

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5419602号  
(P5419602)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 5/06 (2006. 01)  
 G 0 3 G 5/14 (2006. 01)  
 C 0 9 B 67/20 (2006. 01)  
 C 0 9 B 46/00 (2006. 01)

G 0 3 G 5/06 3 4 0  
 G 0 3 G 5/06 3 5 4  
 G 0 3 G 5/06 3 5 1 B  
 G 0 3 G 5/14 1 0 1 F  
 C 0 9 B 67/20 K

請求項の数 9 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-210710 (P2009-210710)  
 (22) 出願日 平成21年9月11日 (2009. 9. 11)  
 (65) 公開番号 特開2010-102318 (P2010-102318A)  
 (43) 公開日 平成22年5月6日 (2010. 5. 6)  
 審査請求日 平成24年7月26日 (2012. 7. 26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-246337 (P2008-246337)  
 (32) 優先日 平成20年9月25日 (2008. 9. 25)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 藤井 淳史  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 村上 舞  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 審査官 神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ顔料、電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

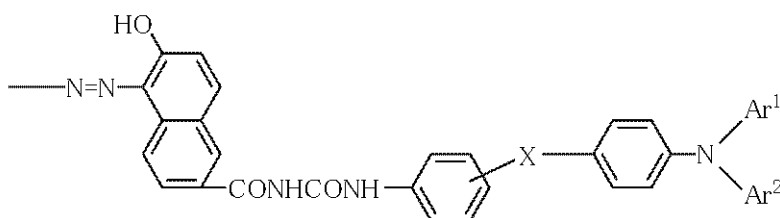
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される基を有するアゾ顔料。

【化 1】

一般式(1)



(一般式(1)中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 $X$  は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH=CH-$  を示す。)

## 【請求項 2】

前記  $Ar^1$  が置換もしくは無置換のフェニル基であり、前記  $Ar^2$  が置換もしくは無置換のフェニル基であり、

該置換フェニル基の置換基が、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、ハロメチル基、またはハロメトキシ基であり、

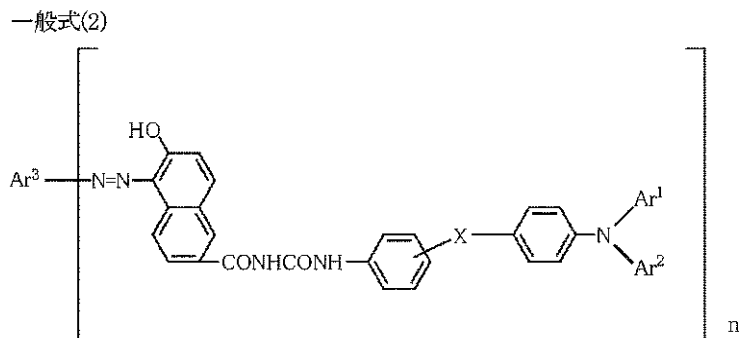
前記  $X$  が  $-CH_2-CH_2-$  である請求項 1 に記載のアゾ顔料。

## 【請求項 3】

下記一般式 (2) で示される請求項 1 に記載のアゾ顔料。

## 【化 2】

10



20

(一般式 (2) 中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 $X$  は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH=CH-$  を示す。 $n$  は、1、2、3 または 4 である。 $Ar^3$  は、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を含む  $n$  個の基を示す。)

## 【請求項 4】

前記  $Ar^1$  が置換もしくは無置換のフェニル基であり、

該置換フェニル基の置換基が、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、ハロメチル基、またはハロメトキシ基であり、

30

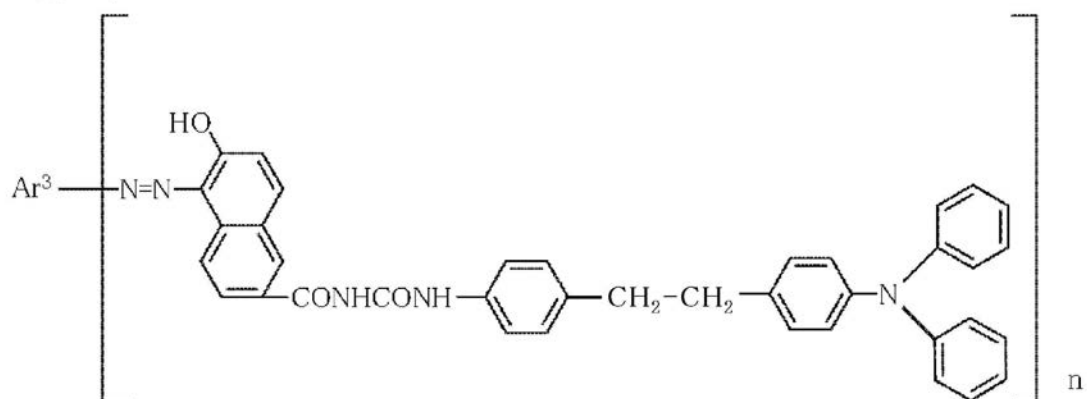
前記  $Ar^2$  が置換もしくは無置換のフェニル基であり、前記  $X$  が  $-CH_2-CH_2-$  である請求項 3 に記載のアゾ顔料。

## 【請求項 5】

下記一般式 (3) で示される請求項 1 に記載のアゾ顔料。

## 【化 3】

一般式(3)



10

(一般式(3)中、nは、1、2、3または4である。Ar<sup>3</sup>は、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を含むn個の基を示す。)

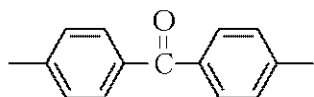
## 【請求項 6】

20

前記 Ar<sup>3</sup> が、下記構造式(4)～(7)のいずれかで示される基である請求項3～5のいずれか1項に記載のアゾ顔料。

## 【化 4】

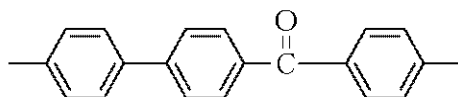
構造式(4)



30

## 【化 5】

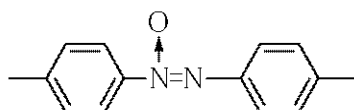
構造式(5)



40

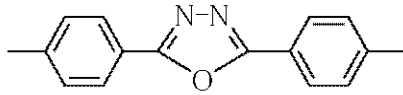
## 【化 6】

構造式(6)



## 【化 7】

構造式(7)



## 【請求項 7】

支持体、該支持体上に設けられた中間層および該中間層上に設けられた感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のアゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

10

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジ。

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規なアゾ顔料、該アゾ顔料を含有する電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真感光体としては、近年、成膜性が良く、塗工によって生産できる、有機の光導電性物質（電荷発生物質や電荷輸送物質）を用いた電子写真感光体（有機感光体）が広く普及している。

## 【0003】

30

有機感光体は、きわめて生産性が高く、安価に製造できるという利点を有し、また、使用する光導電性物質の選択によって感度などを自在に制御できるなどの利点を有しているため、これまで幅広い検討がなされてきた。

## 【0004】

また、近年では、電子写真感光体の感度や耐久性の改善のため、電荷発生物質を含有させた電荷発生層と電荷輸送物質を含有させた電荷輸送層とを積層した積層型（機能分離型）感光層を有する有機感光体が開発されている。

## 【0005】

各種の電荷発生物質の中でも、アゾ顔料は、優れた光導電性を示し、しかもアミン成分（中心骨格）とカプラー成分との組み合わせによって、様々な特性を持った化合物が容易に得られることから、これまで数多くの化合物が提案されている（特許文献 1 および 2）。

40

## 【0006】

しかしながら、これらアゾ顔料を電荷発生層にのみ含有する電子写真感光体は、電位変動に関して必ずしも十分に満足できる性能を有しているわけではない。さらに、最近の高速化、高画質化、フルカラー化の流れの中で、電子写真感光体の電位変動に対する要求は厳しさが増している。特に、低湿環境下における初期（～1000回転）の電位変動（明部電位の上昇）や長期（～50000回転）の電位変動（明部電位の上昇）の抑制が望まれている。

## 【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平9-48757号公報

【特許文献2】特開平8-87124号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、電位変動が小さい電子写真感光体を得るための新規なアゾ顔料を提供すること、および、電位変動が小さい電子写真感光体を提供することにある。

【0009】

また、本発明の目的は、電位変動が小さい電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

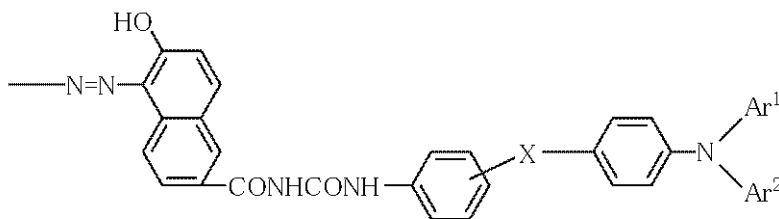
【0010】

本発明は、下記一般式(1)で示される基を有するアゾ顔料である。

【0011】

【化1】

一般式(1)



【0012】

(一般式(1)中、 $Ar^1$ および $Ar^2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 $X$ は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ または $-CH=CH-$ を示す。)

【0013】

また、本発明は、支持体、該支持体上に設けられた中間層および該中間層上に設けられた感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が上記アゾ顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0014】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジである。

【0015】

また、本発明は、上記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置である。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、電位変動が小さい電子写真感光体を得るための新規なアゾ顔料を提供すること、および、電位変動が小さい電子写真感光体を提供することができる。

【0017】

また、本発明によれば、電位変動が小さい電子写真感光体を有するプロセスカートリッ

10

20

30

40

50

ジおよび電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

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

【図 3】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の別の例を示す図である。

【図 4】本発明の電子写真感光体を有する第 1 のプロセスカートリッジと第 2 のプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

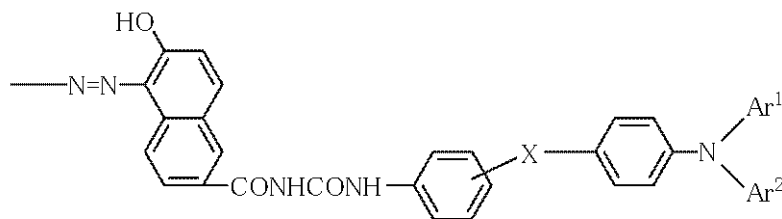
本発明のアゾ顔料は、下記一般式 ( 1 ) で示される基 ( 有機残基 ) を有するアゾ顔料である。

【 0 0 2 0 】

【化 2】

一般式(1)

20



【 0 0 2 1 】

上記一般式 ( 1 ) 中の  $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。また、上記一般式 ( 1 ) 中の  $X$  は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$  または  $-CH=CH-$  を示す。

30

【 0 0 2 2 】

上記アリール基としては、たとえば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基などが挙げられる。また、該アリール基が有してもよい置換基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基や、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基や、水酸基や、ニトロ基や、シアノ基や、アセチル基や、トリフルオロメチル基などのハロメチル基や、トリフルオロメトキシ基などのハロメトキシ基などが挙げられる。

40

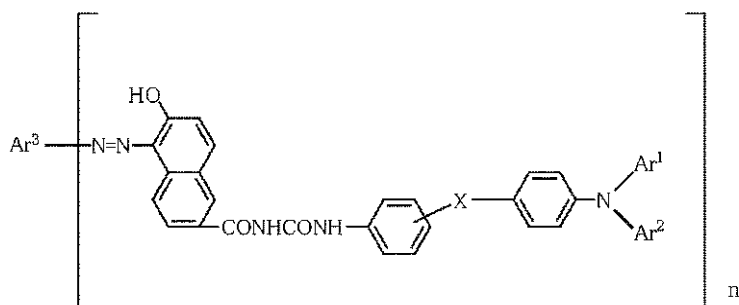
【 0 0 2 3 】

上記一般式 ( 1 ) で示される基を有するアゾ顔料の中でも、下記一般式 ( 2 ) で示されるアゾ顔料が好ましい。

【 0 0 2 4 】

## 【化 3】

一般式(2)



10

## 【0025】

上記一般式(2)中の $Ar^1$ および $Ar^2$ は、上記一般式(1)中の $Ar^1$ および $Ar^2$ と同義であり、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。また、上記一般式(2)中の $X$ は、上記一般式(1)中の $X$ と同義であり、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ または $-CH=CH-$ を示す。また、上記一般式(2)中の $n$ は、1、2、3または4である。また、上記一般式(2)中の $Ar^3$ は、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を含む $n$ 個の基を示す。

## 【0026】

上記芳香族炭化水素環としては、たとえば、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、ピレンなどが挙げられる。また、上記芳香族複素環としては、たとえば、フラン、チオフエン、ピリジン、インドール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、アクリドン、ジベンゾチオフエン、ベンゾオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾールなどが挙げられる。

20

## 【0027】

また、上記一般式(1)および(2)中の $Ar^1$ および $Ar^2$ は、上記各基の中でも、置換もしくは無置換のフェニル基が好ましい。また、上記一般式(1)および(2)中の $X$ は、上記各基の中でも、 $-CH_2-CH_2-$ が好ましい。

## 【0028】

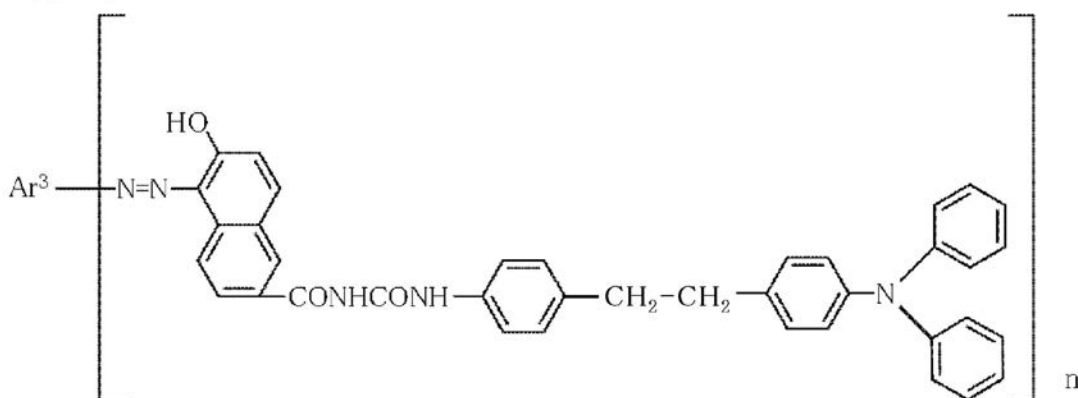
また、上記一般式(2)で示されるアゾ顔料の中でも、下記一般式(3)で示されるアゾ顔料がより好ましい。

30

## 【0029】

## 【化 4】

一般式(3)



40

## 【0030】

50

上記一般式(3)中の $n$ は、上記一般式(2)中の $n$ と同義であり、1、2、3または4である。また、上記一般式(3)中の $Ar^3$ は、上記一般式(2)中の $Ar^3$ と同義であり、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を含む $n$ 個の基を示す。

【0031】

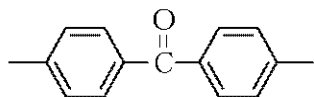
また、上記一般式(2)および(3)中の $Ar^3$ は、上記各基の中でも、下記構造式(4)～(7)のいずれかで示される基が好ましい。

【0032】

【化5】

構造式(4)

10

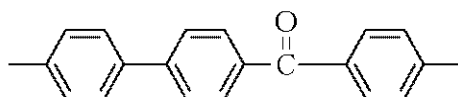


【0033】

【化6】

構造式(5)

20

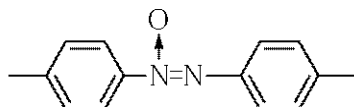


【0034】

【化7】

構造式(6)

30

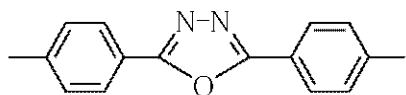


【0035】

【化8】

構造式(7)

40



【0036】

本発明のアゾ顔料は、結晶質であってもよいし、非晶質であってもよい。

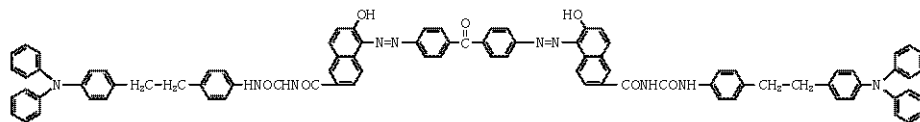
【0037】

以下に、上記一般式(1)で示される基を有するアゾ顔料の好適例(例示化合物)を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

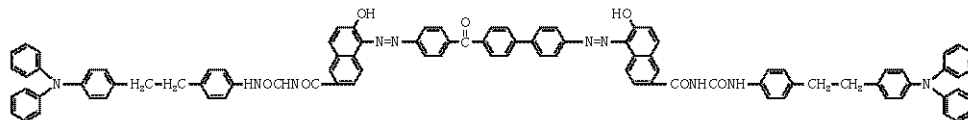
【0038】

## 【化 9】

例示化合物(1)

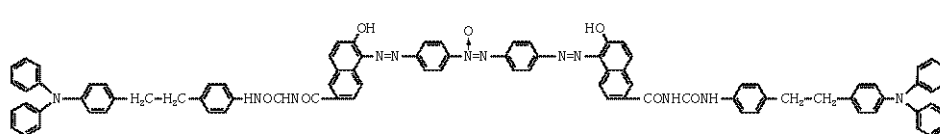


例示化合物(2)



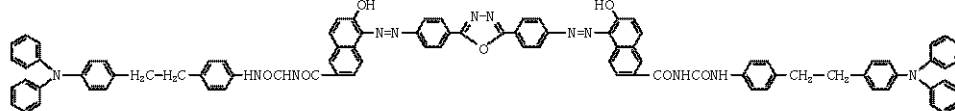
10

例示化合物(3)

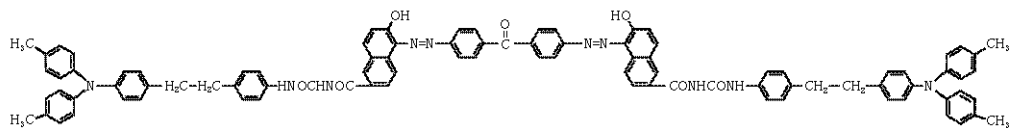


20

例示化合物(4)

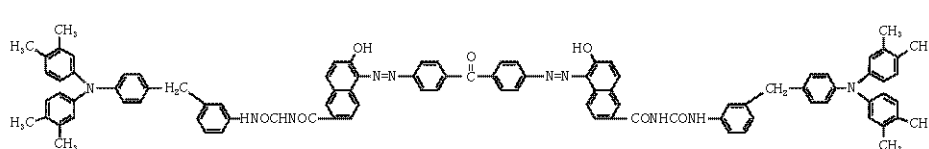


例示化合物(5)



30

例示化合物(6)

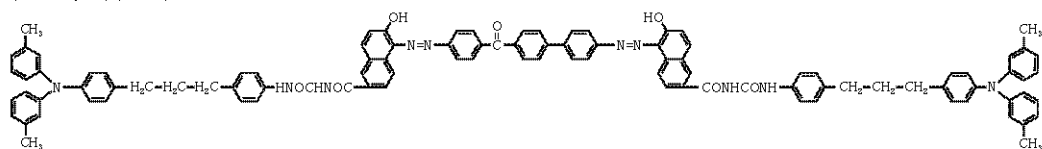


40

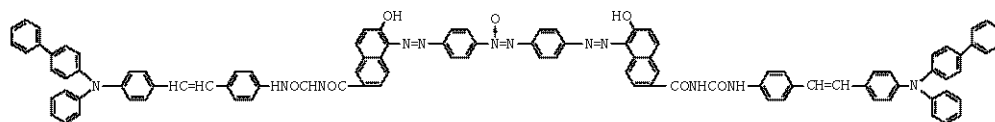
## 【 0 0 3 9 】

【化 1 0】

例示化合物(7)

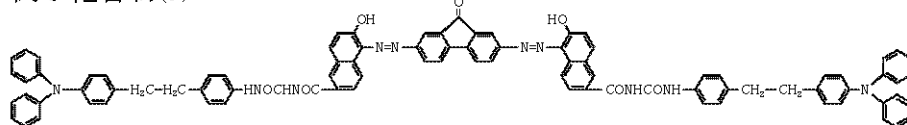


例示化合物(8)



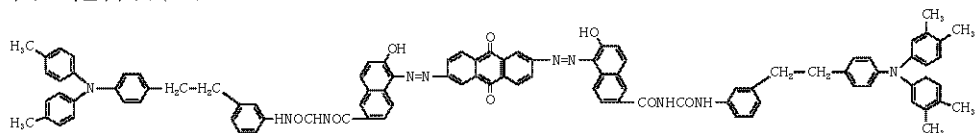
10

例示化合物(9)

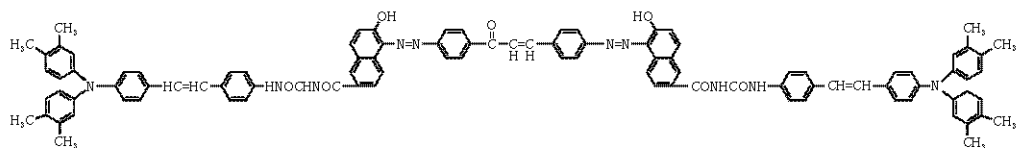


20

例示化合物(10)

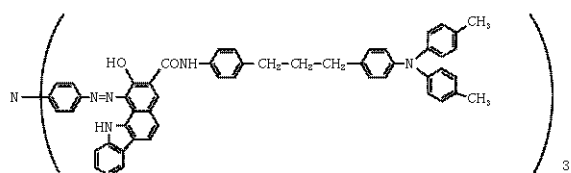


例示化合物(11)



30

例示化合物(12)

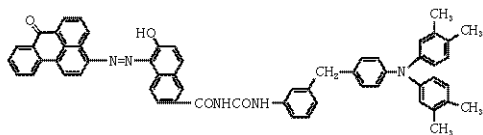


40

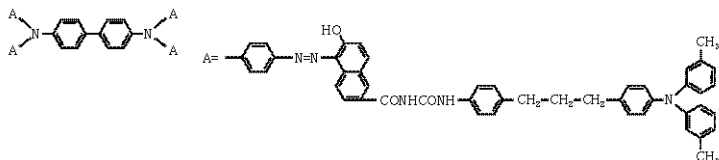
【 0 0 4 0】

## 【化 1 1】

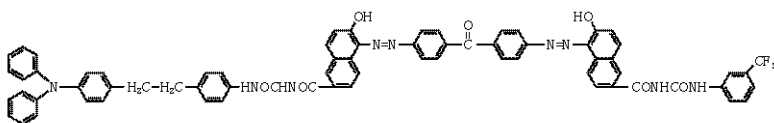
例示化合物(13)



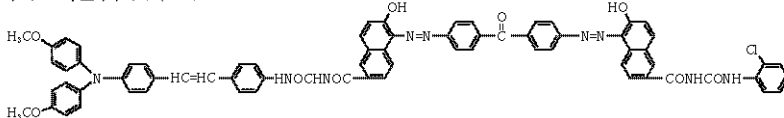
例示化合物(14)



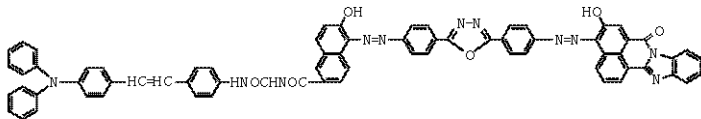
例示化合物(15)



例示化合物(16)



例示化合物(17)



## 【 0 0 4 1 】

次に、本発明の電子写真感光体について説明する。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の電子写真感光体は、支持体、該支持体上に設けられた中間層および該中間層上に設けられた感光層を有している。

## 【 0 0 4 3 】

感光層としては、支持体側から電荷発生物質を有する電荷発生層および電荷輸送物質を有する電荷輸送層をこの順に積層してなる積層型感光層が好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

また、支持体と中間層との間には、必要に応じて、導電層を設けてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

また、感光層上には、必要に応じて、保護層を設けてもよい。

## 【 0 0 4 6 】

支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）であればよい。支持体の材質としては、たとえば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム

10

20

30

40

50

ム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金、白金などが挙げられる。また、これらの金属または合金を真空蒸着法によってプラスチック（たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂など）上に被膜形成したものであってもよい。また、導電性粒子（たとえば、カーボンブラックおよび銀粒子など）を適当な結着樹脂とともに上記の金属、合金またはプラスチック上に被覆したものであってもよい。また、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させた支持体であってもよい。

【0047】

また、アルミニウムやアルミニウム合金などの支持体の表面は、ホーニング加工、センターレス研削、切削などの粗面化処理されてもよい。また、これらの粗面化処理により、支持体の表面を適当な粗さに制御することができ、干渉縞対策を施すことができる。支持体の表面の十点平均粗さ  $R_z$  は、 $0.05 \mu\text{m}$  以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。この十点平均粗さ  $R_z$  の測定は、JIS B 0601 (2001) に基づき、サーフコーダー SE-3500 (株) 小坂研究所製) にて、カットオフ  $0.8 \text{ mm}$ 、測定長さ  $8 \text{ mm}$  の条件で行った。

【0048】

支持体上には、支持体のムラや欠陥の被覆、干渉縞防止などを目的とした導電層を設けてもよい。

【0049】

導電層は、カーボンブラック、金属粒子、金属酸化物などの導電性粒子を、結着樹脂中に分散したものを支持体上に塗布して、形成することができる。導電層の膜厚は、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$  であることが好ましく、 $1 \sim 35 \mu\text{m}$  であることがより好ましい。

【0050】

支持体または導電層と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）との間には、中間層が設けられる。中間層は、感光層と支持体または導電層との密着性確保、感光層の電氣的破壊に対する保護、感光層のキャリア注入性の改良などのために設けられる。

【0051】

本発明の電子写真感光体の場合、中間層には、本発明のアゾ顔料が含有される。具体的には、結着樹脂（たとえばポリアミド）および溶剤（たとえばアルコール溶剤）を用いて、本発明のアゾ顔料を分散させた分散液（中間層用塗布液）を調製する。そして、この中間層用塗布液を支持体または導電層上に塗布し、これを乾燥させることによって、中間層を形成することができる。アゾ顔料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上用いてもよい。中間層用塗布液に含有されるアゾ顔料の質量 (a) と結着樹脂の質量 (b) との比率 (a/b) は、分散性や分散後の保存安定性の観点から、 $1/1000 \sim 10/1$  であることが好ましく、 $1/100 \sim 5/1$  であることがより好ましい。

【0052】

中間層に用いられる結着樹脂としては、たとえば、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、にかわ、ゼラチンなどが挙げられる。

【0053】

中間層の膜厚は、 $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

感光層が積層型感光層の場合、中間層上には、電荷発生層が設けられる。

【0054】

電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂および溶剤とともに分散して得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。分散方法としては、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いた方法が挙げられる。

【0055】

電荷発生物質としては、公知の電荷発生物質を用いることができる。たとえば、ピリリウム染料、チアピリリウム染料、アズレニウム染料、チアシアニン染料およびキノシアニ

10

20

30

40

50

ン染料などのカチオン染料、スクエアリウム塩染料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノ顔料およびピラントロン顔料などの多環キノ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、ペリレン顔料、フタロシアニン顔料、アゾ顔料などが挙げられる。

【0056】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、たとえば、ポリビニルブチラール、ポリビニルペンザール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタンなどが挙げられる。また、これらの樹脂の共重合体を用いることもできる。これらの樹脂の中でも、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基およびトリフルオロメチル基などの置換基を有するものが好ましい。電荷発生層中の結着樹脂の量は、電荷発生層の全質量に対して80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。

10

【0057】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、たとえば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ペンタノンなどのケトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミン、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0058】

20

電荷発生層の膜厚は、5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.1 ~ 2  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0059】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、増粘剤などの添加剤を必要に応じて添加することもできる。

感光層が積層型感光層の場合、電荷発生層上には、電荷輸送層が設けられる。

【0060】

電荷輸送層は、電界の存在下にて電荷発生層からキャリアを受け取り、これを輸送する機能を有する。電荷輸送層は、電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂とともに溶剤に溶解させて得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

30

【0061】

電荷輸送層の膜厚は、3 ~ 40  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、4 ~ 30  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

電荷輸送物質は、電子輸送物質と正孔輸送物質とに大別される。

【0062】

電子輸送物質としては、たとえば、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン、クロラニルおよびテトラシアノキノジメタンなどの電子吸引性化合物やこれらの電子吸引性化合物を高分子化したものなどが挙げられる。

【0063】

40

正孔輸送物質としては、たとえば、ピレンおよびアントラセンなどの多環芳香族化合物、カルバゾール系、インドール系、オキサゾール系、チアゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾール系、ピラズリン系、チアジアゾール系およびトリアゾール系化合物などの複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、トリアリールメタン化合物、フェニレンジアミン化合物、ビスシクロヘキシルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物などが挙げられる。

電荷輸送物質は、1種のみを用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

【0064】

また、電荷輸送物質が成膜性を有している場合には、必ずしも結着樹脂を用いる必要はない。

50

## 【0065】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、たとえば、アクリル樹脂、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、アクリロニトリル - スチレンコポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴムなどの絶縁性樹脂が挙げられる。また、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンなどの電荷輸送物質の機能と結着樹脂の機能とを兼ね備えた有機光導電性ポリマーを用いることもできる。これらは単独、混合または共重合体として1種または2種以上用いることができる。

## 【0066】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、たとえば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシメタンなどのエーテル、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのアルキルシクロヘキサン、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン原子で置換された炭化水素などが挙げられる。

## 【0067】

また、電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、フィラーなどの添加剤を必要に応じて添加することもできる。

## 【0068】

また、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）上には、感光層を機械的外力や化学的外力などから保護することを目的として、また、転写性やクリーニング性の向上を目的として、保護層を設けてもよい。

## 【0069】

保護層は、各種の樹脂を溶剤に溶解させて得られる保護層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

## 【0070】

保護層に用いられる樹脂としては、たとえば、ポリビニルブチラル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、スチレン - ブタジエンコポリマー、スチレン - アクリル酸コポリマー、スチレン - アクリロニトリルコポリマーなどが挙げられる。

## 【0071】

また、保護層に電荷輸送能を併せ持たせるために、電荷輸送能を有するモノマーや高分子型の電荷輸送物質を種々の架橋反応を用いて硬化させることによって保護層を形成してもよい。硬化させる反応としては、ラジカル重合、イオン重合、熱重合、光重合、放射線重合（電子線重合）、プラズマCVD法、光CVD法などが挙げられる。

## 【0072】

さらに、保護層には、導電性粒子、紫外線吸収剤、耐摩耗性改良剤などの添加剤を含有させてもよい。導電性粒子としては、たとえば、酸化スズ粒子などの金属酸化物が挙げられる。耐摩耗性改良剤としては、たとえば、フッ素原子含有樹脂粒子、アルミナ粒子、シリカ粒子等が挙げられる。

## 【0073】

保護層の膜厚は、0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1 ~ 10  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

## 【0074】

上記各層用の塗布液を塗布する際には、たとえば、浸漬塗布法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などの塗布方法を用いることができる。

## 【0075】

次に、本発明の電子写真感光体を用いた電子写真装置について説明する。

## 【0076】

図1は、本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

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

10

【 0 0 7 7 】

また、図 2 に示す電子写真装置では、電子写真感光体 1、帯電手段（コロナ帯電器 2）および現像手段 4 を容器 20 に一体に納めてプロセスカートリッジとしている。そして、このプロセスカートリッジを電子写真装置本体のレールなどの案内手段 12 を用いて電子写真装置本体に着脱自在に構成している。クリーニング手段 6 は、容器 20 内に配置しても配置しなくてもよい。

【 0 0 7 8 】

また、図 3 および図 4 に示すように、帯電手段として接触帯電部材 10 を用い、電圧印加された接触帯電部材 10 を電子写真感光体 1 に接触させることにより電子写真感光体 1 の帯電を行ってもよい（この帯電方法を、接触帯電という。）。

20

【 0 0 7 9 】

また、図 3 および図 4 に示す電子写真装置では、電子写真感光体 1 上のトナー像は、転写手段である転写用接触帯電部材 23 で転写材 9 に転写される。すなわち、電圧印加された転写用接触帯電部材 23 を転写材 9 に接触させることにより電子写真感光体 1 上のトナー像を転写材 9 に転写させる。

【 0 0 8 0 】

さらに、図 4 に示す装置では、電子写真感光体 1 および接触帯電部材 10 を第 1 の容器 21 に一体に納めて第 1 のプロセスカートリッジとし、現像手段 4 を第 2 の容器 22 に納めて第 2 のプロセスカートリッジとしている。そして、これら第 1 のプロセスカートリッジと第 2 のプロセスカートリッジとを電子写真装置本体に着脱自在に構成している。クリーニング手段 6 は容器 21 内に配置しても配置しなくてもよい。

30

【 0 0 8 1 】

露光光 L は、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、あるいは原稿を読み取り信号化し、この信号により半導体レーザーなどの走査を行うことにより行われる。

【 0 0 8 2 】

次に、電子写真装置に用いられる現像剤（トナー）について説明する。

トナーは、特定の粒度分布を有することが好ましい。粒径が  $5\ \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 17 個数%未満であると、消費量が増加する傾向にある。また、体積平均粒径（ $D_v\ [\mu\text{m}]$ ）が  $8\ \mu\text{m}$  以上であり、かつ、重量平均粒径（ $D_4\ [\mu\text{m}]$ ）が  $9\ \mu\text{m}$  以上であるトナーでは、 $100\ \mu\text{m}$  以下のドット解像性が低下する傾向にある。この際、他の現像条件の無理な設計によって現像しようとしても、ライン太りやトナーの飛び散りを生じやすく、また、トナーの消費量が増大するなど安定した現像性が得ることが難しい。

40

【 0 0 8 3 】

一方、粒径が  $5\ \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 90 個数%を超えると、現像を安定にすることが難しい。さらに解像力を向上させるためには、 $3.0\ \mu\text{m} < D_v < 6.0\ \mu\text{m}$ 、 $3.5\ \mu\text{m} < D_4 < 6.5\ \mu\text{m}$  の微粒径トナーであることが好ましい。さらには、 $3.2\ \mu\text{m} < D_v < 5.8\ \mu\text{m}$ 、 $3.6\ \mu\text{m} < D_4 < 6.3\ \mu\text{m}$  であることがより好ましい。

50

## 【 0 0 8 4 】

トナーに用いられる結着樹脂としては、たとえば、ポリスチレン、スチレン - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - メタクリル酸エステル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体などのスチレン系の単重合体または共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、石油系樹脂などが挙げられる。

## 【 0 0 8 5 】

定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から、ワックス類をトナー中に含有させることが好ましい。ワックス類としては、たとえば、パラフィンワックスおよびその誘導体、マイクロクリスタリンワックスおよびその誘導体、フィッシュートロブシユワックスおよびその誘導体、ポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックスおよびその誘導体などが挙げられる。これらの誘導体としては、酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物が挙げられる。その他、長鎖アルコール、長鎖脂肪酸、酸アミド化合物、エステル化合物、ケトン化合物、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムも利用できる。

10

## 【 0 0 8 6 】

トナーに用いられる着色剤としては、従来知られている無機顔料、有機染料、有機顔料が使用可能である。たとえば、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダスレンブルーが挙げられる。これらは通常、結着樹脂に対して 0 . 5 ~ 2 0 質量%使用される。

20

## 【 0 0 8 7 】

トナーの構成成分としては、磁性体を用いてもよい。磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む磁性金属酸化物が挙げられる。それらのなかでも、四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄などの磁性酸化鉄を主成分とするものが好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

また、トナーの帯電制御の目的で、ニグロシン染料、四級アンモニウム塩、サリチル酸金属錯体、サリチル酸金属塩、サリチル酸誘導体の金属錯体、サリチル酸、アセチルアセトンを用いることができる。

30

## 【 0 0 8 9 】

トナーは、トナー粒子表面上に無機微粉体を有しているものが好ましく、現像効率、静電潜像の再現性および転写効率を向上させ、カブリを減少させる効果がある。

## 【 0 0 9 0 】

無機微粉体としては、たとえば、コロイダルシリカ、酸化チタン、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウムなどの微粉体が挙げられる。無機微粉体としては、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。上記微粉体の中でも、チタニア、アルミナ、シリカなどの酸化物または複酸化物の微粉体が好ましい。

40

## 【 0 0 9 1 】

また、無機微粉体は、疎水化されていることが好ましい。特に、無機微粉体は、シランカップリング剤またはシリコーンオイルで表面処理されていることが好ましい。疎水化処理方法としては、無機微粉体と反応あるいは物理吸着するシランカップリング剤、チタンカップリング剤などの有機金属化合物で処理する方法が挙げられる。また、他の疎水化処理方法としては、シランカップリング剤で処理した後、あるいは、シランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルなどの有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

## 【 0 0 9 2 】

無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のもの

50

が好ましく、特に $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲のものがより好ましい。疎水化処理された無機微粉体の使用量は、トナー粒子に対して $0.01 \sim 8$ 質量%であることが好ましく、さらには $0.1 \sim 5$ 質量%であることがより好ましく、特に $0.2 \sim 3$ 質量%であることがより一層好ましい。

#### 【0093】

トナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で、さらに他の添加剤を加えてもよい。他の添加剤としては、たとえば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末などの滑剤粉末、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末などの導電性付与剤、トナーとは逆極性の有機微粒子および無機微粒子などの現像性向上剤などが挙げられる。

10

#### 【0094】

トナーを作製するには、公知の方法が用いられる。たとえば、トナーを構成する材料を、混合器を用いて十分混合した後、これを、熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶させたものに、さらにトナーを構成する材料を分散または溶解させて、冷却固化後、粉碎、分級を行う方法が挙げられる。混合器としては、たとえば、ヘンシェルミキサー、ボールミルなどが挙げられる。混合器を用いて混合するトナーを構成する材料としては、結着樹脂、ワックス、金属塩または金属錯体、着色剤としての顔料、染料、または、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤などが挙げられる。また、熱混練機としては、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーなどが挙げられる。樹脂類を互いに相溶させたものに加えるトナーを構成する材料としては、金属化合物、顔料、染料、磁性体などが挙げられる。分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

20

#### 【0095】

また、トナーの作製方法としては、重合性モノマーと着色剤などを水系溶媒中に懸濁し、重合を行い、直接トナー粒子を製造する方法も挙げられる。さらに、乳化重合方法などにより得られた重合体微粒子を水系媒体中に分散し、着色剤とともに会合融着する方法で製造することもできる。

#### 【0096】

30

さらに、トナーは、磁性一成分系現像剤あるいは非磁性一成分現像剤として用いてもよいし、キャリア粒子と混合して二成分現像剤として用いてもよい。

#### 【0097】

現像方式としては、トナーを含む現像剤と電子写真感光体の表面とを接触させる方式であって、かつ反転現像方式であることが好ましい。トナーと磁性キャリアとを使用する磁気ブラシ現像方法を用いる場合は、磁性キャリアとしては、たとえば、磁性フェライト、マグネタイト、鉄粉、あるいは、それらをアクリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などの樹脂でコーティングしたものが挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0098】

40

以下に、実施例に基づき、本発明をより具体的に説明する。

#### 【0099】

##### (合成例1)

##### 例示化合物(1)の合成

2リットルビーカーに、イオン交換水(電導度 $1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 以下、以下同様。)700ml、濃塩酸102.5ml( $1.13 \text{ mol}$ )および4,4'-ジアミノベンゾフェノン30.0g( $0.14 \text{ mol}$ )を入れて0℃まで冷却した。これに、亜硝酸ナトリウム20.48g( $0.30 \text{ mol}$ )をイオン交換水51mlに溶かした液を液温0℃以上5℃以下に保ちながら23分間で液中滴下した。滴下後、60分間攪拌し、次いで活性炭3.2gを加えて5分間攪拌した後、吸引濾過した。得られた濾液を0℃以上5℃以

50

下に保ったまま、これに、攪拌下、ホウフッ化ナトリウム 108.6 g (0.99 mol) をイオン交換水 320 ml に溶解した液を 20 分かけて滴下した後、60 分間攪拌した。析出した結晶を吸引濾過した。次に、濾過物を 5% のホウフッ化ナトリウム水溶液 1 リットルで 0 以上 5 以下に保ったまま 60 分間分散洗浄した後、吸引濾過した。得られた濾過物をアセトニトリル 180 ml およびイソプロピルエーテル 480 ml の混合液で 0 以上 5 以下に保ったまま 60 分間分散洗浄し、その後、吸引濾過した。次に、イソプロピルエーテル 300 ml で 2 回濾過器洗浄を行った後、室温下、濾過物の減圧乾燥を行うことによって、ホウフッ化塩 (1) を得た (収量 49.5 g、収率 85.5%)。

【0100】

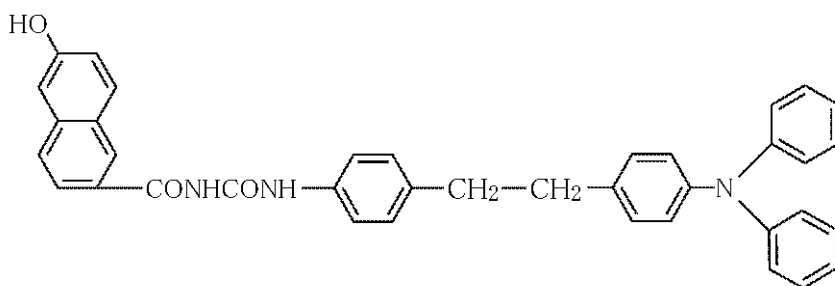
次に、300 ml ビーカーに N, N - ジメチルホルムアミド 100 ml を入れ、下記カ  
プラー (1) 2.960 g を溶解し液温 0 に冷却した。

10

【0101】

【化12】

カプラー(1)



20

【0102】

その後、上記で得られたホウフッ化塩 (1) 1.00 g を添加し、次いで N - メチルモ  
ルホリン 0.567 g を 2 分間で滴下した。

【0103】

その後、0 ~ 5 で 2 時間攪拌し、さらに室温で 1.5 時間攪拌した後、吸引濾過した  
。得られた濾過物を、N, N' - ジメチルホルムアミド 100 ml で 1.5 時間分散洗浄  
し、濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう 1 回繰り返した。次に、イオン交換水 2  
00 ml で 1.5 時間分散洗浄し濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう 2 回繰り返  
した。その後、凍結乾燥させて例示化合物 (1) を得た。例示化合物 (1) の収量は 2.  
20 g であり、収率は 64.9% であり、質量分析および IR 分析の結果は下記のとおり  
であった。なお、以上の製造工程はすべて黄色光下で実施した。

30

質量分析スペクトル

測定装置：メーカー：BRUKER、形式：REFLEX III - TOF

測定モード：NEGA

分散溶剤：シクロヘキサノン

$m/z = 1387.9 (M^+)$

IR スペクトル

測定装置：メーカー：日本分光 (株)、形式：FT/IR - 420

測定法：KBr 法

$cm^{-1} = 1696, 1597, 1492, 1272, 1221, 1150, 926, 754$

40

【0104】

(合成例 2)

例示化合物 (2) の合成

3 リットルビーカーにイオン交換水 1500 ml、濃塩酸 45.6 ml (0.50 モル

50

と4,4'-ジアミノベンゾイルピフェニル18g(0.062mol)を入れて0℃まで冷却し、亜硝酸ナトリウム9.045g(0.13mol)をイオン交換水22.5mlに溶かした液を液温-1~3℃に保ちながら26分かけて液中滴下した。その後、液温0~5℃で60分間攪拌した後、活性炭1.5gを加えて5分間攪拌した後、吸引濾過した。このろ液を液温0~5℃に保ったままホウフッ化ナトリウム23.993g(0.22mol)をイオン交換水80mlに溶解した液を17分かけて攪拌下に滴下した後、40分間攪拌した。析出した結晶を吸引濾過した。次に、濾物を5%のホウフッ化ナトリウム水溶液600mlで液温0~5℃に保ったまま40分間分散洗浄した後、吸引濾過した。さらに濾物をアセトニトリル450mlとイソプロピルエーテル1000mlの混合液で液温0~5℃に保ったまま40分間分散洗浄し吸引濾過した。アセトニトリル200mlとイソプロピルエーテル500mlの混合液で2回濾過器洗浄した後、濾物を室温で減圧乾燥してホウフッ化塩(2)を得た(収量22.63g、収率74.6%)。

10

#### 【0105】

次に、300mlビーカーにN,N-ジメチルホルムアミド100mlを入れ、上記カブラー(1)2.496gを溶解し液温0℃に冷却した。その後、上記で得られたホウフッ化塩(2)1.00gを添加し、次いでN-メチルモルホリン0.478gを2分間で滴下した。

#### 【0106】

その後、0~5℃で2時間攪拌し、さらに室温で1.5時間攪拌した後、吸引濾過した。得られた濾過物を、N,N'-ジメチルホルムアミド100mlで1.5時間分散洗浄し、濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう1回繰り返した。次に、イオン交換水200mlで1.5時間分散洗浄し濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう2回繰り返した。その後、凍結乾燥させて例示化合物(2)を得た。例示化合物(2)の収量は2.141gであり、収率は71.0%であり、質量分析およびIR分析の結果は下記のとおりであった。なお、以上の製造工程はすべて黄色光下で実施した。

20

質量分析スペクトル

$m/z = 1464.8 (M^+)$

IRスペクトル

$cm^{-1} = 1697、1595、1490、1271、927、824、752、694$

#### 【0107】

30

(合成例3)

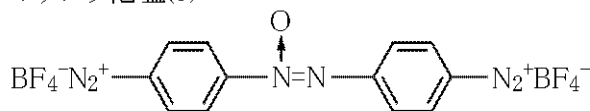
例示化合物(3)の合成

300mlビーカーにN,N-ジメチルホルムアミド100mlを入れ、上記カブラー(1)2.850gを溶解し液温0℃に冷却した。その後、下記ホウフッ化塩(3)1.00gを添加し、次いでN-メチルモルホリン0.546gを2分間で滴下した。

#### 【0108】

#### 【化13】

ホウフッ化塩(3)



40

#### 【0109】

その後、0~5℃で2時間攪拌し、さらに室温で1.5時間攪拌した後、吸引濾過した。得られた濾過物を、N,N'-ジメチルホルムアミド100mlで1.5時間分散洗浄し、濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう1回繰り返した。次に、イオン交換水200mlで1.5時間分散洗浄し濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう2回繰り返した。その後、凍結乾燥させて例示化合物(3)を得た。例示化合物(3)の収量は2.

50

245 gであり、収率は68.0%であり、質量分析およびIR分析の結果は下記のとおりであった。なお、以上の製造工程はすべて黄色光下で実施した。

質量分析スペクトル

$m/z = 1404.3$  ( $M^+$ )

IRスペクトル

$cm^{-1} = 1694、1594、1544、1490、1271、1217、984、833、752$

(合成例4)

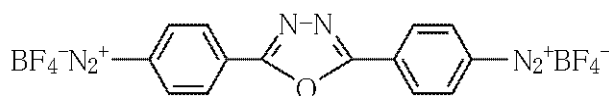
例示化合物(4)の合成

300 ml ビーカーにN,N-ジメチルホルムアミド100 mlを入れ、上記カブラー(1)2.698 gを溶解し液温0℃に冷却した。その後、下記ホウフッ化塩(4)1.00 gを添加し、次いでN-メチルモルホリン0.516 gを2分間で滴下した。

【0110】

【化14】

ホウフッ化塩(4)



【0111】

その後、0～5℃で2時間攪拌し、さらに室温で1.5時間攪拌した後、吸引濾過した。得られた濾過物を、N,N'-ジメチルホルムアミド100 mlで1.5時間分散洗浄し、濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう1回繰り返した。次に、イオン交換水200 mlで1.5時間分散洗浄し濾過した。この分散洗浄、濾過をさらにもう2回繰り返した。その後、凍結乾燥させて例示化合物(4)を得た。例示化合物(4)の収量は2.388 gであり、収率は75.1%であり、質量分析およびIR分析の結果は下記のとおりであった。なお、以上の製造工程はすべて黄色光下で実施した。

質量分析スペクトル

$m/z = 1428.4$  ( $M^+$ )

IRスペクトル

$cm^{-1} = 1696、1594、1490、1215、753、688$

上記以外のアゾ顔料も、その構造に応じて原料を適宜選択することによって、上記アゾ顔料と同様に合成することができる。

【0112】

(実施例1)

直径30 mm×長さ357.5 mmのアルミニウム素管(ED管)(昭和電工(株)製、Rzjis=0.8 μm)を支持体とした。

【0113】

次に、下記の材料を、直径0.8 mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で3時間分散した。分散後、ガラスビーズをメッシュ濾過により分離し、1-メトキシ-2-プロパノール：メタノール=1：1の混合液で固形分が5.5%になるように希釈することによって、導電層用塗布液を調製した。

・導電性酸化チタン粒子 50部

(10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆したもの)

・レゾール型フェノール樹脂 25部

・1-メトキシ-2-プロパノール 20部

・球状シリコーン樹脂粉末(商品名：トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス

・マテリアルズ(旧東芝シリコーン)社製) 3.8部

- ・メタノール 5 部
- ・シリコンオイル（ポリジメチルシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量 3000） 0.002 部

この導電層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを 30 分間 140℃ で乾燥させることによって、膜厚 15 μm の導電層を形成した。

#### 【0114】

次に、n - ブタノール 180 部に N - メトキシメチル化 6 ナイロン樹脂（商品名：トレジン EF - 30 T、ナガセケムテックス社製、メトキシメチル化率：36.8%）20 部を 65℃ で加熱しながら溶解させた。その後、メンブランフィルター（FP - 022、孔径 0.22 μm、住友電気工業（株）製）で濾過した溶液を、密閉容器中で 5℃、5 日間の環境で静置保管し、ゲル化したポリアミド樹脂を得た。このゲル化したポリアミド樹脂 160 部、エタノール 65 部および合成例 1 で得られたアゾ顔料（例示化合物（1））5.3 部を、直径 0.8 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 5 時間分散した。分散後、ガラスビーズをメッシュ濾過により分離し、エタノール：n - ブタノール = 4：1 の混合液で固形分が 3.0% になるように希釈することによって、中間層用塗布液を調製した。

#### 【0115】

この中間層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、これを 10 分間 100℃ で乾燥させることによって、膜厚 0.58 μm の中間層を形成した。

#### 【0116】

次に、下記の材料を、直径 0.8 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 4 時間分散した。分散後、ガラスビーズをメッシュ濾過により分離し、シクロヘキサノン：酢酸エチル = 1：2 の混合液で固形分が 1.8% になるように希釈することによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

- ・CuK 特性 X 線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $28.3^\circ$  に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン 21 部

- ・ポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレック BX - 1、積水化学工業社製）を 5 質量% 含むシクロヘキサノン溶液 210 部

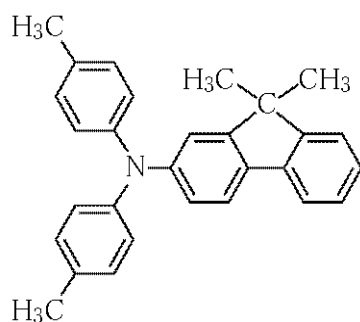
この電荷発生層用塗布液を中間層上に浸漬塗布し、これを 10 分間 100℃ で乾燥させることによって、膜厚 0.17 μm の電荷発生層を形成した。

#### 【0117】

次に、下記電荷輸送物質（A）8 部

#### 【0118】

#### 【化 15】



#### 【0119】

およびポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン Z 200、三菱エンジニアリングプラスチックス社製）10 部をモノクロロベンゼン 70 部に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。

## 【0120】

この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、これを60分間110℃で乾燥させることによって、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。

このようにして電子写真感光体を得た。

## 【0121】

得られた電子写真感光体をキヤノン（株）製複写機GP-40の改造機（露光手段の光源を光量が可変な778nmの半導体レーザーにした。前露光手段の光源を光量が可変な赤色LEDにした。プロセススピードを可変なモーターに変更した。）に搭載し、耐久電位変動を評価した。

## 【0122】

評価手法としては、上記複写機本体から現像器ユニットを取り外し、代わりに電位測定用プローブを現像位置に固定することにより、電位の測定を行った。なお、その際に転写ユニットは電子写真感光体に非接触とし、また、非通紙とした。

## 【0123】

まず、電子写真感光体を上記複写機とともに、温度23℃/湿度5%RHの環境下で3日間放置した。その後、同環境下で暗部電位（VD）を-700Vに調整し、明部電位（VL）を-180Vに調整した。前露光手段の光量を、-700Vの表面電位を-180Vに減衰するための光量の3倍の光量に調整した。プロセススピードを320mm/sに調整した。

## 【0124】

その後、連続1000回転の耐久試験（全画面黒画像モード）を行った。1000回転目のVDとVLの測定を行った結果、それぞれ-698Vと-186Vであった。その結果から、初期と1000回転目のVDの変動量VD1（初期VD-1000回転目VD）ならびに初期と1000回転目のVLの変動量VL1（初期VL-1000回転目VL）を算出した。本例の場合、変動量VD1は-2V、変動量VL1は+6Vとなる。さらに、5000回転の耐久試験も同様に測定した結果、VDおよびVLは、それぞれ-691Vと-215Vであった。その結果から、初期と5000回転目のVDの変動量VD2（初期VD-5000回転目VD）ならびに初期と5000回転目のVLの変動量VL2（初期VL-5000回転目VL）を算出した。本例の場合、変動量VD2は-9V、VLの変動量VL2は+35Vとなる。結果を表1に示す。

## 【0125】

（実施例2～11、13～17）

実施例1において、中間層に用いた例示化合物（1）をそれぞれ表1に示す例示化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、VD1、VL1、VD2、VL2をそれぞれ測定・算出した。結果を表1に示す。

## 【0126】

（比較例1）

実施例1において、中間層に用いた例示化合物（1）を用いないようにした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、VD1、VL1、VD2、VL2をそれぞれ測定・算出した。結果を表1に示す。

## 【0127】

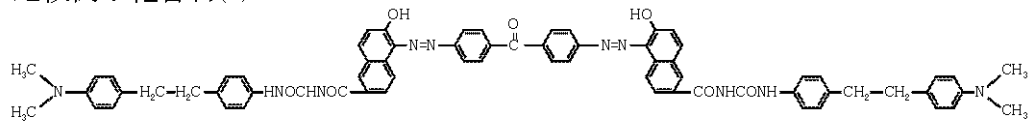
（比較例2）

実施例1において、中間層に用いた例示化合物（1）を下記比較例示化合物（1）に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、VD1、VL1、VD2、VL2をそれぞれ測定・算出した。結果を表1に示す。

## 【0128】

## 【化 1 6】

比較例示化合物(1)



## 【 0 1 2 9 】

( 比較例 3 )

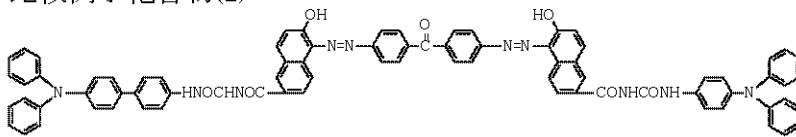
10

実施例 1 において、中間層に用いた例示化合物 ( 1 ) を下記比較例示化合物 ( 2 ) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、 V D 1、 V L 1、 V D 2、 V L 2 をそれぞれ測定・算出した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 0 】

## 【化 1 7】

比較例示化合物(2)



20

## 【 0 1 3 1 】

( 比較例 4 )

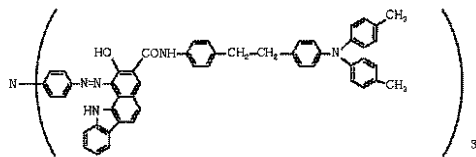
実施例 1 において、中間層に用いた例示化合物 ( 1 ) を下記比較例示化合物 ( 3 ) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、 V D 1、 V L 1、 V D 2、 V L 2 をそれぞれ測定・算出した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 2 】

## 【化 1 8】

比較例示化合物(3)

30



## 【 0 1 3 3 】

【表 1】

表1

	顔料	$\Delta Vd1(V)$	$\Delta VL1(V)$	$\Delta Vd2(V)$	$\Delta VL2(V)$
実施例1	例示化合物(1)	-2	+6	-9	+35
実施例2	例示化合物(2)	-1	+10	-8	+38
実施例3	例示化合物(3)	-2	+12	-9	+38
実施例4	例示化合物(4)	-2	+13	-9	+40
実施例5	例示化合物(5)	-2	+15	-9	+42
実施例6	例示化合物(6)	-3	+17	-11	+45
実施例7	例示化合物(7)	-2	+17	-9	+44
実施例8	例示化合物(8)	-2	+18	-9	+44
実施例9	例示化合物(9)	-3	+20	-10	+47
実施例10	例示化合物(10)	-2	+22	-9	+49
実施例11	例示化合物(11)	-3	+25	-10	+52
実施例13	例示化合物(13)	-4	+25	-11	+51
実施例14	例示化合物(14)	-3	+25	-9	+50
実施例15	例示化合物(15)	-3	+30	-10	+56
実施例16	例示化合物(16)	-2	+32	-9	+58
実施例17	例示化合物(17)	-2	+33	-10	+58
比較例1	無し	-4	+55	-11	+65
比較例2	比較例示化合物(1)	-4	+40	-12	+63
比較例3	比較例示化合物(2)	-4	+42	-13	+63
比較例4	比較例示化合物(3)	-5	+45	-12	+64

## 【 0 1 3 4 】

表 1 の結果より、中間層に本発明のアゾ顔料を含有させた場合、低湿環境下における初期（～1000回転）の電位変動も、長期（～5000回転）の電位変動も抑制されることがわかる。

## 【 0 1 3 5 】

（実施例 18）

直径 30 mm × 長さ 370 mm のアルミニウム素管（ED）（昭和電工（株）製、Rzjis = 0.8 μm）を液体ホーニング処理したものを支持体（Rzjis = 1.5 μm）とした。

## 【 0 1 3 6 】

次に、6-66-610-12 四元系ポリアミド共重合体 5 部をメタノール 70 部およびブタノール 25 部の混合溶媒に溶解させることによって、中間層用塗布液を調製した。

## 【 0 1 3 7 】

この中間層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを 10 分間 100 で乾燥させることによって、膜厚 0.6 μm の中間層を形成した。

## 【 0 1 3 8 】

次に、下記の材料を直径 0.8 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 2 時間分散した。分散後、これをシクロヘキサノン 160 部およびメチルエチルケトン 160 部で希釈することによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

- ・合成例 1 で得られたアゾ顔料（例示化合物（1）） 10 部
- ・シクロヘキサノン 215 部
- ・ビニルアセテート - ビニルアルコール - ビニルベンザール共重合体（ベンザール化度 80 モル%、重量平均分子量 83000）5 部をシクロヘキサノン 45 部に溶解した溶液 50 部

この電荷発生層用塗布液を中間層上に浸漬塗布し、これを 10 分間 80 で乾燥させることによって、膜厚 0.25 μm の電荷発生層を形成した。

## 【 0 1 3 9 】

次に、前記電荷輸送物質（ A ） 1 0 部およびポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン Z - 4 0 0 、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製） 1 0 部を、モノクロロベンゼン 7 0 部に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。

## 【 0 1 4 0 】

この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、これを 3 0 分間 1 0 0 で乾燥させることによって、膜厚 2 0  $\mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。

このようにして電子写真感光体を得た。

## 【 0 1 4 1 】

得られた電子写真感光体にギアおよびフランジを取り付け、モノクロ複写機（商品名：G P - 2 1 5 、キヤノン（株）製）に装着した。露光手段であるレーザー露光光学系には、発振波長が 4 7 0 nm 、出力 5 m W の G a N 系チップを搭載し、ビームスポット径が 3 4  $\mu\text{m}$  となるように改造した。温度 2 3 / 湿度 5 5 % R H の環境下で、暗部電位（ V D ） - 7 0 0 V を明部電位（ V 1 ） - 2 0 0 V にするための光量を感度 5 0 0（ V ・ c m<sup>2</sup> /  $\mu\text{J}$  ）とした。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 2 】

（実施例 1 9 ~ 2 1 ）

実施例 1 8 において、電荷発生層に用いた例示化合物（ 1 ）をそれぞれ表 2 に示す例示化合物に変更した以外は、実施例 1 8 と同様にして電子写真感光体を作製し、感度 5 0 0（ V ・ c m<sup>2</sup> /  $\mu\text{J}$  ）を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 3 】

（比較例 5 ~ 7 ）

実施例 1 8 において、電荷発生層に用いた例示化合物（ 1 ）をそれぞれ表 2 に示す比較例示化合物に変更した以外は、実施例 1 8 と同様にして電子写真感光体を作製し、感度 5 0 0（ V ・ c m<sup>2</sup> /  $\mu\text{J}$  ）を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 4 4 】

## 【表 2】

表2

	顔料	$\Delta 500(\text{V} \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{J})$
実施例18	例示化合物(1)	440
実施例19	例示化合物(2)	420
実施例20	例示化合物(3)	400
実施例21	例示化合物(4)	400
比較例5	比較例示化合物(1)	150
比較例6	比較例示化合物(2)	200
比較例7	比較例示化合物(3)	50

## 【 0 1 4 5 】

表 2 の結果より、電荷発生層に本発明のアゾ顔料を含有させた場合、高感度な電子写真感光体を得られることがわかる。

## 【符号の説明】

## 【 0 1 4 6 】

1 電子写真感光体

1 a 軸

2 コロナ帯電器

3 露光部

4 現像手段

5 転写用コロナ帯電器 5

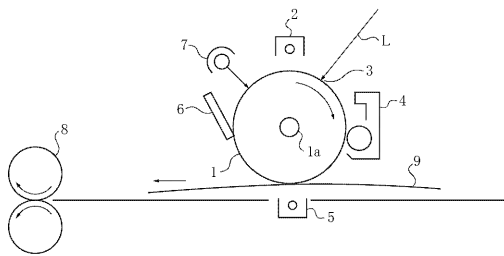
6 クリーニング手段

7 前露光手段

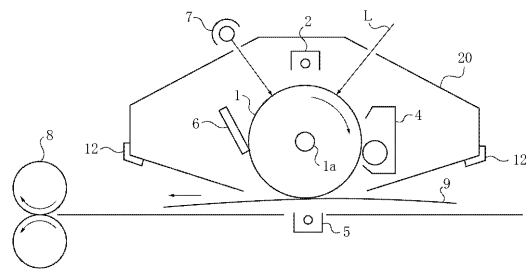
8 定着手段

- 9 転写材
- 10 接触帯電部材
- 12 案内手段
- 20 容器
- 21 容器
- 22 容器
- 23 転写用接触帯電部材
- L 露光光

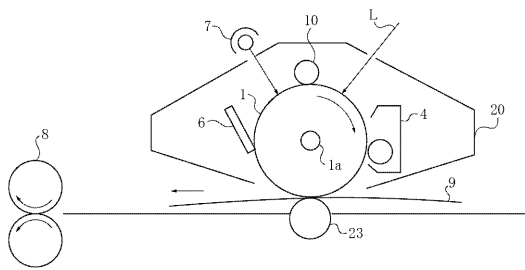
【図1】



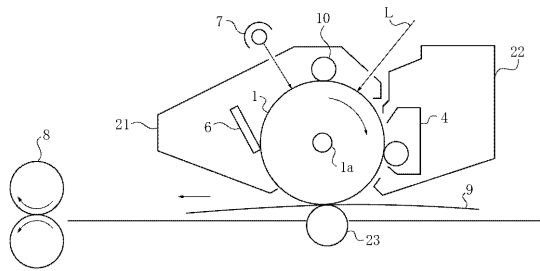
【図2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 B 46/00

(56)参考文献 特開平 8 - 2 0 9 0 0 7 ( J P , A )  
特開平 9 - 4 8 7 5 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 6 3 5 7 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 3 3 0 2 7 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 9 B 4 6 / 0 0  
C 0 9 B 6 7 / 2 0  
G 0 3 G 5 / 0 6  
G 0 3 G 5 / 1 4  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )