

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70511

(P2010-70511A)

(43) 公開日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 211/54 (2006.01)	C07C 211/54 C S P	2 H 0 6 8
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/06 3 1 2	3 K 1 0 7
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4 H 0 0 6
	G03G 5/06 3 1 3	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 27 頁)

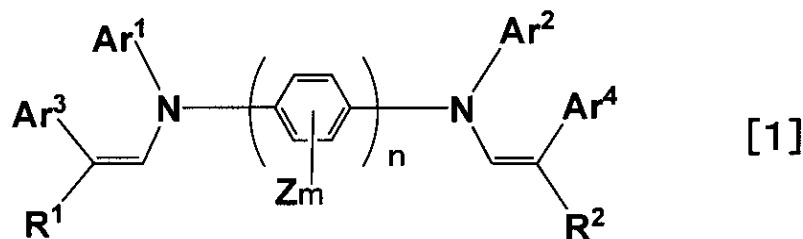
(21) 出願番号	特願2008-241592 (P2008-241592)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成20年9月19日 (2008. 9. 19)		三菱化学株式会社
			東京都港区芝4丁目14番1号
		(74) 代理人	100108800
			弁理士 星野 哲郎
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	趙 瑞
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社内
		Fターム (参考)	2H068 AA20 BA12
			3K107 AA01 CC04 CC45 DD71 DD78
			4H006 AA01 AB76

(54) 【発明の名称】 エナミン系化合物、該化合物を用いた電子写真感光体および画像形成装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子写真感光体に好適に用いることが可能な、良好な液安定性を持ち、電荷移動度が高く、しかも優れた電気特性を有するエナミン系化合物、および該化合物を感光層に含有する電子写真感光体、および該感光体を用いた画像形成装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [1] で表されるエナミン系化合物。および該化合物を感光層に含有する電子写真感光体、および該感光体を用いた画像形成装置。



10

(式 [1] 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ置換基を有していてもよいアリール基を示し、 R^1 および R^2 は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基を示し、 n は 3 以上の整数を表し、 Z は一価の有機残基を示し、 m は 0 ~ 4 の整数を表す。ただし、 Ar^3 と R^1 、又は、 Ar^4 と R^2 とは、互いに環を形成しないものである。)

【選択図】 なし

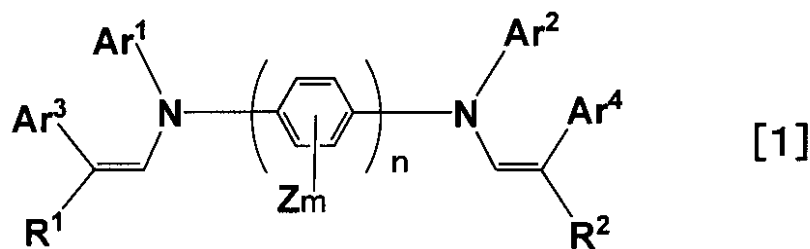
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表されるエナミン系化合物。

【化 1】



10

(式 [1] 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ置換基を有していてもよいアリール基を示し、 R^1 および R^2 は、同一又は異なっていてもよく、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基を示し、 n は 3 以上の整数を表し、 Z は一価の有機残基を示し、 m は 0 ~ 4 の整数を表す。ただし、 Ar^3 と R^1 、又は、 Ar^4 と R^2 とは、互いに環を形成しないものである。)

【請求項 2】

導電性支持体の上に、感光層を有する電子写真感光体であって、該感光層が、請求項 1 に記載のエナミン系化合物を少なくとも一種含有してなる、電子写真感光体。

20

【請求項 3】

電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体に露光を行い静電潜像を形成する露光部、および、露光により該電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像する現像部、を備えた画像形成装置であって、該電子写真感光体が、請求項 2 に記載の電子写真感光体である、画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なエナミン系化合物に関し、例えば、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、電子写真感光体等において、電荷輸送材料として好適に用いることができるアルキル - アリール型エナミン系化合物、該化合物を用いた電子写真感光体および画像形成装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電子写真技術は、即時性に優れ、かつ高品質の画像が得られること等から、複写機、各種プリンター、印刷機等の分野で広く使われている。電子写真技術の中核となる電子写真感光体として、無公害で成膜が容易、製造が容易である等の利点を有する有機系の光導電材料を使用した電子写真感光体（以下、単に「感光体」ともいう。）が使用されている。

【0003】

有機系の光導電材料を使用した電子写真感光体としては、光導電性微粉末をバインダー樹脂中に分散させたいわゆる分散型の単層型感光体や、電荷発生層および電荷輸送層を積層した積層型感光体が知られている。積層型感光体は、それぞれ効率の高い電荷発生材料および電荷輸送材料を別々の層に分けて最適なものを組み合わせることにより高感度かつ安定な感光体が得られること、材料選択範囲が広く特性の調整が容易な感光体を得られること、また、感光層を塗布により容易に形成可能で生産性が高く、コスト面でも有利なこと、等の理由から感光体の主流であり、多く使用されている。

40

【0004】

一方、単層型感光体は、電気特性面では積層型感光体に比べてやや劣るとともに材料選択の自由度もやや小さいが、感光体表面近傍で電荷を発生させることができるので、高解像度化が可能であり、また、厚膜にしても画像ボケしないことから厚膜化による高耐刷化

50

が可能であるという利点がある。また、単層型感光体は、塗布工程が少なく済むこと、および導電性基体（支持体）由来の干渉縞や素管欠陥に対して有利であり、無切削管等の安価基体を使用できること等の理由から、低コスト化が可能であるという利点がある。

【 0 0 0 5 】

また、電子写真感光体は、電子写真プロセス、すなわち帯電、露光、現像、転写、クリーニング、除電等のサイクルで繰り返し使用されるため、その間様々なストレスを受け劣化する。このうち、化学的劣化としては、例えば、帯電器として普通用いられるコロナ帯電器から発生する強酸化性のオゾンや NO_x が感光層にダメージを与えることが挙げられ、繰り返し使用する場合に、帯電性の低下や残留電位の上昇等の電氣的安定性の悪化、およびそれに伴う画像不良が起きることがある。これらは、感光層中に多く含まれる電荷輸送材料の化学的劣化に由来するところが多い。

10

【 0 0 0 6 】

更には、近年の電子写真プロセスの高速化に伴い、電子写真感光体の高感度化および高速応答化が必須となっている。このうち、高感度化のためには、電荷発生材料の最適化だけでなく、それとのマッチングの良好な電荷輸送材料の開発が必要であり、高速応答化のためには、高移動度、高感度、かつ露光時に十分な低残留電位を示す電荷輸送材料の開発が必要である。

【 0 0 0 7 】

従来の技術として、エナミン系化合物が電荷輸送材料として用いられている。例えば、特許文献 1 と 2 には、4, 4'-ビフェニレン基を中心骨格としたエナミン系化合物群が電荷輸送材料として使用できると提案されている。

20

【特許文献 1】特開平 1 1 - 1 4 9 1 6 9 号公報

【特許文献 2】特許第 2 8 7 3 1 4 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、4, 4'-ビフェニレン基を中心骨格としたエナミン系化合物群は、移動度が比較的遅く、電気特性にも改善すべき点があった。また、感光体の作製時における塗布液の安定性に難点があったため、感光体市場において未だ満足されていないのが実状である。

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、その目的は、電子写真感光体に好適に用いることが可能な、良好な液安定性を持ち、電荷移動度が高く、しかも優れた電気特性を有するエナミン系化合物、および該化合物を感光層に含有する電子写真感光体、および該感光体を用いた画像形成装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、エナミン系化合物の中心骨格として、ビフェニレン基より長鎖のアリーレン基を導入することによって、光感度、残留電位、電荷移動度等の特性が著しく改善され、感光体の作製時における塗布液の安定性も、大幅に改良されることを見出した。また、このようなエナミン系化合物を電子写真感光体に用いた場合に、光感度、残留電位、電荷移動度、耐久時の電位安定性、環境安定性等に優れた特性を示すことを見出し、以下の本発明を完成するに至った。

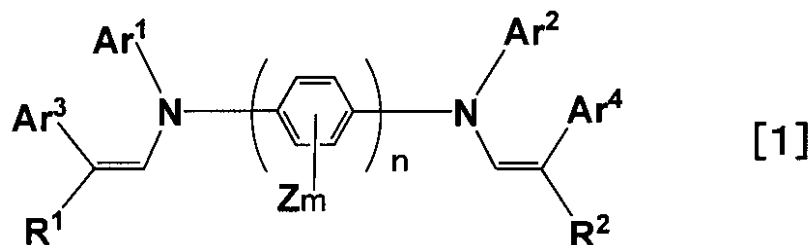
40

【 0 0 1 1 】

第 1 の本発明は、下記一般式 [1] で表されるエナミン系化合物である。

【 0 0 1 2 】

【化 1】



(式 [1] 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、同一又は異なっているもよく、それぞれ置換基を有しているもよいアリール基を示し、 R^1 および R^2 は、同一又は異なっているもよく、それぞれ置換基を有しているもよいアルキル基を示し、 n は 3 以上の整数を表し、 Z は一価の有機残基を示し、 m は 0 ~ 4 の整数を表す。ただし、 Ar^3 と R^1 、又は、 Ar^4 と R^2 とは、互いに環を形成しないものである。)

10

なお、本発明のエナミン系化合物は、エナミン構造の二重結合に対して、シス型 (Z 体)、トランス型 (E 体)、又はこれらの任意比率の混合型のどちらであっても良く、各異性体の含有比率が限定されるものではない。

【0013】

第 2 の本発明は、導電性支持体の上に、感光層を有する電子写真感光体であって、該感光層が、請求項 1 に記載のエナミン系化合物を少なくとも一種含有してなる、電子写真感光体である。

20

【0014】

第 3 の本発明は、電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体に露光を行い静電潜像を形成する露光部、および、露光により該電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーを用いて現像する現像部、を備えた画像形成装置であって、該電子写真感光体が、第 2 の本発明の電子写真感光体である、画像形成装置である。

【発明の効果】

【0015】

本発明のエナミン系化合物は、優れた液安定性を持ち、電荷移動度が高く、しかも優れた電気特性を有するため、電子写真感光体の感光層に含有させた場合に、電子写真感光体を繰り返し使用する場合でも、電気特性の安定性が良く、応答性が良く、高感度、かつ低残留電位を示す電子写真感光体、およびそれを有する画像形成装置を提供することが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その趣旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

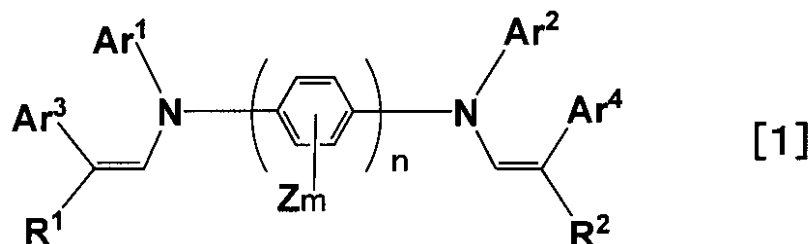
< エナミン系化合物 >

本発明のエナミン系化合物は、下記一般式 [1] で表される化合物である。

40

【0017】

【化 2】



(式 [1] 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、同一又は異なっているもよく、それぞれ置換基を有し

50

ていてもよいアリール基を示し、 R^1 および R^2 は、同一又は異なってもよく、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基を示し、 n は 3 以上の整数を表し、 Z は一価の有機残基を示し、 m は 0 ~ 4 の整数を表す。ただし、 Ar^3 と R^1 、又は、 Ar^4 と R^2 とは、互いに環を形成しないものである。))

【0018】

前記一般式 [1] 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、6 ~ 20 の炭素原子を有するアリール基であることが好ましい。例えば、フェニル、ナフチル、フルオレニル、アントリル、フェナントリル、ピレニルが挙げられる。製造コストの面で、フェニル、ナフチルのような 6 ~ 10 の炭素原子を有するアリール基であることが特に好ましい。更に、該アリール基が置換基を有する場合、該置換基としては、1 ~ 10 の炭素原子を有し、かつ Hammett 則における置換基定数 σ_p が 0 . 20 以下である置換基が好ましい。

10

【0019】

ここで、Hammett 則は、芳香族化合物における置換基が芳香環の電子状態に与える効果を説明するために用いられる経験則であって、置換ベンゼンの置換基定数 σ_p は、置換基の電子供与 / 吸引の程度を定量化した値といえる。 σ_p 値が正であれば置換安息香酸の方が無置換のものより酸性が強い、つまり電子吸引性置換基となる。逆に σ_p 値が負であると電子供与性置換基となる。表 1 は、代表的な置換基の σ_p 値である (日本化学会編、「化学便覧 基礎編 II 改訂 4 版」、丸善株式会社、平成 5 年 9 月 30 日発行、p . 364 ~ 365)。

20

【0020】

【表 1】

(表 1)

Hammett 則における置換基定数 σ

置換基	σ_p	置換基	σ_p
-NMe ₂	-0.83	-CH=CH ₂	-0.08
-OMe	-0.268	-F	0.06
- ^t Bu	-0.197	-Cl	0.227
- ⁱ Pr	-0.156	-Br	0.232
-Et	-0.151	-COMe	0.491
-Me	-0.170	-CF ₃	0.505
-H(基準)	0.00	-CN	0.670
-Ph	0.01	-NO ₂	0.78
- β -Naphthyl	0.062	-CO ₂ Et	0.453

30

40

50

【 0 0 2 1 】

このような置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基等が挙げられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、*N,N*-ジメチルアミノ、*N,N*-ジエチルアミノ、フェニル、4-トリル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。中でも、電気特性の面から、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基が特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

前記一般式 [1] 中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましい。例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチルが挙げられる。更に、置換基を有する場合、該置換基としては、Hammett 則における置換基数 σ が 0.20 以下である置換基が好ましい。例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基等が挙げられ、具体的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、*N,N*-ジメチルアミノ、*N,N*-ジエチルアミノ、フェニル、4-トリル、ナフチル等が挙げられる。電気特性や製造コストの面から、 R^1 、 R^2 は、置換基を持たないメチル基であることが特に好ましい。また、バインダー樹脂との相溶性の面で、 Ar^3 と R^1 、又は、 Ar^4 と R^2 は、互いに環を形成してはならない。

10

20

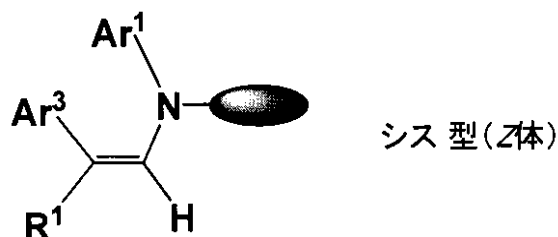
【 0 0 2 3 】

前記一般式 [1] 中、 Ar^3 と R^1 、又は、 Ar^4 と R^2 は、互いに異なるため、エナミン構造の二重結合に対して、シス型 (Z 体) とトランス型 (E 体) の両方は同時に存在する。下記に、 Ar^3 と R^1 について、シス型 (Z 体) とトランス型 (E 体) を示す。本発明の合成方法では、シス型 (Z 体) およびトランス型 (E 体) に対する選択性がなく、いずれの異性体も同様な割合でできる。従って、本発明のエナミン系化合物は、エナミン構造の二重結合に対して、シス型 (Z 体)、トランス型 (E 体)、又はこれらの任意比率の混合型のいずれであっても良く、各異性体の含有比率が限定されるものではない。

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】

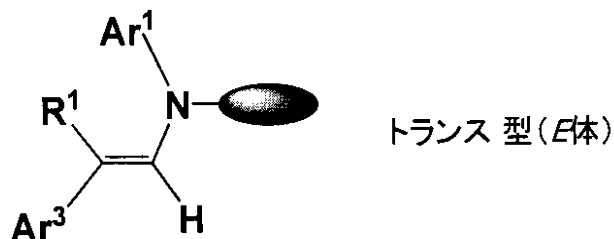
30



【 0 0 2 5 】

【 化 4 】

40



【 0 0 2 6 】

前記一般式 [1] 中、一価の有機残基 Z としては、Hammett 則における置換基数 σ_p が 0.20 以下である有機基が好ましい。例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 4 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 10 のアリー

50

ル基等が挙げられる。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、*N,N*-ジメチルアミノ、*N,N*-ジエチルアミノ、フェニル、4-トリル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。中でも、電気特性の面から、炭素数1~4の炭化水素基が特に好ましい。

【0027】

前記一般式[1]中、*n*は、3以上の整数であることが必要である。相溶性や製造コスト等の観点から総合的に考えると、*n*=3の場合が特に好ましい。*m*は0~4の整数であり、0~1の整数が好ましいが、製造コストの観点から考え、*m*=0の場合が特に好ましい。

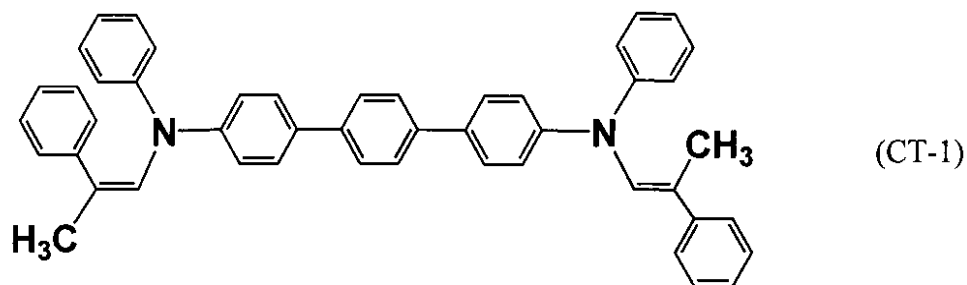
10

【0028】

一般式[I]で表されるエナミン系化合物の代表例として、以下の例示化合物CT-1~CT-13が挙げられる。但し、本発明に関わるエナミン系化合物はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0029】

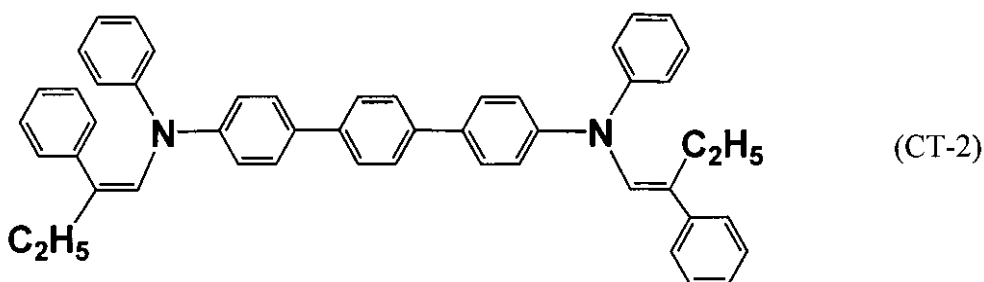
【化5】



20

【0030】

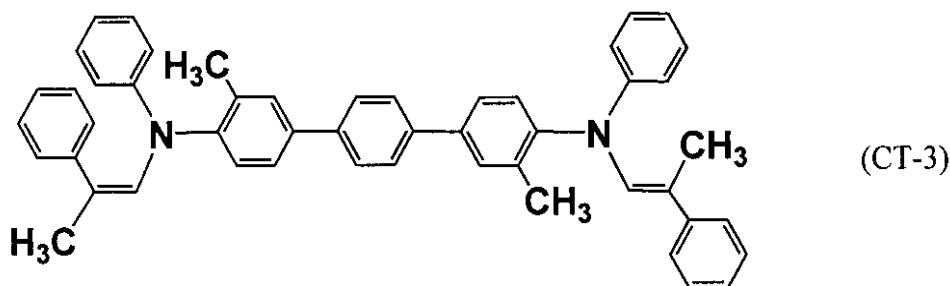
【化6】



30

【0031】

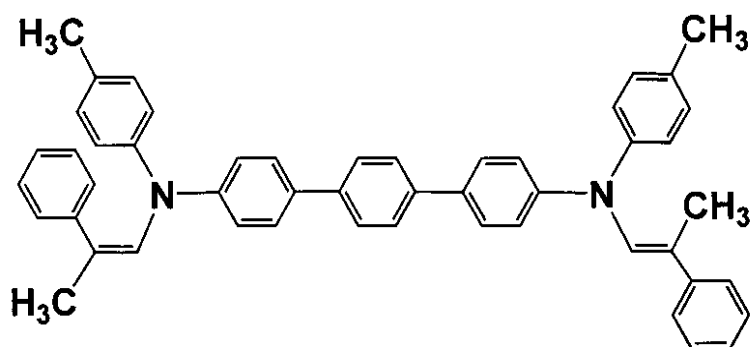
【化7】



40

【0032】

【化 8】

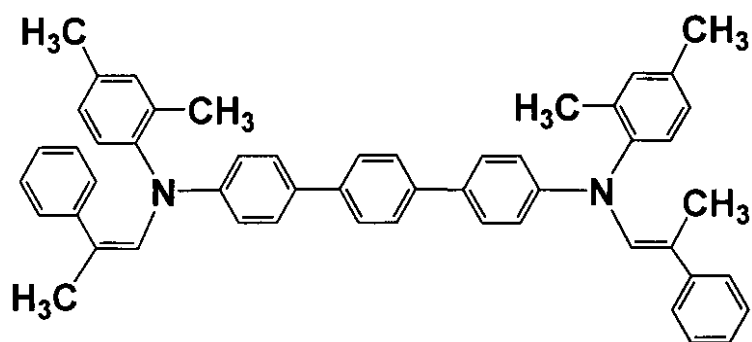


(CT-4)

10

【 0 0 3 3 】

【化 9】

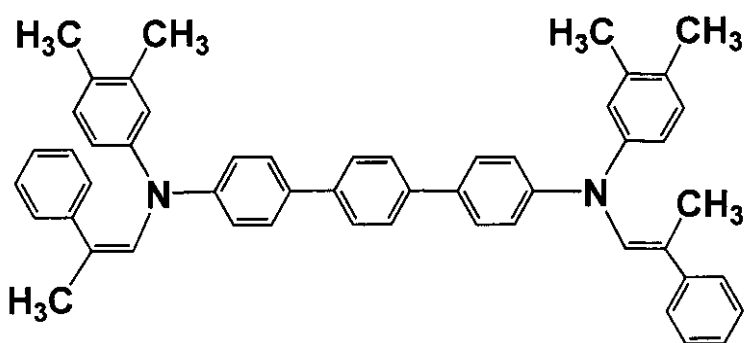


(CT-5)

20

【 0 0 3 4 】

【化 1 0】

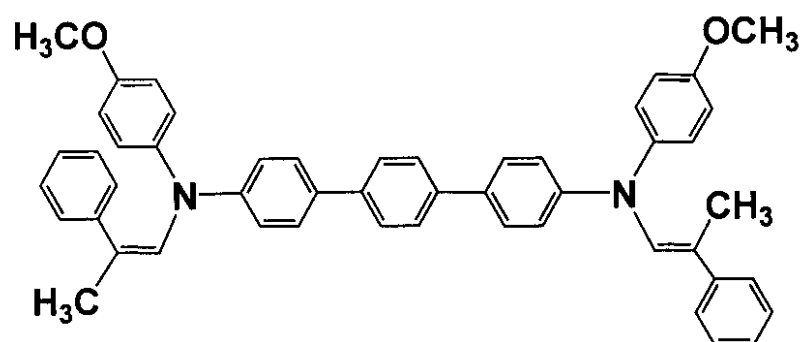


(CT-6)

30

【 0 0 3 5 】

【化 1 1】

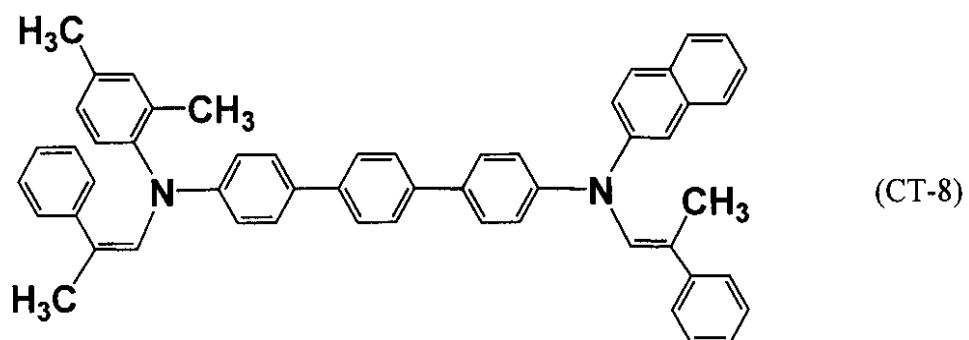


(CT-7)

40

【 0 0 3 6 】

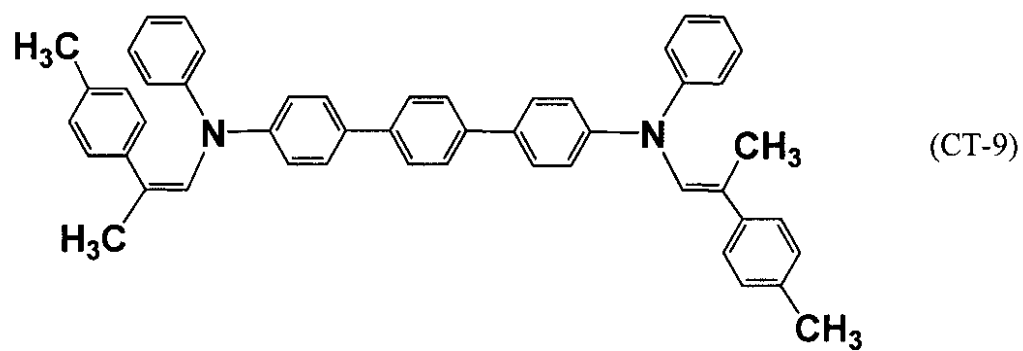
【化 1 2】



10

【 0 0 3 7】

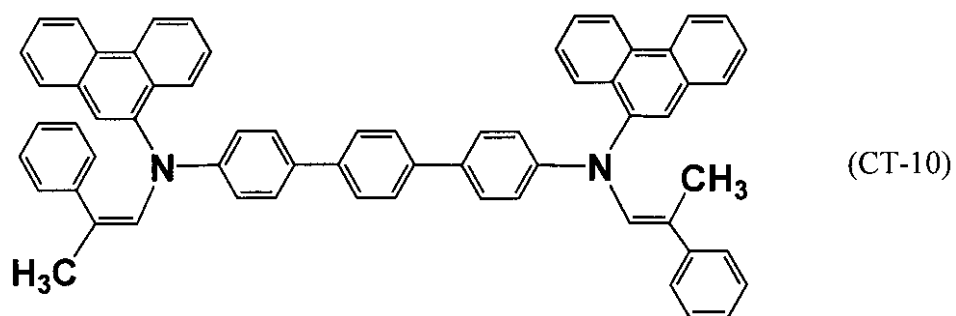
【化 1 3】



20

【 0 0 3 8】

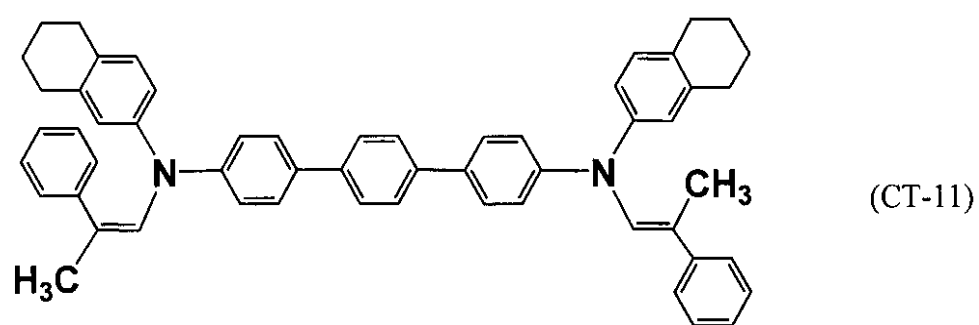
【化 1 4】



30

【 0 0 3 9】

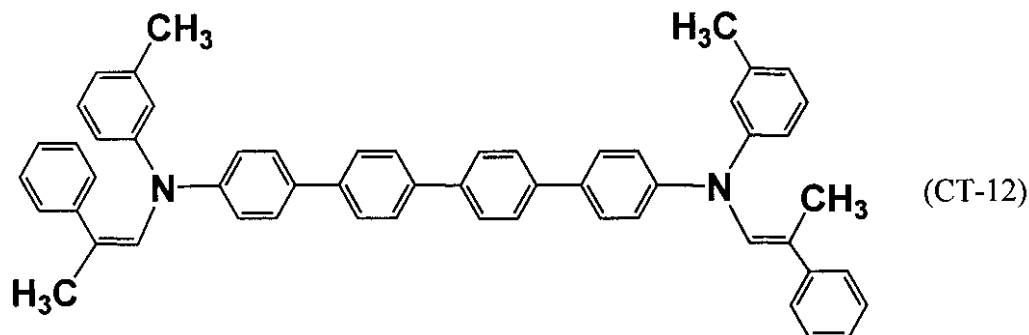
【化 1 5】



40

【 0 0 4 0】

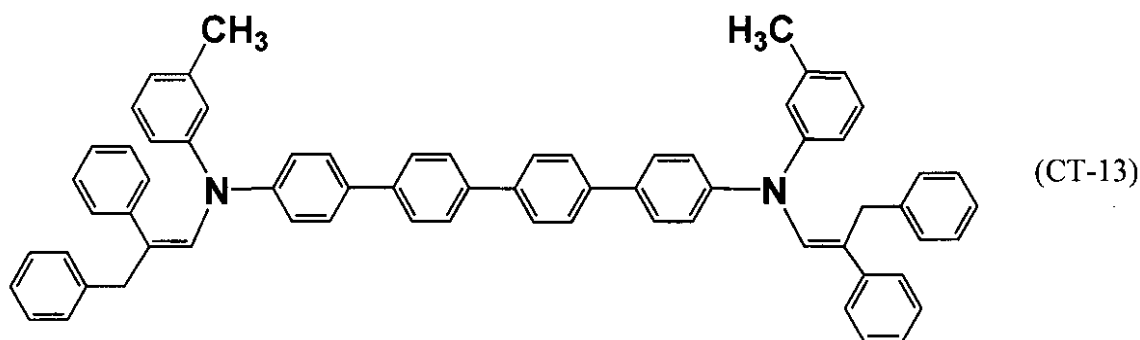
【化 16】



10

【0041】

【化 17】



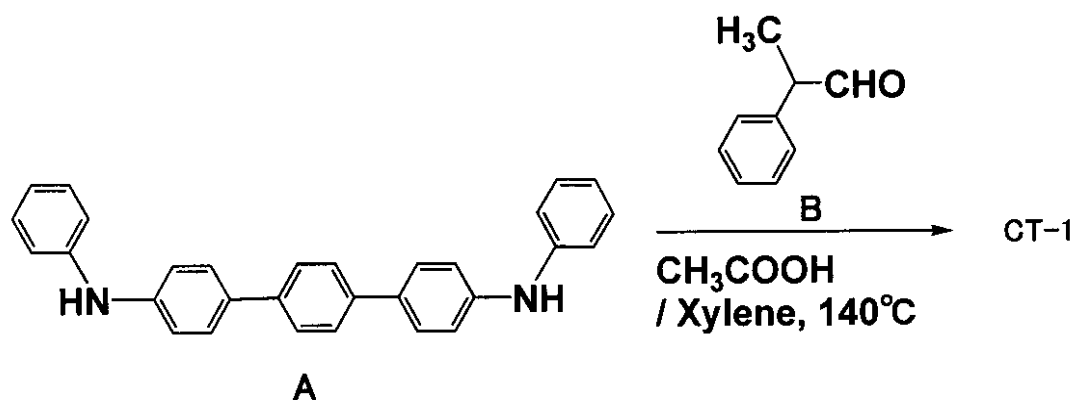
20

【0042】

これらのエナミン誘導体は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば、本発明の例示化合物CT-1は、次の反応式に従って製造することができる。ジアリールアミン誘導体Aを酢酸等の酸触媒の存在下で、アルキルアリールアセトアルデヒドBと還流脱水することによって縮合させ、目的物である電荷輸送材CT-1を得ることができる。

【0043】

【化 18】



30

40

【0044】

< 電子写真感光体 >

以下に、本発明の電子写真感光体の構成について説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、上述したエナミン系化合物を含有する感光層を設けたものであれば、その構造は特に制限されない。中でも、電荷発生層と、電荷輸送層とが積層された積層型の感光体が好ましく、特に、電荷輸送層が、上述したエナミン系化合物を含有することが好ましい。

【0045】

(導電性支持体)

導電性支持体については特に制限はないが、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金

50

、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や、金属、カーボン、酸化錫等の導電性粉体を添加して導電性を付与した樹脂材料や、アルミニウム、ニッケル、ITO（酸化インジウム酸化錫）等の導電性材料をその表面に蒸着又は塗布した樹脂、ガラス、紙等が主として使用される。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。導電性支持体の形態としては、ドラム状、シート状、ベルト状等のものが用いられる。更には、金属材料の導電性支持体の上に、導電性・表面性等の制御や欠陥被覆のために、適当な抵抗値を有する導電性材料を塗布したものをを用いても良い。

【0046】

また、導電性支持体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いた場合、陽極酸化被膜を施してから用いても良い。陽極酸化被膜を施した場合には、公知の方法により封孔処理を施すのが望ましい。導電性支持体表面は、平滑であっても良いし、特別な切削方法を用いたり、研磨処理を施したりすることにより、粗面化されていても良い。また、導電性支持体を構成する材料に適当な粒径の粒子を混合することによって、粗面化されたものであっても良い。また、安価化のためには、切削処理を施さず、引き抜き管をそのまま使用することも可能である。

【0047】

（下引き層）

導電性支持体と後述する感光層との間には、接着性・ブロッキング性等の改善のため、下引き層を設けても良い。下引き層としては、樹脂、樹脂に金属酸化物等の粒子を分散したものが用いられる。

下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の1種の金属元素を含む金属酸化物粒子、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複数の金属元素を含む金属酸化物粒子等が挙げられる。これらは一種の粒子を単独で用いても良いし、複数の種類の粒子を混合して用いても良い。これらの金属酸化物粒子の中で、酸化チタンおよび酸化アルミニウムが好ましく、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタン粒子は、その表面に、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化珪素等の無機物、又はステアリン酸、ポリオール、シリコン等の有機物による処理を施されていても良い。酸化チタン粒子の結晶型としては、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、アモルファスのいずれも用いることができる。また、複数の結晶状態のものが含まれていても良い。

【0048】

また、金属酸化物粒子の粒径としては種々のものが利用できるが、中でも特性および液の安定性の点から、その平均一次粒径は、10nm以上100nm以下が好ましく、特に10nm以上50nm以下が好ましい。

【0049】

下引き層は、金属酸化物粒子をバインダー樹脂に分散した形で形成するのが望ましい。下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタンアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤等の公知のバインダー樹脂が挙げられる。これらは単独で用いても良く、あるいは2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。また、硬化剤とともに硬化した形で使用してもよい。中でも、アルコール可溶性の共重合ポリアミド、変性ポリアミド

等は、良好な分散性、塗布性を示すことから好ましい。

【0050】

下引き層に用いられるバインダー樹脂に対する無機粒子の使用比率は任意に選ぶことが可能であるが、分散液の安定性、塗布性の観点から、通常は10質量%以上、500質量%以下の範囲で使用する事が好ましい。

【0051】

下引き層の膜厚は、任意に選ぶことができるが、感光体特性および塗布性を向上させる観点から、通常は0.1μm以上20μm以下の範囲が好ましい。下引き層には、公知の酸化防止剤等を混合しても良い。画像欠陥防止等を目的として、顔料粒子、樹脂粒子等を含有させて用いても良い。

10

【0052】

(感光層)

感光層の形式としては、電荷発生物質と電荷輸送物質とが同一層に存在し、バインダー樹脂中に分散された単層型と、電荷発生物質がバインダー樹脂中に分散された電荷発生層および電荷輸送物質がバインダー樹脂中に分散された電荷輸送層の二層からなる機能分離型(積層型)とが挙げられるが、本発明における感光層は、いずれの形式であってもよい。

また、積層型感光層としては、導電性支持体側から電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層して設ける順積層型感光層と、逆に導電性支持体側から電荷輸送層、電荷発生層の順に積層して設ける逆積層型感光層とがあり、いずれを採用することも可能であるが、最もバランスの取れた光導電性を発揮できる順積層型感光層が好ましい。

20

【0053】

(積層型感光層)

・電荷発生層

積層型感光体(機能分離型感光体)の場合、電荷発生層は、電荷発生物質をバインダー樹脂で結着することにより形成される。

電荷発生物質としては、セレンウムおよびその合金、硫化カドミウム等の無機系光導電材料と、有機顔料等の有機系光導電材料とが挙げられるが、有機系光導電材料の方が好ましく、中でも特に有機顔料が好ましい。有機顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、スクアレニ(スクアリリウム)顔料、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノロン顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾール顔料等が挙げられる。これらの中でも、特にフタロシアニン顔料又はアゾ顔料が好ましい。電荷発生物質として有機顔料を使用する場合、通常はこれらの有機顔料の微粒子を、各種のバインダー樹脂で結着した分散層の形で使用する。

30

【0054】

電荷発生物質として、無金属フタロシアニン化合物、金属含有フタロシアニン化合物を用いた場合は比較的長波長のレーザー光、例えば、780nm近辺の波長を有するレーザー光に対して高感度の感光体が得られる。また、モノアゾ、ジアゾ、トリシアゾ等のアゾ顔料を用いた場合には、白色光、又は660nm近辺の波長を有するレーザー光、もしくは比較的短波長のレーザー光(例えば、380nm~500nmの範囲の波長を有するレーザー光)に対して十分な感度を有する感光体を得ることができる。

40

【0055】

電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を使用する場合、具体的には、無金属フタロシアニン、銅、インジウム、ガリウム、スズ、チタン、亜鉛、バナジウム、シリコン、ゲルマニウム、アルミニウム等の金属又はその酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、アルコキシド等の配位したフタロシアニン類の各結晶型を持ったもの、酸素原子等を架橋原子として用いたフタロシアニンドイマー類等が使用される。特に、感度の高い結晶型であるX型、τ型無金属フタロシアニン、A型(別称β型)、B型(別称α型)、D型(別称Y型)等のチタニルフタロシアニン(別称:オキシチタニウムフタロシアニン)、バナジルフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、I

50

I 型等のクロロガリウムフタロシアニン、V 型等のヒドロキシガリウムフタロシアニン、G 型、I 型等の μ -オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体、II 型等の μ -オキソ-アルミニウムフタロシアニン二量体が好適である。

【0056】

また、これらフタロシアニンの中でも、A 型（別称 β 型）、B 型（別称 α 型）、および粉末 X 線回折の回折角 2θ ($\pm 0.2^\circ$) が 27.1° 、もしくは 27.3° に明瞭なピークを示すことを特徴とする D 型（Y 型）チタニルフタロシアニン、II 型クロロガリウムフタロシアニン、V 型のヒドロキシガリウムフタロシアニン、 28.1° に最も強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、又は 26.2° にピークを持たず 28.1° に明瞭なピークを有し、かつ 25.9° の半値幅 W が 0.1° 、 W 0.4° であることを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニン、G 型 μ -オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体等が特に好ましい。

10

【0057】

フタロシアニン化合物は単一の化合物のものを用いてもよいし、幾つかの混合又は混晶状態のものを用いてもよい。ここでのフタロシアニン化合物ないしは結晶状態における混合状態としては、それぞれの構成要素を後から混合したものを用いてもよいし、合成、顔料化、結晶化等のフタロシアニン化合物の製造・処理工程において混合状態を生じさせたものでもよい。このような処理としては、酸ペースト処理・磨砕処理・溶剤処理等が知られている。混晶状態を生じさせるためには、特開平 10-48859 号公報記載のように、2 種類の結晶を混合後に機械的に磨砕、不定形化した後に、溶剤処理によって特定の結晶状態に変換する方法が挙げられる。

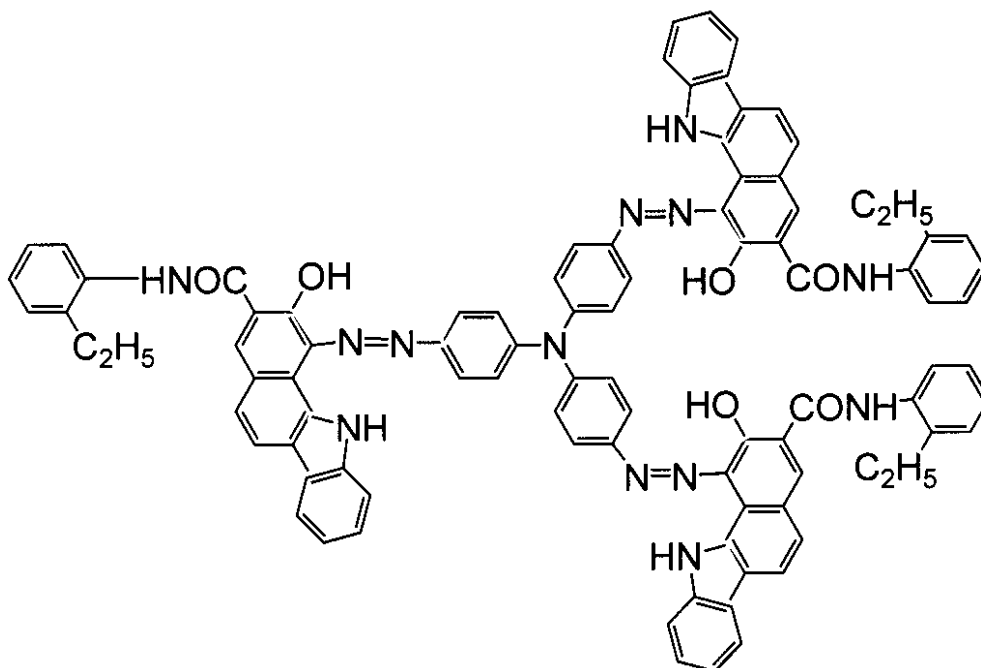
20

【0058】

電荷発生物質としてアゾ顔料を使用する場合には、各種ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料が好適に用いられる。好ましいアゾ顔料の例を下記に示す。

【0059】

【化 19】

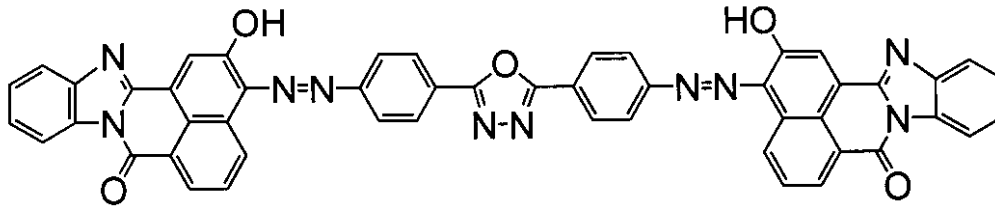


30

40

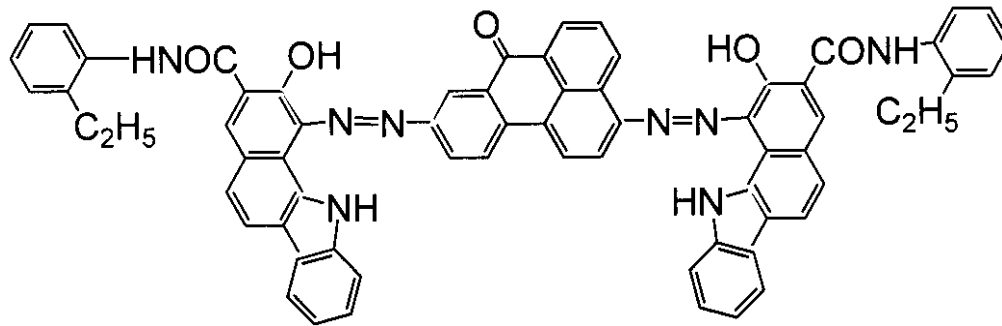
【0060】

【化 2 0】



【 0 0 6 1】

【化 2 1】



【 0 0 6 2】

電荷発生物質として、上記例示の有機顔料を用いる場合には、1種を単独で用いてもよいが、2種類以上の顔料を混合して用いてもよい。この場合、可視域と近赤域の異なるスペクトル領域で分光感度特性を有する2種類以上の電荷発生物質を組み合わせる用いることが好ましく、中でもジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料とフタロシアニン顔料とを組み合わせる用いることがより好ましい。

【 0 0 6 3】

電荷発生層に用いるバインダー樹脂は特に制限されないが、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールや、アセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル系ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシ変性塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、カルボキシル変性塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体等の塩化ビニル - 酢酸ビニル系共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - アルキッド樹脂、シリコン - アルキッド樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂や、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルペリレン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、何れか1種を単独で用いても良く、2種類以上を任意の組み合わせで混合して用いても良い。

【 0 0 6 4】

電荷発生層は、具体的に、上述のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、電荷発生物質を分散させて塗布液を調整し、これを導電性支持体上に（下引き層を設ける場合は下引き層上に）塗布することにより形成される。

【 0 0 6 5】

塗布液の作製に用いられる溶剤としては、バインダー樹脂を溶解させるものであれば特に制限されないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、ジメチルホルムアミド、N - メチ

10

20

30

40

50

ル - 2 - ピロリドン等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン等の鎖状又は環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n* - ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状又は環状エーテル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、*n* - ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水等が挙げられる。これらは何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。なお、上述の下引き層を設ける場合には、この下引き層を溶解しないものが好ましい。

10

【0066】

電荷発生層において、バインダー樹脂と電荷発生物質との配合比（質量比）は、バインダー樹脂100質量部に対して電荷発生物質が通常10質量部以上、好ましくは30質量部以上、また、通常1000質量部以下、好ましくは500質量部以下の範囲である。電荷発生層の膜厚は通常0.1 μm 以上、好ましくは0.15 μm 以上、また、通常10 μm 以下、好ましくは0.6 μm 以下の範囲である。電荷発生物質の比率が高過ぎると、電荷発生物質の凝集等により塗布液の安定性が低下する虞がある。一方、電荷発生物質の比率が低過ぎると、感光体としての感度の低下を招く虞がある。

20

【0067】

電荷発生物質を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の公知の分散法を用いることができる。この際、粒子を0.5 μm 以下、好ましくは0.3 μm 以下、より好ましくは0.15 μm 以下の範囲の粒子サイズに微細化することが有効である。

【0068】

・電荷輸送層

積層型感光体の電荷輸送層は、電荷輸送物質を含有するとともに、通常はバインダー樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。このような電荷輸送層は、具体的には、電荷輸送物質等とバインダー樹脂とを溶剤に溶解又は分散して塗布液を作製し、これを順積層型感光層の場合には電荷発生層上に、また、逆積層型感光層の場合には導電性支持体上に（下引き層を設ける場合は下引き層上に）塗布、乾燥して得ることができる。

30

【0069】

電荷輸送物質としては、本発明のエナミン系化合物を用いることが好ましい。本発明のエナミン系化合物は、1種を単独で用いてもよく、複数種のを任意の比率で組み合わせてもよい。

また、本発明のエナミン系化合物に加えて、公知の他の電荷輸送物質を併用してもよい。他の電荷輸送物質を併用する場合、その種類は特に制限されないが、例えば、カルバゾール誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体およびこれらの誘導体が複数結合されたものが好ましい。更に具体的には、特開平2 - 230255号、特開昭63 - 225660号、特開昭58 - 198043号、特公昭58 - 32372号、および、特公平7 - 21646号の各公報に記載の化合物が好ましく使用される。これらの電荷輸送物質は、何れか1種を単独で用いても良く、複数種のを任意の組み合わせで併用しても良い。なお、本発明のエナミン系化合物と、公知の他の電荷輸送物質とを併用する場合、電荷輸送物質全量における、併用する電荷輸送物質の含有比率（質量%）は、特に制限されないが、1%以上20%以下の範囲内であることが好ましく、本発明のエナミン系化合物の役割をより効果的に発揮させるために、3%以上10%以下の範囲内であることが特に好ましい。

40

50

【 0 0 7 0 】

バインダー樹脂は膜強度確保のために使用される。電荷輸送層のバインダー樹脂としては、例えば、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ビニルアルコール樹脂、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、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン樹脂、シリコン - アルキッド樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が好ましい。これらのバインダー樹脂は、適当な硬化剤を用いて熱、光等により架橋させて用いることもできる。これらのバインダー樹脂は、何れか 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を任意の組み合わせで用いても良い。

10

【 0 0 7 1 】

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 1 0 0 質量部に対して電荷輸送物質を 2 0 質量部以上の比率で使用する。中でも、残留電位低減の観点から 3 0 質量部以上が好ましく、更には、繰り返し使用した際の安定性や電荷移動度の観点から 4 0 質量部以上がより好ましい。一方、感光層の熱安定性の観点から、電荷輸送物質を通常は 1 5 0 質量部以下の比率で使用する。中でも、電荷輸送材料とバインダー樹脂との相溶性の観点から 1 1 0 質量部以下が好ましく、耐刷性の観点から 8 0 質量部以下がより好ましく、耐傷性の観点から 7 0 質量部以下が最も好ましい。

20

【 0 0 7 2 】

電荷輸送層の膜厚は特に制限されないが、長寿命、画像安定性の観点、更には高解像度の観点から、通常 5 μm 以上、好ましくは 1 0 μm 以上、また、通常 5 0 μm 以下、好ましくは 4 5 μm 以下、更には 3 0 μm 以下の範囲とする。

【 0 0 7 3 】

< 単層型感光層 >

単層型感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質に加えて、積層型感光体の電荷輸送層と同様に、膜強度確保のためにバインダー樹脂を使用して形成する。具体的には、電荷発生物質と電荷輸送物質と各種バインダー樹脂とを溶剤に溶解又は分散して塗布液を作製し、導電性支持体上（下引き層を設ける場合は下引き層上）に塗布、乾燥して得ることができる。

30

【 0 0 7 4 】

電荷輸送物質およびバインダー樹脂の種類並びにこれらの使用比率は、積層型感光体の電荷輸送層について説明したものと同様である。これらの電荷輸送物質およびバインダー樹脂からなる電荷輸送媒体中に、更に電荷発生物質が分散される。

【 0 0 7 5 】

電荷発生物質は、積層型感光体の電荷発生層について説明したものと同様のものが使用できる。但し、単層型感光体の感光層の場合、電荷発生物質の粒子径を十分に小さくする必要がある。具体的には、通常 1 μm 以下、好ましくは 0 . 5 μm 以下の範囲とする。

単層型感光層内に分散される電荷発生物質の量は、少な過ぎると十分な感度が得られない一方で、多過ぎると帯電性の低下、感度の低下等の弊害があることから、単層型感光層全体に対して、通常 0 . 5 質量 % 以上、好ましくは 1 質量 % 以上、また、通常 5 0 質量 % 以下、好ましくは 2 0 質量 % 以下の範囲で使用される。

40

【 0 0 7 6 】

また、単層型感光層におけるバインダー樹脂と電荷発生物質との使用比率は、バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して電荷発生物質が通常 0 . 1 質量部以上、好ましくは 1 質量部以上、また、通常 3 0 質量部以下、好ましくは 1 0 質量部以下の範囲とする。

単層型感光層の膜厚は、通常 5 μm 以上、好ましくは 1 0 μm 以上、また、通常 1 0 0 μm 以下、好ましくは 5 0 μm 以下の範囲である。

【 0 0 7 7 】

50

<その他の機能層>

積層型感光体、単層型感光体ともに、感光層又はそれを構成する各層には、成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性等を向上させる目的で、周知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤等の添加物を含有させても良い。

【0078】

また、積層型感光体、単層型感光体ともに、上記手順により形成された感光層を最上層、即ち表面層としてもよいが、その上に更に別の層を設け、これを表面層としてもよい。

例えば、感光層の損耗を防止したり、帯電器等から発生する放電生成物等による感光層の劣化を防止・軽減する目的で、保護層を設けても良い。

保護層は、導電性材料を適当なバインダー樹脂中に含有させて形成するか、特開平9-190004号、特開平10-252377号各公報に記載のトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する化合物を用いた共重合体を用いて形成することができる。

【0079】

保護層に用いる導電性材料としては、TPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン)等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化錫、酸化チタン、酸化錫-酸化アンチモン、酸化アルミ、酸化亜鉛等の金属酸化物等を用いることが可能であるが、これに限定されるものではない。

保護層に用いるバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、シロキサン樹脂等の公知の樹脂を用いることができ、また、特開平9-190004号公報、特開平10-252377号公報に記載のようなトリフェニルアミン骨格等の電荷輸送能を有する骨格と上記樹脂の共重合体を用いることもできる。

【0080】

保護層の電気抵抗は、通常 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲とする。電気抵抗が該範囲より高くなると、残留電位が上昇しカブリの多い画像となってしまう一方、前記範囲より低くなると、画像のボケ、解像度の低下が生じてしまう。また、保護層は像露光の際に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。

また、感光体表面の摩擦抵抗や、摩擦を低減、トナーの感光体から転写ベルト、紙への転写効率を高める等の目的で、表面層にフッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂等、又はこれらの樹脂からなる粒子や無機化合物の粒子を含有させても良い。あるいは、これらの樹脂や粒子を含む層を新たに表面層として形成しても良い。

【0081】

<各層の形成方法>

上記した感光体を構成する各層は、含有させる物質を溶剤に溶解又は分散させて得られた塗布液を、導電性支持体上に浸漬塗布、スプレー塗布、ノズル塗布、バーコート、ロールコート、ブレード塗布等の公知の方法により、各層ごとに順次塗布・乾燥工程を繰り返すことにより形成される。

【0082】

塗布液の作製に用いられる溶媒又は分散媒に特に制限はないが、具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の含窒素化合物類、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、N, N-

10

20

30

40

50

ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤類等が挙げられる。また、これらは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を任意の組み合わせおよび種類で併用してもよい。

【００８３】

溶媒又は分散媒の使用量は特に制限されないが、各層の目的や選択した溶媒・分散媒の性質を考慮して、塗布液の固形分濃度や粘度等の物性が所望の範囲となるように適宜調整するのが好ましい。

例えば、単層型感光体、および機能分離型感光体の電荷輸送層の場合には、塗布液の固形分濃度を通常５質量％以上、好ましくは１０質量％以上、また、通常４０質量％以下、好ましくは３５質量％以下の範囲とする。また、塗布液の粘度を使用時の温度において通常１０ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上、また、通常５００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは４００ｍＰａ・ｓ以下の範囲とする。

10

【００８４】

また、積層型感光体の電荷発生層の場合には、塗布液の固形分濃度は、通常０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上、また、通常１５質量％以下、好ましくは１０質量％以下の範囲とする。また、塗布液の粘度は、使用時の温度において、通常０．０１ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは０．１ｍＰａ・ｓ以上、また、通常２０ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以下の範囲とする。

【００８５】

塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等が挙げられるが、他の公知のコーティング法を用いることも可能である。

20

塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、通常３０℃以上、２００℃以下の温度範囲で、１分から２時間の間、静止又は送風下で加熱乾燥させることが好ましい。また、加熱温度は一定であってもよく、乾燥時に温度を変更させながら加熱を行っても良い。

【００８６】

< 画像形成装置 >

次に、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置（本発明の画像形成装置）の実施の形態について、装置の要部構成を示す図１を用いて説明する。但し、実施の形態は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

30

【００８７】

図１に示すように、画像形成装置は、電子写真感光体１、帯電装置２、露光装置３および現像装置４を備えて構成され、更に、必要に応じて転写装置５、クリーニング装置６および定着装置７が設けられる。

【００８８】

電子写真感光体１は、上述した本発明の電子写真感光体であれば特に制限はないが、図１ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この電子写真感光体１の外周面に沿って、帯電装置２、露光装置３、現像装置４、転写装置５およびクリーニング装置６がそれぞれ配置されている。

40

【００８９】

帯電装置２は、電子写真感光体１を帯電させるもので、電子写真感光体１の表面を所定電位に均一帯電させる。帯電装置としては、コロトロンやスコロトロン等のコロナ帯電装置、電圧印加された直接帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる直接帯電装置（接触型帯電装置）等がよく用いられる。直接帯電装置の例としては、帯電ローラ、帯電ブラシ等が挙げられる。なお、図１では、帯電装置２の一例としてローラ型の帯電装置（帯電ローラ）を示している。直接帯電手段として、気中放電を伴う帯電、あるいは気中放電を伴わない注入帯電いずれも可能である。また、帯電時に印可する電圧としては、直流電圧だけ、または、直流に交流を重ねさせて用いることもできる。

50

【 0 0 9 0 】

露光装置 3 は、電子写真感光体 1 に露光を行って電子写真感光体 1 の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。具体例としては、ハロゲンランプ、蛍光灯、半導体レーザーや He - Ne レーザー等のレーザー、LED 等が挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行うようにしてもよい。露光を行う際の光は任意であるが、例えば、波長が 780 nm の単色光、波長 600 nm ~ 700 nm のやや短波長寄りの単色光、波長 380 nm ~ 500 nm の短波長の単色光等で露光を行えばよい。

【 0 0 9 1 】

現像装置 4 は、その種類に特に制限はなく、カスケード現像、一成分絶縁トナー現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像等の乾式現像方式や、湿式現像方式等の任意の装置を用いることができる。図 1 では、現像装置 4 は、現像槽 41、アジテータ 42、供給ローラ 43、現像ローラ 44、および、規制部材 45 からなり、現像槽 41 の内部にトナー T を貯留している構成となっている。また、必要に応じ、トナー T を補給する補給装置（図示せず）を現像装置 4 に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジ等の容器からトナー T を補給することが可能に構成される。

10

【 0 0 9 2 】

供給ローラ 43 は、導電性スポンジ等から形成される。現像ローラ 44 は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル等の金属ロール、又はこうした金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等を被覆した樹脂ロール等からなる。この現像ローラ 44 の表面には、必要に応じて、平滑加工や粗面加工を加えてもよい。

20

【 0 0 9 3 】

現像ローラ 44 は、電子写真感光体 1 と供給ローラ 43 との間に配置され、電子写真感光体 1 および供給ローラ 43 に各々当接している。供給ローラ 43 および現像ローラ 44 は、回転駆動機構（図示せず）によって回転される。供給ローラ 43 は、貯留されているトナー T を担持して、現像ローラ 44 に供給する。現像ローラ 44 は、供給ローラ 43 によって供給されるトナー T を担持して、電子写真感光体 1 の表面に接触させる。

【 0 0 9 4 】

規制部材 45 は、シリコン樹脂やウレタン樹脂等の樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅等の金属ブレード、又はこうした金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材 45 は、現像ローラ 44 に当接し、ばね等によって現像ローラ 44 側に所定の力で押圧（一般的なブレード線圧は 5 ~ 500 g / cm）される。必要に応じて、この規制部材 45 に、トナー T との摩擦帯電によりトナー T に帯電を付与する機能を具備させてもよい。

30

【 0 0 9 5 】

アジテータ 42 は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナー T を攪拌するとともに、トナー T を供給ローラ 43 側に搬送する。アジテータ 42 は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

【 0 0 9 6 】

転写装置 5 は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写等の静電転写法、圧力転写法、粘着転写法等、任意の方式を用いた装置を使用することができる。ここでは、転写装置 5 が電子写真感光体 1 に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラ、転写ベルト等から構成されるものとする。この転写装置 5 は、トナー T の帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、電子写真感光体 1 に形成されたトナー像を記録紙（用紙、媒体）P に転写するものである。

40

【 0 0 9 7 】

クリーニング装置 6 について特に制限はなく、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナー等、任意のクリーニング装置を用いることができる。クリーニング装置 6 は、感光体 1 に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。但し、感

50

光体表面に残留するトナーが少ないか、殆どない場合には、クリーニング装置 6 はなくても構わない。

【0098】

定着装置 7 は、上部定着部材（定着ローラ）7 1 および下部定着部材（定着ローラ）7 2 から構成され、定着部材 7 1 又は 7 2 の内部には加熱装置 7 3 が備えられている。なお、図 1 では、上部定着部材 7 1 の内部に加熱装置 7 3 が備えられた例を示す。上部および下部の各定着部材 7 1 , 7 2 は、ステンレス鋼、アルミニウム等の金属素管にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にテフロン（登録商標）樹脂で被覆した定着ロール、定着シート等公知の熱定着部材を使用することができる。更に、各定着部材 7 1 , 7 2 は、離型性を向上させるためにシリコンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、バネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。

10

【0099】

記録紙 P 上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材 7 1 と下部定着部材 7 2 との間を通過する際、トナーが溶融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙 P 上にトナーが定着される。

なお、定着装置についてもその種類に特に限定はなく、ここで用いたものをはじめ、熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着等、任意の方式による定着装置を設けることができる。

【0100】

以上のように構成された電子写真装置では、次のようにして画像の記録が行われる。即ち、まず感光体 1 の表面（感光面）が、帯電装置 2 によって所定の電位（例えば - 600 V）に帯電される。この際、直流電圧により帯電させても良く、直流電圧に交流電圧を重ねさせて帯電させてもよい。

20

続いて、帯電された感光体 1 の感光面を、記録すべき画像に応じて露光装置 3 により露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体 1 の感光面に形成された静電潜像の現像を、現像装置 4 で行う。

【0101】

現像装置 4 は、供給ローラ 4 3 により供給されるトナー T を、規制部材（現像ブレード）4 5 により薄層化するとともに、所定の極性（ここでは感光体 1 の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電させ、現像ローラ 4 4 に担持しながら搬送して、感光体 1 の表面に接触させる。

30

現像ローラ 4 4 に担持された帯電トナー T が感光体 1 の表面に接触すると、静電潜像に対応するトナー像が感光体 1 の感光面に形成される。そしてこのトナー像は、転写装置 5 によって記録紙 P に転写される。この後、転写されずに感光体 1 の感光面に残留しているトナーが、クリーニング装置 6 で除去される。

【0102】

トナー像の記録紙 P 上への転写後、定着装置 7 を通過させてトナー像を記録紙 P 上へ熱定着することで、最終的な画像が得られる。

なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行うことができる構成としても良い。除電工程は、電子写真感光体に露光を行うことで電子写真感光体の除電を行う工程であり、除電装置としては、蛍光灯、LED 等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光光の 3 倍以上の露光エネルギーを有する光である場合が多い。

40

【0103】

また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程等の工程を行うことができる構成としたり、オフセット印刷を行う構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

【0104】

なお、電子写真感光体 1 を、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5、クリーニング装置 6、および定着装置 7 のうち 1 つ又は 2 つ以上と組み合わせて、一体型の力

50

ートリッジ（以下適宜「電子写真感光体カートリッジ」という）として構成し、この電子写真感光体カートリッジを複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真装置本体に対して着脱可能な構成にしてもよい。この場合、例えば電子写真感光体１やその他の部材が劣化した場合に、この電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することにより、画像形成装置の保守・管理が容易となる。

【実施例】

【０１０５】

以下、製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその趣旨に反しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

10

【０１０６】

<エナミン系化合物の製造>

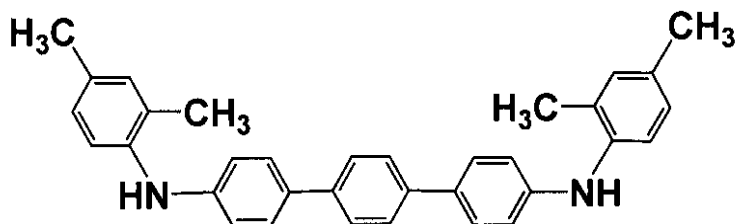
（製造例１：例示化合物ＣＴ－５の製造）

窒素雰囲気下、還流管、Dean-stark分水器を順次に反応器にセットし、下記ジアミン誘導体 7.03 g (15 mmol)、2-フェニルプロピオンアルデヒド 4.43 g (33 mmol)、酢酸 20 ml、トルエン 40 ml をそれぞれ反応器に仕込み、撹拌をしながら、2 時間還流脱水し、室温まで冷却した。反応液とトルエン/脱塩水 (v/v = 1:1) を混合撹拌し、分液した。得られた有機層を 1 N NaOH の水溶液で洗浄、分液し、更に有機層を脱塩水 2 ~ 3 回で洗浄、分液した。得られた有機層の溶媒を減圧留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィー（シリカゲル 400 g、展開溶媒：トルエン/ヘキサン = 1/2）に通し、更にメタノールによる再沈で精製した。真空乾燥した後、上記の例示化合物 ＣＴ－５ を黄色い粉末として得た（収量 8.41 g、収率 81%、純度 99.3%）。なお、純度は、高速液体クロマトグラフィーのチャートの単純面積比率値から算出した。この化合物の核磁気共鳴スペクトル (300 MHz、Varian Gemini-2000 NMR spectrometer) を図 2 に示す。

20

【０１０７】

【化 2 2】



30

【０１０８】

<電子写真感光体の作製>

（実施例１：電子写真感光体 A 1）

二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム（厚み 75 μm）の表面にアルミニウム蒸着層（厚み 70 nm）を形成した導電性支持体を用い、その導電性支持体のアルミニウム蒸着層上に、以下の下引き層用分散液をバーコーターにより、乾燥後の膜厚が 1.25 μm となるように塗布し、乾燥させ下引き層を形成した。

40

【０１０９】

下引き層用分散液の調製は以下の手法で行った。即ち、平均一次粒子径 40 nm のルチル型酸化チタン（石原産業社製「TTO55N」）と、該酸化チタンに対して 3 質量% のメチルジメトキシシラン（東芝シリコン社製「TSL8117」）とを、高速流動式混合混練機（カワタ社製「SMG300」）に投入し、回転周速 34.5 m/秒で高速混合して得られた表面処理酸化チタンを、メタノール/1-プロパノールのボールミルにより分散させることにより、疎水化処理酸化チタンの分散スラリーとした。該分散スラリーと、メタノール/1-プロパノール/トルエンの混合溶媒、および、ε-カプロラクタム [

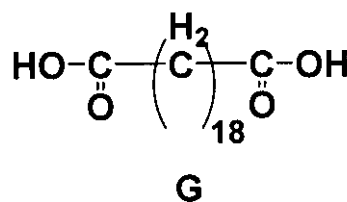
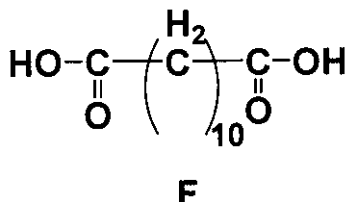
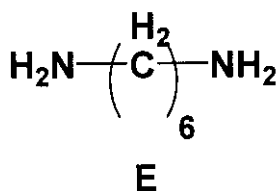
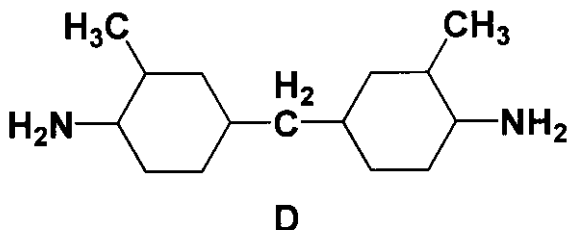
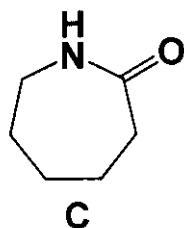
50

下記式 (C) で表される化合物] / ビス (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) メタン [下記式 (D) で表される化合物] / ヘキサメチレンジアミン [下記式 (E) で表される化合物] / デカメチレンジカルボン酸 [下記式 (F) で表される化合物] / オクタデカメチレンジカルボン酸 [下記式 (G) で表される化合物] の組成モル比率が、60% / 15% / 5% / 15% / 5% からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら攪拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行うことにより、メタノール / 1 - プロパノール / トルエンの質量比が 7 / 1 / 2 で、疎水性処理酸化チタン / 共重合ポリアミドを質量比 3 / 1 で含有する、固形分濃度 18.0 質量% の下引き層分散液とした。

【0110】

10

【化23】



20

【0111】

次に、CuK α 線による X 線回折においてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$) が 27.3° に強い回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン 10 質量部を、1,2-ジメトキシエタン 150 質量部に加え、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理を行い顔料分散液を作製した。こうして得られた顔料分散液 160 質量部と、ポリビニルブチラール (電気化学工業社製、商品名 #6000C) の 5 質量%、1,2-ジメトキシエタン溶液 100 質量部と、適量の 1,2-ジメトキシエタンとを混合して、最終的に固形分濃度 4.0 質量% の分散液を作製した。この分散液を、上述の下引き層上に乾燥後の膜厚が $0.4 \mu\text{m}$ となるようにワイパーで塗布した後、乾燥して電荷発生層を形成した。

30

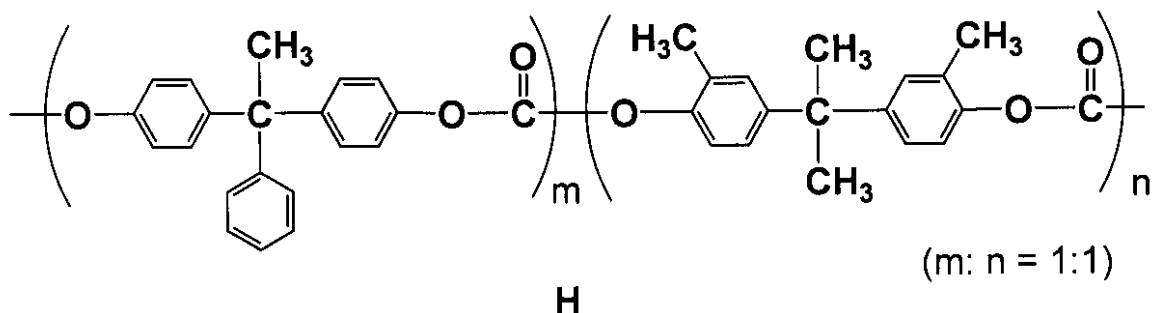
【0112】

次に、エナミン系化合物 CT-5 の電荷輸送材料 40 質量部、下記のポリカーボネート樹脂 (H) 100 質量部、レベリング剤としてシリコンオイル 0.05 質量部をテトラヒドロフランとトルエンの混合溶媒 (テトラヒドロフラン 80 質量%、トルエン 20 質量%) 640 質量部に混合し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。この液を上述の電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が $25 \mu\text{m}$ となるようにアプリケーションナーを用いて塗布し、125 で 20 分間乾燥して電荷輸送層を形成して、感光体シート A1 を作製した。なお、ポリカーボネート樹脂 (H) の粘度平均分子量は 30,000 であった。

40

【0113】

【化 2 4】



10

【0 1 1 4】

用いられたバインダー樹脂の粘度平均分子量の測定法は以下の通りである。ポリエステル樹脂をジクロロメタンに溶解し、濃度Cが6.00 g/Lとなる溶液を調製する。溶媒（ジクロロメタン）の流下時間 t_0 が136.16秒のウペローデ型毛細管粘度計を用いて、20.0に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間 t を測定する。以下の式に従って粘度平均分子量 M_v を算出する。

$$a = 0.438 \times \eta_{sp} + 1$$

$$\eta_{sp} = t / t_0 - 1$$

$$b = 100 \times \eta_{sp} / C$$

$$C = 6.00 \text{ (g/L)}$$

$$\eta = b / a$$

$$M_v = 3207 \times \eta^{1.205}$$

20

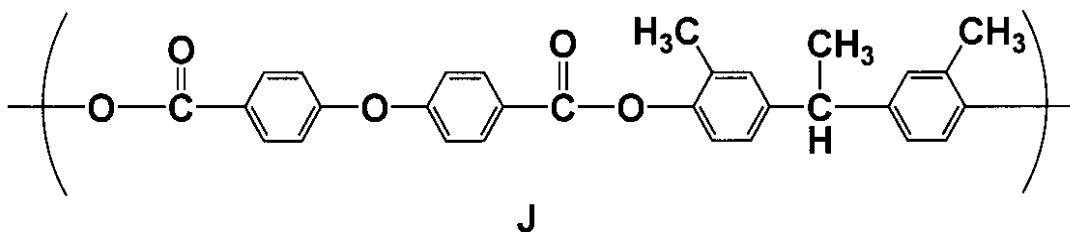
【0 1 1 5】

（実施例2：電子写真感光体A2）

下記構造のポリアリレート樹脂（J）をバインダー樹脂として使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例としての電子写真感光体A2を得た。なお、ポリアリレート樹脂（J）の粘度平均分子量は51,700であった。

【0 1 1 6】

【化 2 5】



30

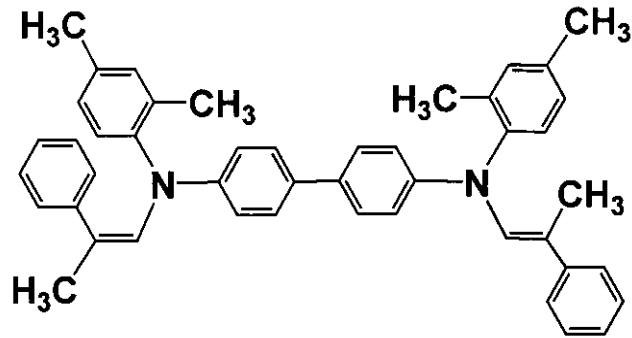
【0 1 1 7】

（比較例1：電子写真感光体P1）

例示化合物CT-5に代え、特許文献1に例示された下記の電荷輸送物質（K）を使用した以外は、実施例1と同様にして、比較例としての電子写真感光体P1を得た。

【0 1 1 8】

【化 2 6】



10

K

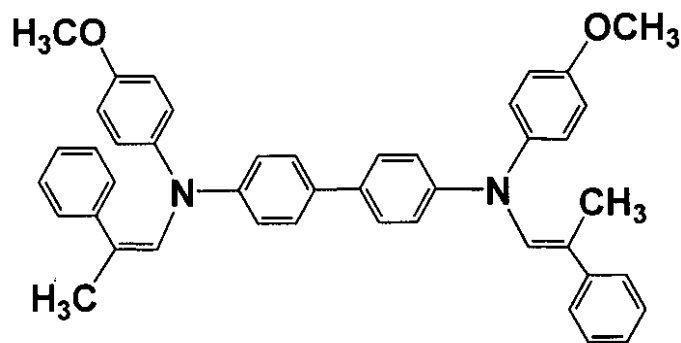
【0 1 1 9】

(比較例 2 : 電子写真感光体 P 2)

例示化合物 C T - 5 に代え、特許文献 1 に例示された下記の電荷輸送物質 (L) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例としての電子写真感光体 P 2 を得た。

【0 1 2 0】

【化 2 7】



20

L

30

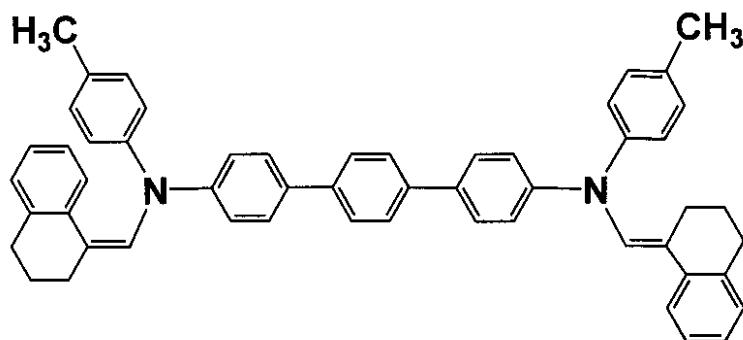
【0 1 2 1】

(比較例 3 : 電子写真感光体 P 3)

例示化合物 C T - 5 に代え、下記の電荷輸送物質 (M) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例としての電子写真感光体 P 3 を作ったところ、バインダー樹脂との相溶性が悪く、濁りのある塗布液を得た。その後、感光体の塗布時に、更に結晶が析出し、特性の測定に至らなかった。

【0 1 2 2】

【化 2 8】



40

M

【0 1 2 3】

(比較例 4 ~ 6 : 電子写真感光体 P 4 ~ P 6)

50

使用したバインダー樹脂と電荷輸送物質は、表 2 に示す通りであった以外は、実施例 1 と同様にして、比較例としての電子写真感光体 P 4 ~ P 6 を得た。なお、電子写真感光体 P 6 は、上記の電子写真感光体 P 3 と同様な問題が起こってしまい、特性の測定に至らなかった。

【 0 1 2 4 】

[特性評価]

製造した電子写真感光体 A 1 ~ A 2、P 1 ~ P 6 について以下の電気特性試験を行った。

【 0 1 2 5 】

< 電気特性試験 >

電子写真学会測定標準に従って製造された電子写真特性評価装置（続電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、404 ~ 405 頁記載）を使用し、上記感光体シートを外径 80 mm のアルミニウム製ドラムに貼り付けて円筒状にし、アルミニウム製ドラムと感光体シートとのアルミニウム基体との導通を取った上で、ドラムを一定回転数 60 rpm で回転させ、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性評価試験を行った。その際、感光体の初期表面電位が -（マイナス。以下同じ。）700 V になるように帯電させ、ハロゲンランプの光を干渉フィルターで 780 nm の単色光としたものを $1.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で露光したときの 100 ミリ秒後の露光後表面電位（以下、V1 と呼ぶことがある。）を測定した。V1 測定に際しては、露光から電位測定に要する時間を 100 ms とし、高速応答の条件とした。また、感光体表面電位が、-700 V から -350 V になるまでに要した半減露光エネルギー $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$) を求めた。測定環境は、温度 25、相対湿度 50 % で行った。得られた結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

【表 2】

(表2)

実施例又は比較例	感光体	CTM	バインダー樹脂	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	V1 (-V)
実施例1	A1	CT-5	H	0.079	30
実施例2	A2	CT-5	J	0.085	44
比較例1	P1	K	H	0.083	59
比較例2	P2	L	H	0.084	57
比較例3	P3	M	H	--*	--*
比較例4	P4	K	J	0.091	85
比較例5	P5	L	J	0.09	77
比較例6	P6	M	J	--*	--*

注*：感光体の塗布時に、結晶が析出し、特性測定不能であった。

【 0 1 2 7 】

表 2 に示すように、一般式 [1] で表される本発明のエナミン系電荷輸送物質を用いた感光体は、ポリカーボネート樹脂又はポリアリレート樹脂との相性が非常に良く、公知のエナミン系電荷輸送物質に比べ、良好な溶解性、優れた電気特性を示すことがわかる。

【 0 1 2 8 】

< 液安定性・耐久性試験 >

(実施例 3 ~ 4、比較例 7 ~ 10)

上記各実施例および比較例に用いられた電荷輸送物質の塗布液を、温度 25、相対湿度 50 % の環境下で、1 ヶ月保存し、再び実施例 1 と同様にして、実施例としての電子写真感光体 A 3、A 4、比較例としての電子写真感光体 P 7 ~ P 10 を得た。同様に上記の電気特性試験を行い、V1 について、初期との差 $\Delta V1$ を求め、結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 9 】

【表 3】

(表 3)

実施例又は比較例	感光体	CTM	バインダー樹脂	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	V1 (-V)	V1 (初期) (-V)	$\Delta V1$ (V)
実施例3	A3	CT-5	H	0.079	31	30	1
実施例4	A4	CT-5	J	0.087	48	44	4
比較例7	P7	K	H	0.084	61	59	2
比較例8	P8	L	H	0.085	60	57	3
比較例9	P9	K	J	0.099	107	85	22
比較例10	P10	L	J	0.1	102	77	25

10

【0130】

表 3 に示すように、一般式 [1] で表される本発明のエナミン系電荷輸送物質を用いた感光体は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂との相性が非常に良く、1ヶ月保存しても劣化はなく、電気特性は初期並みであった。これに対し、公知のエナミン系電荷輸送物質を用いた感光体は、ポリカーボネート樹脂に相性が良いが、ポリアリレート樹脂との相性が悪く、1ヶ月保存した後、塗布液が劣化し、電気特性は初期より激しく悪化した。従って、一般式 [1] で表される本発明のエナミン系電荷輸送物質は、優れた液安定性を示すことがわかる。

【0131】

20

< 応答性の評価 >

実施例 A 1、比較例 P 1、P 2 で得られた感光体を、電荷輸送層の電界強度 $E = 2.0 + 5E$ (V/cm)、温度 21℃ 下におけるホールドリフト移動度を T O F 法により測定した。各電子写真感光体 A 1、P 1、P 2 のホールドリフト移動度を表 4 に示す。

【0132】

【表 4】

(表 4)

実施例または比較例	感光体	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V s}$)
実施例1	A1	$1.07 \cdot 10^{-5}$
比較例1	P1	$6.12 \cdot 10^{-6}$
比較例2	P2	$2.99 \cdot 10^{-6}$

30

【0133】

表 4 に示すように、電子写真感光体 A 1 は電子写真感光体 P 1、P 2 と比べ、ホールドリフト移動度が速い。従って、本発明のエナミン系電荷輸送物質を用いた電子写真感光体は、公知のエナミン系電荷輸送物質を用いた電子写真感光体より、応答性の面で、電子写真機器に好適である。

【0134】

40

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴うエナミン系化合物、電子写真感光体、および、画像形成装置もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明は、電機写真感光体を必要とする任意の分野で実施することができ、例えば複写機、プリンター、印刷機等に好適に用いられる。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 6 】

【図 1】本発明の画像形成装置の一実施態様の要部構成を示す概略図である。

【図 2】本発明の例示化合物 C T - 5 の核磁気共鳴スペクトルである。

【符号の説明】

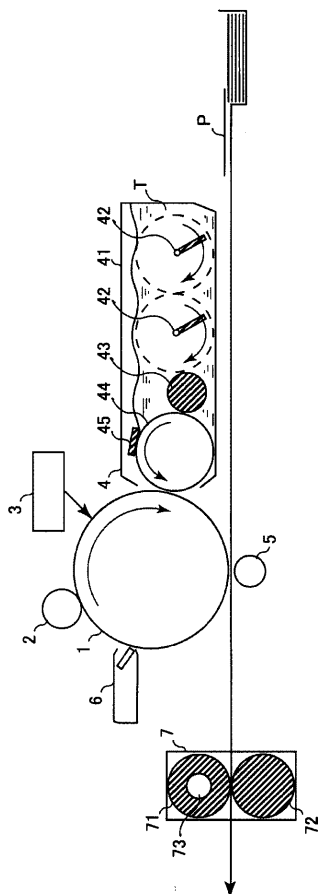
【 0 1 3 7 】

- 1 感光体（電子写真感光体）
- 2 帯電装置（帯電ローラ；帯電部）
- 3 露光装置（露光部）
- 4 現像装置（現像部）
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 4 1 現像槽
- 4 2 アジテータ
- 4 3 供給ローラ
- 4 4 現像ローラ
- 4 5 規制部材
- 7 1 上部定着部材（定着ローラ）
- 7 2 下部定着部材（定着ローラ）
- 7 3 加熱装置
- T トナー
- P 記録紙（用紙、媒体）

10

20

【図 1】



【図 2】

