

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4389349号  
(P4389349)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月16日(2009.10.16)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 5/05 (2006.01)

G 0 3 G 5/05 1 0 1

G 0 3 G 5/06 (2006.01)

G 0 3 G 5/06 3 1 3

請求項の数 4 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2000-144960 (P2000-144960)  
 (22) 出願日 平成12年5月17日(2000.5.17)  
 (65) 公開番号 特開2001-324826 (P2001-324826A)  
 (43) 公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)  
 審査請求日 平成19年4月16日(2007.4.16)

(73) 特許権者 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都港区芝4丁目14番1号  
 (72) 発明者 藤井 章照  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番  
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

審査官 磯貝 香苗

(56) 参考文献 特開平10-020518 (JP, A)  
 特開平11-038654 (JP, A)  
 特開平09-043870 (JP, A)  
 特開2000-081755 (JP, A)  
 )  
 特開平02-127654 (JP, A)  
 最終頁に続く

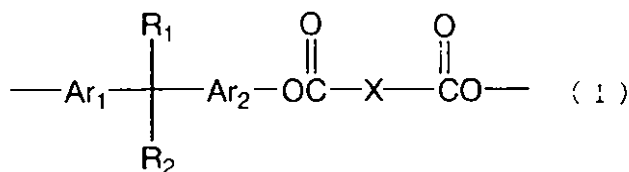
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されてなる電子写真感光体において、該感光層が、少なくともポリエステル樹脂及びブタジエン系電荷輸送材料を含有し、当該ポリエステル樹脂が下記一般式(1)で表される構造単位を有するもの(但し、該ポリエステル樹脂はジカルボン酸構造部分がイソフタル酸由来とテレフタル酸由来のジカルボン酸単位を有する共重合体であり、かつイソフタル酸由来のジカルボン酸単位が全ジカルボン酸単位に対して30%以下である。)であることを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

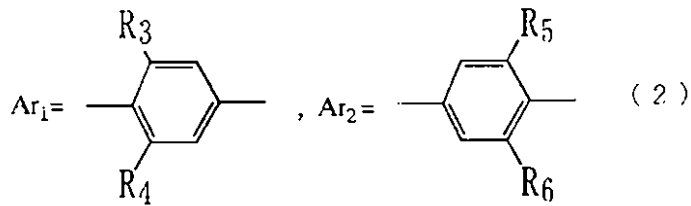


(一般式(1)中、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は置換基を有しても良いベンゼン環を表し、Xは置換基を有しても良いベンゼン環を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、アリール基のいずれか、またはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が連結した環状アルキリデン基を表す。)

【請求項2】

ポリエステル樹脂が、上記一般式(1)において、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ が下記構造で表され、しかも $R_1$ 及び $R_2$ がそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であるか、あるいは $R_1$ 及び $R_2$ が一体となってシクロヘキシル基を形成してなる、請求項1に記載の電子写真感光体。

【化2】



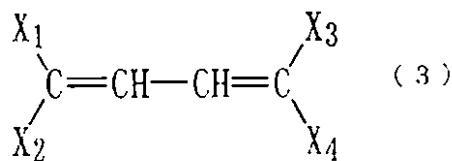
10

(一般式(2)中、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に水素原子、あるいは炭素数5以下の低級アルキル基を表す。)

【請求項3】

ブタジエン系電荷輸送性材料が、下記一般式(3)で表される構造を有するものである請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【化3】



20

(一般式(3)中、 $X_1 \sim X_4$ は置換基を有しても良いアリール基を表す。)

【請求項4】

前記一般式(1)で表される構造単位を有するポリエステル樹脂において、イソフタル酸に由来するジカルボン酸単位的全ジカルボン酸単位に対する共重合比の割合が10～30%であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真感光体に関する。詳しくは電子写真プロセスを用いた複写機、プリンターなどに用いられる耐久性の優れた電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

カールソン法による電子写真画像形成方法においては、感光体表面を一様帯電させた後に、この表面を形成する画像情報に応じた露光を行うことにより電荷を消失させ、該感光体表面に静電潜像を形成する。ついで、その静電潜像をトナーによって現像、可視化し、さらに、トナー像を感光体上から転写紙等に転写後、定着させる。一方、転写後の感光体は、その表面に残留するトナーの除去や除電等を行うことにより、表面が初期化され繰り返し使用される。

40

【0003】

従って、電子写真感光体は帯電特性、感度が良好で、暗減衰性が小さい等の感光特性が要求されると共に、繰り返し使用において、耐刷性、耐磨耗性、耐傷性、滑り性等の機械的性質や、コロナ放電時に発生するオゾン、 $NO_x$ 等の活性種に対する化学的耐性、紫外線等の光に対する耐光性についても良好なことが要求される。

【0004】

従来、電子写真感光体には、セレン、セレン-テルル合金、セレン化ヒ素、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機系光導電物質が広く用いられてきた。しかし、これら無機系光導電

50

物質は人体に対して有害であり廃棄に問題があったり、コストが高くなるなどの問題があった。

このような理由から、低公害であり、製造が容易である特長を持つ有機系の光導電物質を感光層に用いた感光体が主流となっている。特に光を吸収して電荷を発生する機能と、発生した電荷を輸送する機能を分離した電荷発生層及び、電荷移動層からなる積層型の感光体が大部分を占めている。これらの感光体は、複写機、レーザープリンター等の分野に広く用いられている。

#### 【 0 0 0 5 】

また、近年、電子写真方式の複写機、プリンターにおいては、大量の画像を迅速に形成できること、メンテナンスに手間がかからないことなどが要請されており、これに対応するためには、感光体の高耐刷化が不可欠であるが、有機系の感光体には、無機系の感光体に比べて機械的特性が弱く、繰り返し使用すると磨耗しやすい、傷つきやすいという欠点がある。

#### 【 0 0 0 6 】

このような欠点を改善するため、種々の検討が行われている。感光層上に保護層を設ける試みは以前から試みられているが、製造面での問題、およびオゾン、 $\text{NO}_x$ 等の耐ガス性等の耐久性面での問題を全て克服するのが難しく、ほとんど実用化には至っていない。感光層中に多く含まれている電荷輸送物質の量を減らすと、磨耗量は減少するが、感光特性は劣化する。また、電荷輸送層のバインダーの分子量を増加すると磨耗量は減少するが、塗布液の粘度が上昇するため、塗布の段階でタレやムラなどの欠陥が生じやすくなったり、塗布速度が低下することで生産性が上がらない、等の問題がある。また最近では無機フィラーや潤滑性粒子を電荷輸送層に分散させる方法が考案されているが、粒子によって入射光が散乱されるため、感度が大きく劣化したり、塗布液中の分散粒子が放置しておくで沈降するなどの欠点があり、感光特性、塗布性等の特性を損なわずに機械特性を改善させた電子写真感光を得るのは困難であった。

#### 【 0 0 0 7 】

一方、近年の高画質化の要求に対して大きな問題の一つとして、 $\text{NO}_x$ 等の酸性ガスによる感光体表面劣化に伴う画像ボケが挙げられる。この主要因としては、感光層中に多く含まれる電荷輸送材料が $\text{NO}_x$ 等のガスによって化学変化を起こし、感光体の表面抵抗が低下し、表面電荷の拡散が起きていることが推定原因として考えられる。従って、このような $\text{NO}_x$ 等のガス暴露によって、表面抵抗値がある一定レベル以下にならないことが必要と考えられる。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、繰り返し使用において、耐刷性、耐磨耗性、耐傷性、滑り性等の機械的性質に優れ、且つ、 $\text{NO}_x$ 等の酸性ガス暴露後も表面抵抗値が高く保たれ、画像ボケ等を起こさず、高画質化の要求に即した電子写真感光体を提供することにある。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【 課題を解決するための手段 】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層の最外層に特定の化合物を含有させることにより、帯電性、感度、残留電位等の電気特性、塗布性等を損なうことなく、上記機械的性質を改善させることを見出した。

#### 【 0 0 1 0 】

即ち本発明の要旨は、導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されてなる電子写真感光体において、該感光層が、少なくともポリエステル樹脂及びプタジエン系電荷輸送材料を含有し、当該ポリエステル樹脂が上記一般式(1)で表される(但し、該ポリエステル樹脂はジカルボン酸構造部分がイソフタル酸由来とテレフタル酸由来のジカルボン酸単位を有する共重合体であり、かつイソフタル酸由来のジカルボン酸単位が全ジカルボン酸単

10

20

30

40

50

位に対して30%以下である。)ことを特徴とする電子写真感光体、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

<導電性支持体>

本発明の対象とする電子写真感光体は、少なくとも感光層は導電性支持体上に設けられた構造を有する。

【0012】

感光層が形成される導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケル、亜鉛、インジウム、金、銀等の金属材料からなるドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物、あるいは表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化スズ、酸化インジウム、導電性高分子等の導電性層を設けたポリエステルフィルム、紙、ガラス等の絶縁性支持体が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。又、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。このように導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理、例えば、表面の酸化処理や薬品処理を行うことができる。

【0013】

形状はドラム、シート、ベルト、シームレスベルト等の任意の形状を取ることができる。上記した中でもアルミニウム等の金属のエンドレスパイプが好ましい支持体である。導電性支持体と感光層との間には通常使用されるような公知のバリアー層が設けられていてもよい。バリアー層としては、例えばアルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミドなどの有機層が使用される。

【0014】

有機層をバリアー層として用いる場合には単独あるいはチタニア、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム等の金属酸化物あるいは銅、銀、アルミニウム等の金属微粉末を分散させて用いてもよい。

これらのバリアー層の膜厚は適宜設定できるが、通常、0.05~20μm、好ましくは0.1~10μmの範囲である。

<感光層>

(1)層構成

感光層は、1 電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層したもの(二層型)、2 あるいは電荷発生層と電荷輸送層を逆に積層したもの(逆二層型)、さらには3 電荷輸送媒体中に電荷発生物質を分散したいわゆる分散型(単層型)などいずれも用いることができる。

【0015】

具体的には、電荷発生材料を直接蒸着あるいはバインダー樹脂との分散液として塗布して電荷発生層を作成し、その上に電荷輸送物質をポリエステルとともに溶解し、その分散液を塗布することにより、電荷輸送層を作成してなる積層型感光体(上記1)、電荷発生層と電荷輸送層の積層順序を前記と逆の構成としたもの(上記2)、あるいは電荷発生物質と電荷輸送物質とが、バインダー樹脂中に分散、溶解した状態で伝導性支持体上に塗布された一層型感光体(上記3)であってもよい。

(2)バインダー樹脂

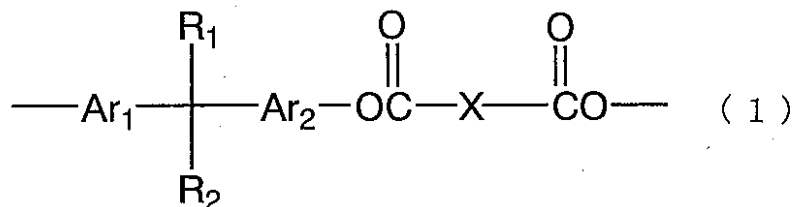
本発明の電子写真感光体は、その感光層にバインダー樹脂として、ポリエステル樹脂を用いたものである。

## 【 0 0 1 6 】

本発明において、用いられるポリエステルは、多塩基酸成分と多価アルコール成分から構成される。多塩基酸成分としては、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族飽和酸が用いられ、多価アルコール成分としては、各種ビスフェノールが用いられ、下記一般式（１）に示す、全芳香族ポリエステル樹脂（別称：ポリアリレート樹脂）が、高いガラス転移温度を有し、優れた耐熱性、耐磨耗性を示すことから用いられる。

## 【 0 0 1 7 】

## 【化４】



10

## 【 0 0 1 8 】

（一般式（１）中、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は置換基を有しても良いベンゼン環を表し、 $\text{X}$ は置換基を有しても良いベンゼン環を表す。 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は、それぞれ水素原子、置換基を有しても良いアルキル基、アリール基のいずれか、または $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ が連結した環状アルキリデン基を表す。）

20

一般式（１）において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は、水素原子、炭素数３以下のアルキル基、シクロヘキシル基であることは好ましく、水素原子がより好ましい。 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は、メチル基、フェニル基、を有する事、また無置換であることが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

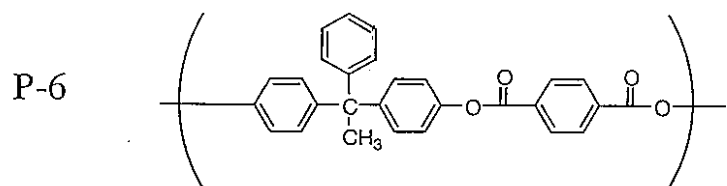
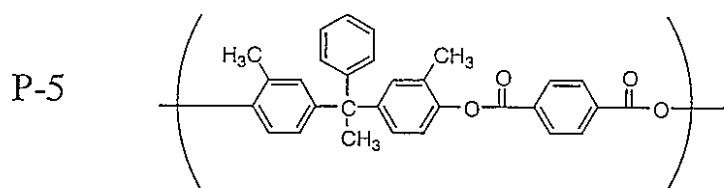
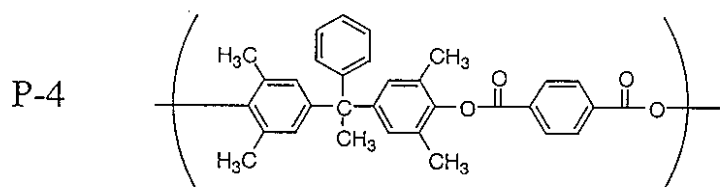
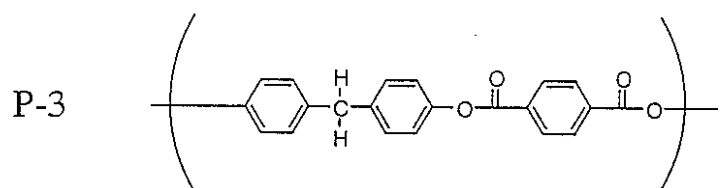
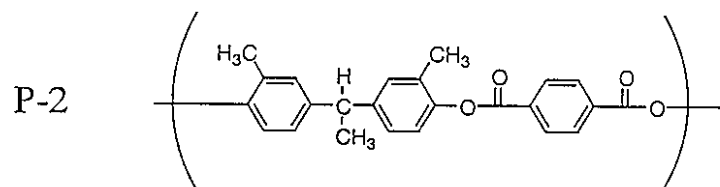
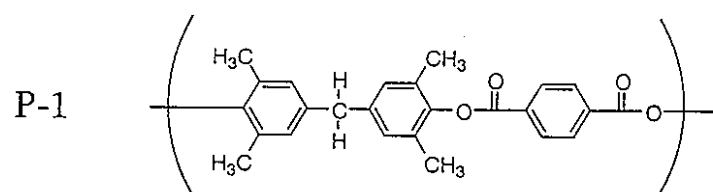
次に一般式（１）で示される化合物の主な具体例を表－１に示すが、これらに限定されるものではない。これらの構造は、単独では溶解性、液保存安定性に問題がある場合があるので、ジカルボン酸構造部分の異なるものと共重合することが好ましい（共重合の組み合わせの例：P－１／M－１，P－２／M－２，・・・P－３６／M－３６，P－１／P－５８，M－１／P－５８等）。共重合比は、通常１０／９０～９０／１０であるが、イソフタル酸を用いる場合には、電気特性の悪化を防ぐために、その比率を５０％以下にすることが好ましく、より好ましくは、３０％以下にすることである。

30

## 【 0 0 2 0 】

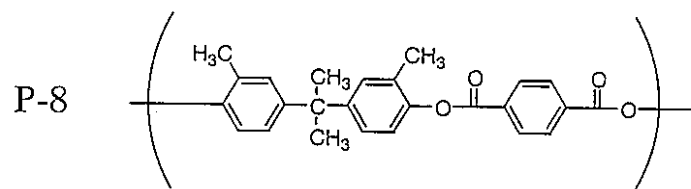
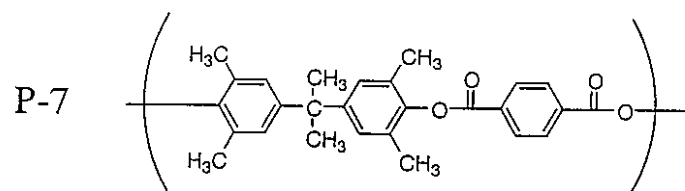
## 【表１】

表一 1

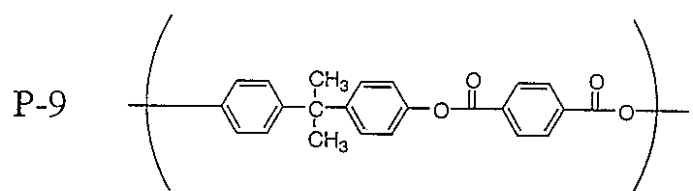


【 0 0 2 1 】

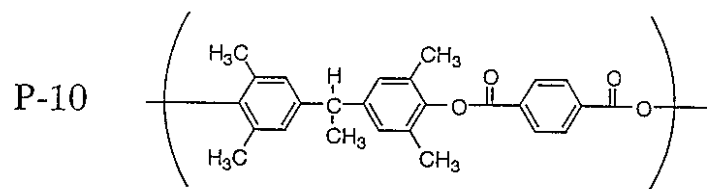
【 表 2 】



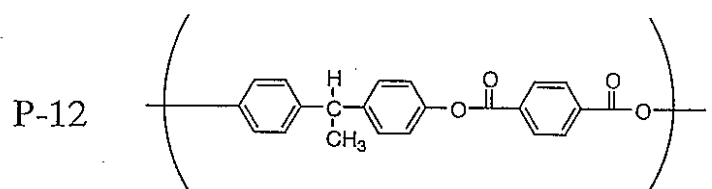
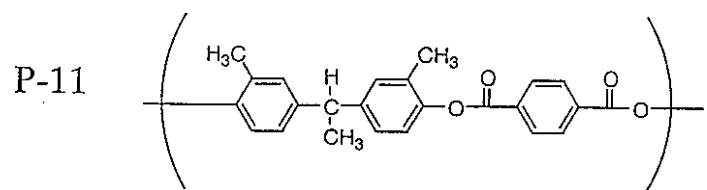
10



20



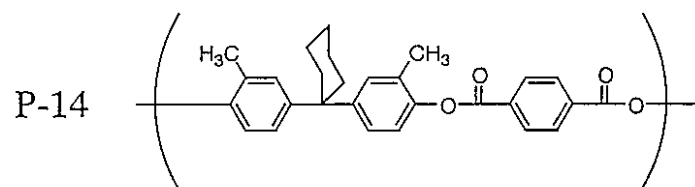
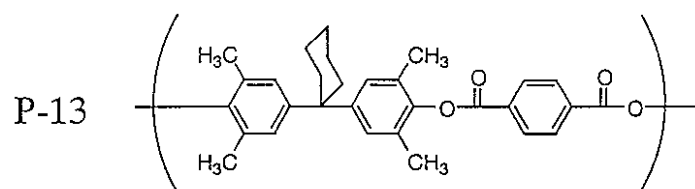
30



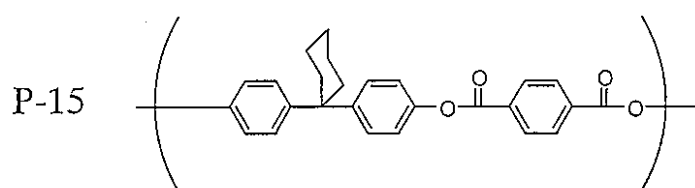
40

【 0 0 2 2 】

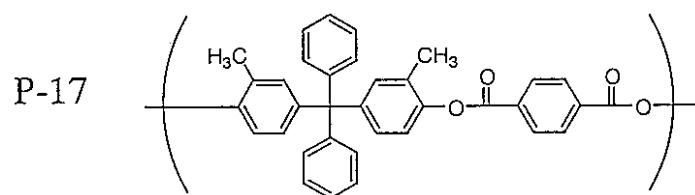
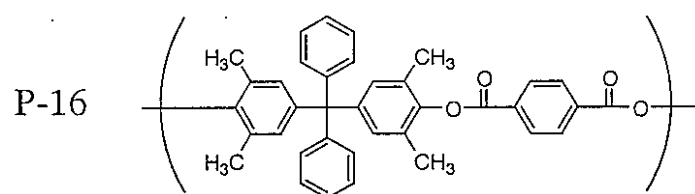
【 表 3 】



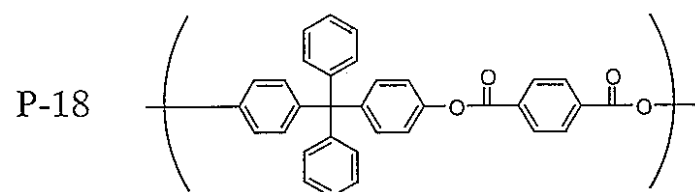
10



20



30

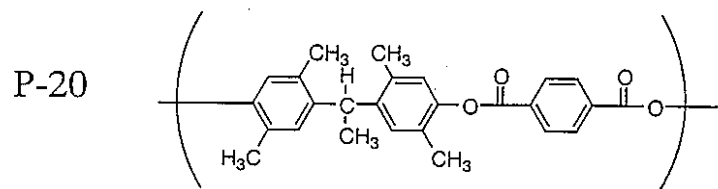
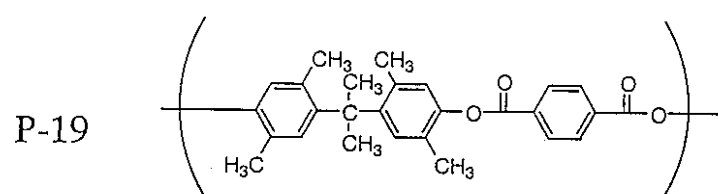


40

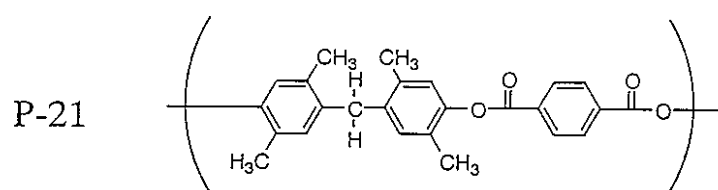
【 0 0 2 3 】

【 表 4 】

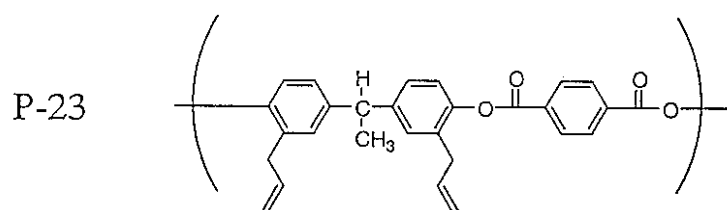
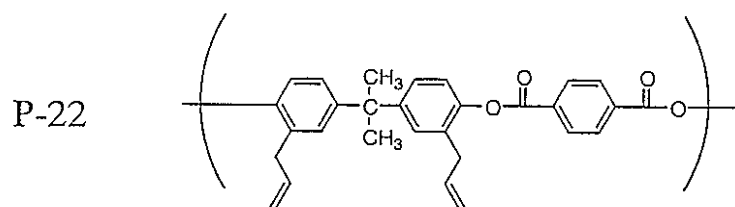




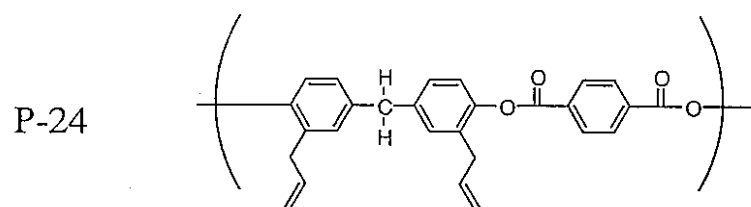
10



20



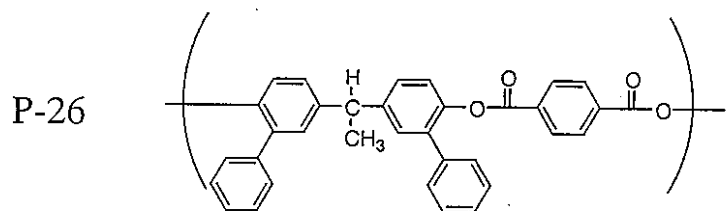
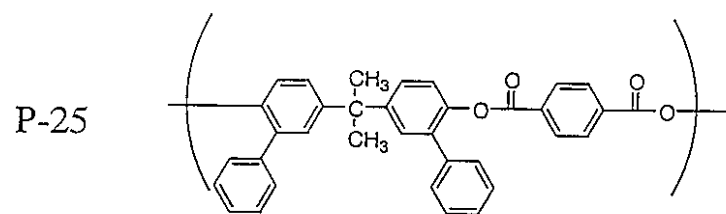
30



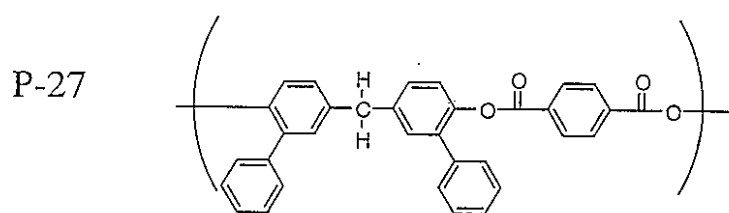
40

【 0 0 2 4 】

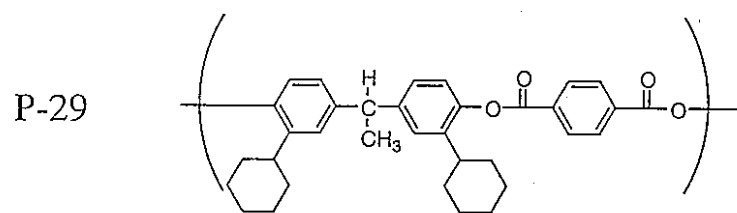
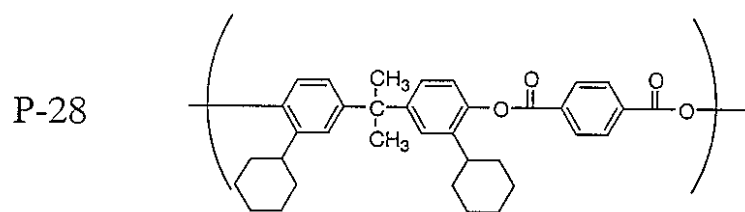
【 表 5 】



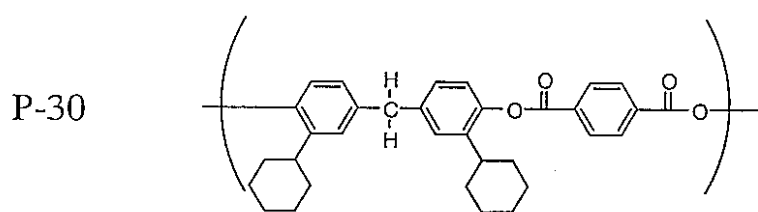
10



20



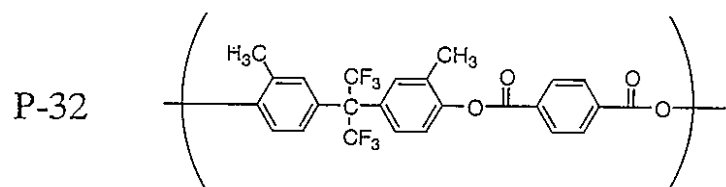
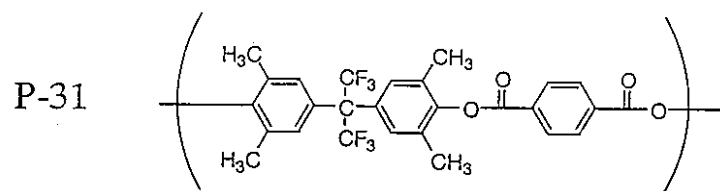
30



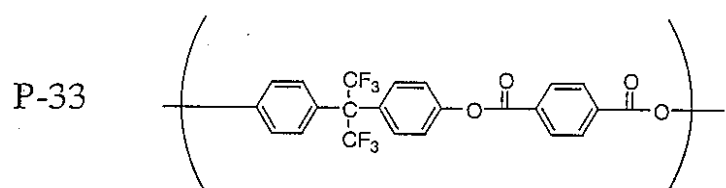
40

【 0 0 2 5 】

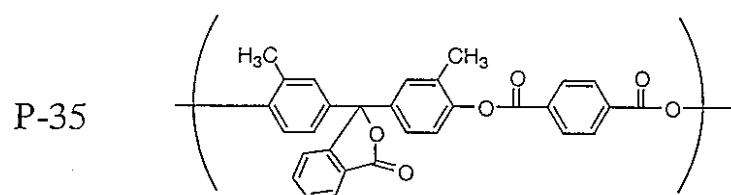
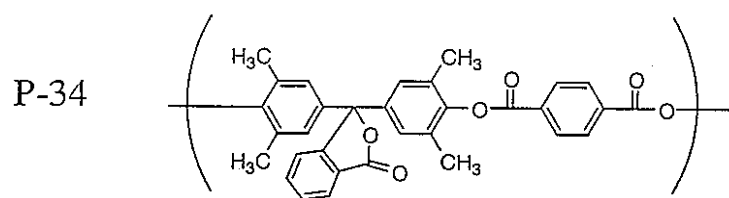
【 表 6 】



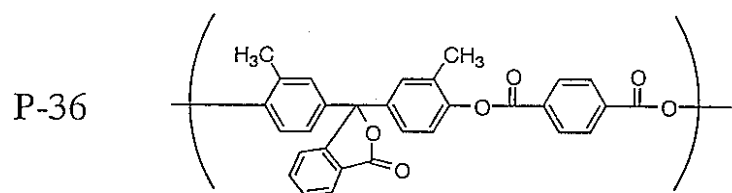
10



20



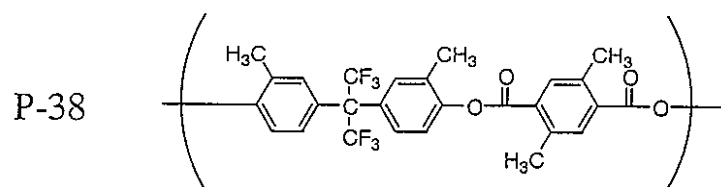
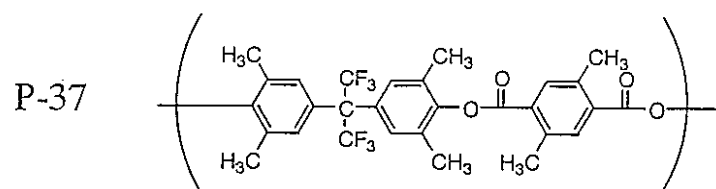
30



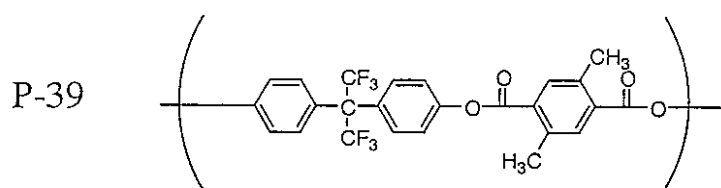
40

【 0 0 2 6 】

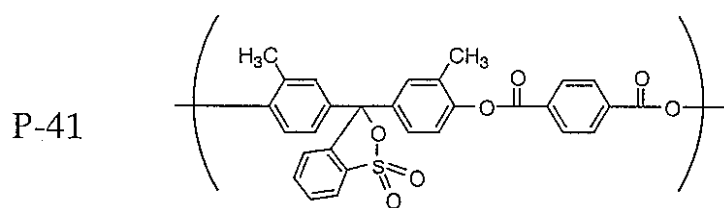
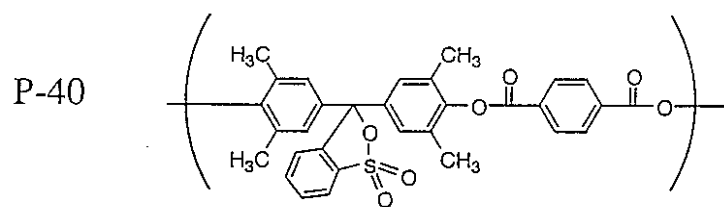
【 表 7 】



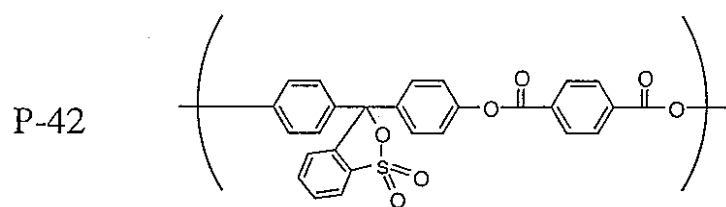
10



20



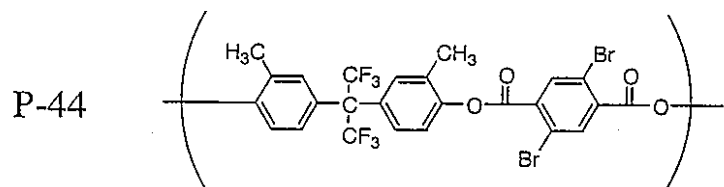
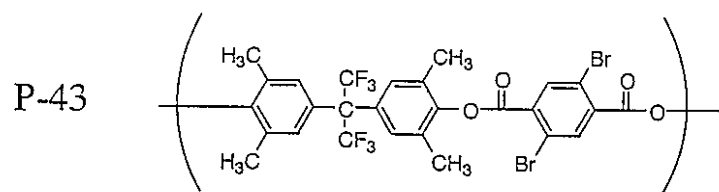
30



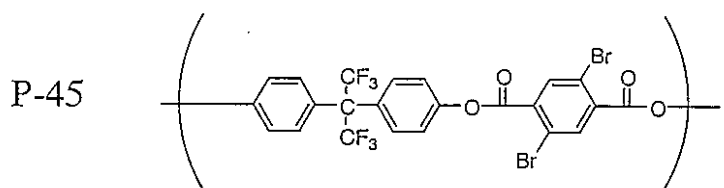
40

【 0 0 2 7 】

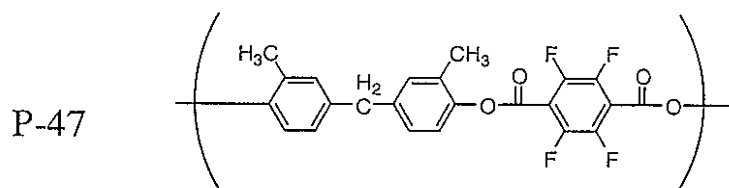
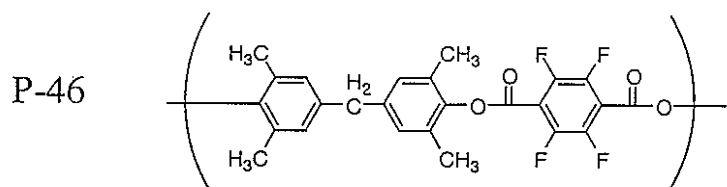
【 表 8 】



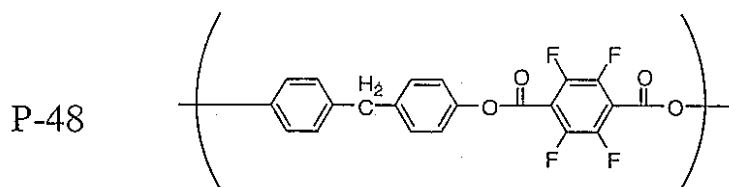
10



20



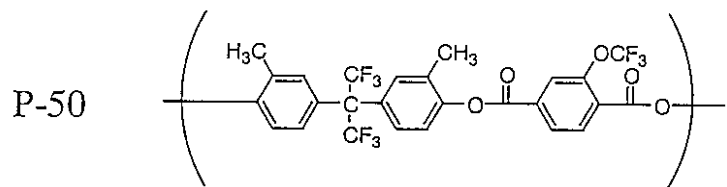
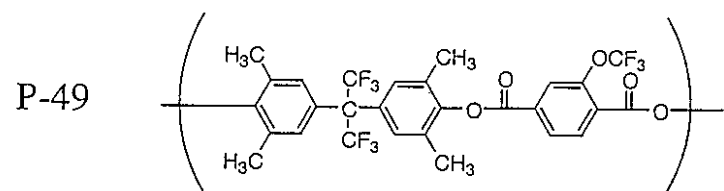
30



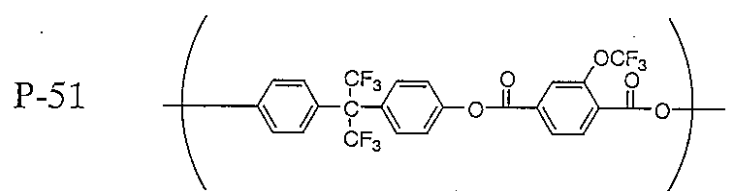
40

【 0 0 2 8 】

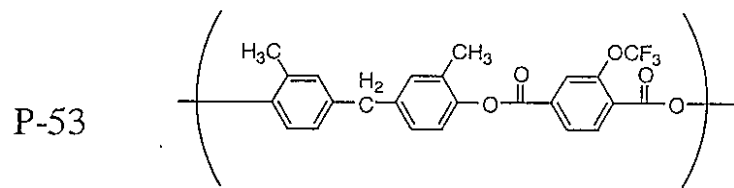
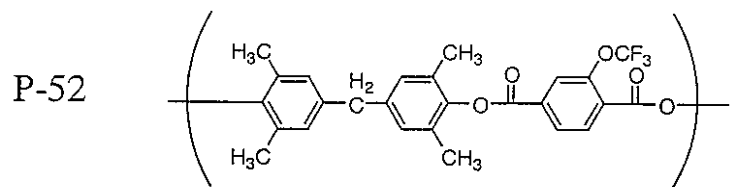
【 表 9 】



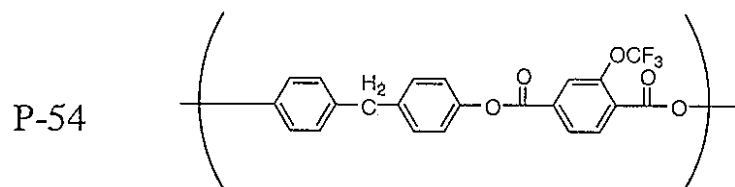
10



20



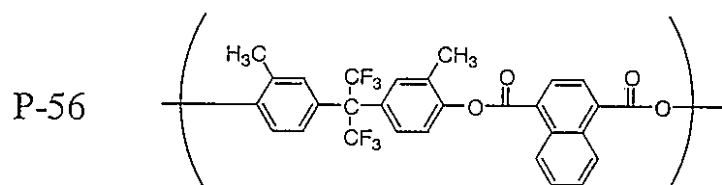
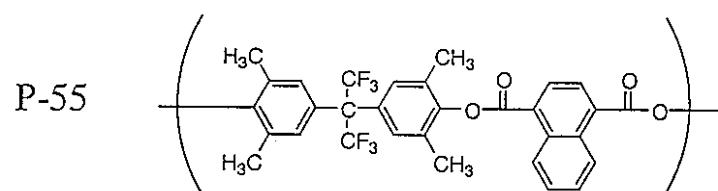
30



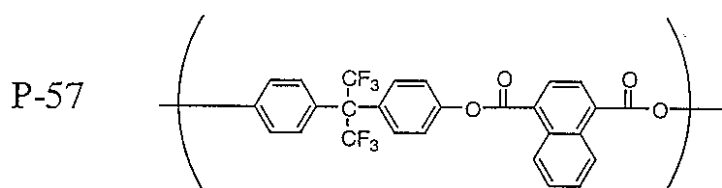
40

【 0 0 2 9 】

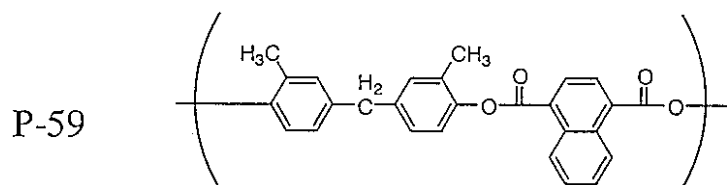
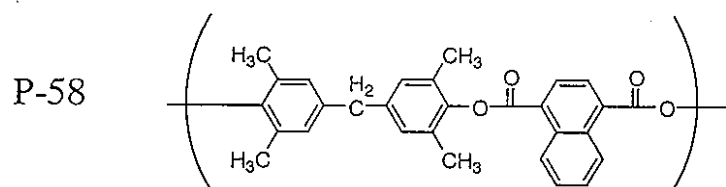
【 表 1 0 】



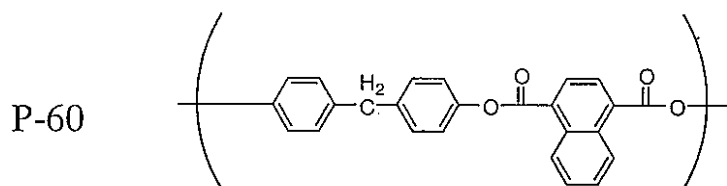
10



20



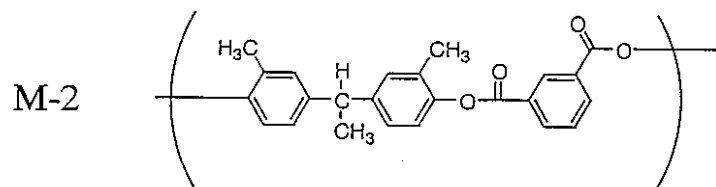
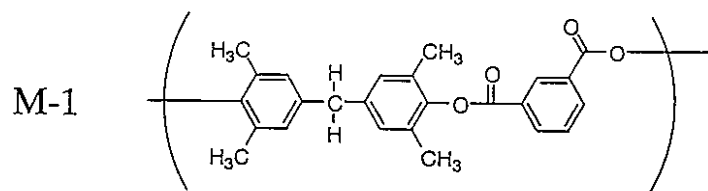
30



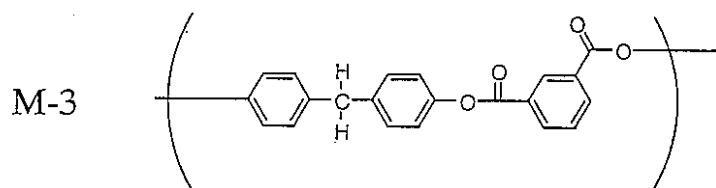
40

【 0 0 3 0 】

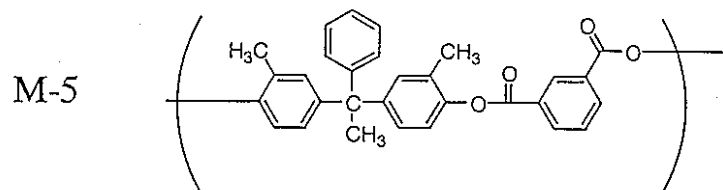
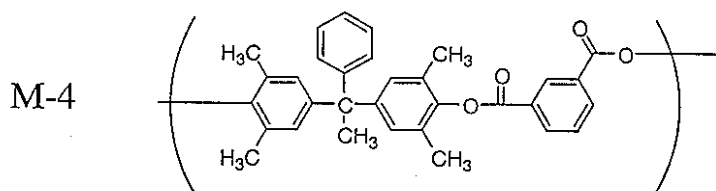
【 表 1 1 】



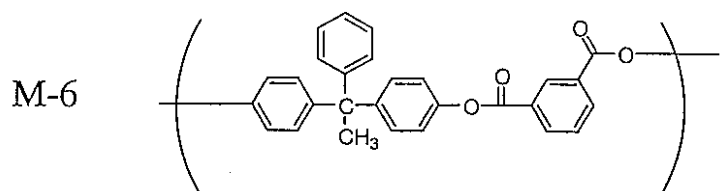
10



20



30

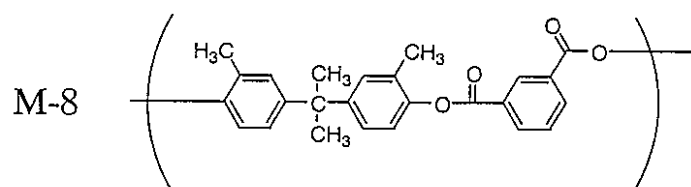
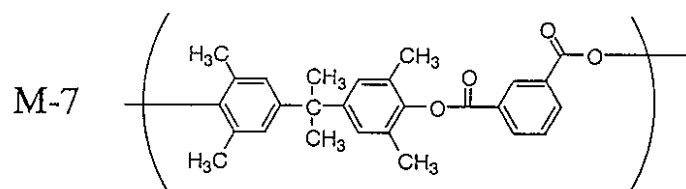


40

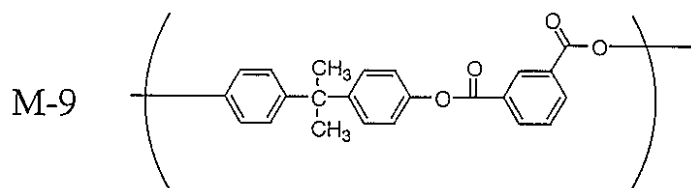
【 0 0 3 1 】

【 表 1 2 】

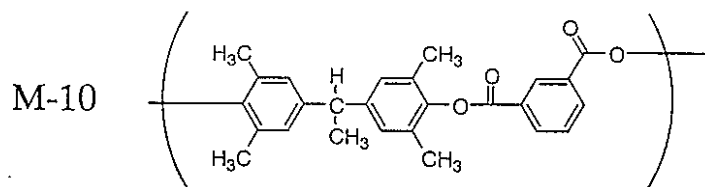




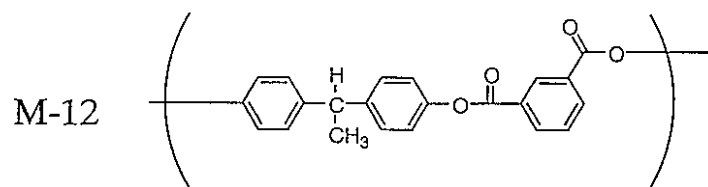
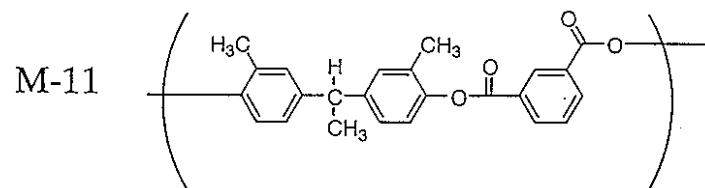
10



20



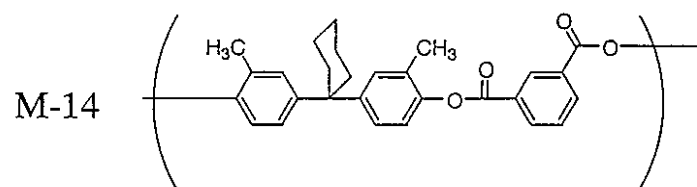
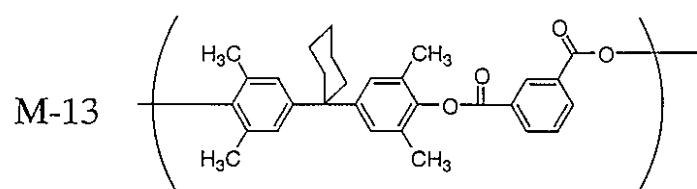
30



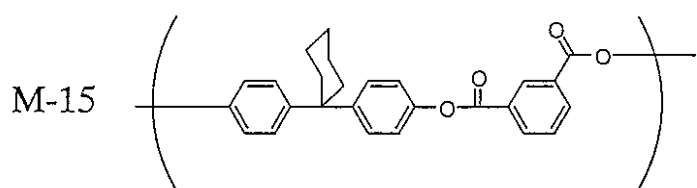
40

【 0 0 3 2 】

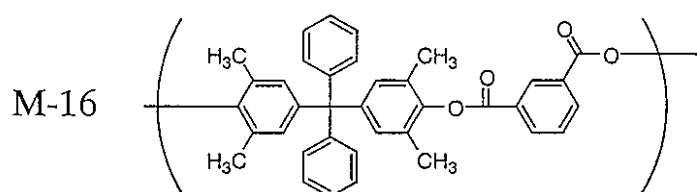
【 表 1 3 】



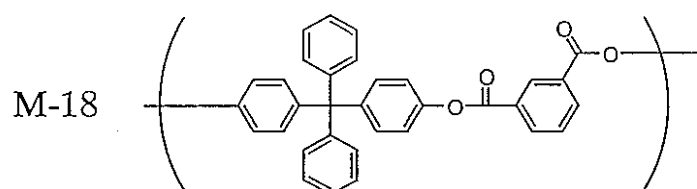
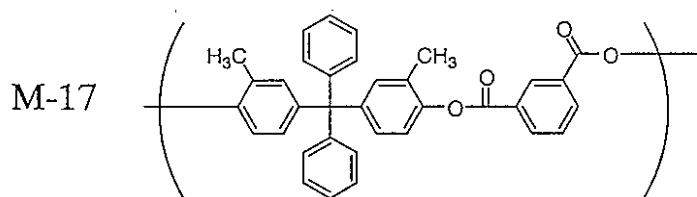
10



20



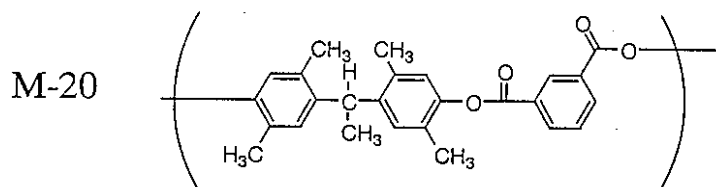
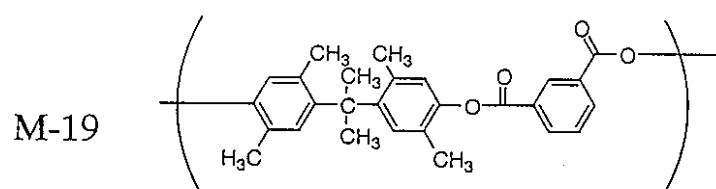
30



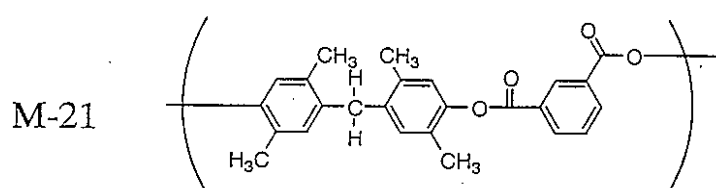
40

【 0 0 3 3 】

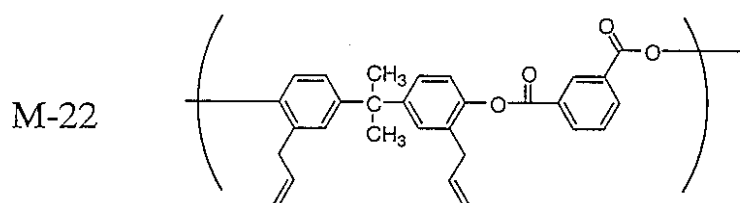
【 表 1 4 】



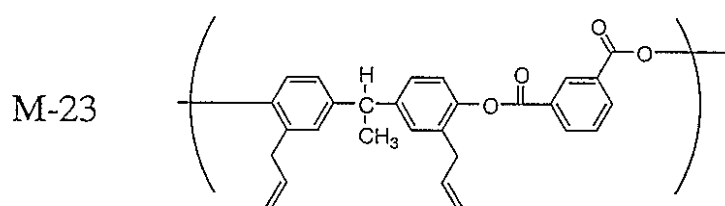
10



20

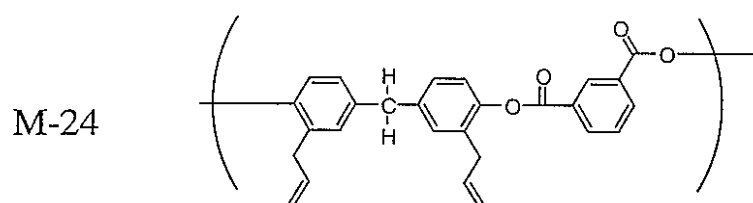


M-22



M-23

30



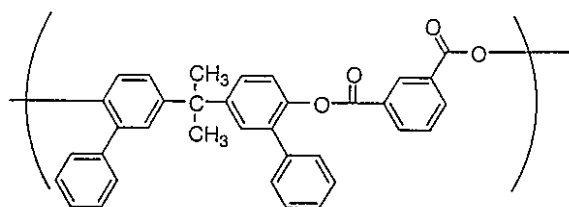
M-24

40

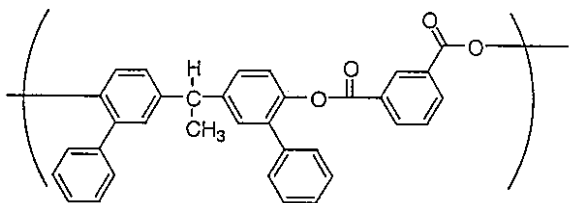
【 0 0 3 4 】

【 表 1 5 】

M-25

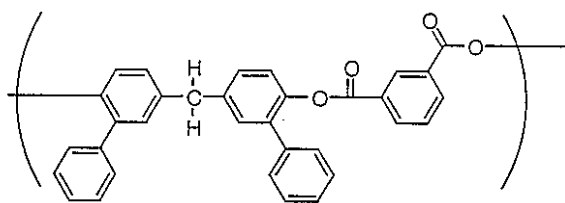


M-26



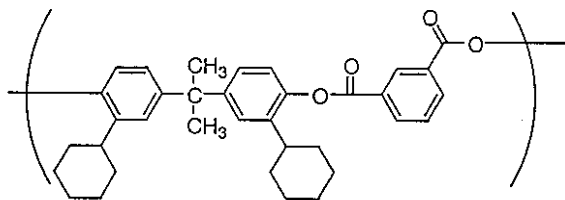
10

M-27

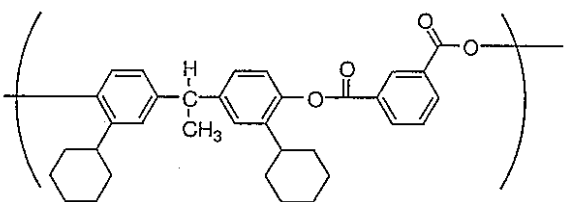


20

M-28

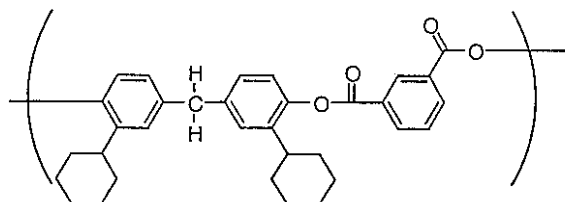


M-29



30

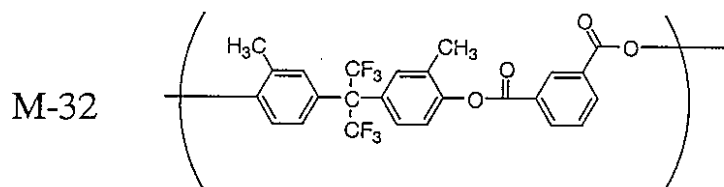
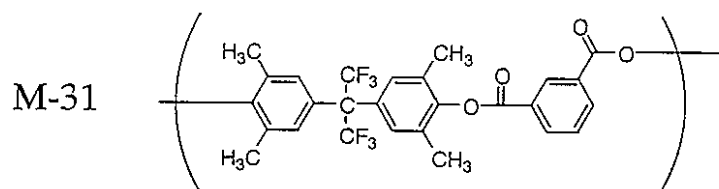
M-30



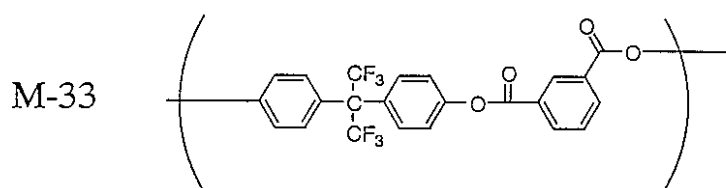
40

【 0 0 3 5 】

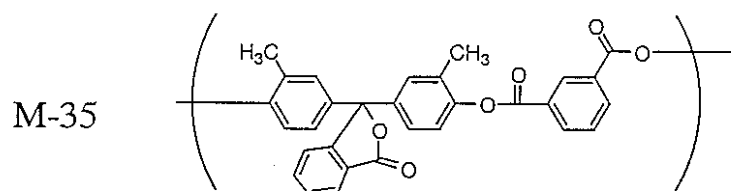
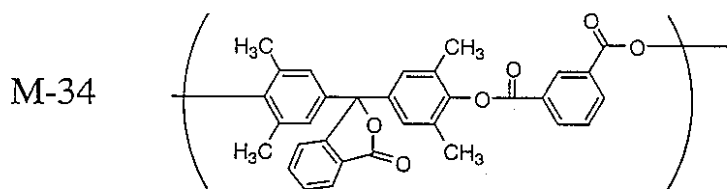
【 表 1 6 】



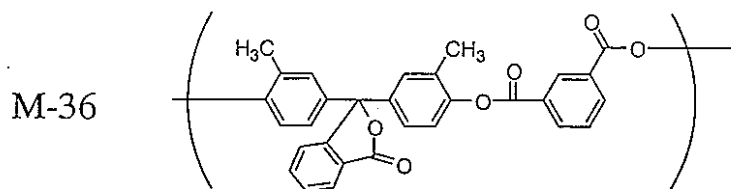
10



20



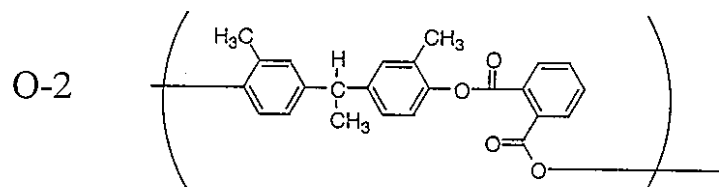
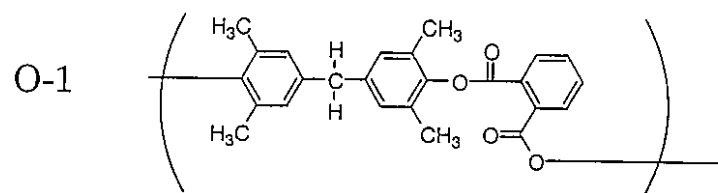
30



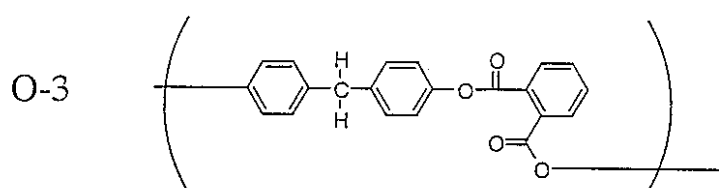
40

【 0 0 3 6 】

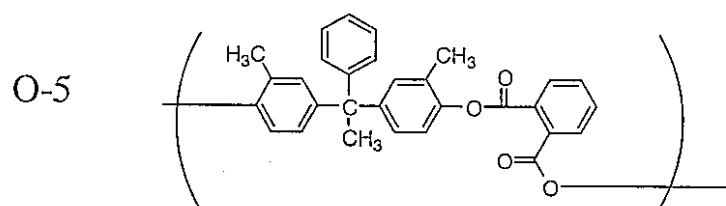
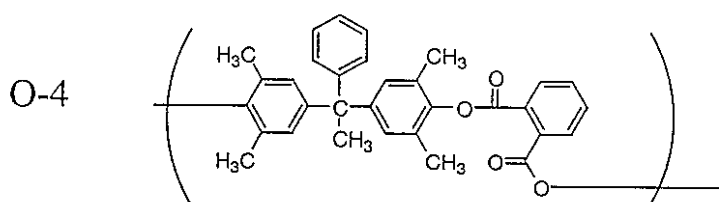
【 表 1 7 】



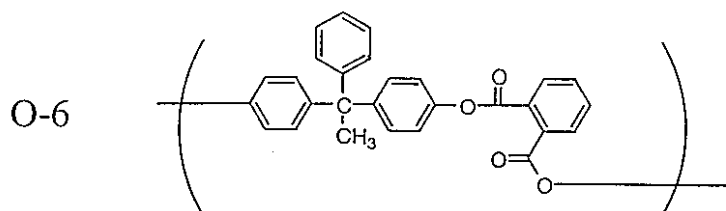
10



20



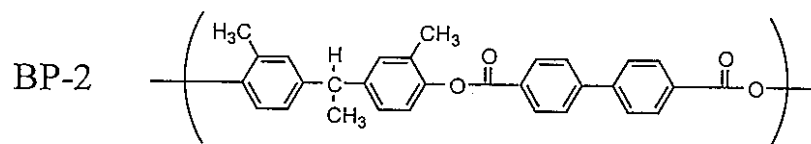
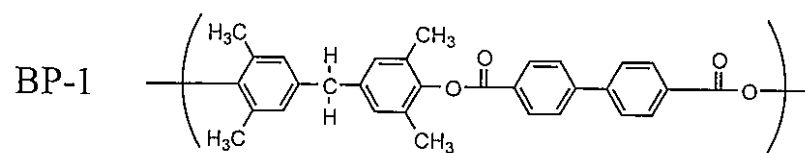
30



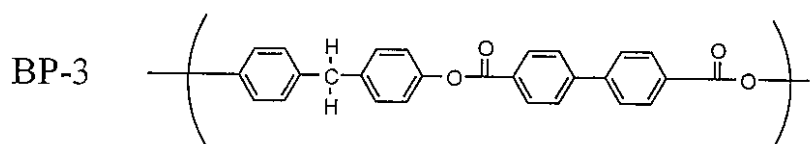
40

【 0 0 3 7 】

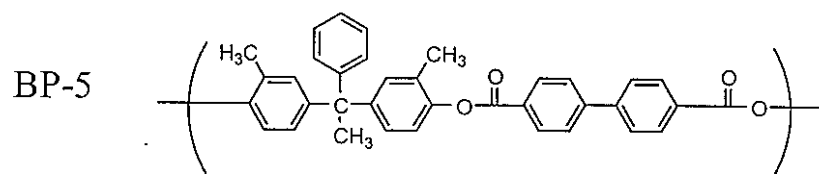
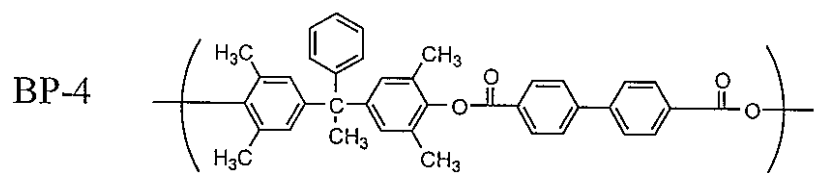
【 表 1 8 】



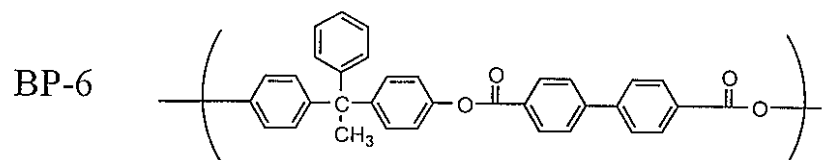
10



20



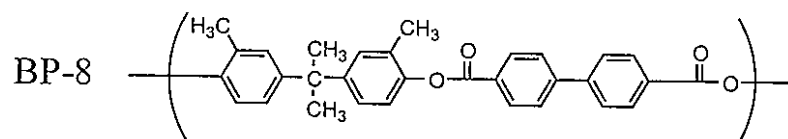
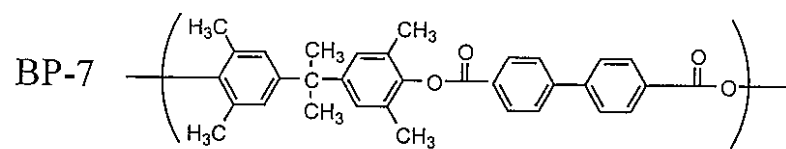
30



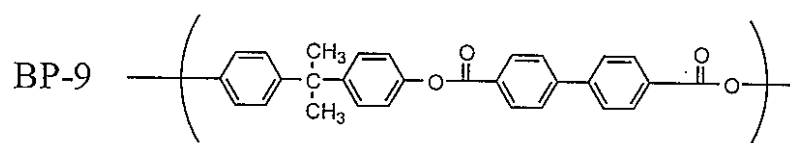
40

【 0 0 3 8 】

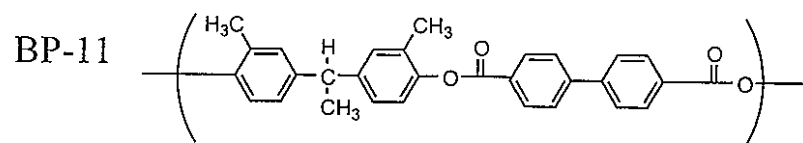
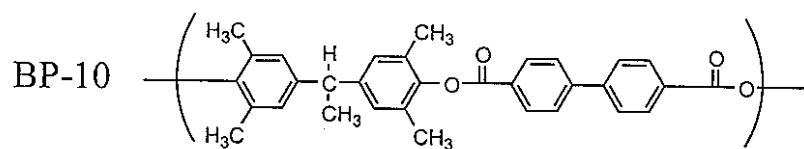
【 表 1 9 】



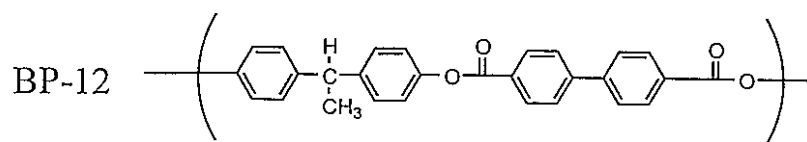
10



20



30

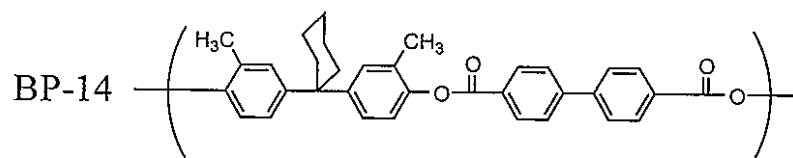
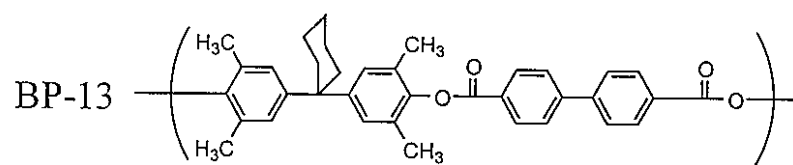


40

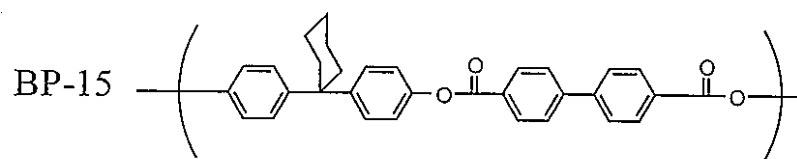
【 0 0 3 9 】

【 表 2 0 】

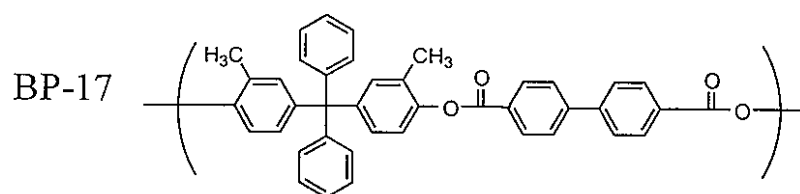
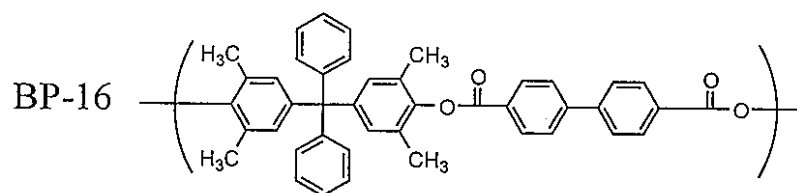




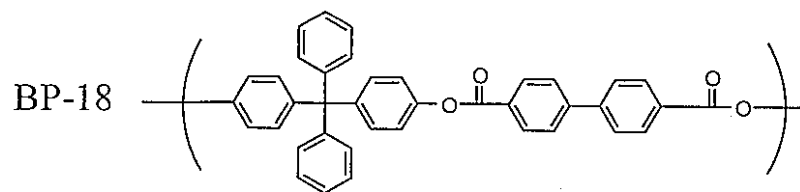
10



20



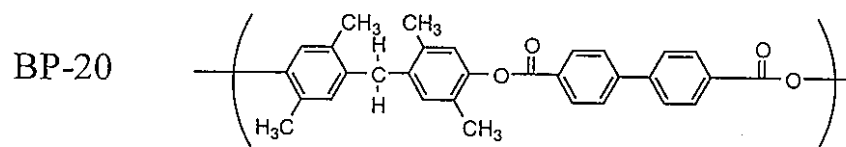
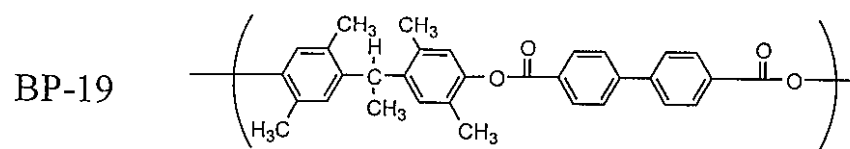
30



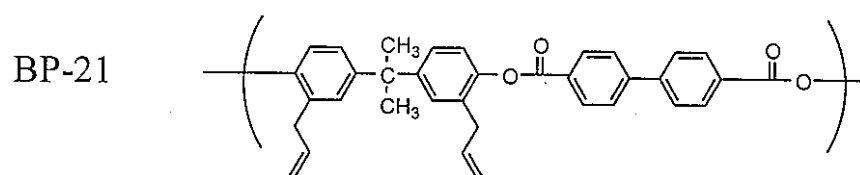
40

【 0 0 4 0 】

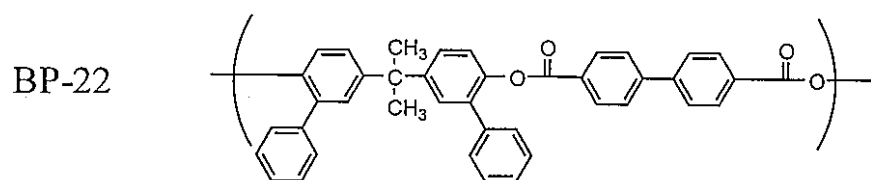
【 表 2 1 】



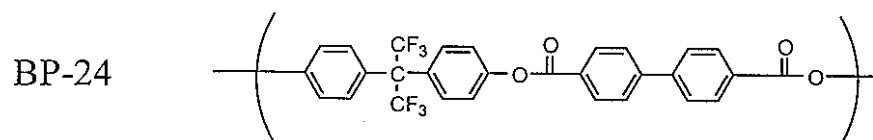
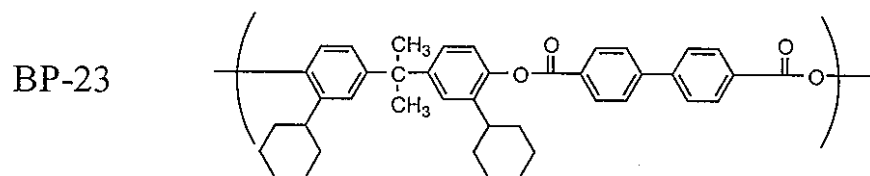
10



20



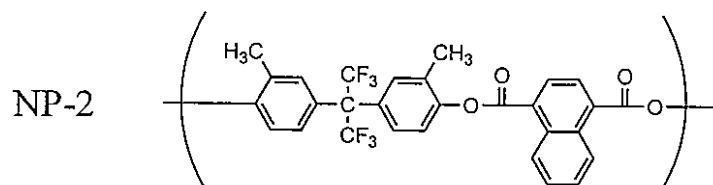
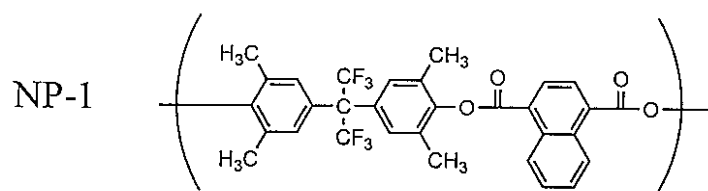
30



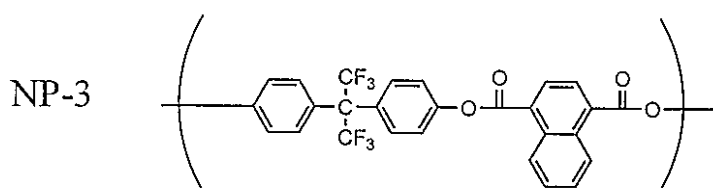
40

【 0 0 4 1 】

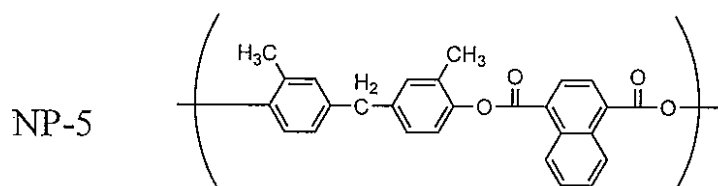
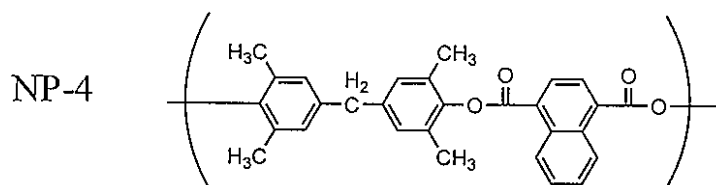
【 表 2 2 】



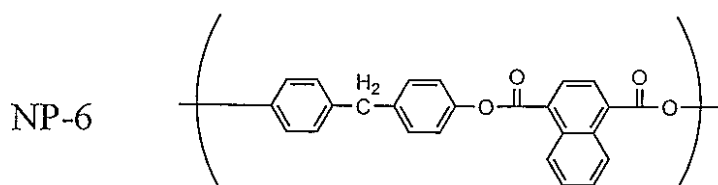
10



20



30



40

【 0 0 4 2 】

【 表 2 3 】



これらのポリアリレート樹脂中、耐磨耗性、溶剤に対する溶解性の観点から、上記一般式(1)において、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ が下記構造で表され、しかも $R_1$ 、 $R_2$ がそれぞれ独立に水素原子、あるいはメチル基、あるいは一体となってシクロヘキシル基であるであることが好ましい。

40

$$\text{Ar}_1 = \text{—} \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{R}_4 \end{array} \text{—} , \text{Ar}_2 = \text{—} \begin{array}{c} \text{R}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{R}_6 \end{array} \text{—} \quad (2)$$

50

(一般式(2)中、 $R_3 \sim R_6$ はそれぞれ独立に水素原子、あるいは炭素数5以下の低級アルキル基を表す。)

### (3) 電荷発生物質

感光層に含有される電荷発生物質としては、セレン及びその合金、ヒ素 - セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、CdS-Se等の合金、酸化チタン等の酸化物系半導体、アモルファスシリコン等のシリコン系材料、その他の無機光導電物質、フタロシアニン、アゾ色素、キナクリドン、多環キノン、ピリリウム塩、ペリレン、インジゴ、チオインジゴ、アントアントロン、ピラントロン、シアニン等の各種有機顔料、色素が使用できる。中でも無金属フタロシアニン、銅、塩化インジウム、塩化ガリウム、シリコン、錫、オキシチタニウム、亜鉛、バナジウム等の金属、又は酸化物、塩化物、水酸化物の配位したフタロシアニン類、モノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾ、ポリアゾ類等のアゾ顔料が望ましい。これらのうち、オキシチタニウムフタロシアニンが好ましく、さらに、Cu K 線によるX線回折においてブラッグ角  $(2 \pm 0.2) 27.3^\circ$  に最大回折ピークを示すY型結晶がより好ましい。

10

### 【0046】

これらの電荷発生物質は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

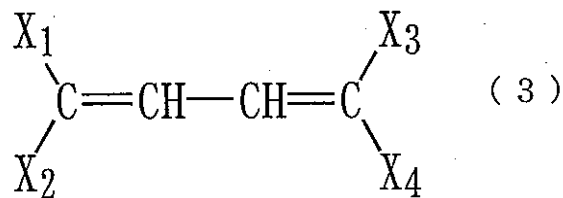
### (4) 電荷輸送物質

本発明において、感光層に用いられる電荷輸送物質は、下記一般式(3)で表されるブタジエン系構造を有するものが用いられる。

### 【0047】

20

### 【化6】



### 【0048】

30





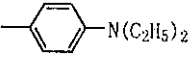
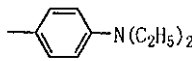


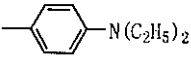
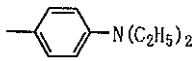
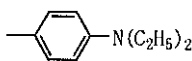
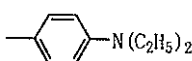
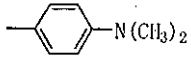
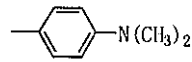


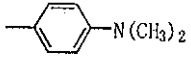
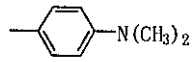
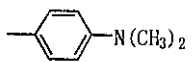
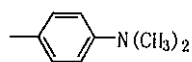
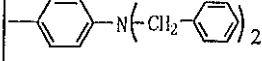
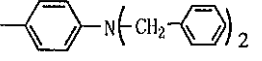


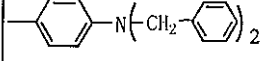
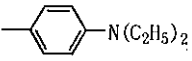


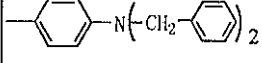
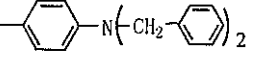
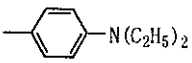
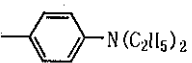
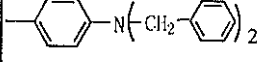
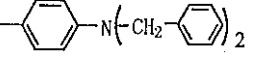
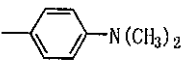
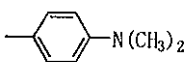
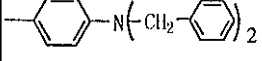
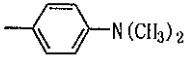


(一般式(3)中、 $X_1 \sim X_4$ は置換基を有しても良いフェニル基を表す。)

一般式(3)中、 $X_1 \sim X_4$ が有してもよい置換基の例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(1-プロピル)アミノ基、ジ(2-プロピルアミノ)基、ジ(1-ブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。好ましい化合物の具体例を表-2に示す。

### 【0049】

### 【表24】

表-2

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

【 0 0 5 0 】




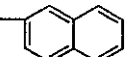
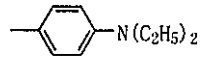
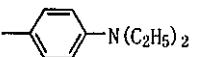

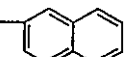
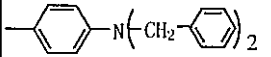
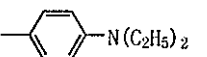

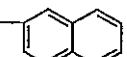
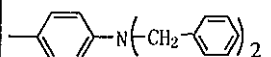
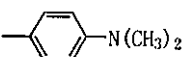

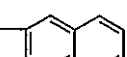
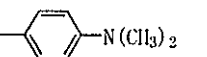
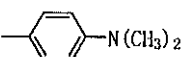

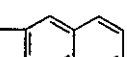
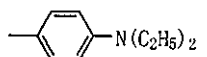
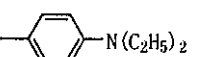
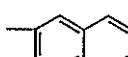
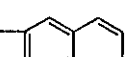
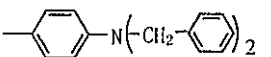
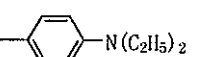
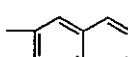
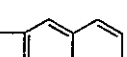
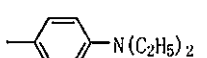
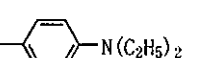
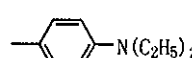
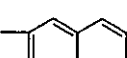
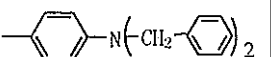
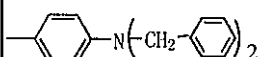
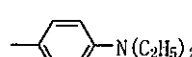
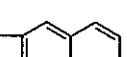
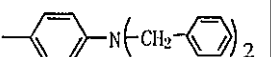
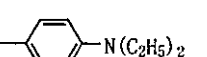
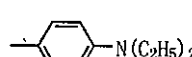
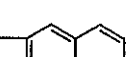
【 表 2 5 】

10

20

30

表-2 (つづき)

	X1	X2	X3	X4
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				

## 【0051】

上記ブタジエン化合物を含有する電荷輸送層は、他の電荷輸送材料を用いた場合よりも、表面抵抗が高い特徴が有り、NO<sub>x</sub>ガス暴露後、表面抵抗は低下するものの、まだ十分大きいため、画像劣化に至らない。ここで、好ましい表面抵抗値としては、NO<sub>x</sub>等のガス暴露後も、好ましくは $2 \times 10^{13}$ オーム・m以上、より好ましくは $5 \times 10^{13}$ オーム・m以上、さらに好ましくは $1 \times 10^{14}$ オーム・m以上を保持していることが望ましい。

## 【0052】

なお、本発明においては、上記ブタジエン系電荷輸送材料が主に用いられるが、他の電荷輸送材料と混合して使用することも可能である。この場合、混合には公知のいずれの電荷輸送材料のうち一つあるいは二つ以上を使用することができる。例えば、2, 4, 7-トリニトロフルオレノンなどの芳香族ニトロ化合物、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、オキサジアゾール誘導体、ピラズリン誘導体、チアジアゾール誘導体などの複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、エナミン化合物、これらの化合物が複数結合されたもの、あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などが挙げられる。

<感光層の形成方法>

10

20

30

40

50

上記各層を塗布する際に使用される溶媒、分散媒としては、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1, 2 - ジクロルエタン、1, 2 - ジクロルプロパン、1, 1, 2 - トリクロルエタン、1, 1, 1 - トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブ、等が挙げられる。

【0053】

これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、或いは2種以上を混合溶媒として用いても良い。

10

本発明の電子写真用感光体の感光層は成膜性、可撓性、機械的強度を向上させるために周知の可塑剤を含有していてもよい。

その際、上記塗布液中に添加する可塑剤として、フタル酸エステル、りん酸エステル、エポキシ化合物、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステル、メチルナフタレンなどの芳香族化合物などが挙げられる。

【0054】

感光層の塗布方法としては、スプレー塗布法、スパイラル塗布法、リング塗布法、浸漬塗布法等がある。

スプレー塗布法としては、エアスプレー、エアレススプレー、静電エアスプレー、静電エアレススプレー、回転霧化式静電スプレー、ホツスプレー、ホツエアレススプレー等があるが、均一な膜厚を得るための微粒化度、付着効率等を考えると回転霧化式静電スプレーにおいて、再公表平1 - 805198号公報に開示されている搬送方法、すなわち円筒状ワークを回転させながらその軸方向に間隔を開けることなく連続して搬送することにより、総合的に高い付着効率で膜厚の均一性に優れた電子写真感光体を得ることができる。

20

【0055】

スパイラル塗布法としては、特開昭52 - 119651号公報に開示されている注液塗布機またはカーテン塗布機を用いた方法、特開平1 - 231966号公報に開示されている微小開口部から塗料を筋状に連続して飛翔させる方法、特開平3 - 193161号公報に開示されているマルチノズル体を用いた方法等がある。

30

【0056】

また浸漬塗布法は、一例としては以下のような手順が挙げられる。

まず、電荷輸送物質（好ましくは前述の化合物）、バインダー、溶剤等を用いて好適な全固形分濃度が25%以上であってより好ましくは40%以下の、かつ粘度が通常50センチポアーズ～300センチポアーズ以下、好ましくは100センチポアーズ～200センチポアーズ以下の電荷輸送層形成用の塗布液を調整する。

【0057】

ここで実質的に塗布液の粘度はバインダーポリマーの種類及びその分子量により決まるが、あまり分子量が低い場合にはポリマー自身の機械的強度が低下するためこれを損わない程度の分子量を持つバインダーポリマーを使用することが好ましい。この様にして調整された塗布液を用いて浸漬塗布法により電荷輸送層が形成される。

40

【0058】

その後塗膜を乾燥させ、必要且つ十分な乾燥が行われる様に乾燥温度時間を調整すると良い。乾燥温度は、通常100～250、好ましくは、110～170、さらに好ましくは、120～140の範囲である。

乾燥方法としては、熱風乾燥機、蒸気乾燥機、赤外線乾燥機及び遠赤外線乾燥機等を用いることができる。

【0059】

このようにして形成される感光体にはまた、必要に応じ、下引き層、バリアー層、接着層

50



、ブロッキング層等の中間層、透明絶縁層、あるいは保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を有していてもよいことはいうまでもない。下引き層は通常、感光層と導電性支持体の間に使用され、通常使用される公知のものが使用できる。下引き層としては酸化チタン、酸化アルミニウム、ジルコニア、酸化珪素などの無機微粒子、有機微粒子、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの樹脂等の成分を使用することができる。これらの微粒子、樹脂は単独でまたは2種以上を混合して使用できる。下引き層の厚さは、通常0.01~50 μm、好ましくは0.01~10 μmである。

#### 【0060】

感光層と導電性支持体との間に公知のブロッキング層を設けることもできる。本感光体に表面保護層を設ける場合、保護層の厚みは0.01~20 μmが可能であり、好ましくは0.1~10 μmである。

保護層には前記のバインダーを用いることができるが、前記の電荷発生剤、電荷輸送剤、添加剤、金属、金属酸化物、などの導電材料を含有しても良い。ワックスの添加量は0.01~30重量%が可能であり、0.1~10重量%が好ましい。

#### 【0061】

更に、本発明の電子写真用感光体の感光層は成膜性、可とう性、塗布性機械的強度、製膜性、耐久性等を向上させるために周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤を含有していてもよい。

#### <積層型感光体>

##### ・電荷発生層

上述した 1 及び 2 の積層型感光層を形成する電荷発生層は、前記の電荷発生物質が、バインダー樹脂及び必要に応じ他の有機光導電性化合物、色素、電子吸引性化合物等と共に溶剤に溶解あるいは分散し、こうして得られる塗布液を塗布乾燥して電荷発生層を得る。

#### 【0062】

電荷発生物質は通常ボールミル、超音波分散器、ペイントシェイカー、アトライター、サンドグラインド等により適当な分散媒に分散、溶解し、必要に応じてバインダー樹脂を添加して塗布液を調整し、この塗布液をディッピング法、スプレー法、バーコーター法、ブレード法、ロールコーター法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、等の塗布法により塗布後、乾燥する。また電荷発生層は上記電荷発生物質を蒸着、スパッタリング等の気相製膜法で製膜したものであってもよい。

#### 【0063】

具体的には、電荷発生物質の微粒子を、例えばポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテルなどの各種バインダー樹脂で結着した形の分散層で使用してもよい。更に、バインダー樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリアミド、けい素樹脂等が挙げられる。この場合の電荷発生材料（電荷発生物質）の使用比率はバインダー樹脂100重量部に対して通常5~500重量部、好ましくは20~300重量部、電荷発生層の膜厚は通常0.01~5 μm、好ましくは0.05~2 μm、より好ましくは0.15~0.8 μmが好適である。また電荷発生層は必要に応じて塗布性を改善するためのレベリング剤や酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。更にまた電荷発生層は上記電荷発生材料の蒸着膜であってもよい。

##### ・電荷輸送層

電荷輸送物質としては、前述したものが使用される。

#### 【0064】

電荷輸送層に使用されるバインダー樹脂としては、上述した、本発明のポリエステル樹脂の他に、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどのビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノキシ、エポキシ、シリコーン樹脂などを共用したり、共重合する事も可能であり、またこれらの部分的架橋硬化物も使用できる。

#### 【0065】

バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100重量部に対して、通常、10～200重量部、好ましくは30～150重量部の範囲で使用される。

電荷輸送層の膜厚は、通常、10～50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは13～35  $\mu\text{m}$ の厚みで使用されるのがよい。

10

#### 【0066】

さらに、電荷輸送層には、必要に応じて酸化防止剤、電子吸引性化合物、増感剤等の各種添加剤並びに他の電荷輸送材料を含んでいてもよい。

またこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。このような添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。

#### ・感光層の形成方法

電荷発生層と電荷輸送層の二層からなる感光層の場合は、電荷発生層の上に上記塗布液を塗布するか、上記塗布液を塗布して得られる電荷輸送層の上に電荷発生層を形成させることにより、製造することができる。

20

#### 【0067】

塗布液調製用の溶剤としてはテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；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媒；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類；ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素などのアミン系化合物を溶解させる溶剤が挙げられる。勿論これらの中からバインダーを溶解するものを選択する必要がある。

#### 【0068】

このようにして形成される感光体にはまた、必要に応じ、バリアー層、接着層、ブロッキング層等の中間層、透明絶縁層、あるいは保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を有していてもよいことはいうまでもない。

30

最表面層としては、従来公知の例えば熱可塑性あるいは熱硬化性ポリマーを主体とするオーバーコート層を設けてもよい。

#### 【0069】

各層の形成方法としては層に含有させる物質を溶剤に溶解または分散させて得られた塗布液を順次塗布する等の公知の方法が適用できる。

#### <単層型感光体>

上述した3の分散型感光層の場合、用いられる電荷発生物質の種類は、前記したものと同様であるが、その粒子径は充分小さいことが必要であり、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、0.5  $\mu\text{m}$ 以下で使用される。

40

#### 【0070】

感光層内に分散される電荷発生物質の量は、例えば0.5～50重量%の範囲であるが少なすぎると充分な感度が得られず、多すぎると帯電性の低下、感度の低下などの弊害があり、より好ましくは1～20重量%の範囲で使用される。

単層型の感光層は、常法に従って、上述した電荷輸送物質を上述したバインダー樹脂と共に適当な溶剤中に溶解し、必要に応じ、適当な電荷発生材料、増感染料、電子吸引性化合物、他の電荷輸送材料、あるいは、可塑剤、顔料等との周知の添加剤を添加して得られる塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥し、通常、数 $\mu$ ～数十 $\mu$ 、好ましくは10～45  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは20  $\mu\text{m}$ 以上の膜厚の層を形成させることにより製造することができ

50

る。

#### < 電子写真感光体 >

このようにして得られる電子写真感光体は長期間にわたって優れた耐刷性を維持する感光体であり、複写機、プリンター、ファックス、製版機等の電子写真分野に好適である。

#### 【 0 0 7 1 】

本発明の電子写真感光体を使用するのにあたって、帯電器はコロトロン、スコロトロンなどのコロナ帯電器、帯電ロール、帯電ブラシ等の接触帯電器などが用いられる。露光はハロゲンランプ、蛍光灯、レーザー（半導体、He - Ne）、LED、感光体内部露光方式等を用いて行われる。現像行程はカスケード現像、1成分絶縁トナー現像、1成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像などの乾式現像方式や湿式現像方式などが用いられる。

10

#### 【 0 0 7 2 】

転写行程はコロナ転写、ローラー転写、ベルト転写などの静電転写法、圧力転写法、粘着転写法が用いられる。定着は熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着などが用いられる。クリーニングにはブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラークリーナー、ブレードクリーナー、などが用いられる。

#### 【 0 0 7 3 】

#### 【 実施例 】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

なお、実施例中「部」とあるのは、「重量部」を示す。

20

#### 実施例 1

#### < 感光体の製造 >

CuK 線によるX線回折においてブラッグ角 ( $2 \pm 0.2$ )  $27.3^\circ$  に最大回折ピークを示すY型オキシチタニウムフタロシアニン10重量部を、4 - メトキシ - 4 - メチルペンタノン - 2 150重量部に加え、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理を行った。

#### 【 0 0 7 4 】

また、ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、商品名デンカブチラール # 6000C）の5% 1, 2 - ジメトキシエタン溶液100部及びフェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商品名PKHH）の5% 1, 2 - ジメトキシエタン溶液100部を混合

30

してバインダー溶液を作製した。  
先に作製した顔料分散液160重量部に、バインダー溶液100重量部、適量の1, 2 - ジメトキシエタンを加え最終的に固形分濃度4.0%の分散液を調製した。

#### 【 0 0 7 5 】

この様にして得られた分散液を表面にアルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートフィルム上、あるいは後述する実機試験によるトナーフィルミング評価用にはアルミニウム素管上に、それぞれ膜厚が0.4  $\mu\text{m}$  になるように塗布して電荷発生層を設けた。

次にこのフィルム上に、前記表 - 2 中の電荷輸送性化合物 (2) 60部と前記表 - 1 に示したポリエステル (P - 1) と (M - 1) の70 : 30共重合体（粘度平均分子量35000）100重量部をテトラヒドロフラン / トルエン混合溶液560重量部で溶解させた溶液をシートの場合はフィルムアプリータにより塗布し、ドラムの場合は浸せき塗布により塗布し、乾燥後の膜厚が25  $\mu\text{m}$  となるように電荷輸送層を設けて感光体を作製した。

40

#### < 感光体の電気特性の評価 >

次にシート状の電子写真感光体を感光体特性測定[川口電気（株）製モデルEPA8100]に装着して、アルミニウム面への流れ込み電流を35  $\mu\text{A}$  になるように帯電させた後、露光、除電を行い、その時の半減露光量 ( $E_{1/2}$ )、残留電位 ( $V_r$ ) を測定した。その結果を表 - 3 に示す。

#### [ 摩擦試験 ]

トナーを上記で作成したシート状の感光体の上に0.1  $\text{mg} / \text{cm}^2$  となるよう均一に乗せ、接触させる面にクリーニングブレードと同じ材質の肉厚2mmのウレタンゴムを1c

50

m幅に切断したものを45度の角度で接触させ、荷重200g、速度5mm/sec、ストローク20mm、繰り返し回数100回の条件で動摩擦係数を協和界面化学(株)社製全自動摩擦摩耗試験機DFPM-SSで測定した。結果を表-3に示す。

【摩耗試験】

シート状の感光体フィルムを直径10cmの円状に切断しテーパー摩耗試験機(東洋精機社製)により、摩耗評価を行った。試験条件は、23、50%RHの雰囲気下、摩耗輪CS-10Fを用いて、荷重なし(摩耗輪の自重)で1000回回転後の摩耗量を試験前後の重量を比較することにより測定した。結果を表-3に示す。

【耐ガス性試験】

シート状感光体フィルムを濃度約6ppmのNO<sub>x</sub>雰囲気化に7.5hr暴露前後の感光体の表面抵抗値を測定した。

10

【0076】

実施例2

実施例1において、前記表-2中の電荷輸送性化合物(2)に代えて電荷輸送性化合物(20)を使用した以外は、実施例1と同様に感光体を作製、評価した。結果を表-3に示す。

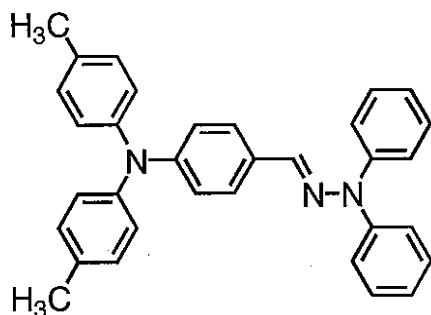
比較例1

実施例1において、前記表-2中の電荷輸送性化合物(2)に代えて下記構造の電荷輸送性化合物を使用した以外は、実施例1と同様に感光体を作製、評価した。結果を表-3に示す。

20

【0077】

【化7】



30

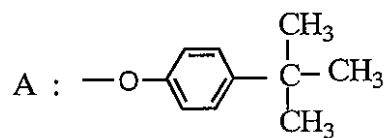
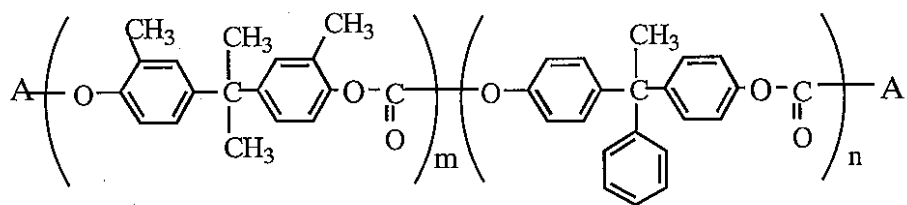
【0078】

比較例2

実施例1において、バインダー樹脂として、ポリエステル樹脂に代えて、下記構造の、粘度平均分子量31400のポリカーボネート樹脂を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作製、評価した。結果を表-3に示す。

【0079】

【化8】



10

## 【 0 0 8 0 】

これらの結果から分かるように、本発明の感光体は、電気特性、機械物性に優れるだけでなく、高い表面抵抗を有していることから、NO<sub>x</sub>ガス暴露後も高い表面抵抗値は高い領域にあり、画像ボケ等の画像劣化を起こしにくく、高画質化の観点から有利であると言える。

## 【 0 0 8 1 】

## 【 表 2 6 】

20

表-3

	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	Vr (-V)	摩擦係数	Tabor 磨耗量 (mg)	表面抵抗( $\Omega\text{m}$ )	
					NOx 暴露前	NOx 暴露後
実施例 1	0.11	2	0.48	3.4	$1 \times 10^{16}$	$8 \times 10^{14}$
実施例 2	0.11	2	0.46	3.2	$1 \times 10^{16}$	$6 \times 10^{14}$
比較例 1	0.10	3	0.47	3.9	$3 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{13}$
比較例 2	0.11	1	0.64	8.1	$1 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{14}$

【 0 0 8 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、長期の繰り返し使用において磨耗が少なく、クリーニング性及びキズに対する耐久性に優れ、さらに、電気特性、塗布性などの他の特性が損なわれない電子写真感光体が提供される。

10

20

30

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 5/05

G03G 5/06