20

(3 2)



30

(3 3)

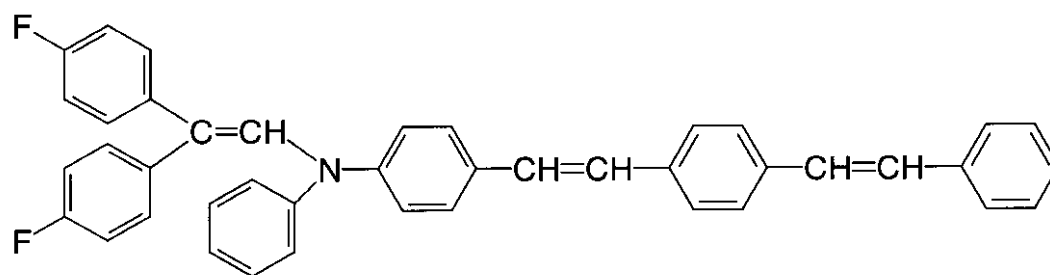


40

【 0 0 2 6 】

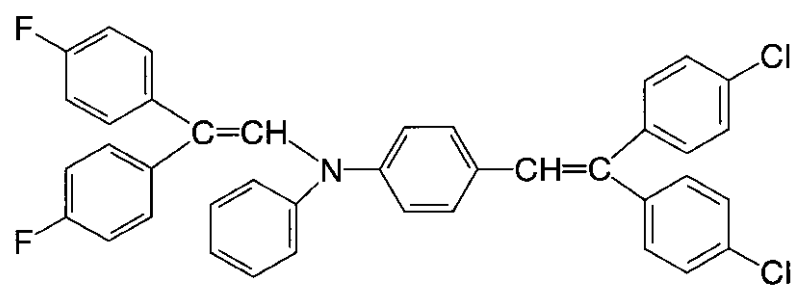
【 化 1 1 】

(3 4)



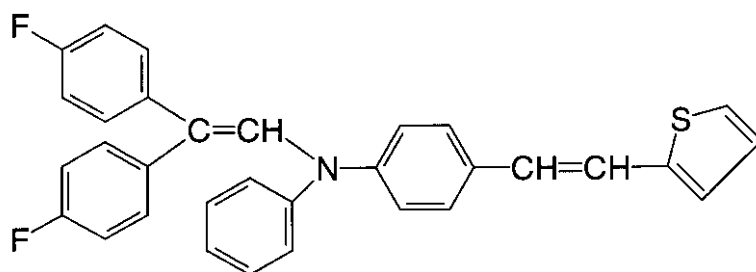
10

(3 5)



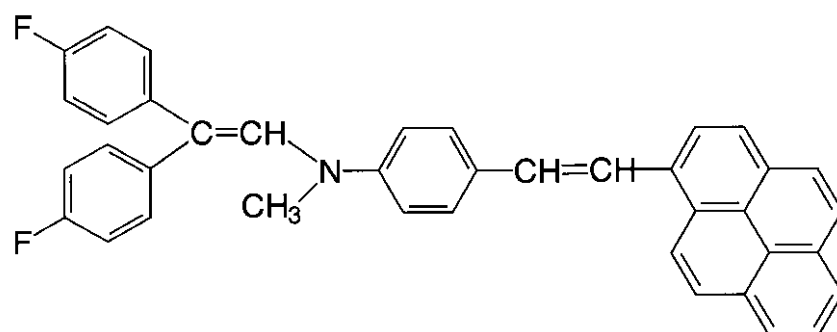
20

(3 6)



30

(3 7)

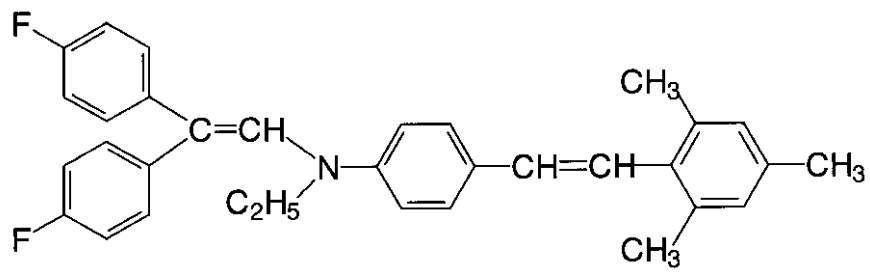


40

【 0 0 2 7 】

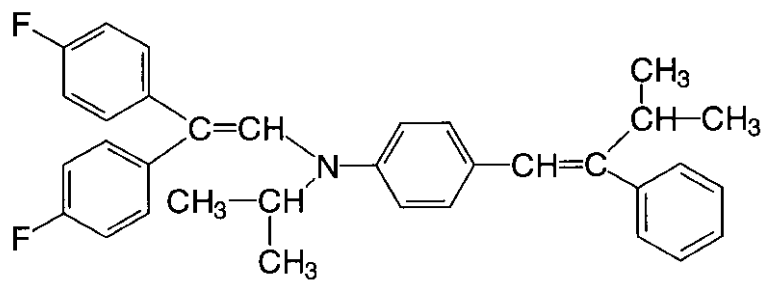
【 化 1 2 】

(38)



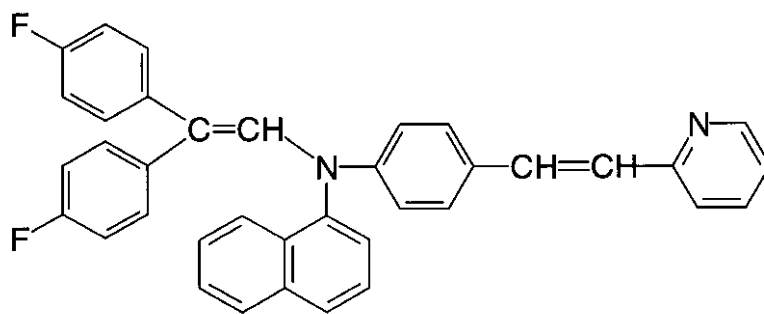
10

(39)



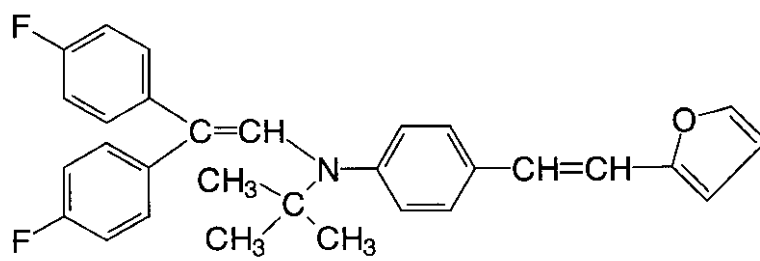
20

(40)



30

(41)

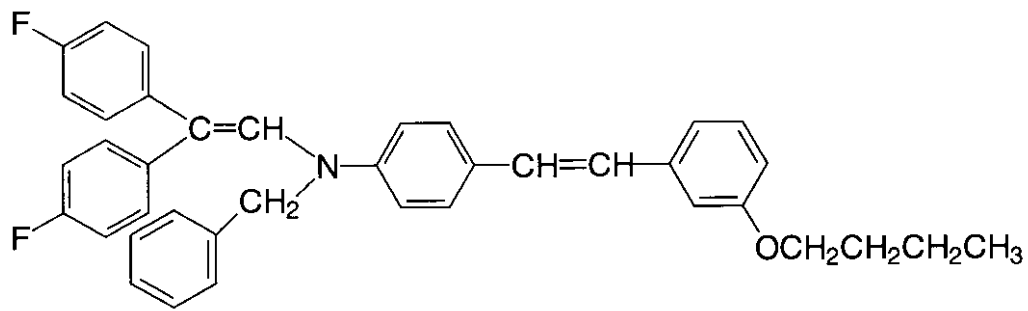


40

【 0 0 2 8 】

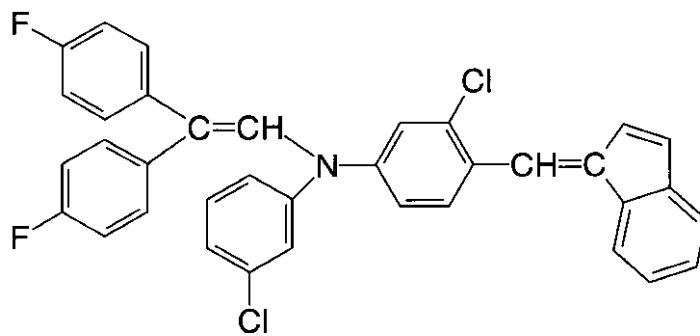
【 化 1 3 】

(4 2)



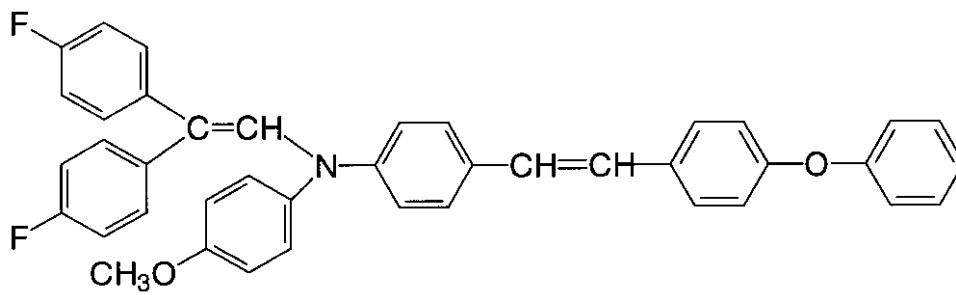
10

(4 3)



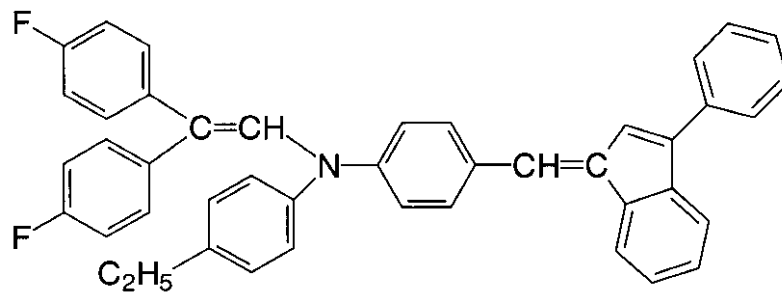
20

(4 4)



30

(4 5)

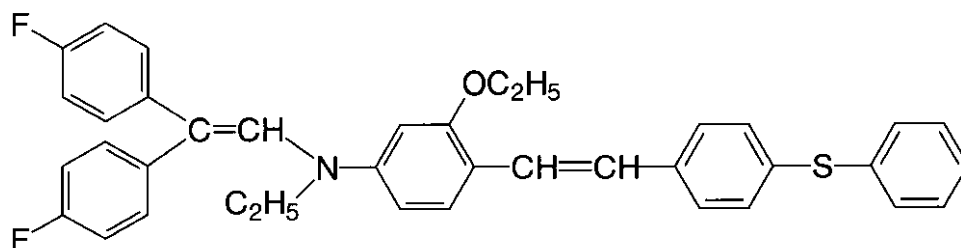


40

【 0 0 2 9 】

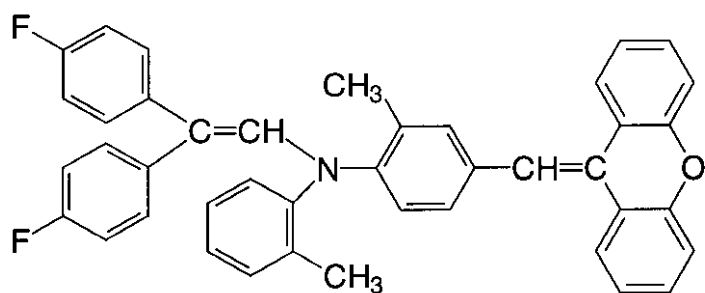
【 化 1 4 】

(46)



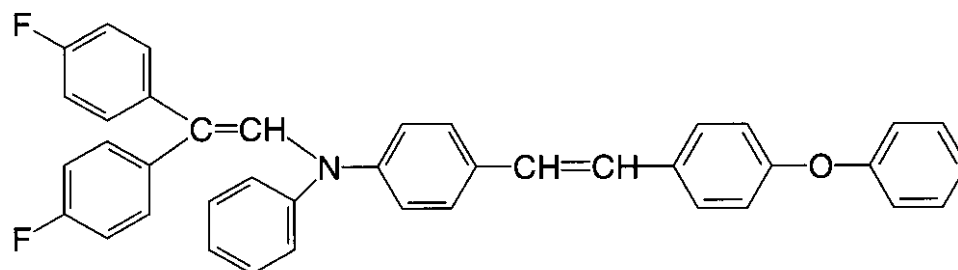
10

(47)



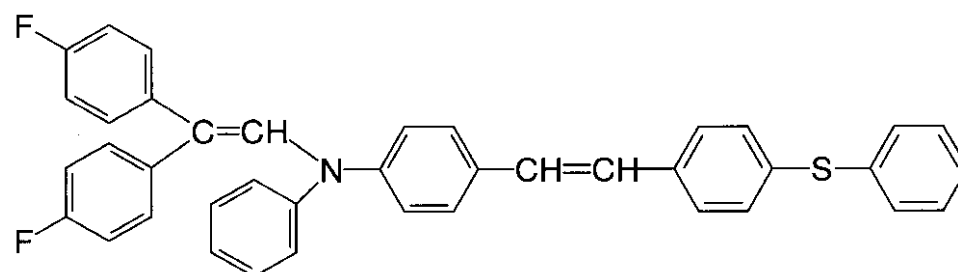
20

(48)



30

(49)



40

【0030】

本発明の電子写真感光体は、一般式(1)で示される有機光導電性材料及び電荷発生物質をそれぞれ1種類あるいは2種類以上含有することにより得られる。電荷発生物質には無機系電荷発生物質と有機系電荷発生物質があり、前者の例としては例えばセレン、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等が挙げられる。有機系電荷発生物質の例としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン系染料、メチレンブルーなどのチアジン染料、キニザリン等のキノン染料、シアニン染料、アクリジン染料、ピリ

50

リウム色素、チアピリリウム色素、スクエアリウム色素、ペリノン系顔料、アントラキノン系顔料、金属含有あるいは無金属のフタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料等が挙げられ、また、アゾ顔料も用いられる。

【0031】

フタロシアニン類としては一般色材用もしくは電子写真用顔料として多くの化合物が知られているが、本発明にはそのいずれの化合物でも用いることができる。その具体例としては例えば、特開昭51-108847号公報、同51-117637号公報、同56-69644号公報、同57-211149号公報、同58-158649号公報、同58-215655号公報、同59-44053号公報、同59-44054号公報、同59-128544号公報、同59-133550号公報、同59-133551号公報、同59-174846号公報、同60-2061号公報、同61-203461号公報、同61-217050号公報、同62-275272号公報、同62-296150号公報、同63-17457号公報、同63-286857号公報、同63-95460号公報、特開平1-144057号公報、特開昭64-38753号公報、特開平1-204968号公報、同1-221459号公報、同1-247469号公報、同1-268763号公報、同1-312551号公報、同2-289657号公報、同3-227372号公報、同4-277562号公報、同4-360150号公報、同5-45914号公報、同5-66594号公報、同5-93366号公報、同7-53892号公報等に記載されているフタロシアニン化合物を挙げることができる。

【0032】

アゾ顔料としてはたとえば特開昭47-37543号、特開昭53-95033号、特開昭53-132347号、特開昭53-133445号、特開昭54-12742号、特開昭54-20736号、特開昭54-20737号、特開昭54-21728号、特開昭54-22834号、特開昭55-69148号、特開昭55-69654号、特開昭55-79449号、特開昭55-117151号、特開昭56-46237号、特開昭56-116039号、特開昭56-116040号、特開昭56-119134号、特開昭56-143437号、特開昭57-63537号、特開昭57-63538号、特開昭57-63541号、特開昭57-63542号、特開昭57-63549号、特開昭57-66438号、特開昭57-74746号、特開昭57-78542号、特開昭57-78543号、特開昭57-90056号、特開昭57-90057号、特開昭57-90632号、特開昭57-116345号、特開昭57-202349号、特開昭58-4151号、特開昭58-90644号、特開昭58-144358号、特開昭58-177955号、特開昭59-31962号、特開昭59-33253号、特開昭59-71059号、特開昭59-72448号、特開昭59-78356号、特開昭59-136351号、特開昭59-201060号、特開昭60-15642号、特開昭60-140351号、特開昭60-179746号、特開昭61-11754号、特開昭61-90164号、特開昭61-90165号、特開昭61-90166号、特開昭61-112154号、特開昭61-281245号、特開昭61-51063号、特開昭62-267363号、特開昭63-68844号、特開昭63-89866号、特開昭63-139355号、特開昭63-142063号、特開昭63-183450号、特開昭63-282743号、特開昭64-21455号、特開昭64-78259号、特開平1-200267号、特開平1-202757号、特開平1-319754号、特開平2-72372号、特開平2-254467号、特開平3-278063号、特開平4-96068号、特開平4-96069号、特開平4-147265号、特開平5-142841号、特開平5-303226号、特開平6-324504号、特開平7-168379号、特開平9-297414号、特開平9-297416号等の公報に記載の化合物が挙げられる。

【0033】

また、これらのアゾ顔料に用いられるカップラー成分の構造は多岐に渡る。たとえば特開昭54-17735号、特開昭54-79632号、特開昭57-176055号、特開

10

20

30

40

50

昭59-197043号、特開昭60-130746号、特開昭60-153050号、特開昭60-103048号、特開昭60-189759号、特開昭63-131146号、特開昭63-155052号、特開平2-110569号、特開平4-149448号、特開平6-27705号、特開平6-348047号等の公報に記載の化合物が挙げられる。

【0034】

感光体の形態としては種々のものが知られているが、そのいずれにも用いることができる。例えば、導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質、およびフィルム形成性結着剤樹脂からなる感光層を設けたものがある。また、導電性支持体上に、電荷発生物質と結着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と結着剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体も知られている。電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層となっても構わない。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート層を、積層型感光体の場合は電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を設けることもできる。本発明の化合物を用いて感光体を作製する支持体としては金属製ドラム、金属板、導電性加工を施した紙、プラスチックフィルムのシート状、ドラム状あるいはベルト状の支持体等が使用される。

10

【0035】

それらの支持体上へ感光層を形成するために用いるフィルム形成性結着剤樹脂としては利用分野に応じて種々のものがあげられる。例えば複写用感光体の用途ではポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ・クロトン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、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等は感光体としての電位特性に優れている。又、これらの樹脂は、単独あるいは共重合体として1種又は2種以上を混合して用いることができる。これら結着剤樹脂の光導電性化合物に対して加える量は、20～1000重量%が好ましく、50～500重量%がより好ましい。

20

【0036】

積層型感光体の場合、電荷発生層に含有されるこれらの樹脂は、電荷発生物質に対して10～500重量%が好ましく、50～150重量%がより好ましい。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率が低下し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が生じる。また、電荷輸送層に含有されるこれらの樹脂は、電荷輸送物質に対して20～1000重量%が好ましく、50～500重量%がより好ましい。樹脂の比率が高すぎると感度が低下し、また、樹脂の比率が低くなりすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそれがある。

30

【0037】

これらの樹脂の中には、引っ張り、曲げ、圧縮等の機械的強度に弱いものがある。この性質を改良するために、可塑性を与える物質を加えることができる。具体的には、フタル酸エステル（例えばDOP、DBP等）、リン酸エステル（例えばTCP、TOP等）、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、ニトリルゴム、塩素化炭化水素等が挙げられる。これらの物質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及ぼすので、その割合は結着剤樹脂に対し20%以下が好ましい。

40

【0038】

その他、感光体中への添加物として酸化防止剤やカール防止剤等、塗工性の改良のためレベリング剤等を必要に応じて添加することができる。

【0039】

一般式(1)で示される化合物は更に他の電荷輸送物質と組み合わせて用いることができる。電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報等 に示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報等 に示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報等 に示されて

50

いるピラゾリン類、特公昭55-42380号公報等に示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報等に示されているオキサジアゾール類等をあげることができる。一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドなどがある。これらの電荷輸送物質は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0040】

また、本発明の有機導電性材料と電荷移動錯体を形成し、更に増感効果を増大させる増感剤としてある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、1-ニトロアントラキノ、1-クロロ-5-ニトロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、フェナントレンキノ等のキノ類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフタリド、3-(p-シアノ-4-ニトロベンザル)フタリド、3-(p-シアノ-4-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等を挙げることができる。

【0041】

本発明の有機光導電性材料は、感光体の形態に応じて上記の種々の添加物質と共に適当な溶剤中に溶解又は分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造することができる。

【0042】

塗布溶剤としてはクロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、蟻酸メチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤及びメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤等を挙げることができる。これらの溶剤は単独または2種以上の混合溶剤として使用することができる。

【0043】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0044】

合成例 例示化合物(18)の合成

a)中間体エナミン化合物(50)の合成

【0045】

【化15】

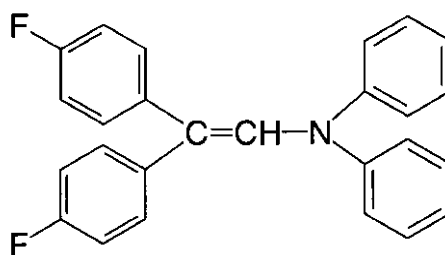
10

20

30

40

(50)



10

【0046】

4,4'-ジフルオロベンゾフェノン25.09g、クロロ酢酸エチル14.80g及び1,3-ジオキソラン23mlを室温下に混合した。この混合液へ、別途調製したカリウムtert-ブトキシド15.48gと1,3-ジオキソラン69mlを混合した懸濁液を、氷冷撹拌下に滴下した。この際発熱が観測されたが、滴下速度を調節して内温20℃以下を維持した。滴下終了後、更に1時間室温下で撹拌して反応を完結させた。次にこの反応混合物へ、氷冷撹拌下にナトリウムメトキシド(28%メタノール溶液)22.20gを滴下した。この時点では目立った発熱は観測されなかった。次いで、氷冷撹拌下に水2.8gを滴下した。この時点で発熱が観測されたが、滴下速度を調節して内温20℃以下を維持した。室温下で更に1時間撹拌して反応を完結させた後、減圧下に濃縮して3,3-ビス(4-フルオロフェニル)-2,3-エポキシプロピオン酸ナトリウムを得た。

20

【0047】

上記で得られたナトリウム塩を水69mlに懸濁し、室温撹拌下に濃塩酸13.8mlを滴下した。濃塩酸の滴下により内温が上昇し、脱炭酸による発泡が観測された。滴下終了後、反応器を90℃の湯浴で1時間加熱撹拌して反応を完結させた。放冷後トルエンで有機成分を抽出し、抽出液を水、飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下に濃縮して淡黄色油状の2,2-ビス(4-フルオロフェニル)アセトアルデヒドを得た。

【0048】

上記で得られたアルデヒド化合物とジフェニルアミン19.46g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.22g及びトルエン140mlを混合し、ディーン・スタークトラップを装着して共沸的に脱水しつつ1時間加熱還流した。放冷後、減圧下にトルエンを除去し、析出した結晶を2-プロパノール150mlに懸濁して加熱洗浄した。放冷後結晶を濾取し、ロート上2-プロパノールで洗浄して白色結晶の中間体エナミン化合物(50)を35.24g得た。4,4'-ジフルオロベンゾフェノンより4工程での収率は79.9%であった。

30

融点144.1~144.5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 6.65~6.70 ppm (m, 3H), 6.84~7.00 ppm (m, 10H), 7.08~7.19 ppm (m, 6H) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 114.32 ppm, 114.66 ppm, 114.88 ppm, 115.22 ppm, 122.36 ppm, 122.91 ppm, 127.83 ppm, 128.68 ppm, 128.83 ppm, 131.15 ppm, 131.36 ppm, 131.49 ppm, 134.72 ppm, 134.78 ppm, 137.91 ppm, 137.95 ppm, 145.53 ppm, 159.47 ppm, 160.09 ppm, 163.37 ppm, 164.00 ppm

40

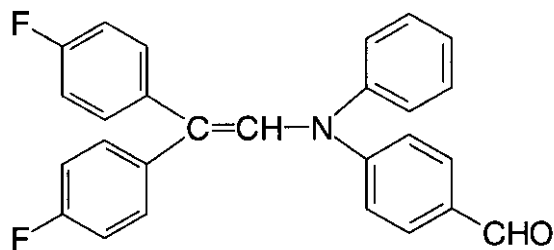
【0049】

b) 中間体アルデヒド化合物(51)の合成

【0050】

【化16】

(51)



10

【0051】

N, N - ジメチルホルムアミド 32.5 ml へ、氷冷撹拌下にオキシ塩化リン 13.0 ml を内温 15℃ 以下に保ちつつ滴下した。更にこの溶液を室温下に 30 分間撹拌した後、上記で得られた中間体エナミン化合物 (50) 26.8 g と N, N - ジメチルホルムアミド 70 ml を添加して内温約 80℃ で 4 時間加熱撹拌した。放冷後、反応液を氷水 500 ml で希釈し、内温約 35℃ で 1 時間加熱撹拌して加水分解した。放冷後析出した有機成分をトルエンで抽出し、水、希重曹水、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥終了後、硫酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下に濃縮して黄白色の結晶を得た。得られた結晶をイソプロピルアルコールで再結晶して中間体アルデヒド化合物 (51) を 21.5 g 得た。収率は 78.4% であった。融点 130.7 ~ 131.0℃。

20

【0052】

c) 例示化合物 (18) の合成

上記で得られた原料アルデヒド化合物 (51) 3.28 g、ベンジルホスホン酸ジエチル 1.92 g 及び 1, 3 - ジオキソラン 10 ml を室温下に混合した。この混合液へ氷冷撹拌下にカリウム tert - ブトキシド 1.35 g を少しずつ添加し、添加終了後更に室温で 1 時間撹拌を続けた。反応液に水 50 ml を添加して析出した有機成分をトルエンで抽出し、希重曹水、水、飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後減圧下に濃縮し、得られたオイル状物にエタノール 15 ml を添加して一夜放置した。析出した結晶を濾取し、得られた結晶を酢酸エチルとイソプロピルアルコールの混合溶媒で再結晶して例示化合物 (18) を 2.72 g 得た。収率は 71.1% であった。融点 142.8 ~ 143.3℃。

30

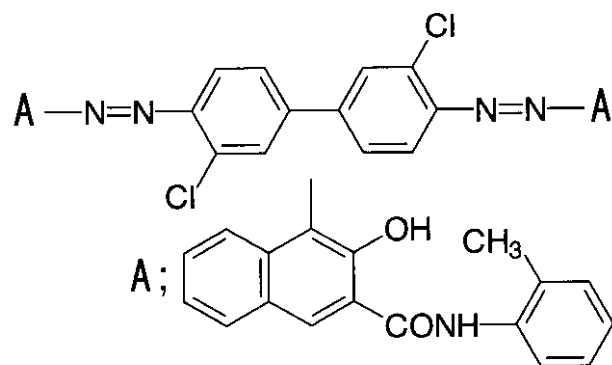
【0053】

以下に実施例で使用したアゾ顔料の構造式を記す。

【0054】

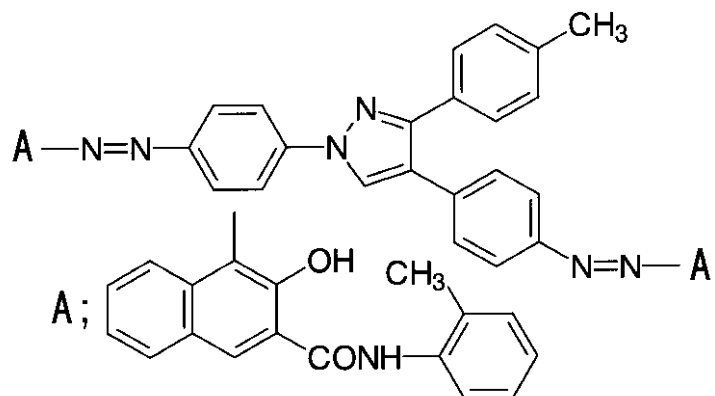
【化 17】

(52)



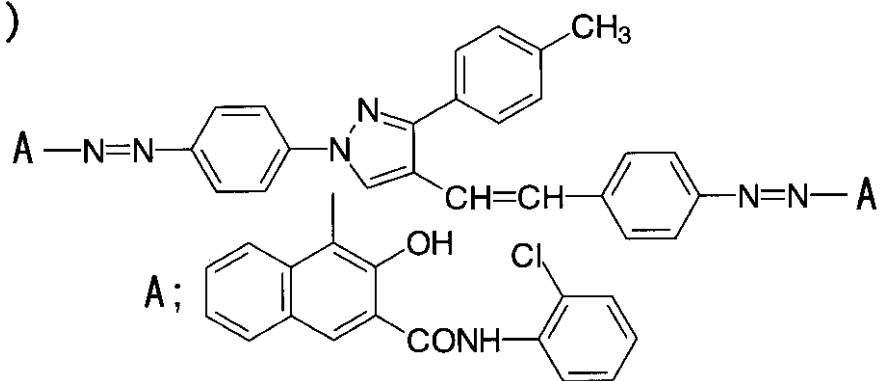
10

(53)



20

(54)

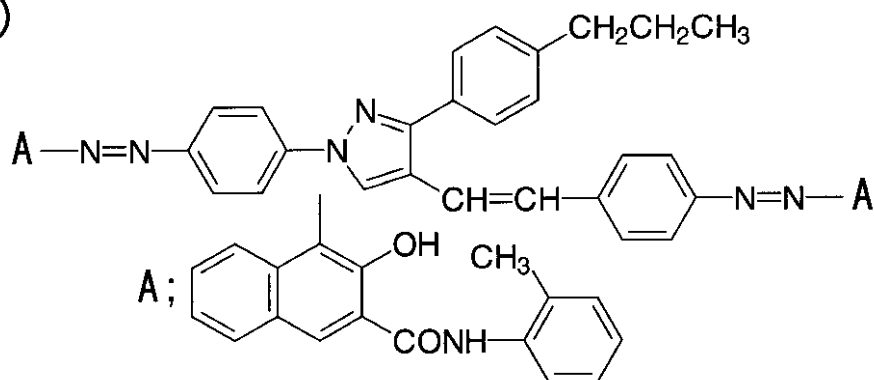


30

【 0 0 5 5 】

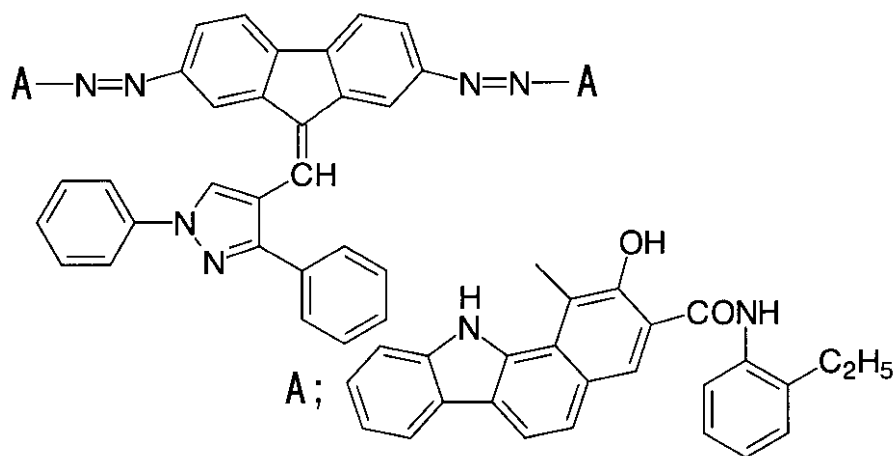
【 化 1 8 】

(55)



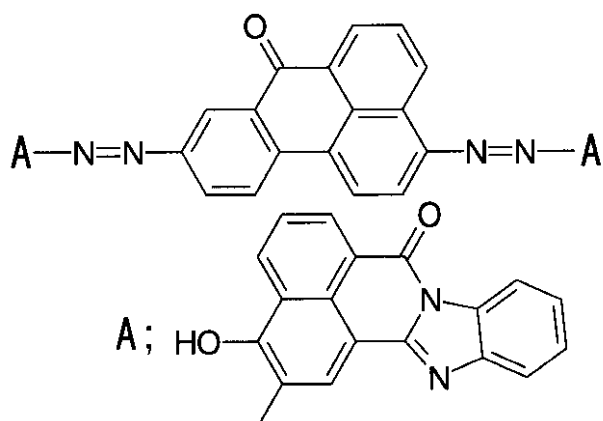
10

(56)



20

(57)



30

【0056】

実施例 1

アゾ顔料(52) 1重量部及びポリエステル樹脂(東洋紡製バイロン200) 1重量部を
テトラヒドロフラン100重量部と混合し、ペイントコンディショナー装置でガラスビー
ズと共に2時間分散した。こうして得た分散液を、アプリケーションにてアルミ蒸着ポリエ
ステル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2μmの電荷発生層を形成した。次に例示化合物(18)を、ポリアリレート樹脂(ユニチカ製U-ポリマー)と1:1の重量比で混合し、ジクロロエタンを溶媒として10%の溶液を作り、上記の電荷発生層の上にアプリケーションで塗布して膜厚約20μmの電荷輸送層を形成した。

40

【0057】

この様にして作製した積層型感光体について、静電記録試験装置(川口電気製SP-428)を用いて電子写真特性の評価を行なった。

測定条件: 印加電圧 - 6 kV、スタティックNo. 3 (ターンテーブルの回転スピードモー

50

ド：10m/min)。その結果、帯電電位（V_o）が-850V、半減露光量（E_{1/2}）が0.9ルクス・秒と高感度の値を示した。

【0058】

更に同装置を用いて、帯電 - 除電（除電光：白色光で400ルクス×1秒照射）を1サイクルとする繰返し使用に対する特性評価を行った。5000回での繰返しによる帯電電位の変化を求めたところ、1回目の帯電電位（V_o）-850Vに対し、5000回目の帯電電位（V_o）は-840Vであり、繰返しによる電位の低下がなく安定した特性を示した。また、1回目の半減露光量（E_{1/2}）0.9ルクス・秒に対して5000回目の半減露光量（E_{1/2}）は0.9ルクス・秒と変化がなく優れた特性を示した。

【0059】

実施例2～9

実施例1のアゾ顔料（52）及び例示化合物（18）の代わりに、それぞれ表1に示すアゾ顔料及び例示化合物を用いる他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

実施例	アゾ顔料	例示化合物	1回目		5000回目	
			V _o (V)	E _{1/2} *	V _o (V)	E _{1/2} *
2	(52)	(3)	-835	0.9	-825	0.9
3	(52)	(7)	-800	1.0	-790	1.0
4	(56)	(2)	-805	0.9	-790	0.8
5	(56)	(5)	-810	0.8	-800	0.8
6	(53)	(19)	-830	1.0	-815	1.0
7	(54)	(26)	-805	1.0	-790	0.9
8	(55)	(21)	-840	1.0	-825	1.0
9	(57)	(29)	-820	1.1	-810	1.2

*：（ルクス・秒）

【0061】

実施例10～18

実施例1のアゾ顔料の代わりにX型無金属フタロシアニンを、例示化合物（18）の代わりにそれぞれ表2に示す例示化合物を用いる他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

実施例	例示化合物	1回目		5000回目	
		V _o (V)	E _{1/2} *	V _o (V)	E _{1/2} *
10	(2)	-810	0.9	-795	0.8
11	(14)	-810	0.8	-790	0.8
12	(18)	-800	0.7	-790	0.8
13	(19)	-785	0.8	-765	0.8
14	(23)	-795	0.7	-775	0.7
15	(24)	-800	0.9	-790	0.9
16	(27)	-770	0.8	-760	0.8
17	(30)	-805	0.9	-790	0.9
18	(48)	-810	0.9	-790	0.8

* : (ルクス・秒)

【0063】

実施例19

アゾ顔料(52)1重量部とテトラヒドロフラン40重量部を、ペイントコンディショナー装置でガラスビーズと共に4時間分散処理した。こうして得た分散液に、例示化合物(18)を2.5重量部、ポリカーボネート樹脂(PCZ-200;三菱ガス化学製)10重量部、テトラヒドロフラン60重量部を加え、さらに30分間のペイントコンディショナー装置で分散処理を行った後、アプリケーションにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布し、膜厚約15 μ の感光体を形成した。この感光体の電子写真特性を、実施例1と同様にして評価した。ただし、印加電圧のみ+5kVに変更した。その結果、第一回目の帯電電位(V_o)+450V、半減露光量(E_{1/2})1.3ルクス・秒、5000回繰り返し後の帯電電位(V_o)+435V、半減露光量(E_{1/2})1.2ルクス・秒と、高感度でしかも変化の少ない、優れた特性を示した。

【0064】

実施例20~27

実施例19のアゾ顔料(52)及び例示化合物(18)の代わりに、それぞれ表3に示すアゾ顔料及び例示化合物を用いる他は、実施例19と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

実施例	アゾ顔料	例示化合物	1回目		5000回目	
			V _o (V)	E1/2*	V _o (V)	E1/2*
20	(52)	(3)	440	1.2	430	1.1
21	(52)	(7)	415	1.2	400	1.2
22	(56)	(2)	430	1.3	410	1.3
23	(56)	(5)	400	1.2	390	1.1
24	(53)	(19)	455	1.3	445	1.2
25	(54)	(26)	430	1.2	415	1.2
26	(55)	(21)	420	1.2	405	1.3
27	(57)	(29)	410	1.4	395	1.4

* : (ルクス・秒)

【0066】

比較例 1

例示化合物(18)の代わりに下記比較化合物(58)を用いる他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は-720V、半減露光量(E1/2)は2.0ルクス・秒と感度が低く、また5000回目の帯電電位(V_o)は-505V、半減露光量(E1/2)1.7ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

【0067】

比較例 2

例示化合物(18)の代わりに下記比較化合物(59)を用いる他は、実施例10と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V_o)は-725V、半減露光量(E1/2)は1.3ルクス・秒と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V_o)は-325V、半減露光量(E1/2)1.0ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

【0068】

比較例 3

例示化合物(18)の代わりに下記比較化合物(60)を用いる他は、実施例19と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果帯電電位(V_o)が365V、半減露光量(E1/2)が6.6ルクス・秒と感度不足であった。

【0069】

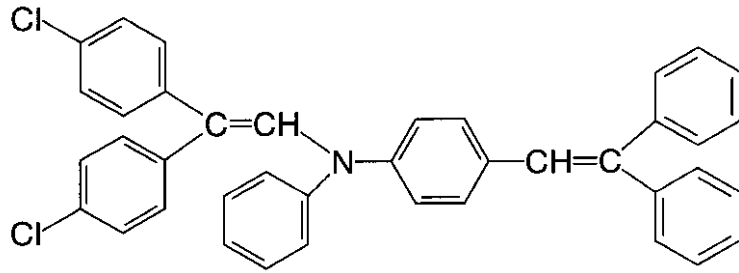
【化19】

10

20

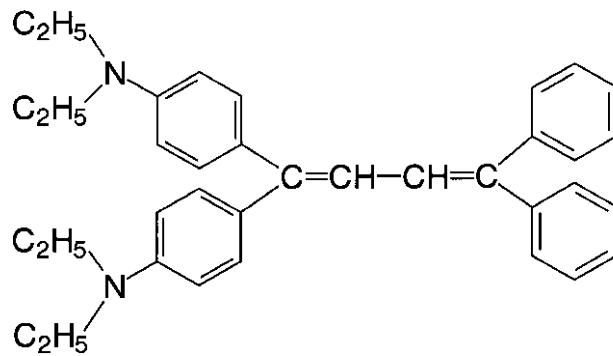
30

(58)



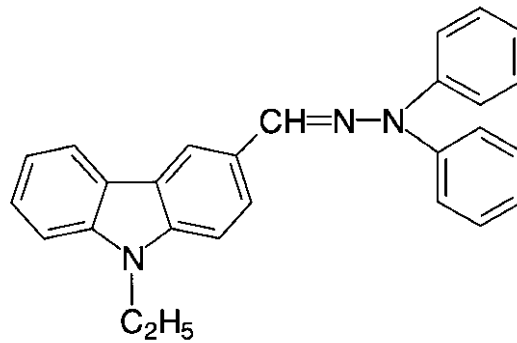
10

(59)



20

(60)



30

【0070】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明の有機光導電性材料を用いれば高感度で高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができる。

40

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

G03G 5/06 313

G03G 5/06 319

CA(STN)

REGISTRY(STN)