

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4201973号
(P4201973)

(45) 発行日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)

(24) 登録日 平成20年10月17日 (2008. 10. 17)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 5/06 (2006. 01)

G 0 3 G 5/05 (2006. 01)

G 0 3 G 5/06 3 7 1

G 0 3 G 5/06 3 4 0

G 0 3 G 5/06 3 5 1 A

G 0 3 G 5/05 1 0 1

G 0 3 G 5/05 1 0 2

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-388064 (P2000-388064)
 (22) 出願日 平成12年12月21日 (2000. 12. 21)
 (65) 公開番号 特開2002-189308 (P2002-189308A)
 (43) 公開日 平成14年7月5日 (2002. 7. 5)
 審査請求日 平成16年4月2日 (2004. 4. 2)
 審判番号 不服2006-7023 (P2006-7023/J1)
 審判請求日 平成18年4月13日 (2006. 4. 13)

(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
 (74) 代理人 100117226
 弁理士 吉村 俊一
 (72) 発明者 三森 光幸
 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
 (72) 発明者 臨 護
 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
 (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

最終頁に続く

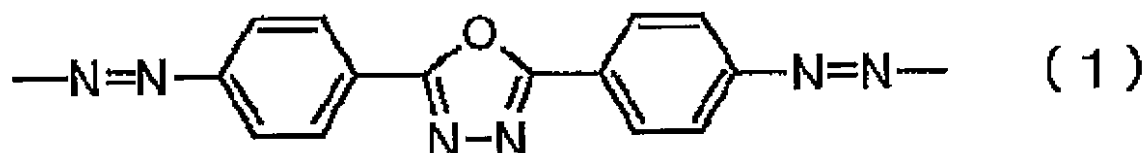
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを有する積層型であり、前記電荷輸送層はポリアリレート樹脂を含み、前記電荷発生層は、少なくともフタロシアニン化合物と、下記式 (1) で表されるビスアゾ成分を有するアゾ化合物とを含むことを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



10

【請求項 2】

フタロシアニン化合物が、チタニルフタロシアニンである請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

チタニルフタロシアニンが、X線回折スペクトルのブラック角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン、または、($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° , 13.2° , 26.2° , および 27.1° に回折ピークを示すオキシチタ

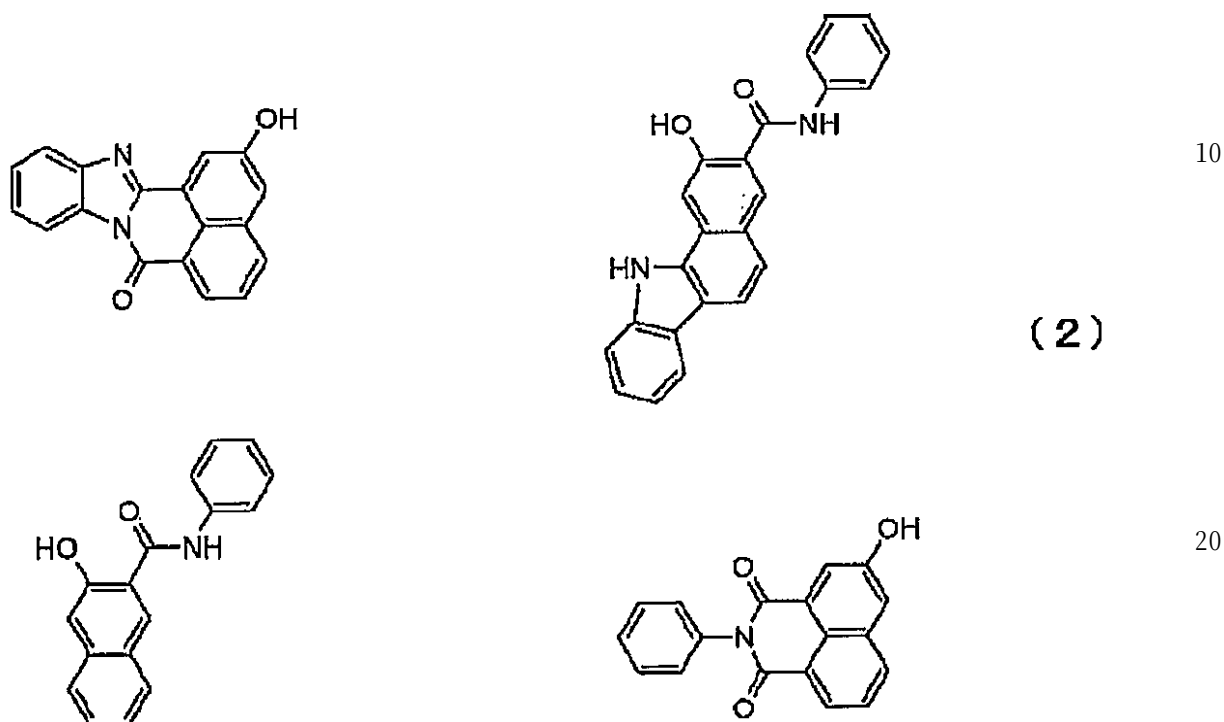
20

ニウムフタロシアニンである請求項 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

アゾ化合物が、下記式 (2) で表されるカップラー成分のうち少なくとも 1 つを有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化 2】

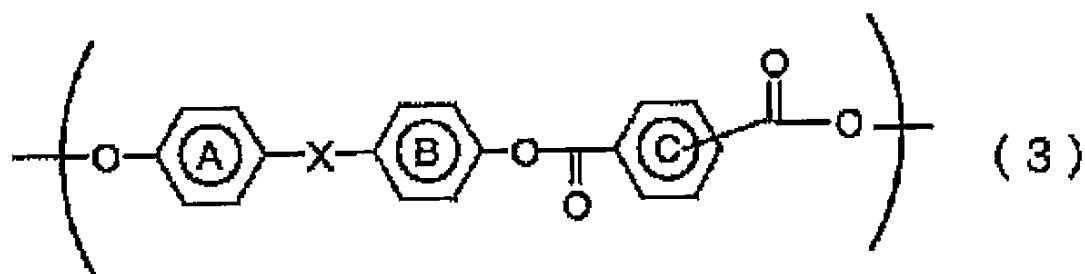


(一般式 (2) のカップラー成分群は置換基を有していても良い)

【請求項 5】

ポリアリレート樹脂が、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位を有するものである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化 3】



(一般式 (3) において、X は、直接結合または 2 価の連結基を表し、A、B 及び C は、それぞれ 1 ~ 4 個の置換基を有していてもよいベンゼン環を表す)

【請求項 6】

一般式 (3) において、X が置換基を有しても良いメチレン基、A 及び B がそれぞれ少なくとも 1 つのメチル基を有するベンゼン環、C が無置換のベンゼン環である、請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

ポリアリレート樹脂が、下記式 (4) で表される繰り返し単位を有するものである、請求項 6 に記載の電子写真感光体。

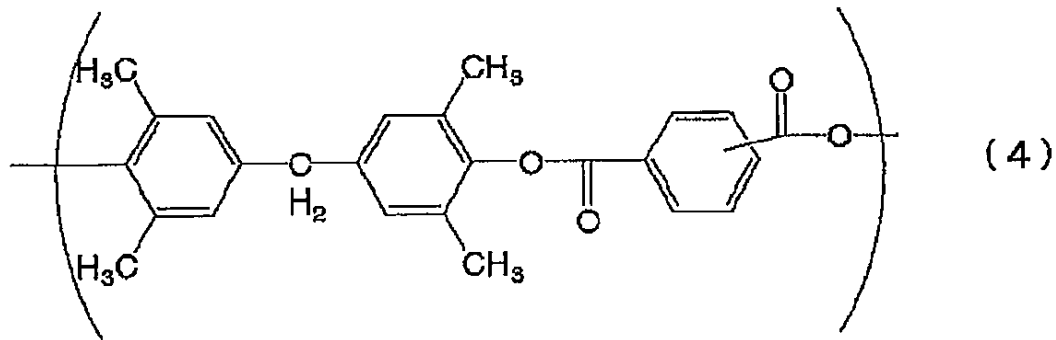
10

20

30

40

【化 4】



10

【請求項 8】

上記式 (4) で表されるポリアリレート樹脂が、該樹脂を構成する酸成分中、テレフタル酸成分のモル分率が、他の酸成分のモル分率より多いものである請求項 7 に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

少なくともフタロシアニン化合物を含む 2 種以上の有機顔料を分散してなる塗布液を用いて感光層を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【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、電気特性及び機械特性に優れた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子写真技術は、即時性、高品質の画像が得られることなどから、従来の複写機だけにとどまらず、各種プリンタ、ファクシミリなど幅広く使われている。電子写真技術の中核をなす感光体については、現在一部にアモルファスシリコン、砒素－セレン系などの無機光導電材料が使われているが、主流は有機系感光体である。

30

【0003】

有機系感光体としてはいくつかの層構成が考案されているが、電荷発生と電荷輸送の機能を分離し電荷発生層、電荷輸送層を積層したいわゆる積層型感光体が、設計がやりやすい、生産性が高い、より高性能な感光体 that 得られることなどから、精力的に研究・開発されており、現在では中高速の複写機やプリンタにまで使用範囲が広がっている。

【0004】

しかしながら高速機用として使用するためには、電気特性的には光感度が不十分、残留電位が高い、光応答性が悪い、更に繰り返し使用した場合帯電性が低下する、残留電位が蓄積する、感度変動する、低温で使用した場合、諸特性が悪化するなど種々の問題を抱えており、まだまだ十分な特性を有しているとはいえない。

40

【0005】

その中でも、より高性能の感光体を開発することは、高速の複写機やプリンタ等を使用するためにも広く望まれている。

例えば、電荷輸送剤と結着樹脂とよりなる電荷輸送層を上層へ配設した感光体の場合には、電荷輸送層表面へのトナーの付着、および現像剤や転写用紙と感光体表面との接触による磨耗、傷の発生等の問題があり、そしてこれらの問題点を改善するものとして、電荷輸送層における結着樹脂として、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂等を用いた例が数多く報告されているが、電子写真特性、耐久性の点で、いまだ問題があった。

50

【0006】

そこで、この改良案として、ポリエステル樹脂を用いた感光体が種々報告されている。しかしながら、特開平5-341539号、特開平7-114191号、特開平8-110646号各公報等で例示されているポリエステル樹脂を用いた感光体は、耐オゾン性に劣るという欠点がある。

また、特開平9-127711号、特開平9-222743号各公報では、バインダーとして、ポリカーボネートを使用した感光体において、電子写真装置内で、一回転目から画像を形成させるために、一回転目のV0低下を防ぐ手段として、フタロシアニンとアゾ顔料を混合して使用する技術が開示されているが、露光に使用するレーザー波長に対して感度の無いアゾ顔料を混合しているため、感度悪化が起こるという問題を抱えていた。

10

【0007】

さらに、特開平3-37667号公報では、バインダーとしてポリカーボネートを使用した感光体において、フタロシアニンとアゾ顔料を混合した例が示されており、感度の低いビスアゾ顔料に対し、フタロシアニンを併用させることにより、ビスアゾ顔料を単独で使用するより感度を向上できた由報告されているが、フタロシアニン単独系の電気特性の改良には至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、機械特性改良のため、感光層のバインダー樹脂としてポリアリレート樹脂を用い、電化発生剤としてフタロシアニンを用いた電子写真感光体について研究を進めていた。

20

フタロシアニンには、色々な無金属、金属含有、結晶型を有するものが報告されているが、製造されるフタロシアニンの電気特性の改良は非常に困難であった。

【0009】

また、レーザー露光する感光体において、システム改良の為、露光波長に吸収のない電荷発生剤の添加を行った系では、感度悪化が問題となっており、この改善が求められていた。

本発明の目的は、上記実情に鑑みて為されたものであり、その目的は、高感度で且つ優れた電気特性及び機械的物性を有する電子写真感光体を提供することにある。

【0010】

30

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、感光層のバインダー樹脂として、強度の高いポリアリレート樹脂を使用することにより、耐摩擦性、トナーフィルミング性等の機械的耐久性を向上させた上で、電荷発生剤として、フタロシアニンを含む2種以上の有機顔料を用いることにより、それぞれの有機顔料を単独使用するよりも格段に優れた感度を発現することができ、結果的に帯電性、感度等の経時的劣化を減少させることのできる電子写真感光体を得られる、つまり、帯電性、感度等の電氣的耐久性と、耐摩擦性、トナーフィルミング性等の機械的耐久性を同時に満足する電子写真感光体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

40

即ち本発明の要旨は、導電性基体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを有する積層型であり、前記電荷輸送層はポリアリレート樹脂を含み、前記電荷発生層は、少なくともフタロシアニン化合物と、後述の式(1)で表されるビスアゾ成分を有するアゾ化合物とを含むことを特徴とする電子写真感光体、に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】

<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。

50

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。

【0013】

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、酸化すず、酸化インジウム等の導電性層を設けたポリエステルフィルム、紙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。

10

【0014】

なか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。

20

【0015】

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、0.05～20 μm、好ましくは0.1～10 μmの範囲である。

【0016】

<感光層>

(1) 層構成

感光層（光導電層）は、▲1▼電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層したもの、▲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、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などいずれも用いることができる。

30

【0017】

具体的には、2種類以上の電荷発生材料を直接蒸着あるいはバインダー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アリレートとともに溶解し、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。これらの中でも積層型感光体が電気特性の面から好ましい。

【0018】

(2) バインダー樹脂

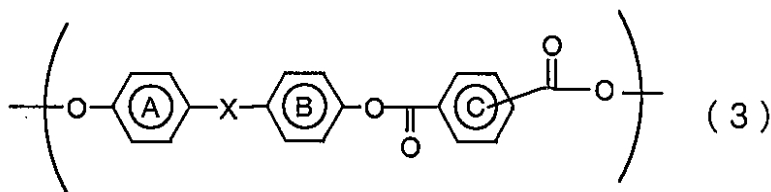
本発明の電子写真感光体は、その感光層を構成するバインダー樹脂として、ポリアリレート樹脂を少なくとも1種使用する。

該ポリアリレート樹脂としては、下記一般式（3）を繰り返し単位として有するものが好ましい。

【0019】

【化5】

40



【0020】

一般式(3)において、Xは、直接結合または2個の連結基を表し、環A、環B及び環Cは、それぞれ1～4個の置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。

環A、環B及び環Cの置換基としては、各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、炭素数6～20の置換基を有していても良い芳香族基のいずれかが挙げられる。

【0021】

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられ、炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられる。またハロゲンには塩素原子、臭素原子、フッ素原子などが挙げられ、ハロゲン化アルキル基としてはクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。置換基を有していても良い芳香族基には、フェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0022】

これらの中で、環A及び環Bの置換基としては、好ましくは水素原子、メチル基およびフェニル基であり、特に好ましくはメチル基が用いられる。また環A及び環Bは、それぞれ2個のメチル基をエステル基のオルト位に有するベンゼン環であるものが最も好ましい。環Cは、製造上の点から、フェニレン基が好ましい。

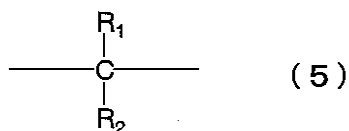
【0023】

Xとしては、単結合、下記一般式(5)、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-(CH₂)_s- (sは2～5の整数)等が挙げられる。

中でも両側のA、Bのベンゼン環と合わせて公知のビスフェノールを構成する成分であることが好ましいが、特に、下記一般式(5)で表される置換基を有していても良いメチレン基が機械物性の点から好ましい。

【0024】

【化6】



【0025】

一般式(5)中、R₁、R₂はそれぞれ水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基又はアリール基、であり、R₁とR₂とが結合して環構造を形成しても良い。

本発明に用いるポリアリレート樹脂としては、特に下記式(4)で表される繰り返し単位を有するものが、電気特性、機械物性の点から好ましい。

【0026】

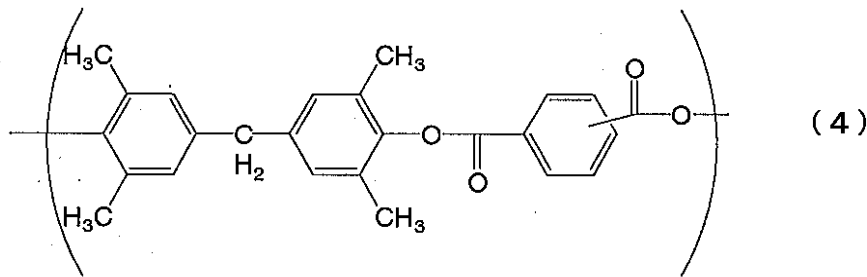
【化7】

10

20

30

40



10

【0027】

また、本発明に用いられるポリアリレート樹脂は、その構成成分であるジカルボン酸成分として、テレフタル酸成分が他のジカルボン酸成分より多いものであることが電気特性、滑り性、耐刷性の点から好ましい。

(2) 電荷発生物質

本発明においては、少なくともフタロシアニン化合物を含む2種以上の有機顔料を用いる。

【0028】

フタロシアニン化合物以外の有機顔料としては、ペリノン系顔料、チオインジゴ、キナクリドン、ペリレン系顔料、アントラキノン系顔料、アゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、テトラキス系アゾ顔料、シアニン系顔料等が挙げられる。

20

更に、多環キノン、ピリリウム塩、チオピリリウム塩、インジゴ、アントアントロン、ピラントロン等の各種有機顔料、染料が使用できる。

【0029】

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、錫、オキシチタニウム、亜鉛、バナジウム等の金属又は、その酸化物、塩化物の配位したフタロシアニン類と、モノアゾ、ビスアゾ、トリスアゾ、ポリアゾ類等のアゾ顔料とを併用することが好ましい。

本発明においては、金属含有及び／又は無金属フタロシアニンと、上記他の有機顔料とを組み合わせ使用し、かつ、感光層のバインダー樹脂として前記一般式(3)で示されるポリアリレート樹脂を利用すると、レーザー光に対する感度が向上した感光体が得られる。特に、感光層が少なくとも、電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する場合、電荷発生物質として、X線回折スペクトルのブラッグ角(2θ±0.2°)27.3°に回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン(Y型)、または、(2θ±0.2°)9.3°、13.2°、26.2°、および27.1°に回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン、ブラッグ角2θ(±0.3°)9.2、14.1、15.3、19.7、27.1°に回折ピークを有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン化合物、X線回折スペクトルのブラッグ角(2θ±0.2°)8.5°、12.2°、13.8°、16.9°、22.4°、28.4°および30.1°に主たる回折ピークを示すジクロロスズフタロシアニン含有することが好ましい。

30

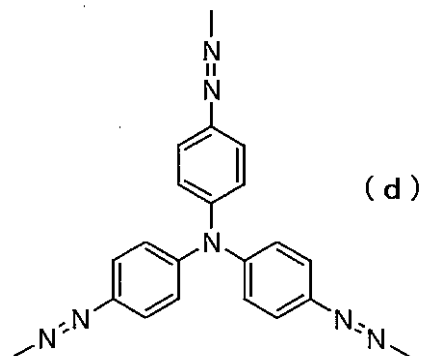
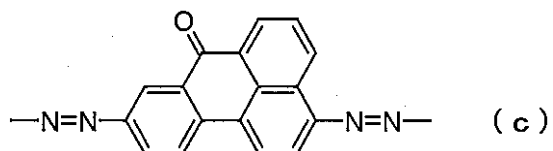
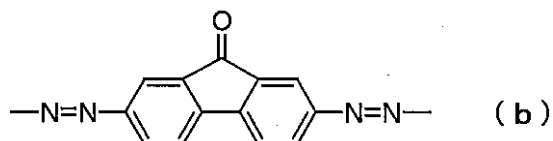
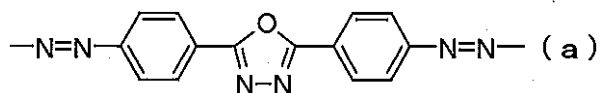
40

【0030】

フタロシアニン化合物と組み合わせる有機顔料としてはアゾ顔料が好ましいが、中でも好ましいアゾ顔料のアゾ成分としては、以下の構造があげられる。

【0031】

【化8】



10

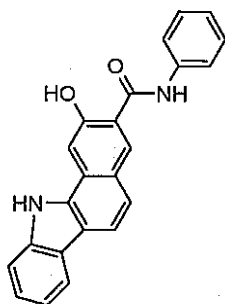
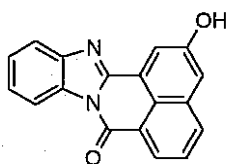
【0032】

20

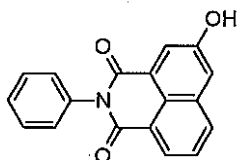
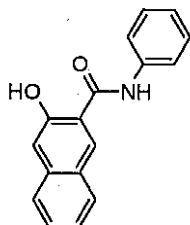
上記のビスアゾ成分のうち (a) で表されるものが電気特性の点から好ましい。
また、ビスアゾ顔料を構成する好ましいカップラーとしては、以下の構造があげられる。

【0033】

【化9】



30



40

【0034】

これらのアゾ成分、カップラーは置換基を有していても良く、左右非対称のアゾ顔料である事は好ましい。

アゾ顔料としては、特開昭54-79632号、特開昭54-145142号、特開昭55-117151号、特開昭57-176055号、特開昭63-192627号、特開昭63-282743号各公報等で公示されているビスアゾ顔料も、電気特性の面から好ましく用いられる。

【0035】

本発明において、フタロシアニン化合物に対する他の有機顔料の重量比は、通常、0.01~3、好ましくは0.1~1である。

50

(3) 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、公知のいずれの物も使用することができるが、該電荷輸送物質のイオン化ポテンシャル I_P が、

【0036】

【数1】

$$4.7 \text{ (eV)} < I_P < 5.5 \text{ (eV)}$$

の範囲にあることは、電気特性の面から、好ましい。

また、該電荷輸送物質としては、その構造式中に、スチルベン、アリールアミン、及びブタジエン骨格の少なくとも一種を有する電荷輸送物質を含有することは好ましい。

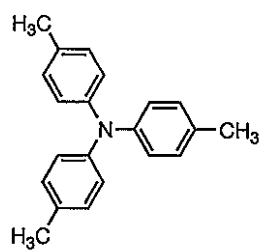
【0037】

以下の表-1 に本発明の感光体に用いられる電荷輸送物質の具体例を示す。

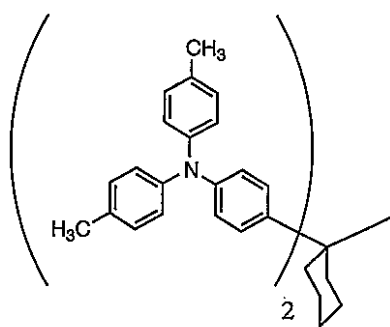
【0038】

【表1】

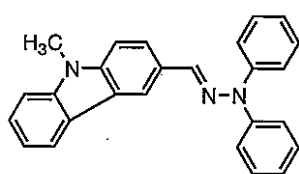
表 1



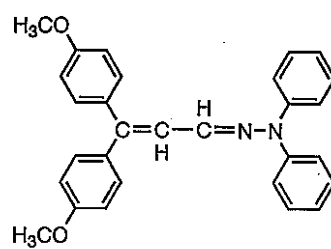
T1



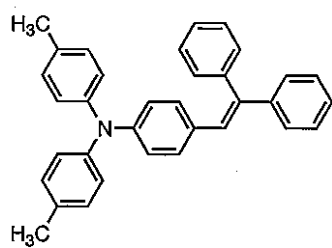
T2



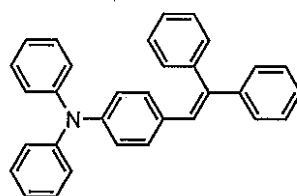
T3



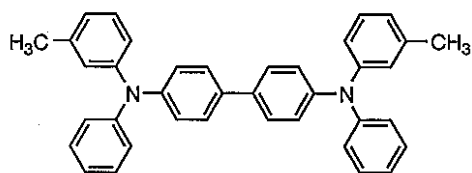
T4



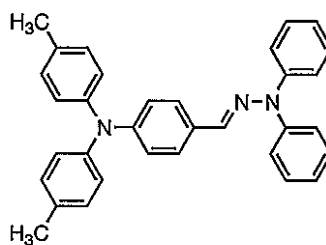
T5



T6



T7



T8

【0039】

【表2】

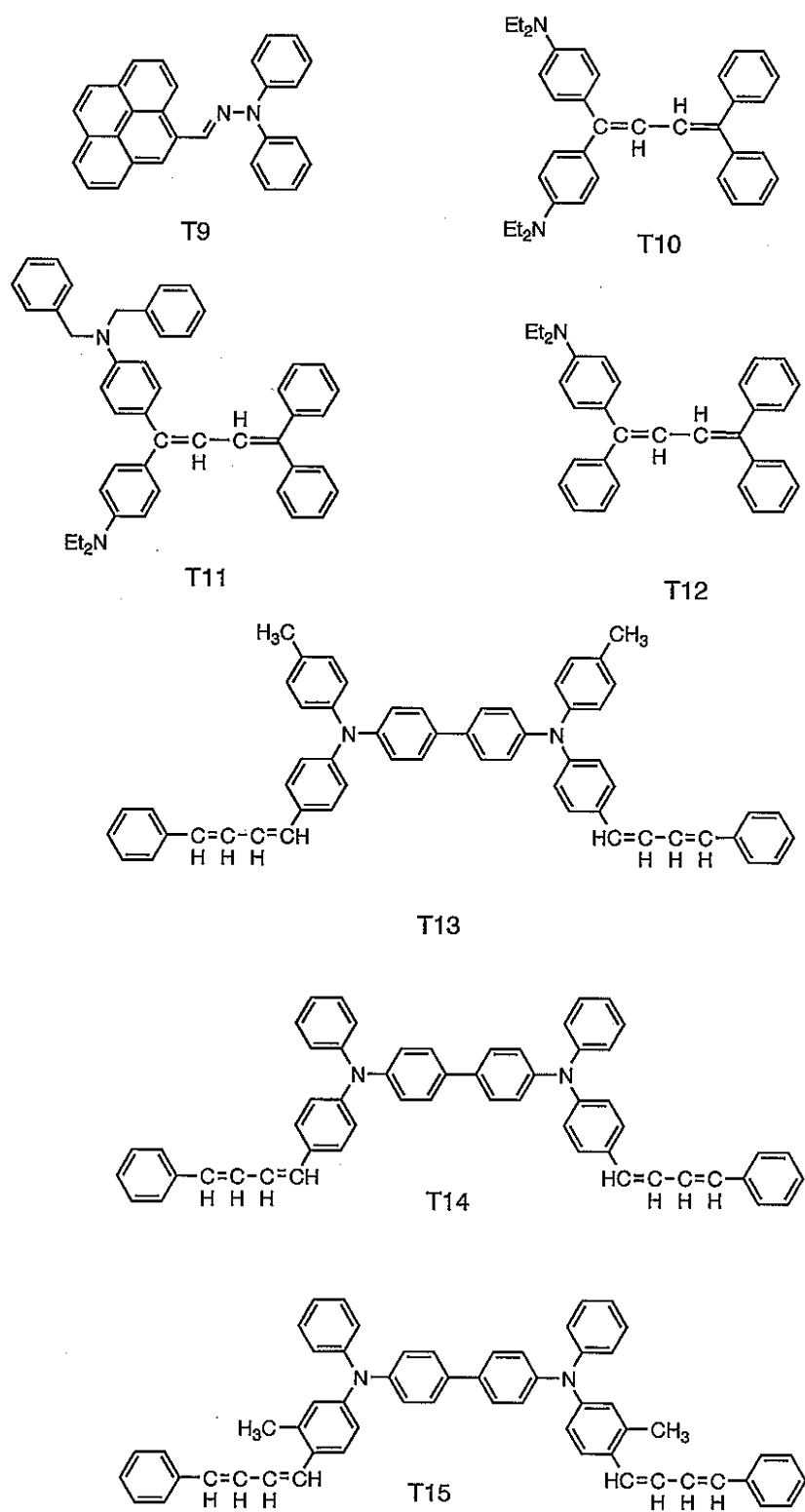
10

20

30

40

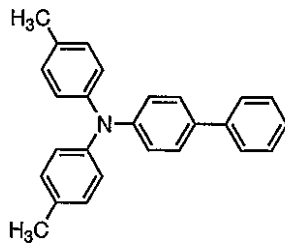
表 1 (つづき)



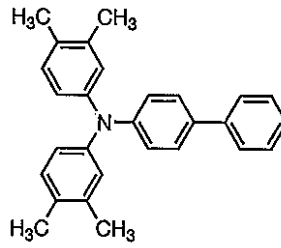
【 0 0 4 0 】

【 表 3 】

表 1 (つづき)

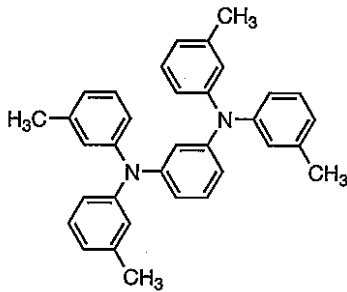


T16

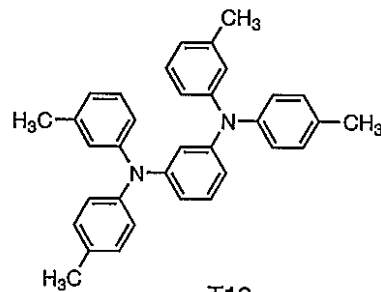


T17

10

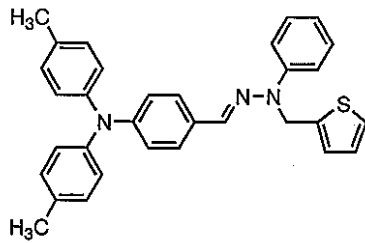


T18

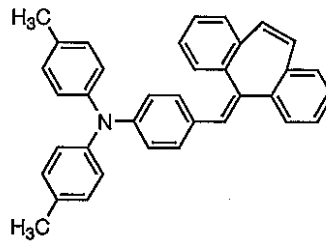


T19

20

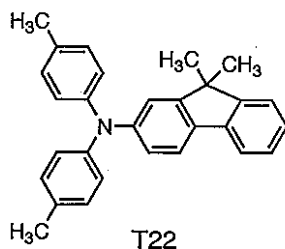


T20



T21

30



T22

【0041】

(4) その他の添加剤

・染料色素

本発明において、場合により感光層に添加される染料色素としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン染料、メチレンブルーなどのチアジン染料、キニザリン等のキノン染料及びシアニン染料やビリリウム塩、チアビリリウム塩、ベンゾビリリウム塩等が挙げられる。

40

【0042】

・電子吸引性化合物

本発明において、場合により感光層に添加される電子吸引性化合物としては、例えばクロラニル、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、1-ニトロアントラキノン、1-クロロ-5-ニトロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、フェナントレンキノン等のキノン類；4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類；9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3, 5-ジニトロベンゾフェノン、2, 4, 7-トリニトロフルオ

50

レノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン、3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類；無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物；テトラシアノエチレン、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物；3-ベンザルフタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等の電子吸引性化合物が挙げられる。

【0043】

(5) 感光層の形成方法

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。

【0044】

積層型感光体の場合、アリアルアミン系化合物を電荷輸送層中の電荷輸送材料として用いる場合の塗布液は、前記組成のものでもよいが、光導電性粒子、染料色素、電子吸引性化合物等は除くか、少量の添加でよい。

この場合の電荷発生層としては上記光導電性粒子と必要に応じバインダーポリマーや他の有機光導電性物質、染料色素、電子吸引性化合物等の溶媒に溶解乃至分散させて得られる塗布液を塗布乾燥した薄層、あるいは前記光導電性粒子を蒸着等の手段により製膜とした層が挙げられる。

【0045】

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、ホットスプレー、ホット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。

【0046】

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。

【0047】

また浸漬塗布法としては、一例として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、全固形分濃度が通常25%以上、40%以下、粘度が通常50～300センチポアーズ以下、好ましくは100～200センチポアーズ以下の電荷輸送層形成用の塗布液を調製する。

【0048】

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。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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。

【0050】

この様にして得られる本発明の電子写真感光体は高感度で、残留電位が低く帯電性が高く、かつ、繰返しによる変動が小さく、特に、画像濃度に影響する帯電安定性が良好であることから、高耐久性感光体として用いることができる。又、750～850nmの領域の感度が高いことから、特に半導体レーザープリンター用感光体に適している。

【0051】

(6) 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。

【0052】

つまり、積層型感光層における電荷発生層は、これらの物質の微粒子を、例えばポリアリレート樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアリレート、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20～2000重量部、好ましくは30～500重量部、より好ましくは33～500重量部の範囲より使用され、電荷発生層の膜厚は通常0.05～5μm、好ましくは0.1～2μm、より好ましくは0.15～0.8μm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。

【0053】

・電荷輸送層

電荷輸送層に使用される電荷輸送物質としては、前述のスチルベン、アリアルアミン、ブタジエン骨格から選ばれる少なくとも1種の構造を有する電荷輸送物質以外にも、ヒドラゾン、縮合多環、複素環、エナミン骨格を有する化合物等を併用することができる。

【0054】

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、本発明のポリアリレート樹脂の他に、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、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリスルホン、ポリアイミド、フェノキシ、エポキシ、シリコ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。

【0055】

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、30～90重量部、好ましくは40～70重量部の範囲で使用される。

電荷輸送層の膜厚は、通常、10～60μm、好ましくは10～45μm、更に好ましくは27～40μmの厚みで使用されるのがよい。

【0056】

さらに、電荷輸送層には、必要に応じて酸化防止剤、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

10

20

30

40

50

きる。この様な添加剤としては、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。

【0057】

・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。

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。

【0058】

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。

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。

【0059】

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。

(7) 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 μm以下、より好ましくは、0.5 μm以下で使用される。

【0060】

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μ～数十μ、好ましくは10～45 μm、特に好ましくは20 μm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る。

【0061】

<電子写真装置>

本発明の電子写真感光体を使用する複写機・プリンター等の電子写真装置は、少なくとも帯電、露光、現像、転写の各プロセスを含むが、どのプロセスも通常用いられる方法のいずれを用いても良い。帯電方法（帯電器）としては、例えばコロナ放電を利用したコロトロンあるいはスコトロン帯電、導電性ローラーあるいはブラシ、フィルムなどによる接触帯電などいずれを用いても良い。このうち、コロナ放電を利用した帯電方法では暗部電位を一定に保つためにスコトロン帯電が用いられることが多い。現像方法としては、磁性あるいは非磁性の一成分現像剤、二成分現像剤などを接触あるいは非接触させて現像する一般的な方法が用いられる。転写方法としては、コロナ放電によるもの、転写ローラーあるいは転写ベルトを用いた方法等いずれでもよい。転写は、紙やOHP用フィルム等に対して直接行っても良いし、一旦中間転写体（ベルト状あるいはドラム状）に転写したのちに、紙やOHP用フィルム上に転写しても良い。

【0062】

通常、転写の後、現像剤を紙などに定着させる定着プロセスが用いられ、定着手段としては一般的に用いられる熱定着、圧力定着などを用いることができる。これらのプロセスのほかに、通常用いられるクリーニング、除電等のプロセスを有しても良い。

【0063】

【実施例】

以下に本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

製造例1（ポリアリレートAの製造）

1 L ビーカーに水酸化ナトリウム（7.26 g）とH₂O（600 ml）を秤取し、窒素バブリングしながら、攪拌し、溶解させた。そこに、p-tertブチルフェノール（0.3035 g）、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.089 g）及び、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）メタン〔テトラメチルビスフェノールF〕（17.86 g）、の順に添加、攪拌した後、このアルカリ水溶液を2 L 反応槽に移した。

10

【0064】

別途、テレフタル酸クロライド（10.11 g）、イソフタル酸クロライド（4.33 g）をジクロロメタン（300 ml）に溶解し、滴下ロート内に移した。

重合槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートより、ジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに、3時間攪拌を続けた後、酢酸（5 ml）ジクロロメタン（100 ml）を加え、水（100 ml）30分間攪拌した。その後、攪拌を停止し、有機槽を分離した。この有機槽を0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液（600 ml）にて洗浄を2回行い、次に0.1 N 塩酸（600 ml）にて洗浄を2回行い、さらにH₂O（600 ml）にて洗浄を2回行った。

20

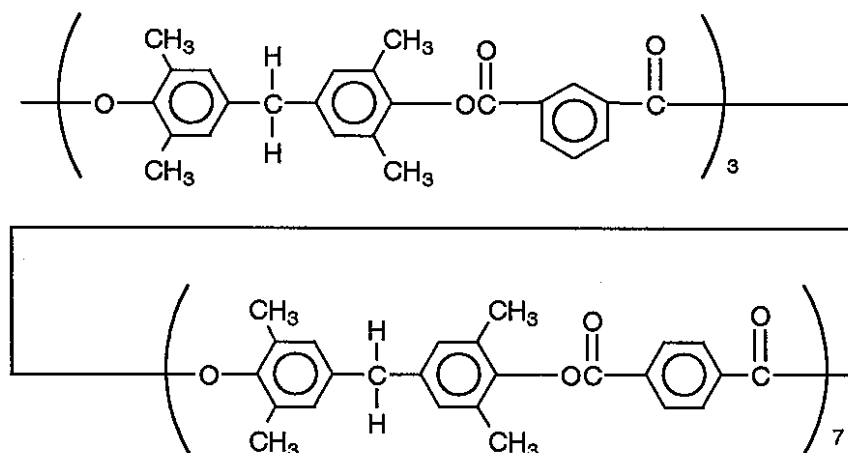
【0065】

洗浄後の有機層をメタノールに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリアリレートAを得た。得られたポリアリレートの粘度平均分子量は、34300であった。

【0066】

【化10】

30



40

【0067】

実施例1

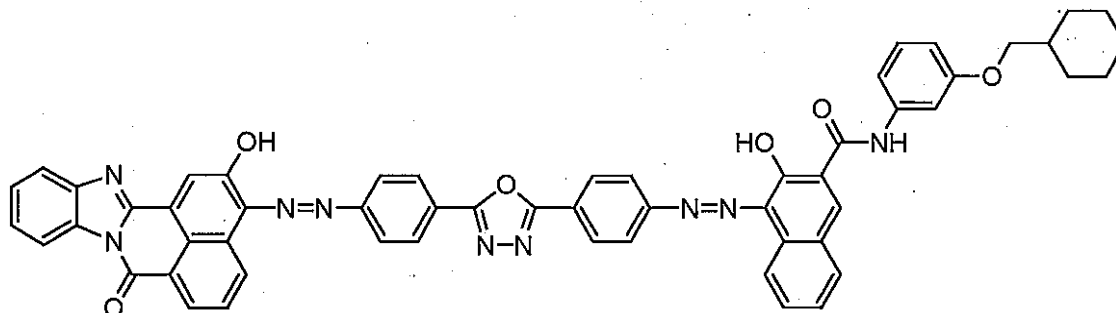
電荷発生物質として（2θ±0.2°）9.3°, 13.2°, 26.2°, および27.1°にCuKα線によるX線回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン 2重量部

50

、及び、以下構造を有するアゾ顔料 1 重量部を用い、これに

【0068】

【化11】



10

【0069】

ジメトキシエタン 202.5 重量部、4-メトキシ4-メチル2-ペンタノン22.5 重量部を加え、サンドブラインドミルで2時間粉碎し微粒化分散処理を行った。次に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）0.75 重量部、及び、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商品名PKHH）

0.75 重量部を添加し、さらに1時間分散処理を行い、さらに15分超音波を施し、分散液を調整した。次にこの分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミニウム蒸着面上にバーコーターにより乾燥後の顔料の着量が 0.2 g/m^2 となるように電荷発生層を設けた。

20

【0070】

この電荷発生層の上に、電荷輸送物質として前記表-1に示される化合物(T14)を60 重量部、および、製造例1で作成したポリアリレートA100 重量部をテトラヒドロフラン／トルエン混合溶液 1000 重量部で溶解させた溶液をフィルムアプリーケータにより塗布し、乾燥後の膜厚が $20 \mu\text{m}$ となるように電荷輸送層を設けた。

【0071】

得られた感光体を感光体Aと称する。

なお、感光体の評価は以下に行った。

〔電気特性〕

半減露光量はまず、感光体を暗所で $50 \mu\text{A}$ のコロナ電流により負帯電させ、次いで20 ルックスの白色光を干渉フィルターに通して得られた 780 nm の光（露光エネルギー $10 \mu\text{W/cm}^2$ ）で露光し、表面電位が -550 V から -275 V まで減衰するのに要する露光量を測定することにより求めた。さらに露光時間を9.9秒とした時の表面電位を残留電位（ V_r ）として測定した。

【0072】

比較例1

実施例1において電荷発生物質として用いたフタロシアニン及びアゾ顔料の代わりに、（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 9.3° 、 13.2° 、 26.2° 、および 27.1° に $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン 3 重量部のみを使用する以外は実施例1と同様に行い、感光体Bを作成した。次いで、実施例1と同様にして、電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

40

【0073】

比較例2

実施例1において電荷発生物質として用いたフタロシアニン及びアゾ顔料の代わりに、アゾ顔料 3 重量部のみを使用する以外は実施例1と同様に行い、感光体Cを作成した。次いで、実施例1と同様にして、電気特性を測定した。光減衰はほとんど無く、電気特性は、測定不能であった。

50

【0074】

実施例2

実施例1において電荷輸送物質として用いた化合物(T-14)の代わりに、化合物(T-8)を用いる以外は、実施例1と同様に行い感光体Dを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

比較例3

比較例1において電荷輸送物質として用いた化合物(T-14)のかわりに、化合物(T-8)を用いる以外は、比較例1と同様に行い感光体Eを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

【0075】

比較例4

比較例2において電荷輸送物質として用いた化合物(T-14)のかわりに、化合物(T-8)を用いる以外は、比較例2と同様に行い感光体Fを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。光減衰はほとんど無く、電気特性は、測定不能であった。

【0076】

実施例3

実施例1において用いたフタロシアニンの代わりに、X線回折スペクトルのブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に回折ピークを示すY型オキシチタニウムフタロシアニンを用いる以外は、実施例1と同様に行い感光体Gを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

【0077】

比較例5

比較例1において用いたフタロシアニンの代わりに、X線回折スペクトルのブラック角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニンを用いる以外は、比較例1と同様に行い感光体Hを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

【0078】

実施例4

実施例3において電荷輸送物質として用いた化合物(T-14)の代わりに、化合物(T-8)を用いる以外は、実施例3と同様に行い感光体Iを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

比較例6

比較例5において電荷輸送物質として用いた化合物(T-14)のかわりに、化合物(T-8)を用いる以外は、比較例5と同様に行い感光体Jを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

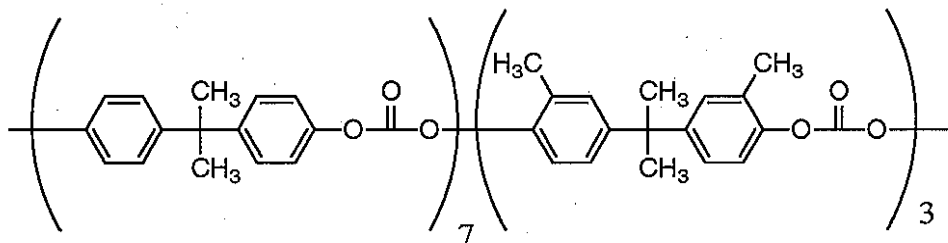
【0079】

比較例7

実施例3において用いたポリアリレートのために、下記構造を有するポリカーボネートを使用する以外は、

【0080】

【化12】



10

20

30

40

50

【0081】

実施例3と同様に行い感光体Kを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

比較例8

比較例5において用いたポリアリレート代わりに、比較例7で用いたポリカーボネートを用いる以外は、比較例5と同様に行い感光体Lを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

【0082】

比較例9

比較例1において用いたポリアリレート代わりに、ポリエステル（東洋紡（株）製、商品名：バイロン200）を用いる以外は、比較例1と同様に行い感光体Mを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

【0083】

比較例10

比較例2において用いたポリアリレート代わりに、ポリエステル（東洋紡（株）製、商品名：バイロン200）を用いる以外は、比較例2と同様に行い感光体Nを作成した。次いで実施例1と同様にして電気特性を測定した。結果を表-2に記す。

【0084】

【表4】

表-1

	半減露光量 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	V _r (V)
実施例1	0.602	0
比較例1	0.684	0
実施例2	0.588	2
比較例3	0.672	1
実施例3	0.168	0
比較例5	0.174	0
実施例4	0.169	0
比較例6	0.174	0
比較例7	0.178	0
比較例8	0.174	0
比較例9	0.829	43
比較例10	0.840	49

【0085】

上記の結果から明らかなようにポリアリレートを使用した感光体のうち、2種類以上の電荷発生物質を混合して用いて作製した本発明による感光体（実施例1, 2, 3, 4）は、従来の電荷発生物質1種類を用いて作成した比較感光体（比較例1, 2, 3, 4）と比較

して、電気特性の点において明確な改良効果がある事がわかる。

【0086】

ポリカーボネートを利用した感光体は、同様に2種類の電荷発生物質を混合させて用いても（比較例7）、1種類の電荷輸送物質により作製した感光体（比較例8）と比較して、初期電気特性において悪化しており、ポリアリレートを使用した感光体（実施例3）と比較しても電気特性が悪化している。

本実施例で利用したアゾ顔料は、電気特性測定時の露光で利用した780nmの光に対して感度が無い電荷発生物質であり、（添加によりフタロシアニンの吸収を妨げる事になるため）、一般的には、電気特性の悪化が予想されるが、フタロシアニンとの併用で、ポリアリレートを電荷輸送層のバインダーとして利用しすることにより、特異的に電気特性を

10

【0087】

【発明の効果】

本発明の組成により、電荷発生物質としてフタロシアニンを使用する感光体の電気特性を改善することができる。

つまり、電荷輸送層にポリアリレートを使用した場合、フタロシアニンを含む、2種類以上の有機顔料を混合させて用いることにより、元来フタロシアニンが有する以上の電気特性を引き出すことができる。

フロントページの続き

合議体

審判長 木村 史郎

審判官 浅野 美奈

審判官 伏見 隆夫

- (56)参考文献 特開2000-147801 (JP, A)
特開2000-010312 (JP, A)
特開平03-033860 (JP, A)
特開平04-294360 (JP, A)
特開平01-206359 (JP, A)
特開平03-196049 (JP, A)
特開平07-319187 (JP, A)
特開平03-006567 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G5/05

G03G5/06