

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6468898号
(P6468898)

(45) 発行日 平成31年2月13日 (2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日 (2019.1.25)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 5/147 (2006.01)
G03G 5/06 (2006.01)G03G 5/147 502
G03G 5/06 311
G03G 5/06 314

請求項の数 12 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2015-53017 (P2015-53017)
 (22) 出願日 平成27年3月17日 (2015.3.17)
 (65) 公開番号 特開2015-194742 (P2015-194742A)
 (43) 公開日 平成27年11月5日 (2015.11.5)
 審査請求日 平成29年12月25日 (2017.12.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-69580 (P2014-69580)
 (32) 優先日 平成26年3月28日 (2014.3.28)
 (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 中田 浩一
 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 高木 進司
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

支持体および該支持体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、
 該電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の重合物を含有し、

該正孔輸送性化合物が、

炭素原子、水素原子およびハロゲン原子のみからなる化合物、または、
 炭素原子、水素原子、酸素原子およびハロゲン原子のみからなる化合物

であり、

該正孔輸送性化合物の重合性官能基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する構造であり、該共役構造の中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多環構造を有し、

該正孔輸送性化合物の有する該重合性官能基が、アクリロイルオキシ基、またはメタク
 リロイルオキシ基であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記正孔輸送性化合物が、前記縮合多環構造を2単位以上有する、請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記縮合多環構造同士が、単結合で結合している、請求項1または2に記載の電子写真感光体。

10

20

【請求項4】

前記縮合多環構造が、5員環または6員環で構成されている請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

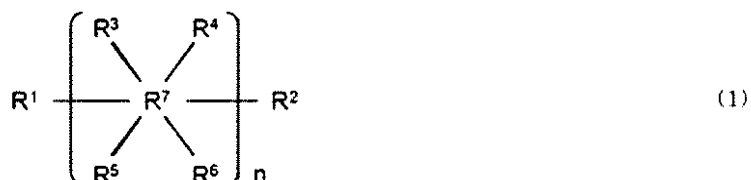
前記正孔輸送性化合物の重合性官能基以外の構造が、28個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記正孔輸送性化合物の重合性官能基を水素原子に置き換えた化合物が、下記式(1)で示される化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【化 1】

10



(上記式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または、置換もしくは無置換のアリール基である。 R^7 は、置換もしくは無置換のアレンから6個の水素原子を除いて導かれる6価の基である。 n は1以上10以下の整数である。 n が2以上10以下のときは、上記式(1)中の下記式(2)で示される部分構造は、同一でも異なってもよい。)

【化 2】



30

【請求項 7】

前記式(1)中の、 R^7 のアレーンが、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、またはピレンである請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記正孔輸送性化合物が有するハロゲン原子が、フッ素原子である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記正孔輸送性化合物が、フッ化アルキル基を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

前記正孔輸送性化合物の分子量が、300以上3000以下である請求項1～9のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項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ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項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】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、ならびに、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】

電子写真感光体の表面層には、帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程およびクリーニング工程などの電子写真プロセスによるストレスが繰り返し加わる。そのため、電子写真感光体の表面層には、耐摩耗性と化学的安定性が要求される。

【0003】

10

電子写真感光体の表面層の耐摩耗性を向上させる方法としては、電子写真感光体の表面層に正孔輸送性化合物（正孔輸送物質）の重合物を含有させる方法が挙げられる。正孔輸送性化合物の重合物は、硬化性樹脂の一種である。

【0004】

しかしながら、耐摩耗性の高い表面層を設けると、表面層が摩耗しにくくなることにより、表面層の表面がリフレッシュされにくくなり、表面層の表面に化学的な劣化物が蓄積しやすくなる。化学的な劣化物としては、主に、上述の電子写真プロセスによるストレスの繰り返しにより、正孔輸送性化合物の重合物が化学的変化を起こしたものが挙げられる。

【0005】

20

正孔輸送性化合物の重合物の化学的変化は、高湿環境下、特に高温高湿環境下において出力した画像（電子写真画像）が不鮮明になる現象（以下「画像流れ」とも表記する。）を引き起こす原因となる場合がある。

【0006】

したがって、画像流れを抑制するためには、正孔輸送性化合物の重合物の化学的変化を抑制することが求められる。

【0007】

正孔輸送性化合物の化学的な劣化を抑制する手法としては、電子写真感光体の表面層に正孔輸送性化合物の重合物とともに添加剤を含有させる技術がある。

【0008】

30

特許文献1には、電子写真感光体の表面層に重合性官能基を有する特定のフッ素原子含有モノマーを含有させることによって、画像流れを抑制する技術が開示されている。

【0009】

特許文献2～4には、電子写真感光体の表面層に特定のアミン化合物を含有させることによって、画像流れを抑制する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2007-11005号公報

【特許文献2】特開2007-272191号公報

40

【特許文献3】特開2007-272192号公報

【特許文献4】特開2007-279678号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

ただし、特許文献1～4に開示されている添加剤を用いた技術は、正孔輸送性化合物の重合物が受ける上述のストレスを緩和するための技術であり、正孔輸送性化合物自体の化学的安定性を向上させる技術ではない。

【0012】

近年、電子写真感光体の高耐久化が著しく進んでおり、画像流れをさらに抑制する技術

50

が求められている。画像流れをさらに抑制するためには、上述のストレスを緩和するだけでなく、正孔輸送性化合物自体の化学的安定性を向上させることが求められる。

【0013】

本発明の目的は、耐摩耗性が高く、画像流れが生じにくい電子写真感光体、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を提供することにある。また、本発明の目的は、化学的安定性の高い縮合多環芳香族化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、支持体および該支持体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、該電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の重合物を含有し、該正孔輸送性化合物が、炭素原子、水素原子およびハロゲン原子のみからなる化合物、または、炭素原子、水素原子、酸素原子およびハロゲン原子のみからなる化合物であり、該正孔輸送性化合物の重合性官能基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する構造であり、該共役構造の中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多環構造を有し、該正孔輸送性化合物の有する該重合性官能基が、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする電子写真感光体である。

10

【0015】

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。

20

【0016】

また、本発明は、上記電子写真感光体、ならびに、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】

【0018】

本発明によれば、耐摩耗性、電気特性および画像流れが起きにくい電子写真感光体、ならびに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ができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0019】

【図1】電子写真感光体を有するプロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

【図2】電子写真感光体を有する電子写真装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の電子写真感光体は、表面層が、重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の重合物を含有し、正孔輸送性化合物が、炭素原子、水素原子およびハロゲン原子のみからなる構造、または、炭素原子、水素原子、酸素原子およびハロゲン原子のみからなる構造であることを特徴とする。これらの特徴を有する重合性官能基を有する正孔輸送性化合物（正孔輸送物質）を、以下「本発明に係る正孔輸送性化合物」とも表記する。重合性官能基は、反応性官能基の一種である。また、本発明に係る正孔輸送性化合物は、縮合多環芳香族化合物の一種である。

40

【0021】

本発明者らは、検討の結果、従来の電子写真感光体の表面層によく用いられる正孔輸送性化合物のアリアルアミン構造の化学的変化が、画像流れの原因の1つではないかとの知見を得た。そこで、本発明者らは、得られた知見に基づき、アリアルアミン構造を有さない電子写真感光体用の正孔輸送性化合物の探索を行い、本発明を完成するに至った。

【0022】

50

電子写真感光体用の正孔輸送性化合物としては、正孔輸送能を有するアリールアミン化合物がよく用いられている。電子写真感光体の残留電位や感度といった電気的特性を評価することによって、正孔輸送性化合物の正孔輸送能の程度を測ることができる。

【0023】

アリールアミン化合物の正孔輸送能は、アリールアミン部位が有する電子供与性によって発現すると考えられる。その電子供与性は、窒素原子と、該窒素原子の周囲にある sp^2 混成軌道 (sp^2 電子軌道) を有する炭素原子群からなる基 (アリール基など) との相互作用によって発現すると考えられる。 sp^2 混成軌道を有する炭素原子を、以下「 sp^2 炭素原子」とも表記する。

【0024】

一方、電子写真プロセスの繰り返しを通じて、アリールアミン化合物のアリールアミン部位は、正孔の授受が盛んに行われるため、化学的に反応しやすい状態にあると考えられる。特に、帯電工程における放電のエネルギーや、該放電によって生成するオゾンなどの放電生成物 (酸化性物質) の作用によって、酸化などの変化を起こしやすい傾向にある。その結果、アリールアミン部位の化学的变化が引き起こされていると本発明者らは推測している。

【0025】

本発明者らは、検討の結果、本発明に係る正孔輸送性化合物の重合物を電子写真感光体の表面層に用いることで、電子写真感光体の耐摩耗性および電気的特性を向上させ、さらに画像流れを抑制する効果が得られることを見出した。この理由として、本発明者らは、本発明に係る正孔輸送性化合物は、アリールアミン構造を有していない、特に窒素原子を有していないため、アリールアミン化合物よりも化学的に変化しにくくなっているからであると推測している。

【0026】

また、本発明に係る正孔輸送性化合物は、ハロゲン原子を有する。ハロゲン原子を有することにより、放電生成物との相互作用が小さくなり、化学的变化がより抑制されると本発明者らは推測している。特に、ハロゲン原子がフッ素原子の場合、炭素 - フッ素結合エネルギーが高いため、正孔輸送性化合物の化学的变化に対する耐性 (耐劣化性) が向上し、化学的安定性がより高くなると本発明者らは推測している。

【0027】

したがって、化学的变化の抑制効果の観点から、本発明に係る正孔輸送性化合物は、フッ素原子またはフッ化アルキル基を有することが好ましい。

【0028】

本発明に係る正孔輸送性化合物は、十分な正孔輸送能を発現させる観点から、重合性官能基以外の構造が、連続して結合した 24 個以上の sp^2 炭素原子を含む共役構造を有することが好ましい。より好ましくは、該重合性官能基以外の構造が、連続して結合した sp^2 炭素原子を 28 個以上有する共役構造を有することである。

【0029】

また、該共役構造は、連続して結合した 12 個以上の sp^2 炭素原子を含む縮合多環構造を有することが好ましい。より良い正孔輸送能を発現させる観点から、1つの縮合多環構造を形成する sp^2 炭素原子の数は、14 個以上であることが好ましく、16 個以上がより好ましい。一方、表面層の形成のしやすさ、他の材料との相溶性などの観点から、1つの縮合多環構造を形成する sp^2 炭素原子の数は、20 個以下であることが好ましく、18 個以下であることがより好ましい。

【0030】

また、本発明に係る正孔輸送性化合物が有する sp^2 炭素原子の総数は、表面層の形成のしやすさ、他の材料との相溶性、表面層の膜強度などの観点から、120 個以下であることが好ましく、60 個以下であることがより好ましい。

【0031】

共役構造とは、 sp^2 炭素原子が連続して結合してなる構造を意味する。共役構造は、

10

20

30

40

50

分子内の電子の非局在化を促進し、分子間での電荷の授受を行いやすくする性質を有する。本発明における縮合多環構造とは、ベンゼン環のような環状構造が2個以上隣接してなる構造を意味する。より良い正孔輸送能を発現させる観点から、縮合多環構造は、3個以上の環状構造が隣接してなる構造であることが好ましい。一方、縮合多環構造は、表面層の形成のしやすさ、分子のフレキシビリティなどの観点から、6個以下の環状構造が隣接してなる構造であることが好ましく、5個以下の環状構造が隣接してなる構造であることがより好ましい。より好ましくは、4個以下の環状構造が隣接してなる構造であることである。

【0032】

縮合多環構造は、共役構造が平面的に広がっていることが好ましい。平面的に広がった共役構造を形成するためには、縮合多環構造が、5員環および/または6員環で構成されていることが好ましい。

10

【0033】

本発明に係る正孔輸送性化合物は、部分構造としての縮合多環構造を、1単位以上(1個以上)有する。より良い正孔輸送能を発現させる観点から、本発明に係る正孔輸送性化合物は、1分子中、縮合多環構造を2単位以上有することが好ましく、3単位以上有することがより好ましい。一方、本発明に係る正孔輸送性化合物は、1分子中の縮合多環構造の数が、10単位以下であることが好ましく、4単位以下であることがより好ましい。

【0034】

本発明に係る正孔輸送性化合物が縮合多環構造を2単位以上有する場合、正孔輸送性化合物の化学的安定性の観点から、縮合多環構造同士が単結合で結合している、すなわち、縮合多環構造同士が直結していることが好ましい。

20

【0035】

縮合多環構造としては、例えば、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、ピレンなどの構造が挙げられる。これらの中でも、正孔輸送能および画像流れ抑制の観点から、フルオレン構造、アントラセン構造、ピレン構造が好ましい。

【0036】

縮合多環構造は、置換基を有していてもよい。

【0037】

なお、本発明に係る正孔輸送性化合物のsp²炭素原子の数に、重合性官能基に含まれるsp²炭素原子は含めない。例えば、重合性官能基の一例であるアクリロイルオキシ基やメタクリロイルオキシ基に含まれる二重結合中のsp²炭素原子やカルボニル基中のsp²炭素原子は、本発明に係る正孔輸送性化合物のsp²炭素原子の数に含めない。

30

【0038】

本発明の電子写真感光体の表面層は、重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の重合物を含有する。該重合物は、該重合性官能基の反応(重合反応・分子間を共有結合で結合する反応)によって得られる。重合の態様としては、連鎖重合や逐次重合などが挙げられる。ラジカル重合やカチオン重合やアニオン重合は、連鎖重合に含まれる。重縮合や重付加や付加縮合は、逐次重合に含まれる。重合性官能基は、これら重合に供される官能基(反応性官能基)を意味する。

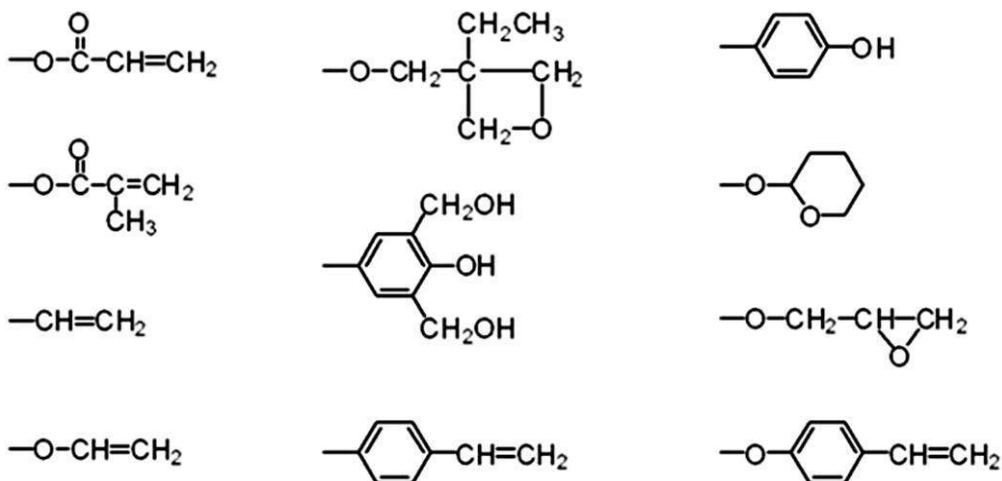
40

【0039】

重合性官能基としては、例えば、以下に示す基が挙げられる。

【0040】

【化 1】



10

【 0 0 4 1 】

電子写真感光体の表面層の耐摩耗性の観点から、重合性官能基は、アクリロイルオキシ基（上記左列の 1 段目）、メタクリロイルオキシ基（上記左列の 2 段目）などの連鎖重合性官能基（ラジカル重合性官能基）が好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、正孔輸送性化合物の 1 分子内で 2 種以上の重合性官能基を有していてもよいし、分子間で異なる重合性官能基を有していてもよい。

20

【 0 0 4 3 】

重合性官能基を重合反応させる方法としては、例えば、光（紫外線など）、放射線（電子線など）、熱などのエネルギーを重合性官能基に付与する方法や、

重合開始剤などの補助剤、酸、アルカリ、錯体などの化合物を共存させる方法や、これらを組み合わせた方法などが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明に係る正孔輸送性化合物は、該正孔輸送性化合物中の重合性官能基を水素原子に置き換えた化合物が、下記式（1）で示される化合物であることが好ましい。

30

【 0 0 4 5 】

【化 2】



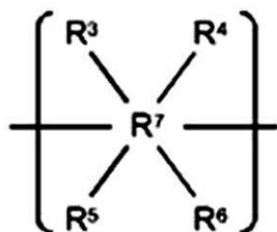
40

【 0 0 4 6 】

上記式（1）、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または、置換もしくは無置換のアール基を示す。 R^7 は、置換もしくは無置換のアレーンから 6 個の水素原子を除いて導かれる 6 価の基である。以下「アレーンから誘導される 6 価の基」とも表記する。 n は、1 以上 10 以下の整数である。 n が 2 以上 10 以下であるときは、上記式（1）中の下記式（2）で示される部分構造は、同一であっても異なってもよい。

【 0 0 4 7 】

【化 3】



(2)

【 0 0 4 8 】

上記式 (2) の $R^3 \sim R^7$ は、それぞれ、上記式 (1) の $R^3 \sim R^7$ と同義である。

10

【 0 0 4 9 】

本発明に係る正孔輸送性化合物の分子構造は、
重合性官能基と、
重合性官能基以外の構造と、
に大別することができる。

【 0 0 5 0 】

重合性官能基とは、例えば、上に例示した重合性官能基である。

【 0 0 5 1 】

重合性官能基以外の構造とは、正孔輸送性化合物の分子構造から重合性官能基を差し引いた構造を意味する。ここで、正孔輸送性化合物の分子構造から重合性官能基を単純に差し引くと、重合性官能基以外の構造において重合性官能基と結合していた部分 (結合部) が余ることになる。この余った結合部に水素原子を結合させた構造が、上記「正孔輸送性化合物中の重合性官能基を水素原子に置き換えた化合物」である。

20

【 0 0 5 2 】

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (n - プロピル基、イソプロピル基)、ブチル基 (n - ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基)、ペンチル基 (n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert* - ペンチル基など)、ヘキシル基 (n - ヘキシル基、1 - メチルペンチル基、4 - メチル - 2 - ペンチル基、3, 3 - ジメチルブチル基、2 - エチルブチル基など)、ヘプチル基 (n - ヘプチル基、1 - メチルヘキシル基など)、オクチル基 (n - オクチル基、*tert* - オクチル基、1 - メチルヘプチル基、2 - エチルヘキシル基、2 - プロピルペンチル基など)、ノニル基 (n - ノニル基、2, 2 - ジメチルヘプチル基、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプチル基、3, 5, 5 - トリメチルヘキシル基など)、デシル基 (n - デシル基など)、ウンデシル基 (n - ウンデシル基、1 - メチルデシル基など)、ドデシル基 (n - ドデシル基など)、トリデシル基 (n - トリデシル基、1 - ヘキシルヘプチル基など)、テトラデシル基 (n - テトラデシル基など)、ペンタデシル基 (n - ペンタデシル基など)、ヘキサデシル基 (n - ヘキサデシル基など)、ヘプタデシル基 (n - ヘプタデシル基など)、オクタデシル基 (n - オクタデシル基など)、エイコシル基 (n - エイコシル基など) などが挙げられる。

30

40

【 0 0 5 4 】

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、4 - *tert* - ブチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基 (n - プロポキシ基、イソプロポキシ基)、ブトキシ基 (n - ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec* - ブトキシ基、*tert* - ブトキシ基)、ペンチルオキシ基 (n - ペンチルオキシ基な

50

ど)、ヘキシルオキシ基(n-ヘキシルオキシ基など)などが挙げられる。

【0056】

上記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 β -メチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、フェナントレニルメチル基、ピレニルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-n-ヘキシルベンジル基、4-n-ノニルベンジル基、3,4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-n-ブチルオキシベンジル基、4-n-ヘキシルオキシベンジル基、4-n-ノニルオキシベンジル基などが挙げられる。アラルキル基は、アルキレン部位およびアリーール部位からなる1価の基である。

10

【0057】

上記アリーール基としては、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、トリフェニレニル基、テトラセンから誘導される1価の基、クリセンから誘導される1価の基、ペンタセンから誘導される1価の基、アセナフテンから誘導される1価の基、アセナフチレニル基、ペリレンから誘導される1価の基、コラニユレンから誘導される1価の基、コロネンから誘導される1価の基などが挙げられる。また、上記アリーール基は、これら共役構造を有する多環構造が直接または共役二重結合基を介して連なった構造の基であってもよい。

20

【0058】

上記アレーンとしては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、ピレン、トリフェニレン、テトラセン、クリセン、ペンタセン、アセナフテン、アセナフチレン、ペリレン、コラニユレン、コロネンなどが挙げられる。また、これらアレーン同士が直接または共役二重結合基を介して連なったものでもよい。これらの中でも、共役構造が平面的に広がったものが好ましく、具体的には、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、ピレンが好ましい。

【0059】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリーール基、アレーンから誘導される6価の基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換された基であってもよい。

30

【0060】

ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3,3,3,2,2-ペンタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ジメチルエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基、4,4,4-トリフルオロブチル基、5,5,5-トリフルオロペンチル基、6,6,6-トリフルオロヘキシル基、6,6,6,5,5-ペンタフルオロヘキシル基、6,6,6,5,5,4,4-ヘプタフルオロヘキシル基、6,6,6,5,5,4,4,3-3-ノナフルオロヘキシル基などのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。また、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、3,3,3-トリクロロプロピル基、3,3,3,2,2-ペンタクロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロ-2-クロロプロピル基、ヘプタクロロプロピル基、2,2,2-トリクロロ-1,1-ジメチルエチル基、2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基、4,4,4-トリクロロブチル基、5,5,5-トリクロロペンチル基、6,6,6-トリクロロヘキシル基などの塩素原子で置換されたアルキル基も挙げられる。また、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基などの臭素原子で置換されたアルキル基も挙げられる。また

40

50

、2 - ヨードエチル基、3 - ヨードプロピル基、4 - ヨードブチル基などのヨウ素原子で置換されたアルキル基も挙げられる。これらの中でも、フッ素原子で置換されたアルキル基、すなわち、フッ化アルキル基が好ましい。

【0061】

ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基としては、例えば、フルオロメチルオキシ基、ジフルオロメチルオキシ基、トリフルオロメチルオキシ基、2 - フルオロエチルオキシ基、2, 2 - ジフルオロエチルオキシ基、2, 2, 2 - トリフルオロエチルオキシ基、ペンタフルオロエチルオキシ基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルオキシ基、4, 4, 4 - トリフルオロブチルオキシ基、5, 5, 5 - トリフルオロペンチルオキシ基、5, 5, 5, 4, 4 - ペンタフルオロペンチルオキシ基などのフッ素原子で置換されたアルコキシ基が挙げられる。また、上記フッ素原子の代わりに塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を有する基なども挙げられる。

10

【0062】

アルキレン部位がハロゲン原子で置換されたアラルキル基としては、例えば、2, 2 - ジフルオロ - 2 - フェニルエチル基、2, 2, 1, 1 - テトラフルオロ - 2 - フェニルエチル基、3, 3 - ジフルオロ - 3 - フェニルプロピル基、4, 4 - ジフルオロ - 4 - フェニルブチル基などのアルキレン部位がフッ素原子で置換されたアラルキル基が挙げられる。また、上記フッ素原子の代わりに塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を有する基や、上記フェニル基の代わりにナフチル基などの他のアリアル基を有する基なども挙げられる。

20

【0063】

アリアル部位がハロゲン原子で置換されたアラルキル基としては、例えば、フルオロフェニルメチル基、ジフルオロフェニルメチル基などのアリアル部位がフッ素原子で置換されたアラルキル基が挙げられる。また、上記フッ素原子の代わりに塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を有する基や、上記フェニル基の代わりにナフチル基などの他のアリアル基を有する基なども挙げられる。

【0064】

ハロゲン原子で置換されたアリアル基としては、例えば、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基などのフッ素原子で置換されたアリアル基が挙げられる。また、上記フッ素原子の代わりに塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を有する基なども挙げられる。

30

【0065】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリアル基、アレーンは、ハロゲン原子以外の置換基で置換されていてもよい。ハロゲン原子以外の置換基としては、例えば、直鎖状または分岐状のアルキル基、直鎖状または分岐状のアラルキル基、直鎖状または分岐状のアルコキシ基、ヒドロキシアルキル基などが挙げられる。ただし、置換基は、正孔輸送性化合物が炭素原子、水素原子およびハロゲン原子のみからなる化合物、または、炭素原子、水素原子、酸素原子およびハロゲン原子のみからなる化合物になるように選択される。

【0066】

上記式(1)中のnは、1以上10以下の整数であるが、正孔輸送能の観点から、正孔輸送性化合物中の共役系が適度に広がっていることが好ましいため、nは、1以上6以下が好ましく、1以上4以下であることがより好ましい。

40

【0067】

同様に、正孔輸送能の観点から、正孔輸送性化合物中の共役系が適度に広がっていることが好ましいため、本発明に係る正孔輸送性化合物の分子量は、300以上3000以下であることが好ましい。

【0068】

上記式(1)中のnが2以上10以下の整数である場合、上記式(1)で示される化合物は、R⁷が連なった構造となる。このとき、R⁷中のアレーン構造同士が直接結合した構造になってもよいし、炭素原子を介して結合した構造になってもよいが、アレーン構造

50

同士で直接結合した構造になっていることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

上記式(1)中の $R^1 \sim R^7$ のうち、1つ以上が縮合多環構造を有していることが好ましく、2つ以上が縮合多環構造を有していることがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

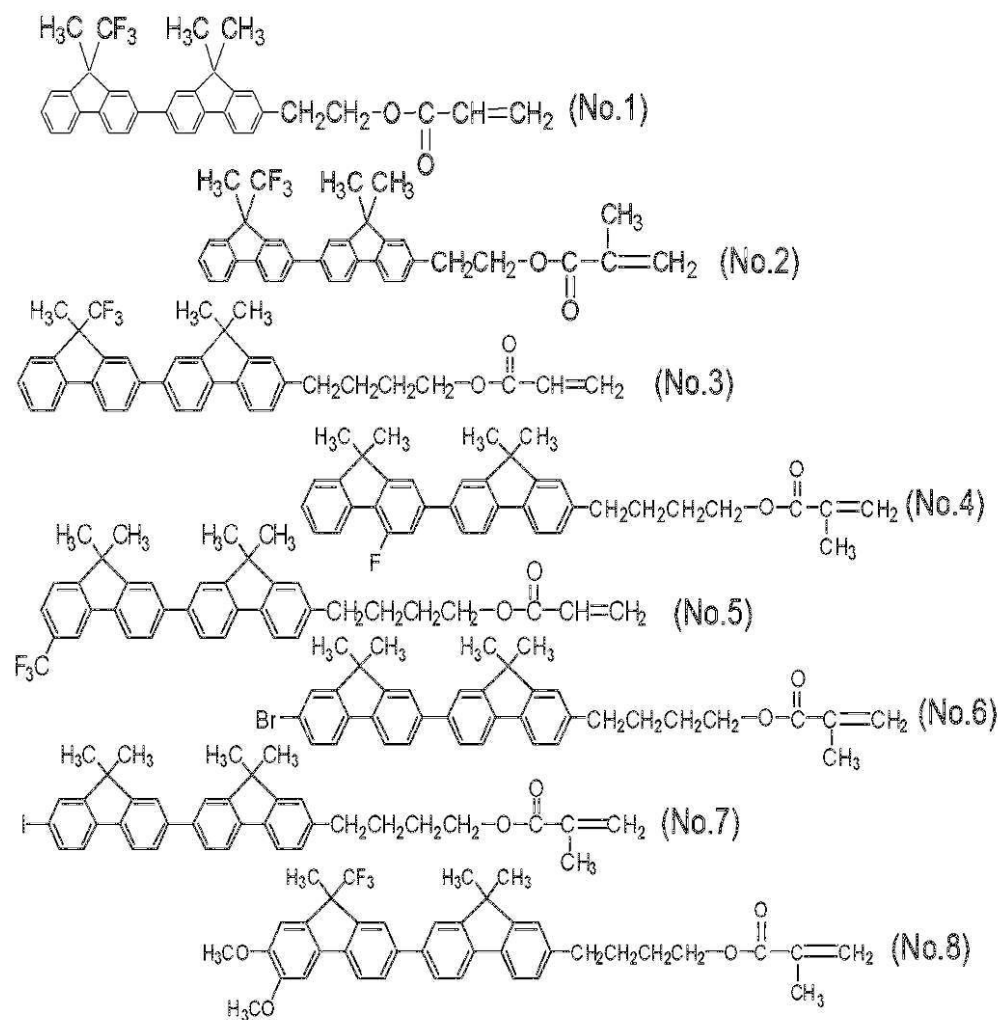
本発明に係る正孔輸送性化合物は、上述のとおり、重合性官能基以外の構造が、連続して結合した24個以上の sp^2 炭素原子を含む共役構造を有することが好ましいが、 sp^3 炭素原子も適度な割合で有していてもよい。「 sp^3 炭素原子」とは、 sp^3 混成軌道を有する炭素原子のことを意味する。

【 0 0 7 1 】

以下に、本発明に係る正孔輸送性化合物の例(例示化合物)を示す。ただし、本発明に用いることのできる正孔輸送性化合物は、これら例示化合物に限定されるものではない。

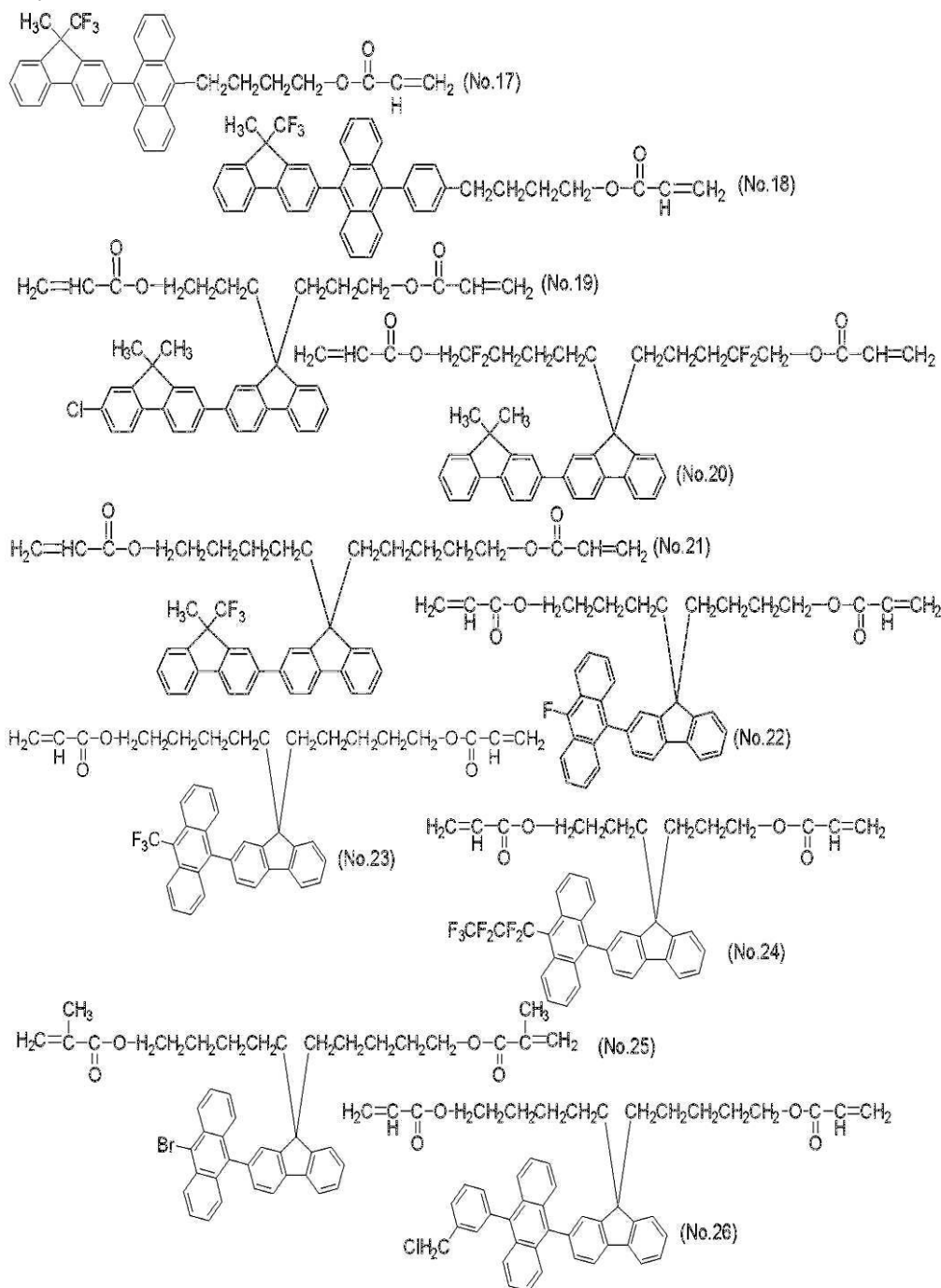
【 0 0 7 2 】

【化4】



【 0 0 7 3 】

【化 6】



10

20

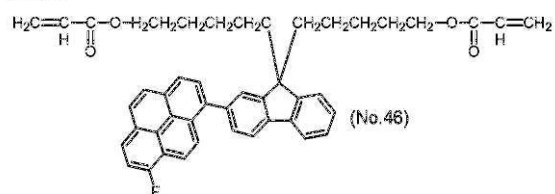
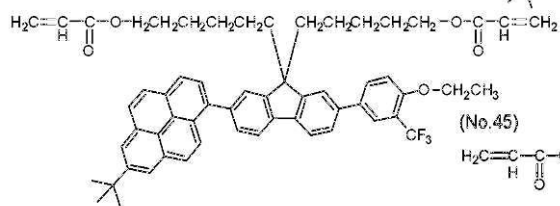
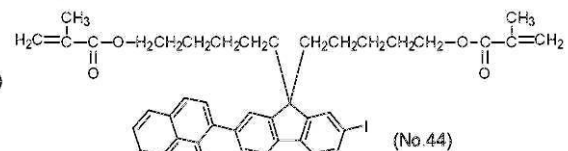
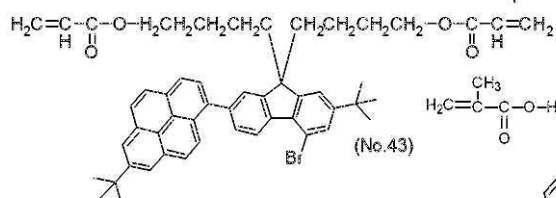
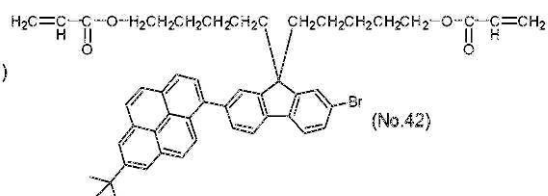
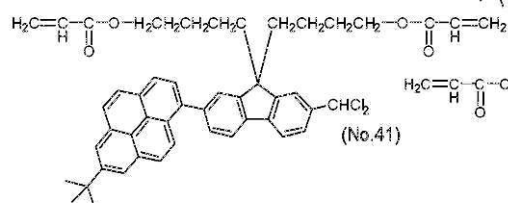
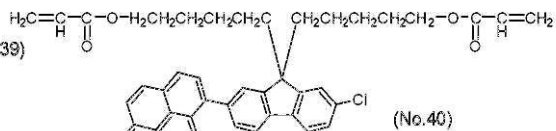
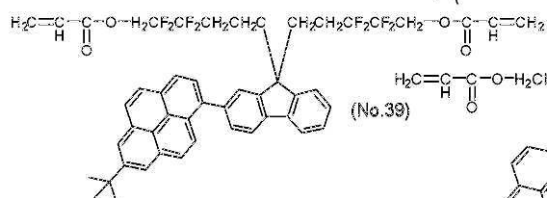
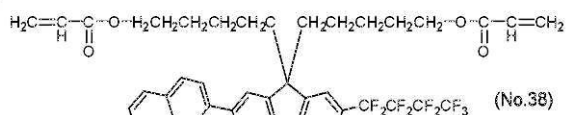
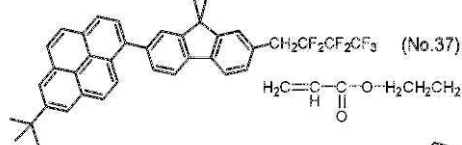
30

【 0 0 7 5 】

$$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2 \quad (\text{No. 27})$$


【 0 0 7 6 】

40

$$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$$


【 0 0 7 7 】

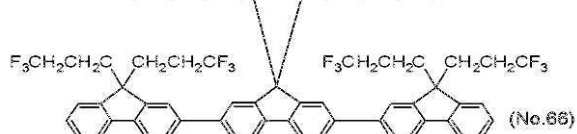
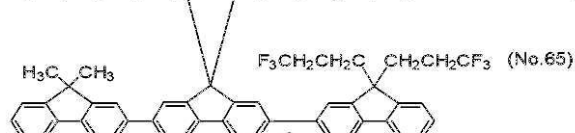
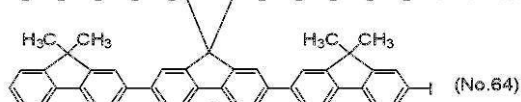
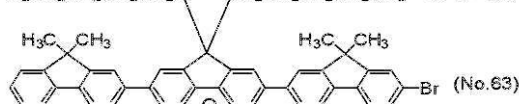
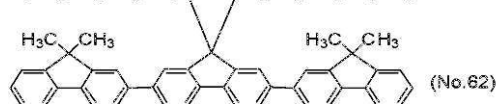
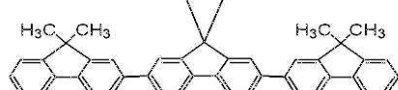
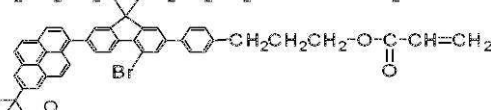
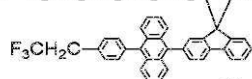
10



30

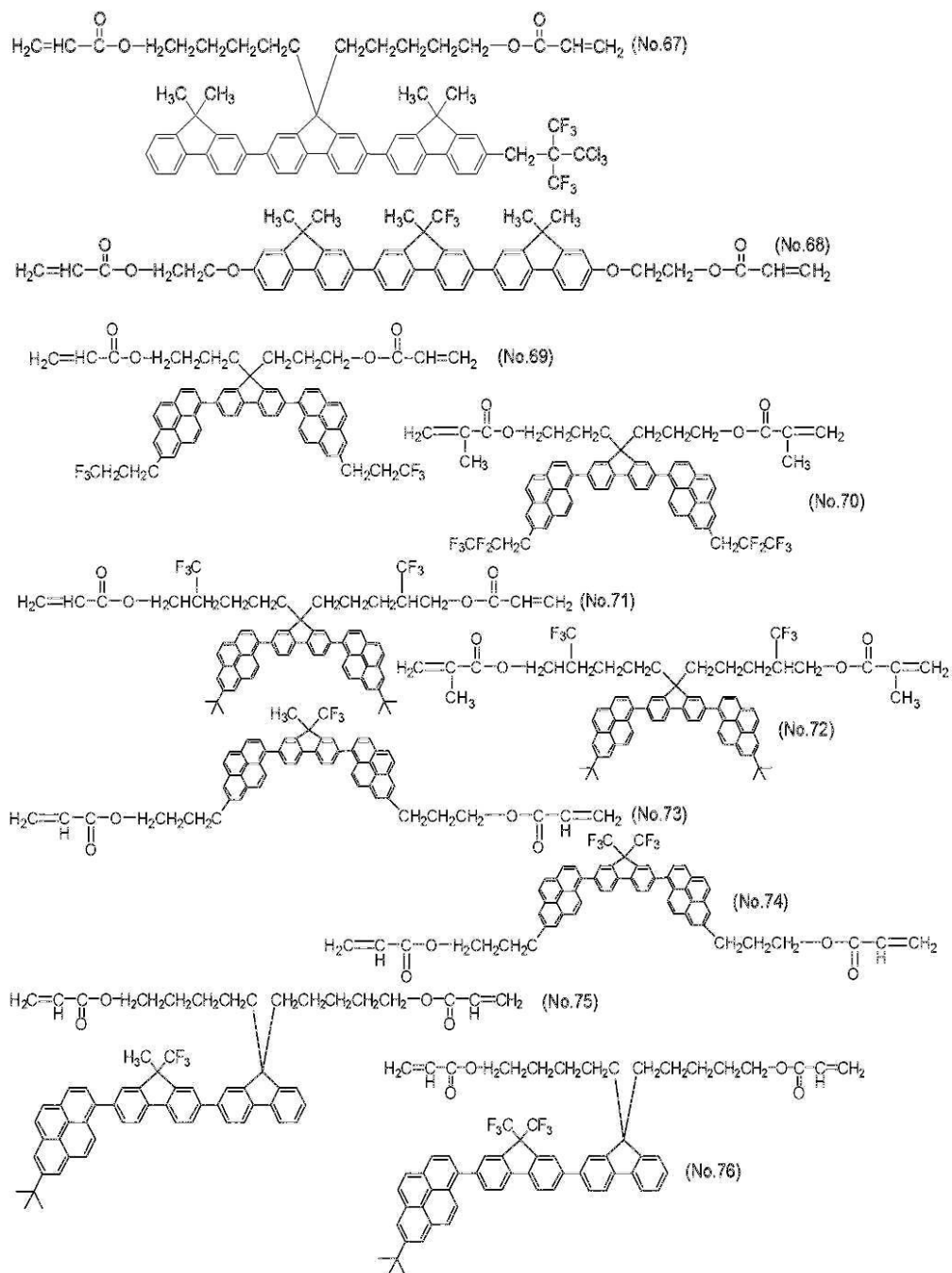
40

10



40

【化 1 1】

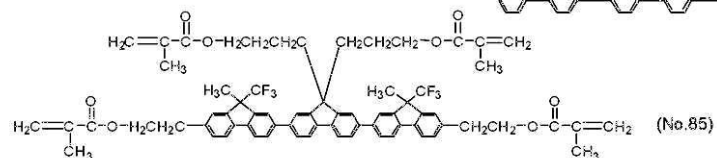
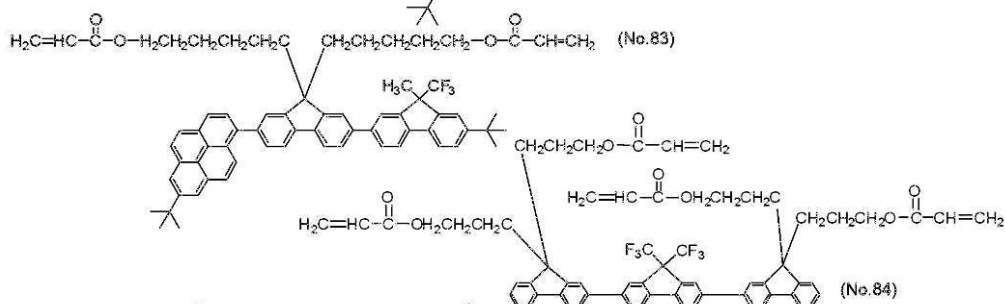
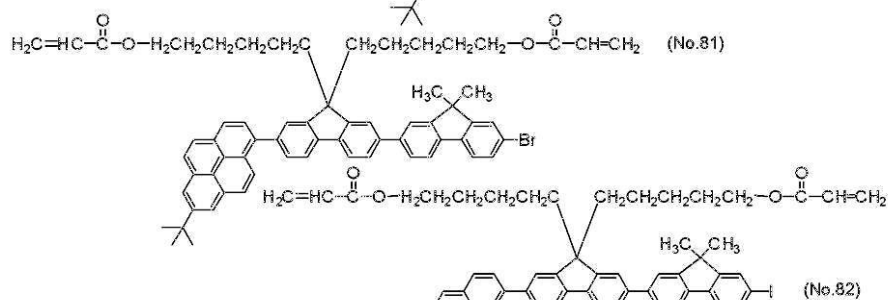
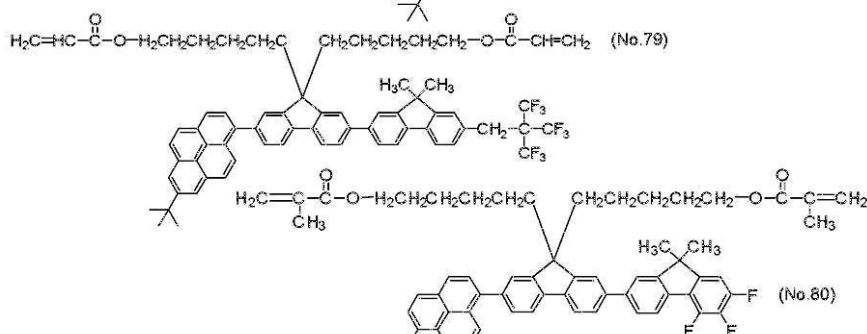
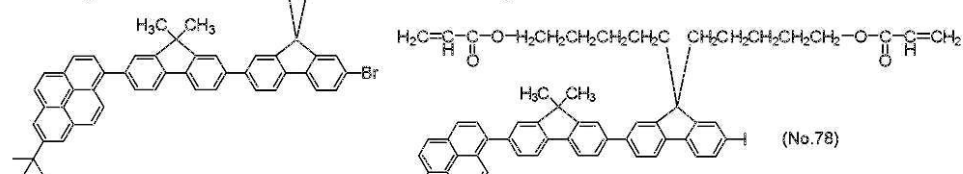


10

20

30

【 0 0 8 0 】

$$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2 \quad (\text{No. 77})$$


【 0 0 8 1 】

10

20

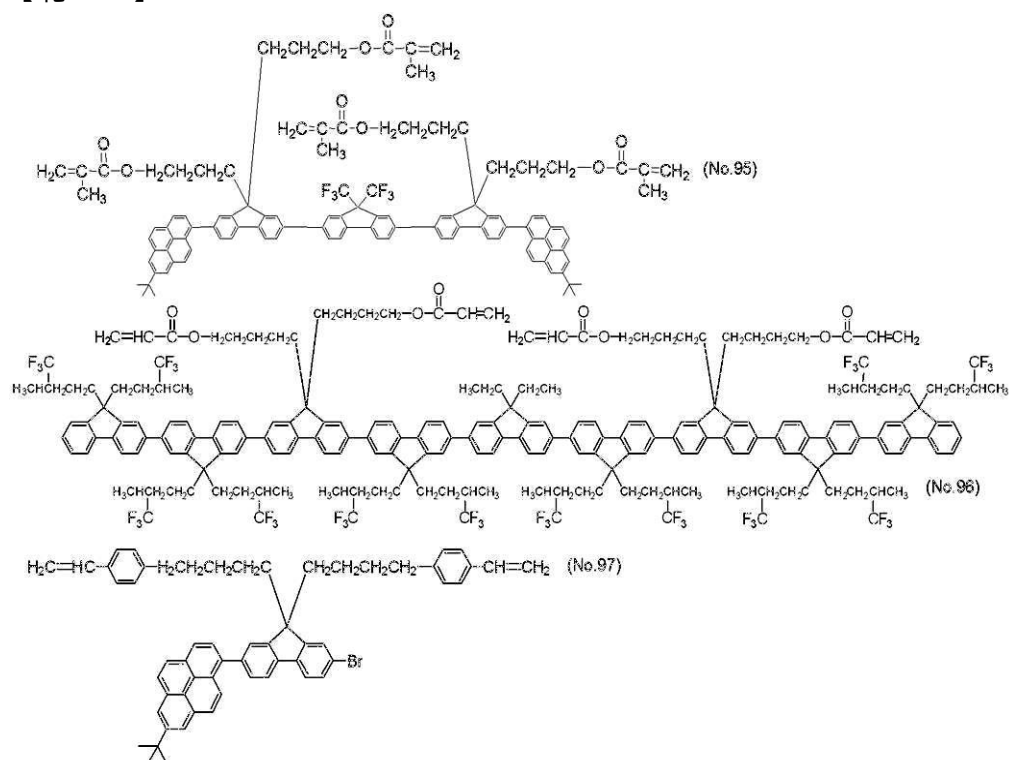
30

40

【 0 0 8 2 】



【化 1 4】

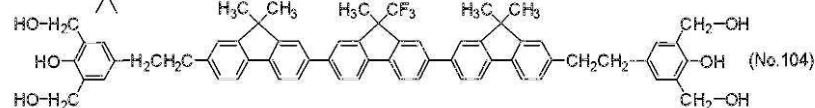
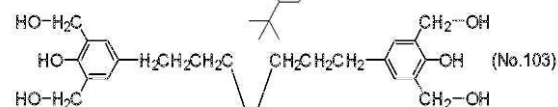
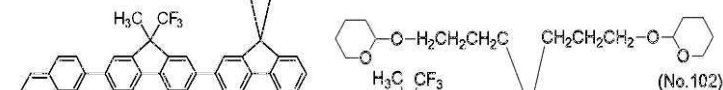
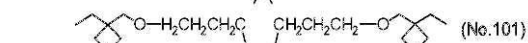
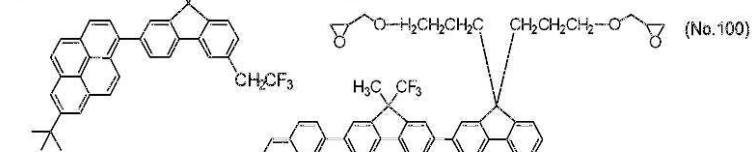
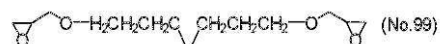
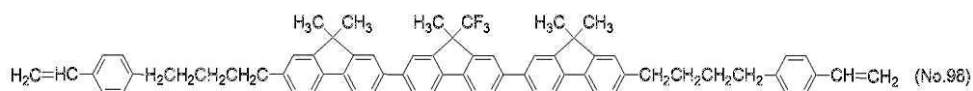


10

20

【 0 0 8 3 】

【化 1 5】



【 0 0 8 4】

以下に、本発明に係る正孔輸送性化合物の合成例を示す。

【 0 0 8 5】

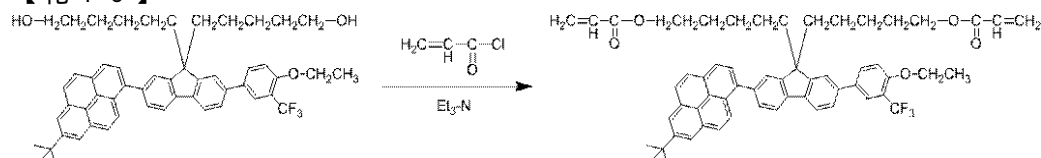
下記反応式(1)で示される反応により、例示化合物 No. 45 の合成を行った。

【 0 0 8 6】

・反応式(1)

【 0 0 8 7】

【化 1 6】



【 0 0 8 8】

反応式(1)中の左側のジヒドロキシ化合物 8 部と、テトラヒドロフラン 8 4 部およびトリエチルアミン 3 . 1 部とを、三つ口フラスコに投入し、ジヒドロキシ化合物を溶解させて溶解液を得た。その後、該溶解液を氷水で冷却した。次に、5 以下の冷却下で、該溶解液中に塩化アクリル 2 . 3 部を温度上昇に注意しながらゆっくり滴下し、反応させて反応混合物を得た。滴下終了後、反応混合物を内部温度が 5 0 になるまで徐々に昇温させ、3 0 分間反応を続けた。

【 0 0 8 9】

反応終了後、反応混合物に 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 7 2 部を加えて混合物 2 を得

10

20

30

40

50

た。該混合物 2 に酢酸エチル 70 部を添加し、有機層を分液して生成物を抽出した。さらに、2 回、酢酸エチル 70 部を用いた抽出操作を行った。

【0090】

得られた有機層を、純水 70 部で水洗浄操作を繰り返し行い、水層が pH 7 付近になるまで洗浄した。水洗浄操作は 3 回であった。

【0091】

次に、無水硫酸マグネシウムを用いて得られた有機層から脱水し、硫酸マグネシウムを濾過して除去した後、有機層を濃縮し、粗生成物を得た。

【0092】

溶媒を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって該粗生成物から不純物を除去し、目的物を含有するフラクションを収集した。得られたフラクションから溶媒を除去し、目的物である例示化合物 No. 45 (反応式 (1) 中の右側の化合物) を精製した。収量は 7.1 部であり、収率は 78 % であった。

【0093】

本発明の電子写真感光体の表面層は、本発明に係る正孔輸送性化合物の重合物を含有する。該重合物は、本発明に係る正孔輸送性化合物と、重合性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物とを含む組成物の重合物であってもよい。その場合、重合性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物は、重合性官能基を 2 個以上有することが好ましい。化合物の組み合わせとしては、例えば、重合性官能基を 1 個有する本発明に係る正孔輸送性化合物と、重合性官能基を 3 個有し正孔輸送性構造を有さない化合物との組み合わせが挙げられる。

【0094】

重合性官能基を有し正孔輸送性を有さない化合物の重合性官能基としては、本発明に係る正孔輸送性化合物の重合性官能基と同様のものが例示できる。重合性官能基を有し正孔輸送性を有さない化合物の重合性官能基は、本発明に係る正孔輸送性化合物と同種の重合が可能な重合性官能基であることが好ましい。例えば、本発明に係る正孔輸送性化合物の重合性官能基が連鎖重合性官能基 (ラジカル重合性官能基) である場合、重合性官能基を有し正孔輸送性を有さない化合物の重合性官能基も連鎖重合性官能基 (ラジカル重合性官能基) であることが好ましい。連鎖重合性官能基 (ラジカル重合性官能基) としては、例えば、スチリル基、ビニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基などが挙げられる。これらの中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が好ましい。

【0095】

以下で述べる、n 官能とは、重合性官能基を n 個有することを意味する。例えば、1 官能であれば、重合性官能基を 1 個有することを意味し、2 官能であれば、重合性官能基を 2 個有することを意味する。

【0096】

重合性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物としては、例えば、以下に示す化合物 (重合性モノマー) が挙げられる。

【0097】

1 官能の重合性モノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エトキシ - ジエチレングリコールアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシ化 o - フェニルフェノールアクリレートなどが挙げられる。

【0098】

2 官能の重合性モノマーとしては、例えば、1, 4 - ブタンジオールアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジアク

10

20

30

40

50

リレート、1,6-ヘキサンジオールアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートなどが挙げられる。

【0099】

3官能の重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレートなどが挙げられる。

【0100】

4官能の重合性モノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジメチロールプロパントテトラアクリレートなどが挙げられる。

10

【0101】

6官能の重合性モノマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0102】

上に例示した化合物は、重合性官能基としてアクリロイルオキシ基を有する化合物（アクリレートモノマー）である。これら以外に、上に例示した化合物のアクリロイルオキシ基をメタクリロイルオキシ基など、その他の重合性官能基に置き換えた化合物（重合性モノマー）も例示することができる。

【0103】

20

重合性官能基を有し正孔輸送性を有さない化合物の分子量は、100以上1000以下であることが好ましい。

【0104】

電子写真感光体の表面層には、耐摩耗性の観点から、微粒子を含有させてもよい。微粒子は、無機微粒子であってもよいし、有機微粒子であってもよい。

【0105】

無機微粒子としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ケイ素（シリカ）、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン（チタニア）などの無機酸化物を含む粒子などが挙げられる。

【0106】

30

有機微粒子としては、例えば、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどの樹脂を含む粒子などが挙げられる。

【0107】

本発明の電子写真感光体の表面層は、本発明に係る正孔輸送性化合物および溶剤を含有する表面層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥および／または硬化させることによって形成することができる。

【0108】

表面層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、スルホキンド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

40

【0109】

電子写真感光体の表面層の膜厚は、表面層が保護層である場合は、0.1 μm以上15 μm以下であることが好ましく、表面層が電荷輸送層である場合は、5 μm以上40 μm以下であることが好ましい。

【0110】

表面層用塗布液の塗膜を硬化させる（本発明に係る正孔輸送性化合物を重合させる）方法としては、上述の重合性官能基を重合反応させる方法と同じ方法が例示できる。それらの中でも、放射線を用いる方法が好ましく、放射線の中でも、電子線が好ましい。

【0111】

50

電子線を用いて本発明に係る正孔輸送性化合物を重合させると、きわめて緻密（高密度）な３次元網目構造の表面層が形成され、電子写真感光体の耐摩耗性が向上する。

【０１１２】

電子線を用いる場合、加速器としては、例えば、スキャニング型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型、パルス型、ラミナー型などが挙げられる。

【０１１３】

電子線を用いる場合、電子線の加速電圧は、電子線による材料（本発明に係る正孔輸送性化合物など）の特性の劣化を抑制する観点および重合効率の観点から、１５０ｋＶ以下であることが好ましい。また、表面層用塗布液の塗膜の表面での電子線の吸収線量は、５ｋＧｙ以上５０ｋＧｙ以下であることが好ましく、１ｋＧｙ以上１０ｋＧｙ以下であることがより好ましい。

10

【０１１４】

電子線を用いて本発明に係る正孔輸送性化合物を重合させる場合、酸素による重合阻害作用を抑制する観点から、不活性ガス雰囲気中で電子線を照射した後、不活性ガス雰囲気中で加熱することが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。

【０１１５】

次に、本発明の電子写真感光体の全体的な構成について説明する。

【０１１６】

電子写真感光体

20

本発明の電子写真感光体は、支持体および該支持体上に設けられた感光層を有する。感光層の好ましい構成は、支持体上側から電荷発生層および正孔輸送層をこの順で積層してなる機能分離型の構成（積層型感光層／機能分離型感光層）である。必要に応じて、電荷発生層と支持体の間に導電層や下引き層を設けてもよいし、正孔輸送層上に保護層を設けてもよい。

【０１１７】

本発明の電子写真感光体の表面層には、本発明に係る正孔輸送性化合物の重合物を含有させる。本発明において、電子写真感光体の表面層とは、電子写真感光体が保護層を有する場合には保護層を指し、保護層を設けない場合には正孔輸送層を指す。

【０１１８】

30

支持体

本発明の電子写真感光体に用いられる支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましい。

【０１１９】

支持体の材質としては、例えば、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウム、クロム、アルミニウム合金、ステンレス鋼などの金属または合金が挙げられる。また、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム－酸化スズ合金などを真空蒸着することによって形成した被膜を有する金属製支持体や樹脂製支持体を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子などの導電性粒子をプラスチックや紙に含浸してなる支持体や、導電性樹脂を含有する支持体を用いることもできる。

40

【０１２０】

支持体の形状としては、例えば、円筒状、ベルト状、シート状、板状などが挙げられる。これらの中でも、円筒状が好ましい。

【０１２１】

レーザー光の散乱による干渉縞の抑制や、支持体の表面の欠陥の改良や、支持体の導電性の改良などを目的として、支持体の表面には、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などの処理を施してもよい。

【０１２２】

支持体と、後述の下引き層または電荷発生層との間には、レーザー光の散乱による干渉

50

縞の抑制や、抵抗の制御や、支持体の傷の被覆を目的として、導電層を設けてもよい。

【0123】

導電層は、カーボンブラック、導電性顔料、抵抗調節顔料などを結着樹脂とともに分散処理することによって得られる導電層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥および／または硬化させることによって形成することができる。導電層用塗布液には、加熱、紫外線照射、放射線照射などにより硬化重合する化合物を含有させてもよい。導電性顔料や抵抗調節顔料を含有する導電層は、その表面が粗面化される傾向にある。

【0124】

導電層の膜厚は、0.1 μm 以上50 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以上40 μm 以下であることがより好ましく、1 μm 以上30 μm 以下であることがより好ましい。

10

【0125】

導電層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ビニル化合物の重合体／共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂などが挙げられる。

【0126】

導電性顔料および抵抗調節顔料としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀、ステンレス鋼などの金属（合金）の粒子（導電性粒子）や、これらをプラスチックの粒子の表面に蒸着したものなどが挙げられる。また、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズなどの金属酸化物の粒子なども挙げられる。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

20

【0127】

支持体または導電層と電荷発生層との間には、電荷発生層の接着性の改良、支持体からの正孔注入性の改良、電荷発生層の電氣的破壊に対する保護などを目的として、下引き層（中間層）を設けてもよい。

【0128】

下引き層は、結着樹脂などを溶剤に溶解させることによって得られる下引き層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥および／または硬化させることによって形成することができる。

30

【0129】

下引き層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、カゼイン、ポリアミド、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂、共重合ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエステルなどが挙げられる。

【0130】

下引き層には、金属酸化物粒子を含有させてもよい。

【0131】

金属酸化物粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物を含有する粒子などが挙げられる。また、金属酸化物粒子の表面は、シランカップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。

40

【0132】

下引き層には、有機樹脂粒子や、レベリング剤などを含有させてもよい。

【0133】

下引き層の膜厚は、0.05 μm 以上30 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上25 μm 以下であることがより好ましい。

【0134】

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処理することによって

50

得られた電荷発生層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

【0135】

電荷発生物質としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、シアニン染料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、キサンテン色素、キノンイミン色素、スチリル色素などが挙げられる。これら電荷発生物質は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これら電荷発生物質の中でも、感度の観点から、フタロシアニン顔料、アゾ顔料が好ましく、それらの中でも、フタロシアニン顔料がより好ましい。

10

【0136】

フタロシアニン顔料の中でも、特に、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、優れた電荷発生効率を示す。ヒドロキシガリウムフタロシアニンの中でも、感度の観点から、CuK特性X線回折におけるブラッグ角 2θ が $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に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結晶が好ましい。

【0137】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ビニル化合物の重合体/共重合体や、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

20

【0138】

電荷発生層における電荷発生物質と結着樹脂の質量比(電荷発生層/結着樹脂)は、 $1/4$ 以上 $1/0.3$ 以下の範囲であることが好ましい。

【0139】

電荷発生層の膜厚は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0140】

正孔輸送層が表面層の場合は、上述のとおり、本発明に係る正孔輸送性化合物の重合物を含有する。

30

【0141】

正孔輸送層上に保護層を設ける場合は、正孔輸送層は、正孔輸送性化合物および結着樹脂などを溶剤に溶解させることによって得られる正孔輸送層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

【0142】

正孔輸送性化合物としては、例えば、カルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N,N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物などが挙げられる。

40

【0143】

正孔輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステルなどが挙げられる。また、硬化型フェノール樹脂、硬化型ウレタン樹脂、硬化型メラミン樹脂、硬化型エポキシ樹脂、硬化型アクリル樹脂、硬化型メタクリル樹脂などの硬化性樹脂も挙げられる。

【0144】

正孔輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

50

【0145】

正孔輸送層の膜厚は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0146】

本発明の電子写真感光体の各層には、各種の添加剤を添加することが可能である。添加剤としては、例えば、有機顔料、有機染料、塗膜表面調整剤、電子輸送性化合物、オイル、ワックス、酸化防止剤、光吸収剤、重合開始剤、ラジカル失活剤、有機樹脂粒子、無機粒子などが挙げられる。

【0147】

電子写真感光体の各層の表面には、例えば、研磨シート、形状転写型部材、ガラスビーズ、ジルコニアビーズなど用いて表面加工を施してもよい。また、塗布液の構成材料を利用して層の表面に凹凸を形成してもよい。

【0148】

上記各層用の塗布液を塗布する方法としては、例えば、浸漬塗布法、スプレー塗布法、円形量規制型（リング）塗布法、スピン塗布法、ローラー塗布法、マイヤーバー塗布法、ブレード塗布法などが挙げられる。

【0149】

次に、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について説明する。

【0150】

本発明の電子写真装置の一例を図1に示す。

【0151】

図1において、円筒状の本発明の電子写真感光体1は、矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。回転駆動される電子写真感光体1の周面（表面）は、帯電手段2により、正または負の所定電位に帯電される。次いで、帯電された電子写真感光体1の周面は、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）から出力される露光光（画像露光光）3を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に、目的の画像に対応した静電潜像が形成されていく。帯電手段（帯電ローラーなど）2に印加する電圧は、直流成分に交流成分を重ねた電圧、直流成分のみの電圧のどちらであってもよい。

【0152】

電子写真感光体1の周面に形成された静電潜像は、現像手段4の現像剤に含まれるトナーにより現像されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体1の周面に形成されたトナー像が、転写手段（転写ローラーなど）5からの転写バイアスによって、転写材（紙など）6に転写されていく。転写材6は電子写真感光体1の回転と同期して給送される。

【0153】

トナー像を転写材に転写した後の電子写真感光体1の周面は、クリーニング手段8によって転写残トナーの除去を受けて清浄面化され、前露光手段（不図示）からの前露光光7の照射により除電処理される。こうして、電子写真感光体1は、画像形成に繰り返し使用される。なお、前露光工程はクリーニング工程の前でも後でもよい。クリーニング手段や前露光手段は、必ずしも必要ではない。

【0154】

また、電子写真感光体1、帯電手段2、現像手段4およびクリーニング手段8などからなる群より選択される構成要素のうち、複数のものを容器に納めて一体に支持してプロセスカートリッジ9を構成してもよい。そして、プロセスカートリッジ9を電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。

【0155】

図1では、電子写真感光体1と、帯電手段2、現像手段4およびクリーニング手段8とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ9としている。

【0156】

本発明の電子写真装置の別の例を図2に示す。

【0157】

図2において、イエロー色用のプロセスカートリッジ17、マゼンタ色用のプロセスカートリッジ18、シアン色用のプロセスカートリッジ19、ブラック色用のプロセスカートリッジ20が、中間転写体10に沿って並置されている。電子写真感光体の直径や構成材料、現像剤、帯電方式、および、その他の手段は、各色で必ずしも統一する必要はない。例えば、図2の電子写真装置では、電子写真感光体の直径が、イエロー色用、マゼンタ色用、シアン色用のものよりもブラック色用のものの方が大きい。また、イエロー色用、マゼンタ色用、シアン色用の帯電方式が、直流成分に交流成分を重ねた電圧を帯電ローラーに印加する方式に対して、ブラック色用の帯電方式は、コロナ放電を用いる方式にな

10

【0158】

画像形成動作が始まると、図1を用いて説明した画像形成プロセスとほぼ同様のプロセスに従い、転写材の代わりに中間転写体10に各色のトナー像が順次転写され、重ねられていく。これと並行して、転写材11が給紙経路12によって給紙トレイ13から送り出され、中間転写体10の回転動作とタイミングを合わせて、二次転写手段14へと給送される。二次転写手段14からの転写バイアスによって、中間転写体10上の各色が重ねられたトナー像が転写材11に転写される。転写材11上に転写されたトナー像は、給紙経路12に沿って搬送され、定着手段15によって転写材11上に定着され、排紙部16から排紙される。

20

【実施例】

【0159】

以下、具体的な実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。また、電子写真感光体を以下単に「感光体」とも表記する。

【0160】

電子写真感光体の製造

〔実施例1〕

外径30.0mm、長さ357.5mm、肉厚0.7mmの円筒状のアルミニウムシリンドーを支持体（導電性支持体）とした。

【0161】

次に、酸化亜鉛粒子（比表面積： $19\text{ m}^2/\text{g}$ 、粉体抵抗率： $4.7 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ ）10部をトルエン50部と攪拌混合し、これにシランカップリング剤0.08部を添加し、6時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去して、130で6時間加熱して乾燥させ、表面処理された酸化亜鉛粒子を得た。シランカップリング剤としては、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（商品名：KBM602、信越化学工業（株）製）を用いた。

30

【0162】

次に、ポリビニルブチラール（重量平均分子量：40000、商品名：BM-1、積水化学工業（株）製）15部およびブロック化イソシアネート（商品名：スミジュール3175、住化バイエルウレタン（株）製）15部を、メチルエチルケトン73.5部/1-ブタノール73.5部の混合溶剤に溶解させて溶液を得た。この溶液に上記表面処理された酸化亜鉛粒子80.8部および2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン（東京化成工業（株）製）0.8部を加え、これらを直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で 23 ± 3 雰囲気下で3時間分散処理した。分散処理後、シリコンオイル（商品名：SH28PA、東レダウコーニング（株）製）0.01部、架橋ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子（平均一次粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、商品名：TECHPOLYMER SSX-102、積水化成品工業（株）製）5.6部を加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。

40

【0163】

この下引き層用塗布液を上記支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を4

50

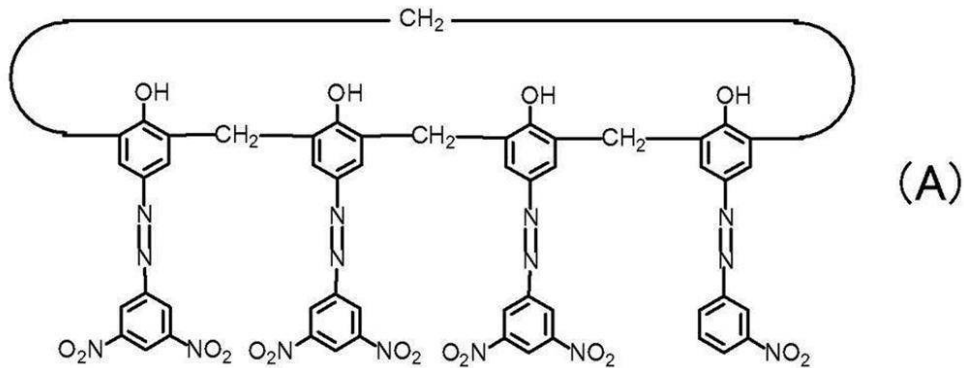
0 分間 1 6 0 で乾燥させて、膜厚が 1 8 μm の下引き層を形成した。

【 0 1 6 4 】

次に、CuK 特性 X 線回折におけるブラッグ角 $2 \pm 0.2^\circ$ の 7.4° および 28.2° に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結晶（電荷発生物質）を用意した。このヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 2 部、下記式（A）で示されるカリックスアレーン化合物 0.02 部、

【 0 1 6 5 】

【 化 1 7 】



10

【 0 1 6 6 】

ポリビニルブチラール（商品名：エスレック B X - 1、積水化学工業（株）製）1 部、および、シクロヘキサノン 6 0 部を、直径 1 mm ガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4 時間分散処理した。その後、酢酸エチル 7 0 部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

20

【 0 1 6 7 】

この電荷発生層用塗布液を上記下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 1 5 分間 8 0 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。

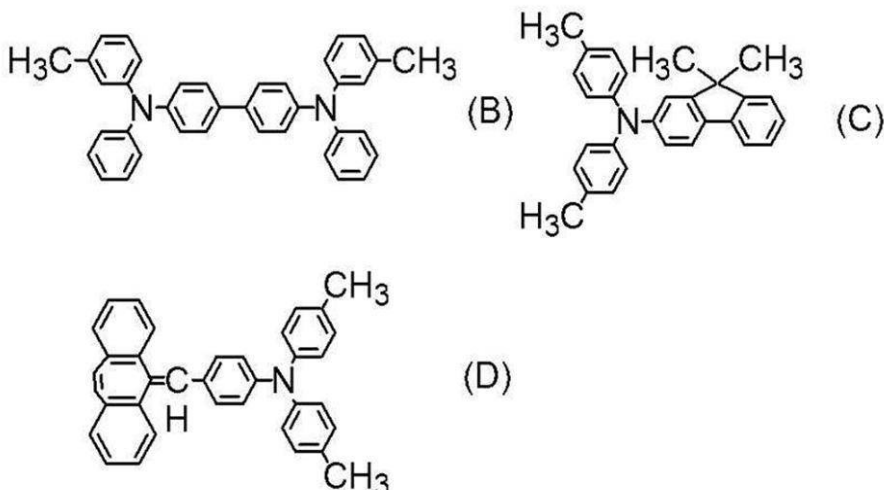
【 0 1 6 8 】

次に、下記式（B）で示される化合物 6 部、下記式（C）で示される化合物 3 部、下記式（D）で示される化合物 1 部、

30

【 0 1 6 9 】

【 化 1 8 】



40

【 0 1 7 0 】

および、ビスフェノール Z 型のポリカーボネート（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 6 0 部 / ジメトキシメタン 2 0 部の混合溶剤に溶解させることによって、正孔輸送層用塗布液を調製した

50

。

【 0 1 7 1 】

この正孔輸送層用塗布液を上記電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 5 0 分間 1 0 0 で乾燥させることによって、膜厚 1 8 μm の正孔輸送層を形成した。

。

【 0 1 7 2 】

次に、例示化合物 No . 4 5 3 部を、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 5 部 / エチレングリコールジメチルエーテル 2 部の混合溶剤に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。

【 0 1 7 3 】

10

この保護層用塗布液を上記正孔輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 1 0 分間 5 0 で乾燥させ、下記の条件で電子線照射および加熱による重合硬化処理を行った。

【 0 1 7 4 】

酸素濃度 1 0 0 p p m 以下の雰囲気にて、上記保護層用塗布液の塗膜が塗布された支持体 (円筒状のアルミニウムシリンダー) を 3 0 0 r p m の速度で回転させた。回転させながら、電子線照射装置を用いて、上記塗膜に電子線を照射した。電子線照射条件は、照射距離 3 0 m m 、加速電圧 7 0 k V 、ビーム電流 1 0 m A 、照射時間 6 . 4 秒である。

【 0 1 7 5 】

電子線照射後、誘導加熱装置を用いて上記塗膜の表面を 2 0 秒かけて 1 3 0 に到達させ、次いで、大気雰囲気に取り出し、さらに 1 0 分間 1 0 0 で上記塗膜を加熱することによって、膜厚 3 μm の保護層を形成した。

20

【 0 1 7 6 】

このようにして、支持体ならびに支持体上に順次形成された下引き層、電荷発生層、電荷輸送層および保護層を有する円筒状の電子写真感光体を製造した。得られた電子写真感光体を実施例感光体 1 とする。

【 0 1 7 7 】

なお、例示化合物 No . 4 5 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 3 4 個の s p 2 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 1 6 個の s p 2 炭素原子を含む縮合多環構造 (ピレン構造) と、連続して結合した 1 2 個の s p 2 炭素原子を含む縮合多環構造 (フルオレン構造) と、を有している。

30

【 0 1 7 8 】

〔 実施例 2 〕

例示化合物 No . 4 5 を例示化合物 No . 3 6 に変更した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、実施例感光体 2 を製造した。

【 0 1 7 9 】

なお、例示化合物 No . 3 6 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 2 8 個の s p 2 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 1 6 個の s p 2 炭素原子を含む縮合多環構造 (ピレン構造) と、連続して結合した 1 2 個の s p 2 炭素原子を含む縮合多環構造 (フルオレン構造) と、を有している。

40

【 0 1 8 0 】

〔 実施例 3 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、実施例感光体 3 を製造した。

【 0 1 8 1 】

例示化合物 No . 5 1 4 部をエチレングリコールジメチルエーテル 1 0 0 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。

【 0 1 8 2 】

この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 1 0 分間 5 0 で乾燥させ、実施例 1 と同様の条件で電子線照射および大気雰囲気に取り

50

出す前までの加熱を行った。次いで、加熱後のものを大気雰囲気に取り出し、さらに10分間100℃で上記塗膜を加熱することによって、膜厚3μmの保護層を形成した。

【0183】

なお、例示化合物No. 51の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した34個のsp²炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した16個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオランテン構造）と、連続して結合した12個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）と、を有している。

【0184】

〔実施例4～7〕

実施例3で使用した例示化合物No. 51を、それぞれ、例示化合物No. 57（実施例4）、例示化合物No. 60（実施例5）、例示化合物No. 83（実施例6）、例示化合物No. 92（実施例7）に変更した。それ以外は、実施例感光体3と同様にして、実施例感光体4～7を製造した。

【0185】

なお、例示化合物No. 57の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した32個のsp²炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した14個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（アントラセン構造）と、連続して結合した12個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）と、を有している。

【0186】

また、例示化合物No. 60の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した36個のsp²炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した12個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）の3単位と、を有している。

【0187】

また、例示化合物No. 83の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した40個のsp²炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した16個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（ピレン構造）と、連続して結合した12個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）を2単位有している。

【0188】

また、例示化合物No. 92の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した38個のsp²炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した14個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（アントラセン構造）と、連続して結合した12個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）を2単位有している。

【0189】

〔実施例8〕

実施例感光体1で使用したものと同様のアルミニウムシリンダーを支持体とした。

【0190】

次に、

酸素欠損型の酸化スズ（SnO₂）が被覆されている酸化チタン（TiO₂）粒子（粉体抵抗率：100Ω・cm、酸化スズ（SnO₂）の被覆率（質量比率）：35%）60部、

フェノール樹脂（樹脂固形分：60%、商品名：プライオーフェンJ-325、大日本インキ化学工業（株）製）36.5部、

溶剤としてのメトキシプロパノール20部

を、直径1mmのガラスビーズを用いた横型サンドミル分散機に入れ、分散処理し、分散液を得た。

【0191】

得られた分散液からメッシュでガラスビーズを取り除いた。その後、分散液にシリコー

10

20

30

40

50

ン樹脂粒子（平均粒径：2 μm 、商品名：トスパール120、GE東芝シリコン（株）製）1.6部、シリコンオイル（SH28PA）0.008部を添加して攪拌することによって、導電層用塗布液を調製した。

【0192】

この導電層用塗布液における酸素欠損型の酸化スズが被覆されている酸化チタン粒子の平均粒径は0.35 μm であった。

【0193】

この導電層用塗布液を、上記支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を30分間140℃で乾燥および硬化（熱硬化）させることによって、膜厚が18 μm の導電層を形成した。

【0194】

次に、メトキシメチル化6ナイロン樹脂（商品名：トレジンEF-30T、帝国化学（株）製）10部を、メタノール100部／n-ブタノール50部の混合溶剤に溶解させることによって、下引き層用塗布液を調製した。

【0195】

この下引き層用塗布液を上記導電層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を30分間100℃で乾燥させることによって、膜厚0.45 μm の下引き層を形成した。

【0196】

次いで、実施例1と同様にして、電荷発生層、正孔輸送層、保護層をこの順に形成し、実施例感光体8を製造した。

【0197】

〔実施例9〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体1と同様にして、実施例感光体9を製造した。

【0198】

例示化合物No.12 10部、
トリメチロールプロパントリアクリレート10部、
光重合開始剤としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2部、
2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン2部、
テトラヒドロフラン580部
を混合することによって、保護層用塗布液を調製した。

【0199】

この保護層用塗布液を上記正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を10分間45℃で乾燥させた後、下記の条件で光硬化処理を行った。

【0200】

酸素濃度6000～8000ppmの雰囲気下で、上記保護層用塗布液の塗膜が塗布されたアルミニウムシリンダー（支持体）を100rpmの速度で回転させた。回転させながら、出力160W/cmのメタルハライドランプを用いて、上記塗膜に光照射した。光照射条件は、照射距離100mm、照射強度600mW/cm²、照射時間2分である。光照射後、30分間135℃で加熱することによって、膜厚3 μm の保護層を形成した。

【0201】

このようにして、実施例感光体9を製造した。

【0202】

なお、例示化合物No.12の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した28個のsp²炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した16個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（ピレン構造）と、連続して結合した12個のsp²炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）と、を有している。

【0203】

〔実施例10〕

例示化合物No.12を例示化合物No.18に変更した以外は、実施例感光体9と同

10

20

30

40

50

様にして、実施例感光体 10 を製造した。

【0204】

なお、例示化合物 No. 18 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 32 個の sp² 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 14 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（アントラセン構造）と、連続して結合した 12 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）と、を有している。

【0205】

〔実施例 11〕

例示化合物 No. 12 10 部およびトリメチロールプロパントリアクリレート 10 部を例示化合物 No. 26 20 部に変更した以外は、実施例感光体 9 と同様にして、実施例感光体 11 を製造した。

【0206】

なお、例示化合物 No. 26 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 32 個の sp² 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 14 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（アントラセン構造）と、連続して結合した 12 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）と、を有している。

【0207】

〔実施例 12〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、実施例感光体 12 を製造した。

【0208】

例示化合物 No. 90 10 部、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 10 部およびテトラヒドロフラン 570 部を混合することによって、保護層用塗布液を調製した。

【0209】

この保護層用塗布液を上記正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、実施例 1 と同様の方法・条件で、得られた塗膜に電子線照射し、その後の加熱処理を行うことによって、膜厚 3 μm の保護層を形成した。

【0210】

なお、例示化合物 No. 90 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 38 個の sp² 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 14 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（アントラセン構造）と、連続して結合した 12 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）の 2 単位と、を有している。

【0211】

〔実施例 13〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、実施例感光体 13 を製造した。

【0212】

例示化合物 No. 100 4 部および p-トルエンスルホン酸 0.01 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。

【0213】

この保護層用塗布液を上記正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 60 分間 150 ° で乾燥および硬化（熱硬化）させることによって、膜厚 5 μm の保護層を形成した。

【0214】

なお、例示化合物 No. 100 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 40 個の sp² 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 16 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（ピレン構造）と、連続して結合した 12 個の sp² 炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）の 2 単位と、を有している。

【 0 2 1 5 】

〔 実施例 1 4 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、実施例感光体 1 4 を製造した。

【 0 2 1 6 】

例示化合物 No. 1 0 3 4 部を、テトラヒドロフラン 1 0 0 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。

【 0 2 1 7 】

この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 6 0 分間 1 5 0 で乾燥および硬化（熱硬化）させることによって、膜厚 5 μm の保護層を形成した。

10

【 0 2 1 8 】

なお、例示化合物 No. 1 0 3 の重合性官能基以外の構造は、連続して結合した 3 4 個の s p² 炭素原子を含む共役構造を有している。また、この共役構造中には、連続して結合した 1 6 個の s p² 炭素原子を含む縮合多環構造（ピレン構造）と、連続して結合した 1 2 個の s p² 炭素原子を含む縮合多環構造（フルオレン構造）と、を有している。

【 0 2 1 9 】

〔 比較例 1 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、比較例感光体 1 を製造した。

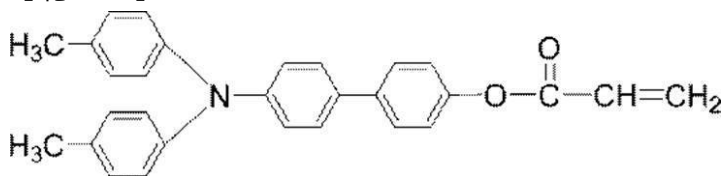
20

【 0 2 2 0 】

下記比較化合物 No. 1 1 0 部、

【 0 2 2 1 】

【 化 1 9 】



【 0 2 2 2 】

トリメチロールプロパントリアクリレート 1 0 部、
重合開始剤としての 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2 部、
2 , 2 - ビス (4 , 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン 2 部、および、

30

テトラヒドロフラン 5 8 0 部

を混合することによって、保護層用塗布液を調製した。

【 0 2 2 3 】

この保護層用塗布液を上記正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 1 0 分間 4 5 で乾燥および硬化（熱硬化）させることによって、膜厚 3 μm の保護層を形成した。

40

【 0 2 2 4 】

〔 比較例 2 〕

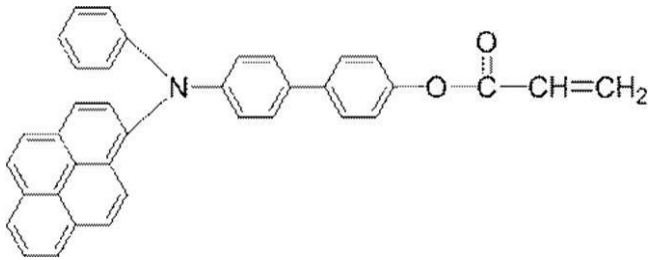
保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、比較例感光体 2 を製造した。

【 0 2 2 5 】

下記比較化合物 No. 2 1 0 部、

【 0 2 2 6 】

【化 2 0】



【 0 2 2 7】

1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート 10 部、および、
テトラヒドロフラン 570 部
を混合することによって、保護層用塗布液を調製した。

10

【 0 2 2 8】

この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、実施例 1 と同様の
方法・条件で、得られた塗膜に電子線照射し、その後の加熱処理を行うことによって、
膜厚 3 μm の保護層を形成した。

【 0 2 2 9】

〔比較例 3〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして、比較例感光体 3
を製造した。

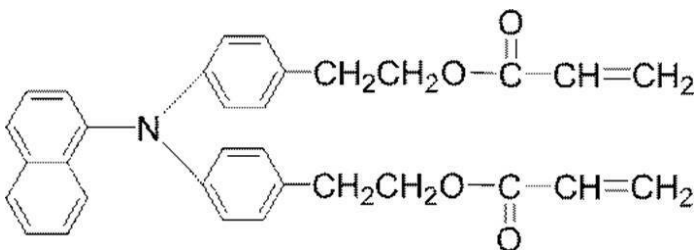
20

【 0 2 3 0】

下記比較化合物 No. 3 4 部

【 0 2 3 1】

【化 2 1】



30

【 0 2 3 2】

をテトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。

【 0 2 3 3】

この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、実施例 1 と同様の
方法・条件で、得られた塗膜に電子線照射し、その後の加熱処理を行うことによって、
膜厚 3 μm の保護層を形成した。

【 0 2 3 4】

〔比較例 4〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 4 と同様にして、比較例感光体
4 を製造した。

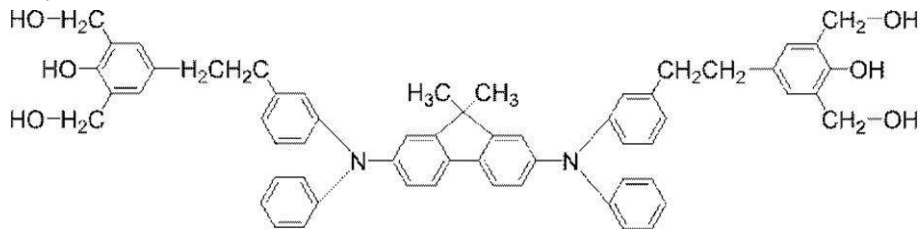
40

【 0 2 3 5】

下記比較化合物 No. 4 4 部

【 0 2 3 6】

【化 2 2】



【 0 2 3 7】

をテトラヒドロフラン 1 0 0 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。

【 0 2 3 8】

この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 6 0 分間 1 5 0 で乾燥および硬化（熱硬化）させることによって、膜厚 4 μm の保護層を形成した。

【 0 2 3 9】

評価：感度および残留電位

製造した実施例感光体 1 ~ 1 4 および比較例感光体 1 ~ 4 について、以下の条件で感度と残留電位の評価を行った。

【 0 2 4 0】

感光体試験装置（商品名：C Y N T H I A 5 9、ジェンテック（株）製）を用いて、まず、温度 2 3 / 湿度 5 0 % R H の環境下で、電子写真感光体の表面が - 7 0 0 V になるように、感光体試験装置の帯電装置の条件を設定した。

【 0 2 4 1】

電子写真感光体の表面に波長 7 8 0 n m の単色光を照射して電子写真感光体の表面電位 - 7 0 0 V を - 2 0 0 V まで下げるのに必要な光量を測定し、その光量をもって電子写真感光体の感度（ $\mu\text{J} / \text{cm}^2$ ）とした。

【 0 2 4 2】

また、電子写真感光体の表面に 2 0（ $\mu\text{J} / \text{cm}^2$ ）の光量を照射した後の電子写真感光体の表面の電位を測定し、その値を残留電位（V）とした。

【 0 2 4 3】

評価：画像流れ 1

製造した実施例感光体 1 ~ 1 4 および比較例感光体 1 ~ 4 を使用して、以下の条件で画像流れ 1 を評価した。

【 0 2 4 4】

評価に用いる電子写真装置には、キヤノン（株）製の複写機である i R - C 3 3 8 0 F（商品名）の改造機を使用した。改造点としては、

- ・画像露光光（レーザー光）のパワー（光量）、
- ・帯電ローラーから電子写真感光体の支持体に流れる電流量（以下「総電流」とも表記する。）、および、
- ・帯電ローラーへの印加電圧

に関して、調節および測定ができるようにした。また、カセットヒーター（電子写真感光体用のヒーター）を取り外した状態で評価を行った。

【 0 2 4 5】

まず、電子写真装置および評価対象の実施例感光体 / 比較例感光体を、温度 3 0 / 湿度 8 0 % R H の環境に 2 4 時間以上放置した後に、評価対象の実施例感光体 / 比較例感光体を該電子写真装置用のシアン色のカートリッジに装着した。

【 0 2 4 6】

次に、A 4 サイズ普通紙を用い、シアン単色にてベタ画像の出力を行い、紙上の出力画像の濃度が分光濃度計（商品名：X - r i t e 5 0 4、X - r i t e（株）製）にて 1 . 4 5 となるように画像露光光の光量を設定した。

【 0 2 4 7】

10

20

30

40

50

次に、帯電ローラーへの印加電圧を - 4 0 0 V から 1 0 0 V 間隔で - 1 6 0 0 V まで印加し、それぞれの印加電圧における総電流を測定した。そして、横軸に印加電圧をとり、縦軸に総電流をとったグラフを作成し、印加電圧 - 4 0 0 V から - 8 0 0 V における一次近似曲線から乖離する電流分（以下「放電電流」とも表記する。）が 1 0 0 μ A となる印加電圧を求めた。放電電流 1 0 0 μ A となる印加電圧における総電流の値に、帯電ローラーから電子写真感光体の支持体に流れる電流量を設定した。

【 0 2 4 8 】

次に、A 4 サイズ、線幅 0 . 1 m m、線間隔 1 0 m m の正方形格子画像を、複写機のスキヤナーから読み込み、シアン単色にて連続で 5 0 0 0 枚の画像を出力した。画像出力後、電子写真装置の主電源を切って 3 日間放置した。3 日間放置後、電子写真装置の主電源を入れてすぐに、上記正方形格子画像から上記と同様にして画像を 1 枚出力して、出力画像の画像流れを目視で確認し、以下の基準で画像流れ 1 を評価した。

10

【 0 2 4 9 】

評価ランクは以下のとおりとした。

ランク 5 : 格子画像に異常は認められない。

ランク 4 : 格子画像の横線が破断しているが、縦線には異常は認められない。

ランク 3 : 格子画像の横線が消失しているが、縦線には異常は認められない。

ランク 2 : 格子画像の横線が消失しており、縦線が破断している。

ランク 1 : 格子画像の横線が消失しており、縦線も消失している。

【 0 2 5 0 】

20

このとき、格子画像における横線とは、電子写真感光体の円筒軸方向と平行な線を意味し、縦線とは電子写真感光体の円筒軸方向と垂直な線を意味する。

【 0 2 5 1 】

評価：摩耗量

製造した実施例感光体 1 ~ 1 4 および比較例感光体 1 ~ 4 を使用して、以下の条件で電子写真感光体の保護層の摩耗量を評価した。

【 0 2 5 2 】

評価に用いる電子写真装置には、キヤノン（株）製の複写機である i R A D V A N C E C 5 0 5 1 F（商品名）の改造機を使用した。改造点としては、画像露光光（レーザー光）のパワー（光量）の調節ができるようにした。

30

【 0 2 5 3 】

まず、評価対象の実施例感光体 / 比較例感光体の 1 0 0 0 0 0 枚出力前における保護層の膜厚を、干渉膜厚計（商品名：M C P D - 3 7 0 0、大塚電子（株）製）を用いて測定した。

【 0 2 5 4 】

次に、電子写真装置および評価対象の実施例感光体 / 比較例感光体を、温度 2 3 / 湿度 5 0 % R H の環境に 2 4 時間以上放置した後に、評価対象の実施例感光体 / 比較例感光体を該電子写真装置用のシアン色のカートリッジに装着した。

【 0 2 5 5 】

次に、A 4 サイズ普通紙を用い、シアン単色にてハーフトーン画像の出力を行い、紙上の出力画像の濃度が分光濃度計（商品名：X - r i t e 5 0 4、X - r i t e（株）製）にて 0 . 8 5 となるように画像露光光の光量を設定した。そして、連続で 1 0 0 0 0 0 枚の画像出力を行った。

40

【 0 2 5 6 】

次に、電子写真装置から評価対象の実施例感光体 / 比較例感光体を取り出して、1 0 0 0 0 0 枚画像出力後の保護層の膜厚を測定した。1 0 0 0 0 0 枚画像出力前後の保護層の膜厚の差（すなわち、摩耗量）を算出した。以上の評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 5 7 】

【表 1】

	正孔輸送物質	感光体評価結果			
		感度 [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]	残留電位 [$-\text{V}$]	画像流れ1 [ランク]	摩耗量 [μm]
実施例 1	例示化合物 No.45	0.46	78	5	0.3
実施例 2	例示化合物 No.36	0.44	81	5	0.3
実施例 3	例示化合物 No.51	0.47	79	4	0.3
実施例 4	例示化合物 No.57	0.43	73	5	0.2
実施例 5	例示化合物 No.60	0.43	84	5	0.3
実施例 6	例示化合物 No.83	0.42	76	4	0.2
実施例 7	例示化合物 No.92	0.55	96	5	0.2
実施例 8	例示化合物 No.45	0.46	77	5	0.3
実施例 9	例示化合物 No.12	0.50	85	4	0.4
実施例 10	例示化合物 No.18	0.47	85	4	0.4
実施例 11	例示化合物 No.26	0.53	95	4	0.5
実施例 12	例示化合物 No.90	0.45	80	5	0.2
実施例 13	例示化合物 No.100	0.49	85	3	0.9
実施例 14	例示化合物 No.103	0.48	75	4	0.8
比較例 1	比較化合物 No.1	0.39	45	1	0.6
比較例 2	比較化合物 No.2	0.38	40	1	0.8
比較例 3	比較化合物 No.3	0.58	97	1	0.5
比較例 4	比較化合物 No.4	0.38	52	2	0.8

【0258】

実施例感光体 1 ~ 14 は、保護層の正孔輸送性化合物として、本発明に係る正孔輸送性化合物を用いている。本発明に係る正孔輸送性化合物は、電子写真感光体用の正孔輸送性化合物として十分な正孔輸送能を与える共役構造を有し、かつ、ハロゲン原子を有している。そのため、実施例感光体 1 ~ 14 は、十分な電子写真特性を有し、画像流れを十分に抑制する効果も有している。

【0259】

一方、比較例感光体 1 ~ 4 は、保護層の正孔輸送性化合物として、芳香族アミン系化合物を用いている。そのため、電子写真感光体の感度および残留電位は良好であるが、電子写真感光体の表面層中の正孔輸送性化合物の重合物の化学的变化（劣化）に起因すると考えられる画像流れが十分に抑制されなかった。

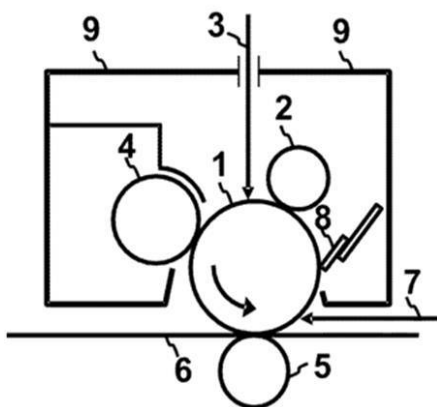
【符号の説明】

【0260】

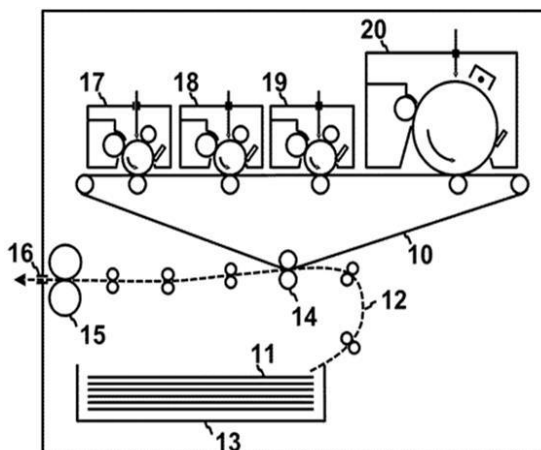
- 1 電子写真感光体
- 2 帯電手段
- 3 露光光
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 6 転写材
- 7 前露光光
- 8 クリーニング手段
- 9 プロセスカートリッジ
- 10 中間転写体
- 11 転写紙

- 1 2 給紙経路
- 1 3 給紙トレイ
- 1 4 二次転写手段
- 1 5 定着手段
- 1 6 排紙部
- 1 7 イエロー色用のプロセスカートリッジ
- 1 8 マゼンタ色用のプロセスカートリッジ
- 1 9 シアン色用のプロセスカートリッジ
- 2 0 ブラック色用のプロセスカートリッジ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 徳永 雄三
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 野中 正樹
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 時光 亮一
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 樋口 祐介

- (56)参考文献 特表2012-528210(JP,A)
特開平05-150496(JP,A)
特開2008-170977(JP,A)
特開2007-231193(JP,A)
国際公開第2008/136265(WO,A1)
特開2006-307150(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0147703(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G5/00-5/16
CAplus/REGISTRY(STN)