

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4208324号  
(P4208324)

(45) 発行日 平成21年1月14日 (2009. 1. 14)

(24) 登録日 平成20年10月31日 (2008. 10. 31)

(51) Int. Cl.

F 1

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

G 0 3 G 21/18 (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 6 7

G 0 3 G 5/06 3 7 6

G 0 3 G 15/00 5 5 6

請求項の数 2 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-47127

(22) 出願日 平成11年2月24日 (1999. 2. 24)

(65) 公開番号 特開2000-250239 (P2000-250239A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000. 9. 14)

審査請求日 平成16年1月16日 (2004. 1. 16)

審判番号 不服2006-12621 (P2006-12621/J1)

審判請求日 平成18年6月19日 (2006. 6. 19)

(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 100065385

弁理士 山下 穰平

(72) 発明者 鈴木 幸一

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 関戸 邦彦

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】 電子写真装置

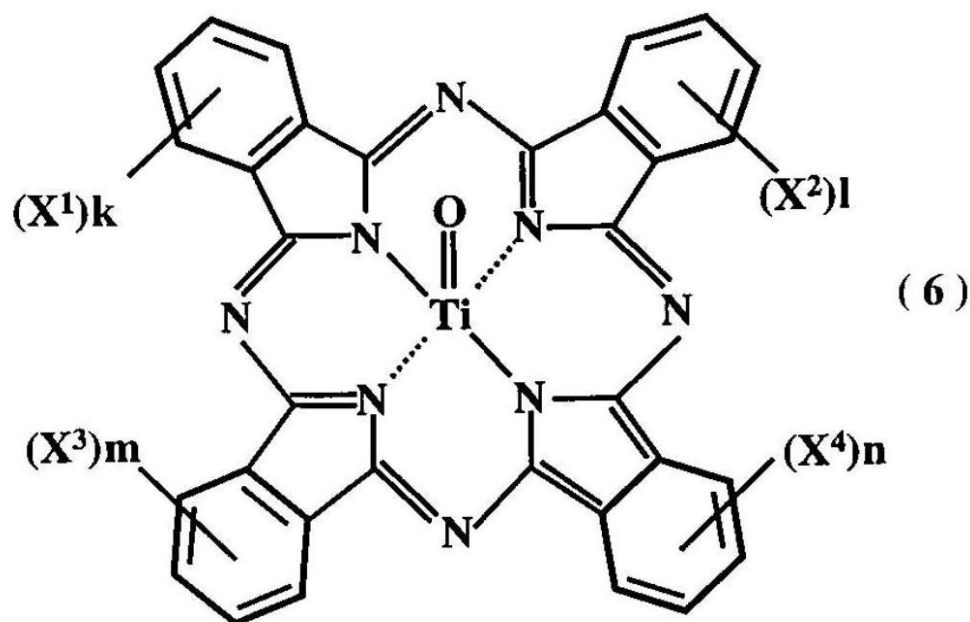
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを導電性支持体側からこの順に積層されてなる感光層を有する電子写真感光体と、波長が380 - 500 nmの範囲の単色光を露光光源として有する露光装置とを有している電子写真装置において、

該電荷発生層が下記一般式(6)

【化 1】



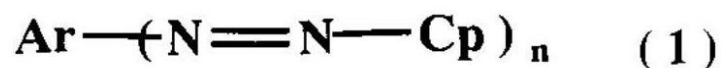
10

(上記式(6)中、 $X^1 - X^4$ は塩素又は臭素を示し、 $k, l, m, n$ は0 - 4の整数を示す)

20

で示されるCuKの特性X線回折におけるブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )の $27.2^\circ$ に最も強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料と、下記一般式(1)

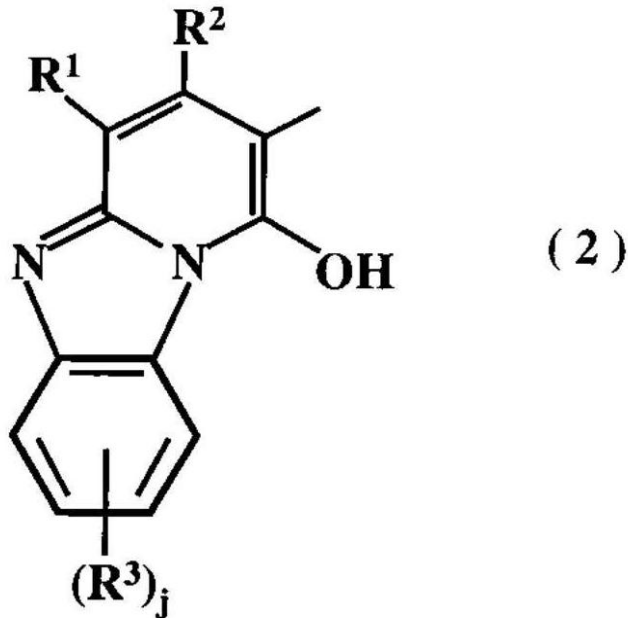
【化 2】



(上記式(1)中、Arは直接あるいは結合基を介して結合していてもよい、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基又は複素環基を表し、Cpは下記一般式(2)で示されるカプラー残基である。 $n$ は1 - 3の整数を示す。ただし、 $-\text{N}=\text{N}-\text{Cp}$ が同一ベンゼン環に複数個結合することはない)

30

## 【化 3】



10

(上記式(2)中、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はニトロ基を示し、 $R^2$ はアルキル基又はアリール基を示し、 $R^3$ はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基を示す。 $j$ は0、1、2を示し、 $j=2$ の時、 $R^3$ は相異なる基であってもよい)で示されるアゾ顔料と、を含有していることを特徴とする電子写真装置。

20

## 【請求項 2】

前記光源が、波長が400 - 450 nmの範囲にある単色光で露光されるものである請求項1に記載の電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

30

本発明は電子写真装置に関し、詳しくは画像の高解像度化が可能な短波長の単色光に適した電子写真装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、レーザプリンター等に代表されるレーザを光源として使用している電子写真装置において使用されているレーザは、800 nm付近あるいは680 nm付近に発振波長を有する半導体レーザが主流である。近年、出力画像の高画質化のニーズが高まりかつ、高解像度化に向けた様々なアプローチがなされている。レーザの波長もこの高解像度化に深く関わっており、特開平9-240051号公報にも記載されている様に、レーザの発振波長が短くなるほど、レーザのスポット径を細くすることが可能となり、高解像度の潜像形成が可能となる。

40

## 【0003】

レーザ発振波長の短波長化には、いくつかの手法が挙げられる。一つは、非線形光学材料を利用し、第2高調波発生(SHG)を用いてレーザ光の波長を2分の1にするものである(特開平9-275242号公報、特開平9-189930号公報、特開平5-313033号公報等)。この系は、一次光源として、既に技術が確立し高出力可能なGaAs系LDやYAGレーザを使用することができるため、長寿命化や大出力化が可能である。

## 【0004】

もう一つは、ワイドギャップ半導体を用いるもので、SHG利用のデバイスと比べ、装

50

置の小型化が可能である。ZnSe系半導体（特開平7-321409号公報、特開平6-334272号公報等）や、GaN系半導体（特開平8-88441号公報、特開平7-335975号公報等）を用いたLDが、その発光効率の高さから、以前から多くの研究の対象となっている。

#### 【0005】

しかし、これらのLDは素子構造、結晶成長条件、電極等の最適化が難しく、結晶中の欠陥等により、実用化に必須である室温での長時間発振が困難であった。しかし、基盤等の技術革新が進み、1997年10月には日亜化学工業から、GaN系半導体を用いたLDで1150時間連続発振（50条件）が報告される等、実用化が目前に迫っている状態である。

10

#### 【0006】

一方、従来のレーザーを用いた電子写真装置に使用される電子写真感光体では、700～800nm付近の波長域に大きな吸収帯を持ち実用的な感度特性を発現する材料が用いられてきた。

#### 【0007】

具体的には、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、特開昭62-67094号公報、特開昭61-239248号公報等に記載の結晶形を有するオキシチタニウムフタロシアニン等が挙げられる。しかし、従来のこうした長波長レーザー用の電荷発生材料は、380～500nm付近にはフラットな吸収帯がなく、かつ十分な吸収がないため、こうした波長域でフラットでかつ十分な感度が得られない。

20

#### 【0008】

特開平9-240051号公報には、400～500nmのレーザーに適した感光体として、型チタニルフタロシアニン（特開昭61-239248号公報に記載）を用いた単層ないしは電荷発生層を最表面層とした積層感光体が開示されているが、本発明者らの検討によれば、この材料を用いた場合、こうした波長域でフラットでかつ十分な感度が得られないことがわかった。また、高温高湿・低温低湿等の環境下によって感度の変化が生じることがわかった。

#### 【0009】

本発明者らは、電荷発生材料として特定のオキシチタニウムフタロシアニンと特定の構造を有するアゾ顔料を用いることによって、これらの問題を解決できることを見出した。

30

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、380～500nmの波長域で感度の波長依存性が小さく、高い感度特性を有し、かつ感度の環境依存性の小さな電子写真感光体と単色光を使用することによって、実用的で安定した高画質な出力画像が得られる電子写真装置を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

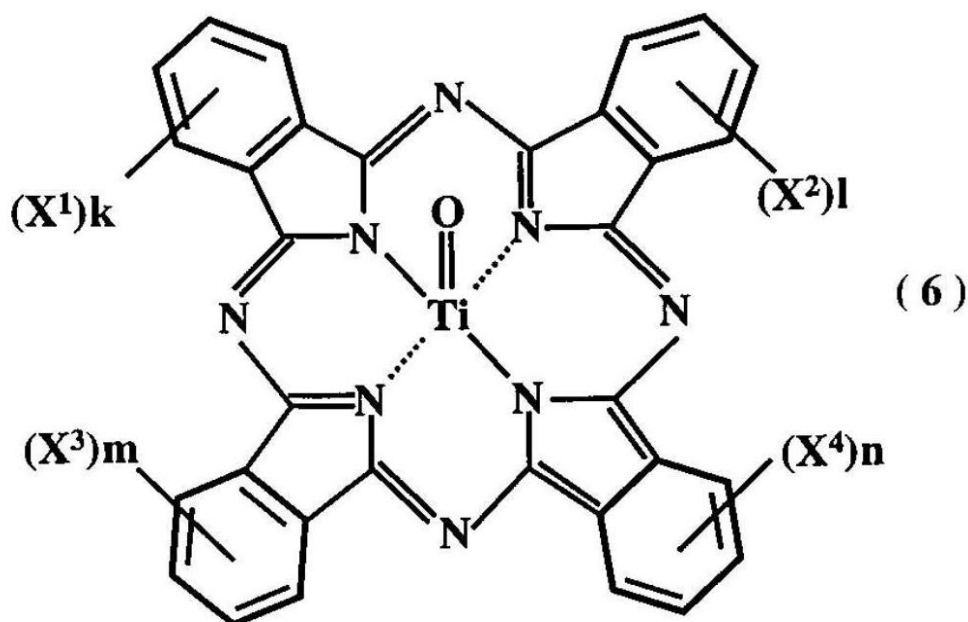
本発明に従って、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを導電性支持体側からこの順に積層されてなる感光層を有する電子写真感光体と、波長が380～500nmの範囲の単色光を露光光源として有する露光装置とを有している電子写真装置において、

40

該電荷発生層が下記一般式（6）

#### 【0012】

##### 【化4】



10

【 0 0 1 3 】

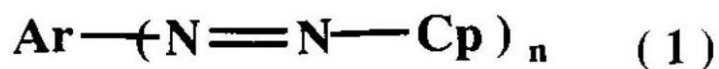
(上記式(6)中、 $X^1 - X^4$ は塩素又は臭素を示し、 $k, l, m, n$ は0 - 4の整数を示す)

20

で示されるCuK $\alpha$ の特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $27.2^\circ$ に最も強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料と、下記一般式(1)で示されるアゾ顔料と、を含有していることを特徴とする電子写真装置が提供される。

【 0 0 1 4 】

【化5】



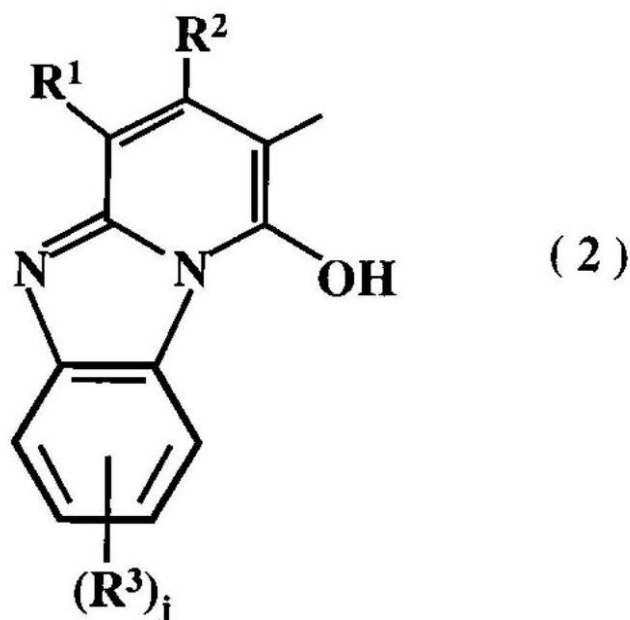
30

【 0 0 1 5 】

式中、Arは直接あるいは結合基を介して結合していてもよい、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環基又は複素環基を表し、Cpはフェノール性水酸基を有するカブラー残基を表し、Cpの少なくとも一つは下記一般式(2)で示されるカブラー残基である。nは1 ~ 3の整数を表す。ただし、 $-\text{N}=\text{N}-\text{Cp}$ が同一ベンゼン環に複数個結合することはない。

【 0 0 1 6 】

【化6】



10

## 【 0 0 1 7 】

式中、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボ  
ニル基、カルバモイル基又はニトロ基を示し、 $R^2$  はアルキル基又はアリール基を示し、  
 $R^3$  はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基を示す。 $j$  は 0  
、 1、 2 を示し、 $j = 2$  の時、 $R^3$  は相異なる基であってもよい。

20

## 【 0 0 1 8 】

具体的には、 $Ar$  としてはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナンスレン、アン  
トラセン、ピレン等の芳香族炭化水素環、フラン、チオフェン、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、ジベンゾチオフェン、ベンゾオキサゾー  
ル、オキサジアゾール、チアゾール等の芳香族複素環、更に上記芳香族環を直接あるいは  
芳香族性基又は非芳香族性基で結合したもの、例えば、トリフェニルアミン、ジフェニル  
アミン、 $N$ -メチルジフェニルアミン、ビフェニル、ターフェニル、ビナフチル、フルオ  
レノン、フェナンスレンキノン、アンスラキノン、ベンズアンスロン、ジフェニルオキサ  
ジアゾール、フェニルベンズオキサゾール、ジフェニルメタン、ジフェニルスルホン、ジ  
フェニルエーテル、ベンゾフェノン、スチルベン、ジスチリルベンゼン、テトラフェニル  
-  $p$  - フェニレンジアミン、アゾベンゼン、アゾキシベンゼン、テトラフェニルベンジン  
等から誘導される有機基が挙げられる。

30

## 【 0 0 1 9 】

上記結合基を介して結合してよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素基が有してもよい置  
換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等のアルキル基、メトキシ  
基、エトキシ基又はプロポキシ基等のアルコキシ基、ジメチルアミノ基又はジエチルアミ  
ノ基等のジアルキルアミノ基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子等のハロゲン原子、水  
酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロメチル基等が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 0 】

また一般式 (2) における  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  において、ハロゲン原子としては、臭素  
原子、塩素原子等が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基  
、エトキシカルボニル基等が挙げられ、カルバモイル基としては、カルバモイル基、フェ  
ニルカルバモイル基等が挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル  
基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられ、アリ  
ール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基等が挙  
げられる。

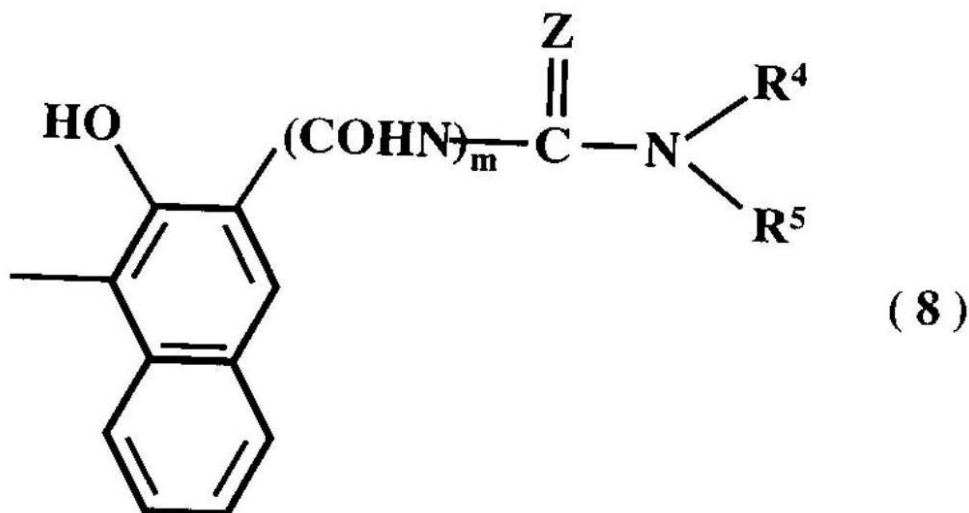
## 【 0 0 2 1 】

50

また一般式(1)中、Cpにおいて一般式(2)で示されるカプラー残基以外に共存してもよいフェノール性水酸基を有するカプラー残基の好ましい例として、下記一般式(8)で示されるカプラー残基が挙げられる。

【0022】

【化7】



10

20

【0023】

式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、又は複素環基を示す。また、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は窒素原子を介して環状アミノ基を形成していてもよい。Zは酸素原子又は硫黄原子を示し、mは0又は1を示す。

【0024】

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等の基、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アンスリル基等の基、複素環基としてはピリジル基、チエニル基、カルバゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の基、窒素原子を環内に含む環状アミノ基としてはピロール基、ピロリン基、ピロリジン基、ピロリドン基、インドール基、インドリン基、カルバゾール基、イミダゾール基、ピラゾール基、ピリゾリン基、オキサジン基、フェノキサジン基等が挙げられる。

30

【0025】

置換基としては、メチル基、エチル基又はプロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基又はプロポキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等のハロゲン原子、ジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルカルバモイル基、ニトロ基、シアノ基又はトリフルオロメチル等のハロメチル基等が挙げられる。

【0026】

前記一般式(6)で示されるCuK<sub>α</sub>の特性X線回折におけるブラッグ角(2θ ± 0.2°)の27.2°に最も強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料としては、9.0°、14.2°、23.9°、27.2°に強いピークを有し、27.2°が最も強いピークである結晶型のオキシチタニウムフタロシアニン(例えば、特開平3-128973号公報に記載;図1)、9.5°、9.7°、15.0°、24.1°、27.2°に強いピークを有し、27.2°が最も強いピークである結晶型のオキシチタニウムフタロシアニン(例えば、特開平1-17066号公報に記載;図2)、がある。

40

【0027】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0028】

50

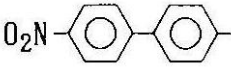
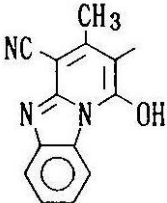
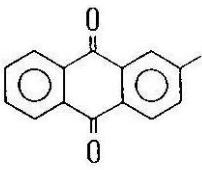
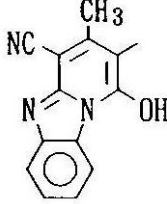


以下に本発明に用いられる、アゾ顔料の具体的な化合物例を列挙する。構造式は、一般式(1)のAr、Cpに相当する部分のみを記載した。なお、nが2、3の場合でCpが相異なる場合はCp1、Cp2及びCp3としてその構造を示した。

【0029】

【表1】

(n=1の場合)

Ar-N=N-Cp

例示化合物	Ar	Cp
P <sup>1</sup> -1		
P <sup>1</sup> -2		
P <sup>1</sup> -3		

【0030】

【表2】

10

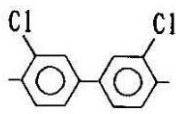
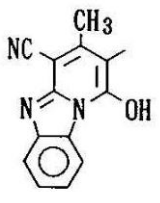
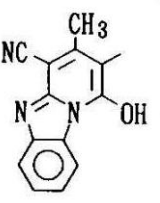
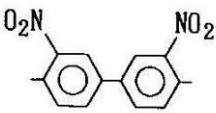
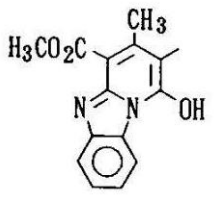
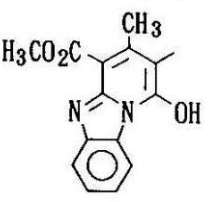
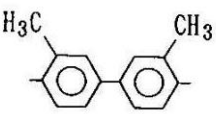
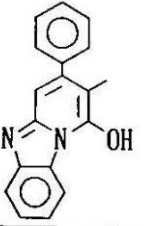
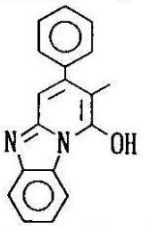
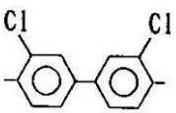
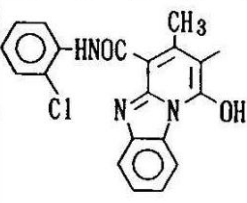
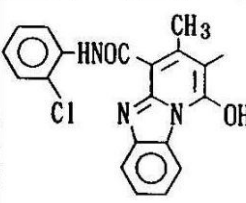
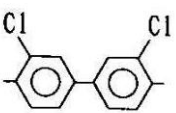


20

30



(n = 2 の場合)

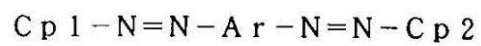


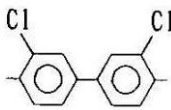


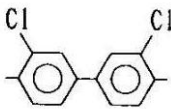
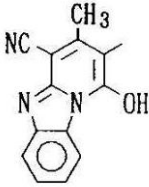
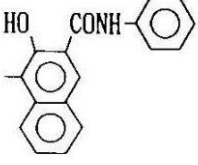
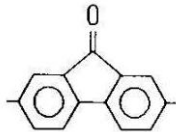
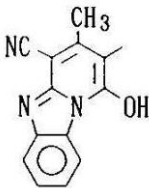
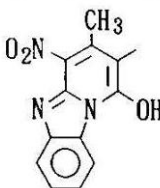
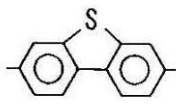
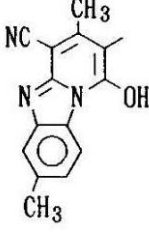
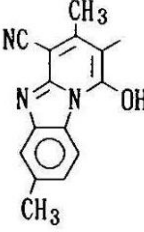
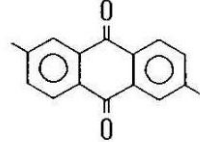
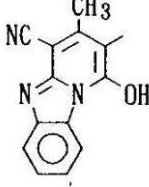
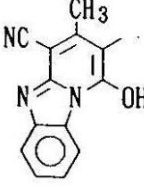
例示化合物	Ar	Cp 1	Cp 2
P <sup>1</sup> -4			
P <sup>1</sup> -5			
P <sup>1</sup> -6			
P <sup>1</sup> -7			
P <sup>1</sup> -8			

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

(n = 2 の場合)

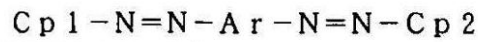


例示化合物	Ar	Cp 1	Cp 2
P <sup>1</sup> -9			
P <sup>1</sup> -10			
P <sup>1</sup> -11			
P <sup>1</sup> -12			
P <sup>1</sup> -13			

【 0 0 3 2 】

【 表 4 】

(n = 2 の場合)

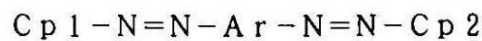


例示化合物	Ar	Cp 1	Cp 2
P <sup>1</sup> -14			
P <sup>1</sup> -15			
P <sup>1</sup> -16			
P <sup>1</sup> -17			
P <sup>1</sup> -18			

【 0 0 3 3 】

【 表 5 】

(n = 2 の場合)



例示化合物	Ar	Cp 1	Cp 2
P <sup>1</sup> -19			

10

20

30

40

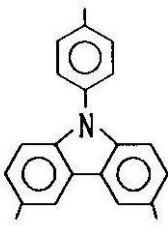

50

【 0 0 3 4 】

【 表 6 】

$$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N}-\text{Cp } 3 \\ | \\ \text{Cp } 1-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Cp } 2 \end{array}$$

(n = 3 の場合)

例示化合物	Ar	Cp 1, Cp 2, Cp 3
P <sup>1</sup> -20		

10

【 0 0 3 5 】

以下に、本発明に用いられるフタロシアニン化合物の具体例を列挙する。

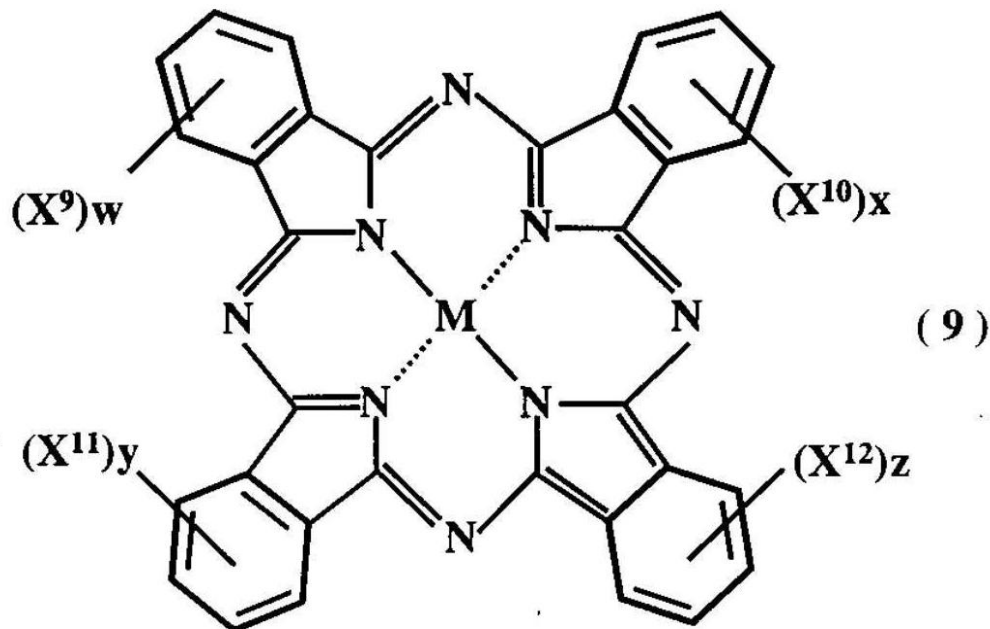
【 0 0 3 6 】

一般式 ( 9 ) の M に相当する部分の Cu K の特性 X 線回折におけるブラッグ角 ( 2 ± 0 . 2 ° ) を示した。

20

【 0 0 3 7 】

【 化 8 】



30

【 0 0 3 8 】

式中、X<sup>9</sup> ~ X<sup>12</sup> は塩素又は臭素を示し、w、x、y、z は 0 ~ 4 の整数を示す。M は任意の 2 価の基を示す。

40

【 0 0 3 9 】

【 表 7 】

表

例示化合物	M=	$2\theta \pm 0.2^\circ$
F-1	TiO	9.0, 14.2, 23.9, 27.2
F-2	TiO	9.5, 9.7, 15.0, 24.2, 27.2
F-3	TiO	9.3, 10.6, 13.2, 15.1, 26.3
F-4 ( $\alpha$ 型 TiOPc)	TiO	

## 【 0 0 4 0 】

次に、本発明における電子写真感光体について詳しく説明する。

10

## 【 0 0 4 1 】

感光体の構成は、図3に示される様な公知の構成である。特開平9 - 240051号公報には、図3の様な導電性支持体上に電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体では、380～500nmの光は電荷輸送材料に吸収され、電荷発生層まで光が届かないため、原理上感度を示さないとあるが、必ずしもその様なことはなく、電荷輸送層に使用される電荷輸送材料として単色光の発振波長に透過性のある電荷輸送材料を用いれば、本構成の感光体でも十分な感度が得られ使用可能である。

## 【 0 0 4 2 】

以下に導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型感光体について述べる。

20

## 【 0 0 4 3 】

電荷発生層は、本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニン顔料とアゾ顔料とを混合して形成するが、それぞれ個別に積層して形成してもよい。上記オキシチタニウムフタロシアニン顔料とアゾ顔料を混合する場合（図4）、オキシチタニウムフタロシアニン顔料／アゾ顔料の混合比は、好ましくは9／1～2／8（重量％）である。

## 【 0 0 4 4 】

電荷発生層は、上記混合比で混合した顔料を適当なバインダー樹脂と溶剤と共にサンドミル等によって分散するか、あるいは個別に分散した液を所定の混合比に成るように調整して得られる液を塗布することによって形成される。その膜厚は、好ましくは5μm以下、より好ましくは0.1～1μmの薄膜層である。

30

## 【 0 0 4 5 】

また、上記オキシチタニウムフタロシアニン顔料と上記アゾ顔料を個別に積層する場合の層構造は、アゾ顔料を含む電荷発生層が電荷輸送層と接する形態の場合（図5）、オキシチタニウムフタロシアニン顔料を含む電荷発生層が電荷輸送層と接する形態の場合（図6）のいずれでもよいが、後者の層構造の形態の方が好ましい。各層の膜厚は、好ましくは5μm以下、より好ましくは0.1～1μmである。

## 【 0 0 4 6 】

この際用いられるバインダー樹脂としては、広範な絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーから選択されるが、ポリビニルブチラール、ポリビニルベンゼン、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、セルロース系樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン等が好ましく、これらのバインダー樹脂は置換基を有してもよく、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基等が好ましい。また、バインダー樹脂の使用量は、電荷発生層中の含有率で好ましくは80重量％以下、より好ましくは40重量％以下である。

40

## 【 0 0 4 7 】

また、使用する溶剤は、前記のバインダー樹脂を溶解し、後述の電荷輸送層や下引き層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族類、メタノール、エタノール、2-プロ

50

パノール等のアルコール類、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等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

【0048】

電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層され電界の存在下にて電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は、電荷輸送材料を必要に応じて適当なバインダー樹脂と共に溶剤中に溶解した塗布液を塗布することによって形成され、その膜厚は一般的には5～40 μmが好ましく、15～30 μmがより好ましい。

【0049】

電荷輸送材料は、電子輸送性材料と正孔輸送性材料があり、電子輸送性材料としては、例えば、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、テトラシアノキノジメタン等の電子吸引性材料やこれらの電子吸引性材料を高分子化したもの等が挙げられる。

10

【0050】

正孔輸送材料としては、例えば、ピレン、アントラセン等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、ピラゾリン系、チアジアゾール系、トリアゾール系化合物等の複素環化合物、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、ベンジジン系化合物、トリアリールメタン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、あるいは、これらの化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有するポリマー（例えば、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等）が挙げられる。

20

【0051】

また、これらの電荷輸送材料は1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。電荷輸送材料が成膜性を有していない時には、適当なバインダー樹脂を用いることができる。具体的には、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、塩素化ゴム等の絶縁性樹脂あるいはポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。

【0052】

ただし、図3の構成の感光体を使用する場合は、前述の通り使用する単色光の発振波長に対して透過性のある電荷輸送材料やバインダー樹脂を選択する必要がある。

30

【0053】

導電性支持体の材質としては、例えば、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、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金等が挙げられる。また、これらの金属又は合金を真空蒸着法によって被膜形成したプラスチック（例えば、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及びアクリル樹脂等の支持体）や導電性粒子（例えば、カーボンブラック、銀粒子等）を適当なバインダー樹脂と共に上記のようなプラスチック、金属又は合金上に被覆した支持体あるいは導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させた支持体等を用いることができる。形状としては、ドラム状、シート状及びベルト状等が挙げられる。

【0054】

40

導電性支持体と感光層の間にバリヤー機能と接着機能を有する下引き層を設けることもできる。また、感光層を外部からの機械的及び化学的悪影響から保護すること等を目的として、保護層を設けることもできる。なお、感光層には必要に応じて酸化防止剤や紫外線吸収剤等の添加剤を使用してもかまわない。

【0055】

次に、本発明の電子写真装置について説明する。

【0056】

本発明の電子写真装置は、前述の電子写真感光体と380～500 nmの発振波長を有する単色光を露光光源とする像露光手段、帯電手段、現像手段、及び転写手段から構成される。

50

## 【 0 0 5 7 】

図 7 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用いた電子写真装置の概略構成を示す。

## 【 0 0 5 8 】

図 7 において、11 はドラム状の本発明における電子写真感光体であり、軸 12 を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体 11 は、回転過程において、一次帯電手段 13 によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光 14 を受ける。こうして感光体 11 の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

10

## 【 0 0 5 9 】

形成された静電潜像は、次いで現像手段 15 によりトナー現像され、現像されたトナー像は、不図示の給紙部から感光体 11 と転写手段 16 との間に感光体 11 の回転と同期して取り出されて給紙された転写材 17 に、感光体 11 の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段 16 により順次転写されていく。

## 【 0 0 6 0 】

トナー画像の転写を受けた転写材 17 は、感光体面から分離されて像定着手段 18 へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

## 【 0 0 6 1 】

20

像転写後の感光体 11 の表面は、クリーニング手段 19 によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光 20 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段 13 が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

## 【 0 0 6 2 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 11、一次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 の少なくとも一つを感光体 11 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール 22 等の案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 21 とすることができる。

30

## 【 0 0 6 3 】

また、露光光 14 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われる 380 ~ 500 nm の発振波長を有する単色光である。

## 【 0 0 6 4 】

## 【 実施例 】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお実施例中の「部」は重量部を示す。

40

## 【 0 0 6 5 】

（実施例 1 - 1）

アルミニウム支持体上にメトキシメチル化ナイロン（重量平均分子量 32000）5部とアルコール可溶性共重合ナイロン（重量平均分子量 29000）10部をメタノール 95部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が 1 μm の下引き層を形成した。

## 【 0 0 6 6 】

次に、アゾ顔料 P<sup>1</sup> - 4 2.5部とフタロシアニン顔料 F - 1 2.5部をシクロヘキサノン 95部にブチラル樹脂（ブチラル化度 63モル%、重量平均分子量 35000）2.5部を溶かした溶液に加え、サンドミルを用いて 5時間分散した。この液を下引

50

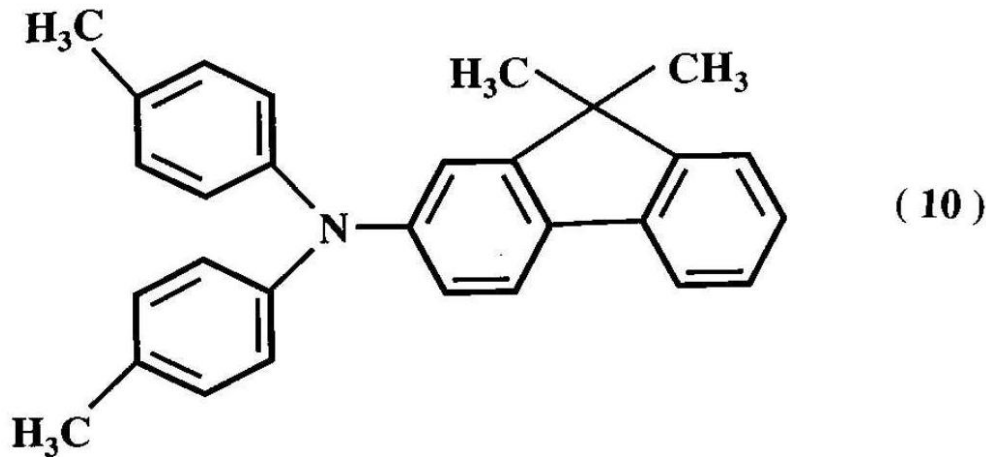
き層上にマイヤーバーで塗布し、乾燥することによって、膜厚が  $0.25 \mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

【0067】

次いで、下記構造式(10)で示される電荷輸送材料5部

【0068】

【化9】



10

20

【0069】

とポリカーボネートZ樹脂(数平均分子量20000)5部をモノクロルベンゼン40部に溶解した溶液を電荷発生層上にマイヤーバーで塗布し、乾燥することによって、膜厚が  $20 \mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。

【0070】

この様にして作成した電子写真感光体を、静電複写紙試験装置(川口電機製: EPA-8100)を用いて、以下の様に評価した。結果を表1-1に示す。

【0071】

(感度)

温度  $23^\circ\text{C}$  / 湿度  $50\%$  の環境下で、感光体の表面電位を  $-700 \text{ V}$  になる様にコロナ帯電器で帯電し、次いでモノクロメータで分離した  $400 \text{ nm}$  の単色光で露光し、表面電位が  $-350 \text{ V}$  まで減衰するのに必要な光量を測定し、感度( $E_{1/2}$ )を求めた。同様に、 $450 \text{ nm}$ 、 $500 \text{ nm}$  の単色光における感度を測定した。

30

【0072】

(感度の環境依存性)

高温高湿度環境下( $35^\circ\text{C}$  /  $85\%$ )、低温低湿度環境下( $15^\circ\text{C}$  /  $10\%$ )において、同様に  $400 \text{ nm}$  の単色光を照射し感度( $E_{1/2}$ )を求めた。

【0073】

(実施例1-2)

実施例1-1で用いた電荷発生材料を表1-1に記載の顔料に代えた以外は、実施例1-1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表1-1に示す。

40

【0074】

(比較例1-1)

電荷発生材料を実施例1-1の混合顔料の代わりに型オキシチタニウムフタロシアニンF-45部を用いた以外は、実施例1-1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表1-1に示す。

【0075】

(比較例1-2)

電荷発生材料を実施例1-1の混合顔料の代わりにフタロシアニン顔料F-35部を用いた以外は、実施例1-1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表1-

50



1 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 8】

表 1-1

	電荷発生材料	感度 $E_{1/2}$ ( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> ) N/N			感度 $E_{1/2}$ ( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> ) (at400nm)	
		400 nm	450 nm	500 nm	H/H	L/L
実施例 1-1	P <sup>1</sup> -4+F-1	0.38	0.42	0.39	0.37	0.48
1-2	P <sup>1</sup> -4+F-2	0.40	0.45	0.42	0.38	0.52
比較例 1-1	F-4	1.36	4.13	3.12	1.25	1.65
1-2	F-3	1.62	4.90	4.30	1.48	1.96

10

【 0 0 7 7 】

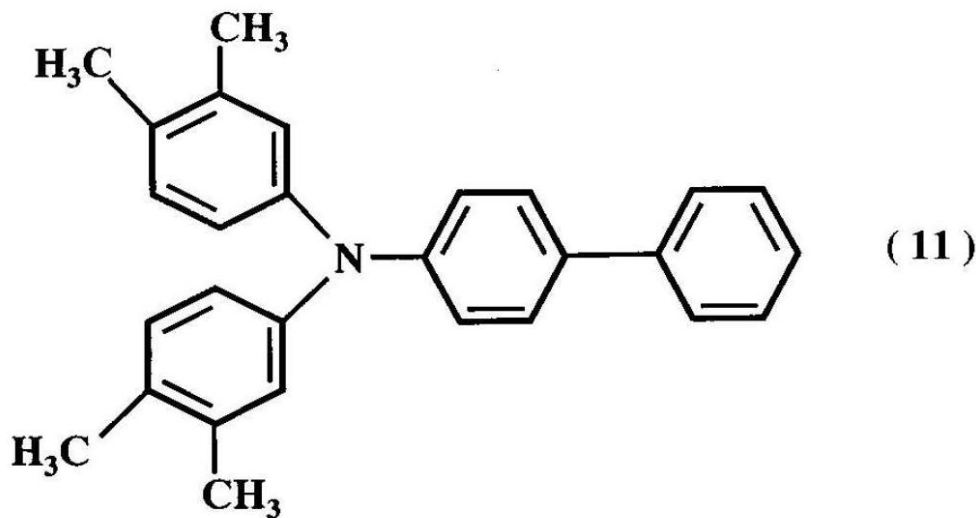
( 実施例 1 - 3 )

実施例 1 - 1 で用いたアゾ顔料 P<sup>1</sup> - 4 を P<sup>1</sup> - 6 に代え、電荷輸送材料を下記構造式 ( 1 1 ) の化合物に代えた以外は、実施例 1 - 1 と全く同様に電子写真感光体を作成し、同様に評価した。これらの結果を表 1 - 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

20

【化 1 0】



30

【 0 0 7 9 】

( 実施例 1 - 4 ~ 1 - 1 0 )

実施例 1 - 3 で用いた電荷発生材料を表 1 - 2 に記載の顔料に代えた以外は、実施例 1 - 3 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表 1 - 2 に示す。

40

【 0 0 8 0 】

( 比較例 1 - 3 )

電荷発生材料を実施例 1 - 3 の混合顔料の代わりに 型オキシチタニウムフタロシアニン F - 4 5 部を用いた以外は、実施例 1 - 3 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表 1 - 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

( 比較例 1 - 4 )

電荷発生材料を実施例 1 - 3 の混合顔料の代わりにフタロシアニン顔料 F - 3 5 部を用いた以外は、実施例 1 - 3 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表 1 - 2 に示す。

50

【 0 0 8 2 】

【表 9】

表 1-2

	電荷発生材料	感度 $E_{1/2}$ ( $\mu J/cm^2$ ) N/N			感度 $E_{1/2}$ ( $\mu J/cm^2$ ) (at400nm)	
		400 nm	450 nm	500 nm	H/H	L/L
実施例 1-3	P <sup>1</sup> -6+F-1	0.45	0.44	0.40	0.43	0.51
1-4	P <sup>1</sup> -2+F-1	0.50	0.50	0.49	0.49	0.60
1-5	P <sup>1</sup> -11+F-1	0.44	0.42	0.39	0.41	0.53
1-6	P <sup>1</sup> -15+F-1	0.43	0.40	0.38	0.40	0.51
1-7	P <sup>1</sup> -17+F-1	0.51	0.53	0.50	0.49	0.57
1-8	P <sup>1</sup> -18+F-1	0.46	0.46	0.44	0.45	0.53
1-9	P <sup>1</sup> -19+F-1	0.44	0.40	0.37	0.41	0.50
1-10	P <sup>1</sup> -20+F-1	0.47	0.55	0.53	0.45	0.54
比較例 1-3	F-4	1.63	4.20	3.16	1.53	1.98
1-4	F-3	1.92	4.99	4.38	1.78	2.31

【 0 0 8 3 】

以上の結果から本発明に用いる電子写真感光体は、比較例の感光体に比べ単色光の発振波長領域での感度が非常に優れ、フラットである上に、環境変動に対する感度の変動が小さいことがわかる。

【 0 0 8 4 】

(実施例 1 - 1 1)

10%酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粉体50部、レゾール型フェノール樹脂25部、メチルセルソルブ20部、メタノール5部及びシリコンオイル(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部を1mm ガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して導電層用塗料を調製した。アルミニウムシリンダー上に、上記塗料を浸漬塗布し、140℃で30分間乾燥させ、膜厚が20 $\mu m$ の導電層を形成した。

【 0 0 8 5 】

この導電層上に、6-66-610-12四元系ポリアミド共重合体樹脂5部をメタノール70部/ブタノール25部の混合溶媒に溶解した溶液をディッピング法で塗布乾燥し、膜厚が0.8 $\mu m$ の下引き層を設けた。

【 0 0 8 6 】

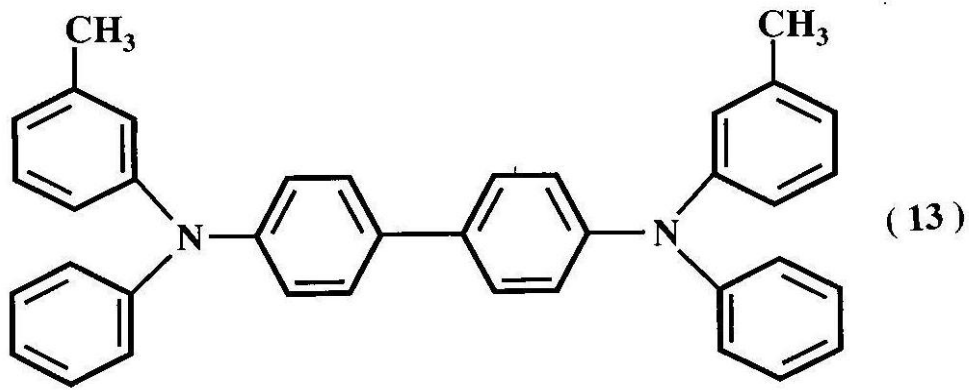
次に、アゾ顔料P<sup>1</sup>-45部とフタロシアニン顔料F-15部及びポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBM-S、積水化学社製)5部をシクロヘキサノン100部に溶解した液に添加し、1mm のガラスビーズを用いたサンドミルで5時間分散し、これに100部の酢酸エチルを加えて希釈し、これを下引き層上に塗布した後、100℃で10分間乾燥して、膜厚が0.2 $\mu m$ の電荷発生層を形成した。

【 0 0 8 7 】

次に、下記構造式(13)で示される電荷輸送材料9部とビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(数平均分子量20000)10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した溶液を作成し、電荷発生層上にディッピング法により塗布した。これを110℃の温度で1時間乾燥して、膜厚が20 $\mu m$ の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

【 0 0 8 8 】

【化 1 1】



10

## 【0089】

この様にして作成した電子写真感光体を、パルス変調装置を搭載しているキヤノン製プリンターLBP-2000改造機（光源として日立金属株式会社製全固体青色SHGレーザーICD-430/発振波長430nmを搭載。また、反転現像系で600dpi相当の画像入力に対応できる帯電・露光・現像・転写・クリーニングからなるカールソン方式の電子写真システムに改造）に装着し、暗部電位 $V_d = -650V$ 、明部電位 $V_l = -200V$ に設定し、1ドット1スペース画像と文字（5ポイント）画像の出力し、画像評価をN/N、H/H、L/Lの3環境下で行った。結果を表1-3に示す。

20

## 【0090】

（実施例1-12）

電荷発生材料として表1-3に示す顔料を用いた以外は、実施例1-11と同様に電子写真感光体を作成し、画像評価を行った。結果を表1-3に示す。

## 【0091】

（比較例1-7）

実施例1-11で用いた評価機の光源を発振波長780nmのGaAs系半導体レーザーに代えた以外は、実施例1-11と同様に電子写真感光体を作成し、画像評価を行った。結果を表1-3に示す。

## 【0092】

（比較例1-8及び9）

電荷発生材料として実施例1-11の混合顔料の代わりに表1-3に示す顔料を用いた以外は、実施例1-11と同様に電子写真感光体を作成し、画像評価を行った。結果を表1-3に示す。

## 【0093】

## 【表10】

表1-3

	電荷発生材料	画像再現性					
		N/N		H/H		L/L	
		ドット	文字	ドット	文字	ドット	文字
実施例1-11	P1-4+F-1	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明
1-12	P1-4+F-2	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明	鮮明
比較例1-7	P1-4+F-1	再現せず	不鮮明	再現せず	不鮮明	再現せず	不鮮明
1-8	F-4	鮮明	鮮明	再現せず	不鮮明	再現せず	不鮮明
1-9	F-3	鮮明	鮮明	再現せず	不鮮明	再現せず	不鮮明

40

## 【0094】

50

これらの結果から、本発明の電子写真装置は、ドットの再現性や文字の再現性に優れ高解像度の出力画像が得られることがわかる。

【 0 0 9 5 】

【発明の効果】

以上説明してきたように本発明によれば、特定のオキシチタニウムフタロシアニン顔料と特定の構造を有するアゾ顔料を用いることにより、 $380 \sim 500 \text{ nm}$ 付近の短波長の単色光の発振波長領域において、感度の波長依存性が小さく、高い感度特性を有し、かつ感度の環境依存性が小さい電子写真感光体と上記単色光の組み合わせることにより、高解像度の画像形成が可能で繰り返し使用にも安定して使用しうる電子写真装置が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明にかかる電子写真感光体に用いられるオキシチタニウムフタロシアニンの C u K の特性 X 線回折図である。

【図 2】 本発明にかかる電子写真感光体に用いられるオキシチタニウムフタロシアニンの C u K の特性 X 線回折図である。

【図 3】 本発明の電子写真装置に使用される電子写真感光体の層構造（電荷発生層上に電荷輸送層）の例を示す断面図である。

【図 4】 本発明の電子写真装置に使用される電子写真感光体の層構造（電荷発生層が単一層）の例を示す断面図である。

【図 5】 本発明の電子写真装置に使用される電子写真感光体の層構造（アゾ顔料を含む電荷発生層が電荷輸送層と接する）の例を示す断面図である。

20

【図 6】 本発明の電子写真装置に使用される電子写真感光体の層構造（オキシチタニウムフタロシアニン顔料を含む電荷発生層が電荷輸送層と接する）の例を示す断面図である。

【図 7】 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有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【符号の説明】

a 導電性支持体

b 感光層

c 電荷発生層

d 電荷輸送層

e 電荷発生材料

f バインダー樹脂

g 電荷輸送層 / バインダー樹脂

1 電荷輸送層

2 フタロシアニンとアゾ顔料を混合した電荷発生層

3 導電性支持体

4 アゾ顔料を含む電荷発生層

5 フタロシアニン顔料を含む電荷発生層

30

1 1 感光体

1 2 軸

1 3 帯電手段

1 4 露光光

1 5 現像手段

1 6 転写手段

1 7 転写材

1 8 定着手段

1 9 クリーニング手段

2 0 前露光光

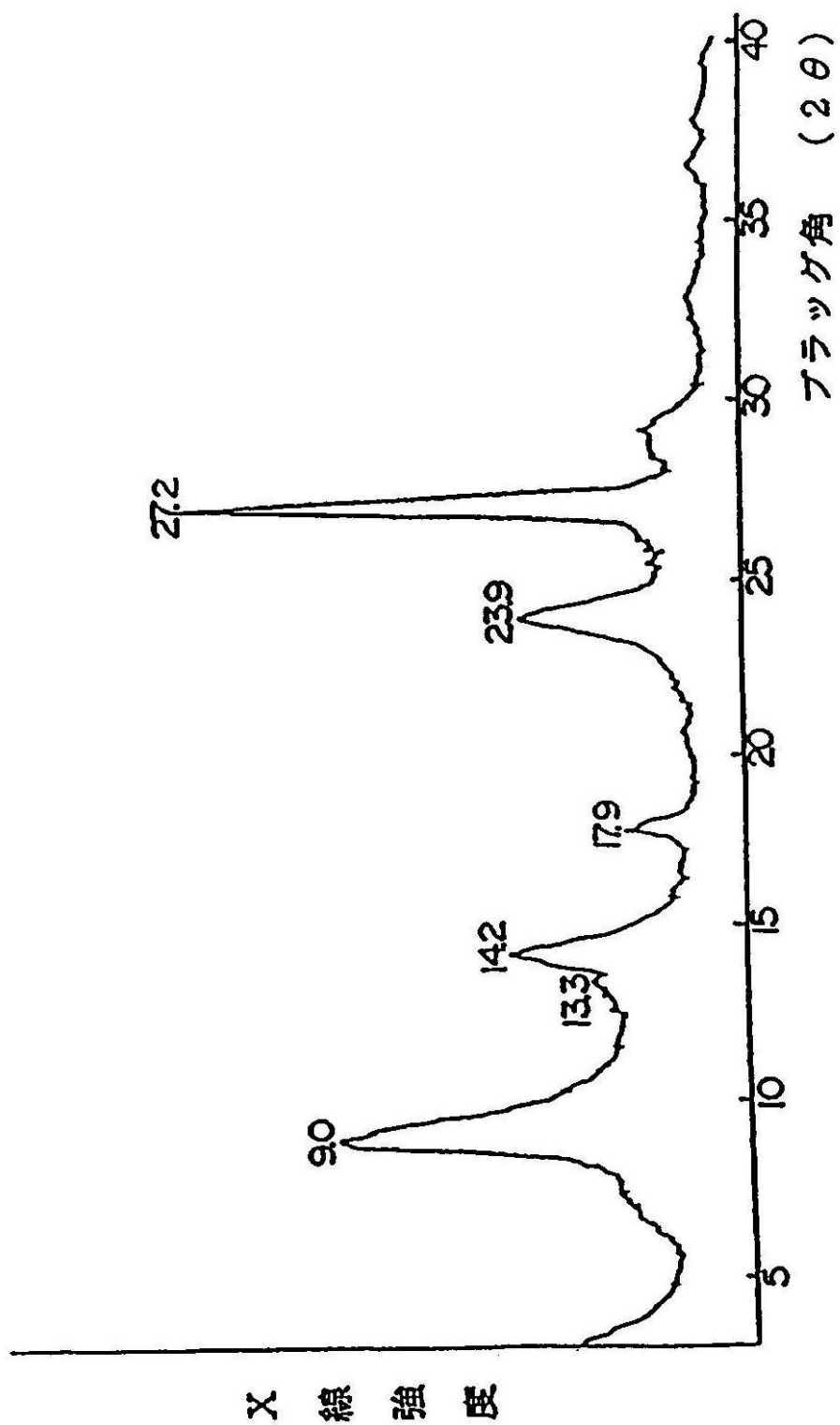
2 1 プロセスカートリッジ

40

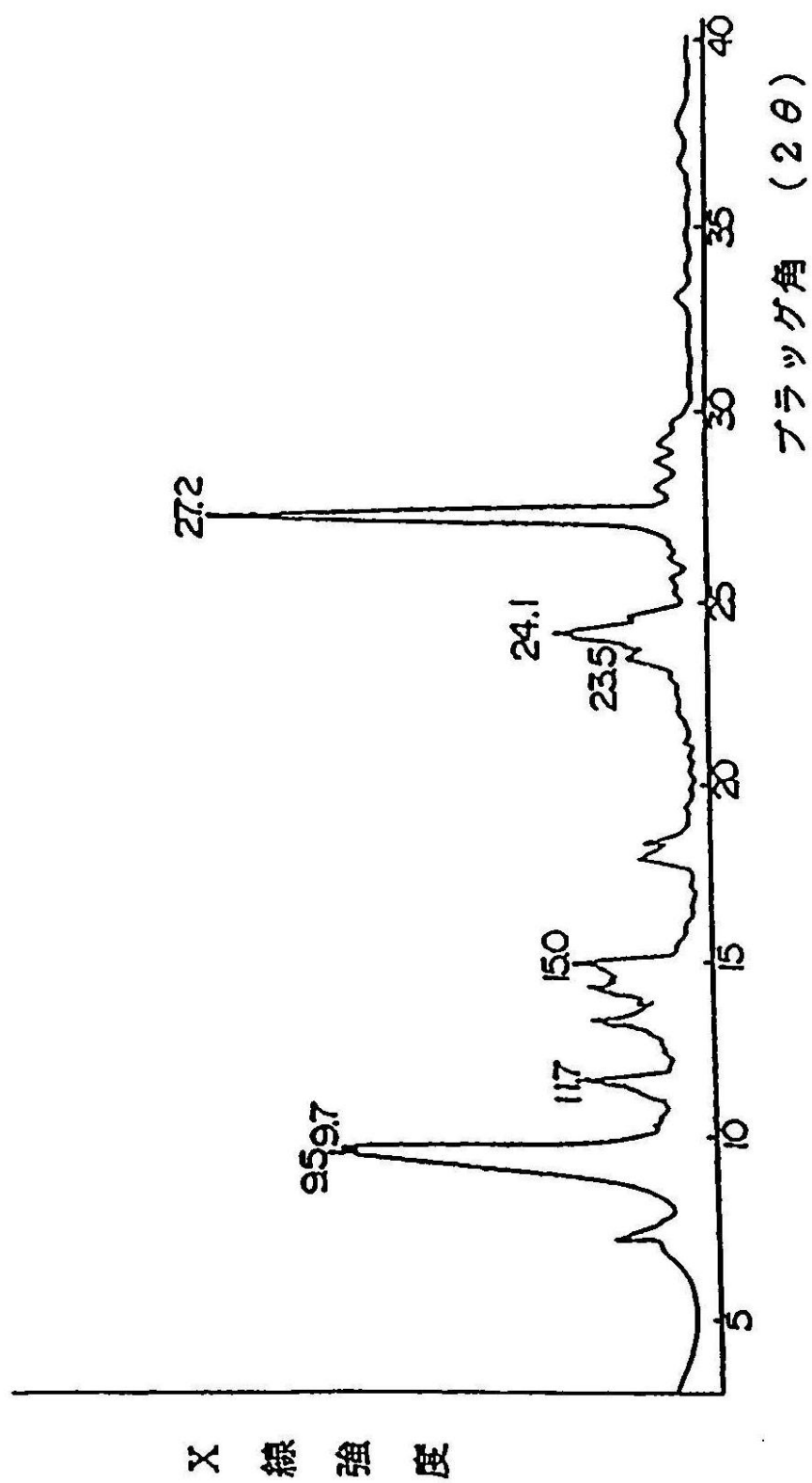
50

2 2 レール

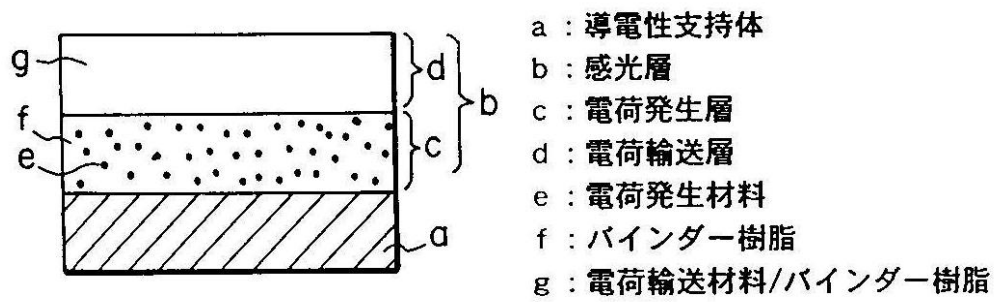
【図 1】



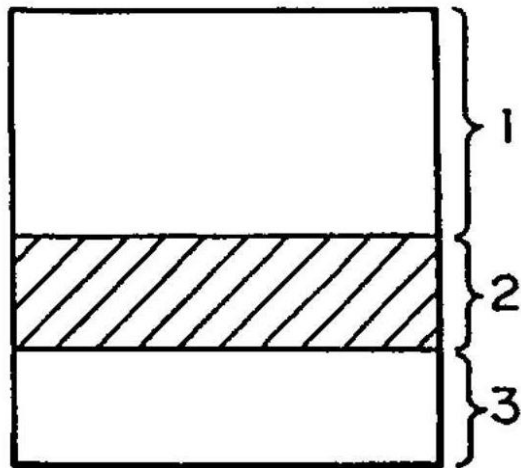
【図 2】



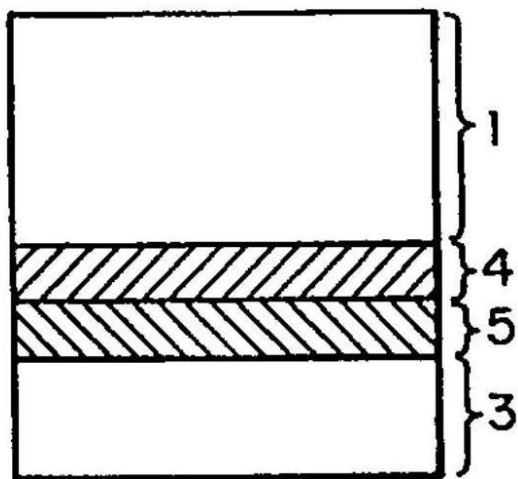
【図 3】



【図 4】

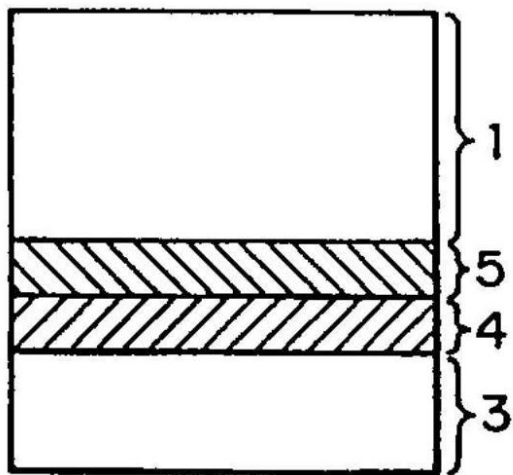


【図 5】

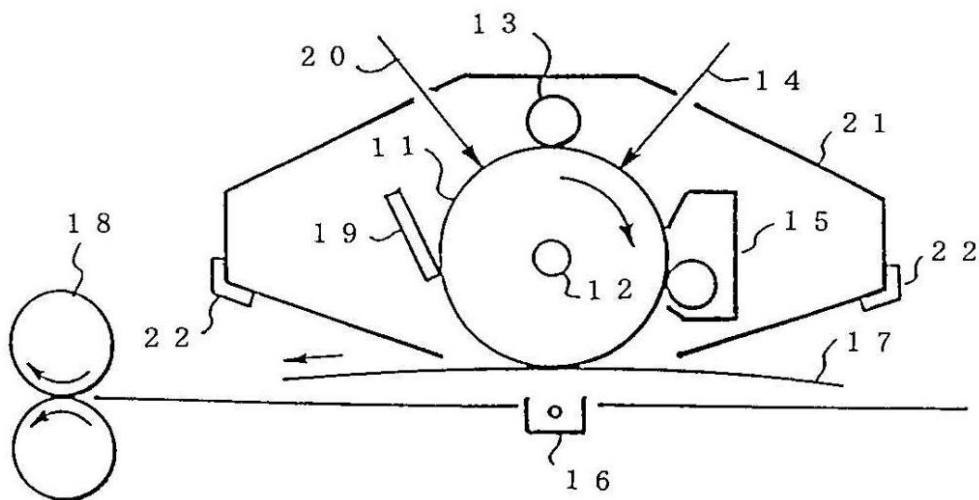




【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 赤木 啓二

審判官 浅野 美奈

審判官 中田 とし子

- (56)参考文献 特開平08-029996(JP,A)  
特開平08-029995(JP,A)  
特開平06-167818(JP,A)  
特開平10-221871(JP,A)  
特開平08-054745(JP,A)  
特開平07-271073(JP,A)  
特開平09-240051(JP,A)  
特開平01-238669(JP,A)  
特開昭64-017066(JP,A)  
特開平08-015881(JP,A)  
特開平03-037671(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G5/00