

(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2008-250084

(P2008-250084A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008. 10. 16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1 F	2 H 0 6 8
G03G 5/00 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1 E	
	G03G 5/00 1 O 1	

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2007-92755 (P2007-92755)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成19年3月30日 (2007. 3. 30)		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
		(74) 代理人	100130029
			弁理士 永井 道雄
		(72) 発明者	長坂 秀昭
			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

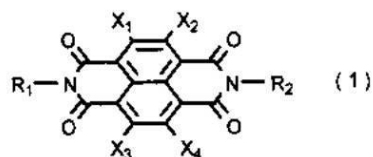
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】帯電スジを抑制し、優れた画像を継続して形成し得る電子写真感光体並びにその製造方法、該感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【解決手段】導電性支持体上に中間層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する積層型電子写真感光体において、

該中間層が金属酸化物粒子及び還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下の範囲である式(1)で示される電荷輸送化合物を含有する電子写真感光体並びにその製造方法、該感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置。



(式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ 、 R_1 及び R_2 は、水素、ハロゲン基、ニトロ基、アルコキシ基、アルキル基、複素環基等を示す。)

【選択図】 なし

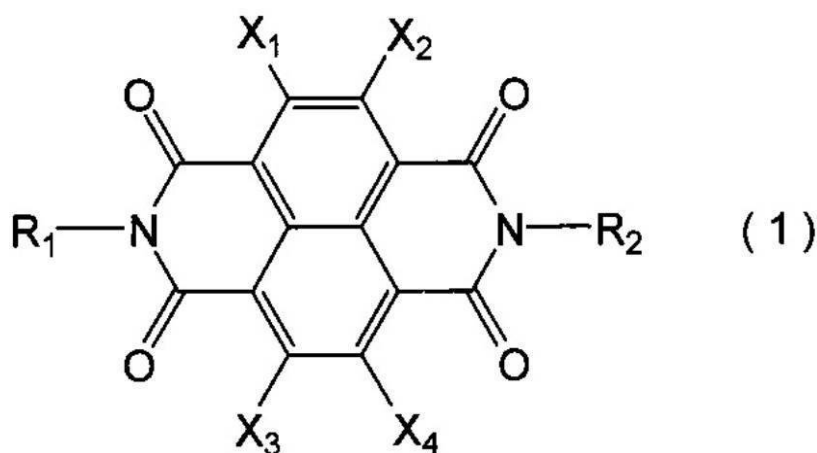
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に中間層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する積層型電子写真感光体において、

該中間層が金属酸化物粒子及び還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下の範囲である下記式(1)で示される電荷輸送化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



10

20

(式(1)中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアルキル基を示す。

R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいエーテル基で中断されていてもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基で中断されていてもよいアルケニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、アルキル基で置換されたカルボニル基、又はアルキル基で置換されたスルホニル基を示す。)

30

【請求項 2】

前記金属酸化物粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記式(1)中の R_1 及び R_2 のいずれかがフェニル基である請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

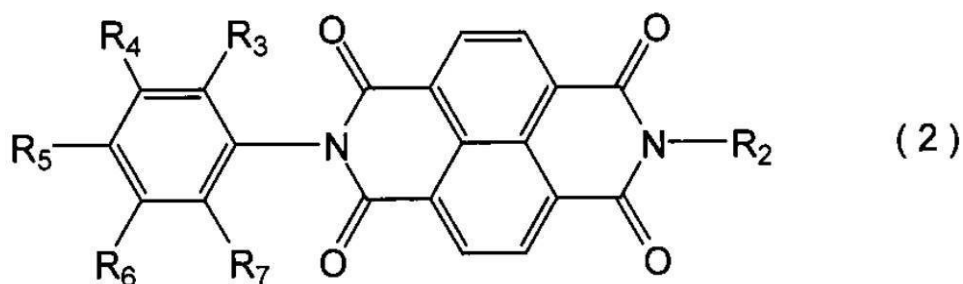
前記式(1)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 R_1 及び R_2 のいずれかが水酸基である請求項1乃至3に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記式(1)が、下記式(2)で示されるイミド化合物である請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真感光体。

40

【化 2】



10

(式(2)中、 R_2 は水酸基置換アルキル基を示す。 R_3 及び R_7 はアルキル基を示す。 R_4 、 R_5 及び R_6 は水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を示す。)

【請求項6】

前記式(2)中の R_2 のアルキル基が分岐アルキルである請求項5に記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記式(2)中の R_3 及び R_7 のいずれか一方がメチル基、 R_3 及び R_7 の他方がエチル基である請求項5又は6に記載の電子写真感光体。

20

【請求項8】

前記式(2)中の R_3 及び R_7 がエチル基である請求項5又は6に記載の電子写真感光体。

【請求項9】

前記式(2)中の R_4 、 R_5 及び R_6 のいずれかが塩素原子である請求項5乃至8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項10】

前記式(2)中の R_4 、 R_5 及び R_6 のいずれかがニトロ基である請求項5乃至8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項11】

前記中間層が、更にシランカップリング剤又は有機金属酸化物を含有する請求項1乃至10に記載の電子写真感光体。

30

【請求項12】

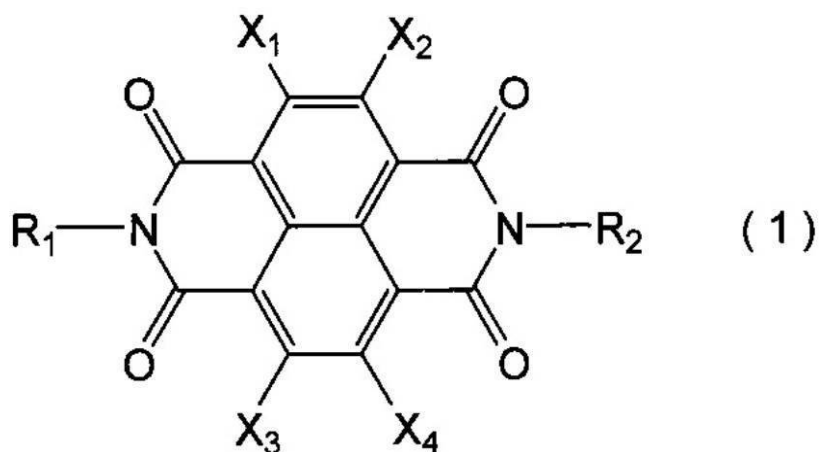
導電性支持体に中間層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する積層型電子写真感光体の製造方法において、

該中間層が、金属酸化物粒子及び還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下の範囲である下記式(1)で示される電荷輸送化合物を含有する塗工液を塗布する工程と、

該塗布後に加熱する工程と、

で形成されたことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【化 3】



10

(式(1)中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアルキル基を示す。

R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいエーテル基で中断されていてもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基で中断されていてもよいアルケニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、アルキル基で置換されたカルボニル基、又はアルキル基で置換されたスルホニル基を示す。)

20

【請求項 1 3】

金属酸化物粒子が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項 1 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 1 4】

前記式(1)中の R_1 及び R_2 のいずれかがフェニル基である請求項 1 2 又は 1 3 に記載の電子写真感光体の製造方法。

30

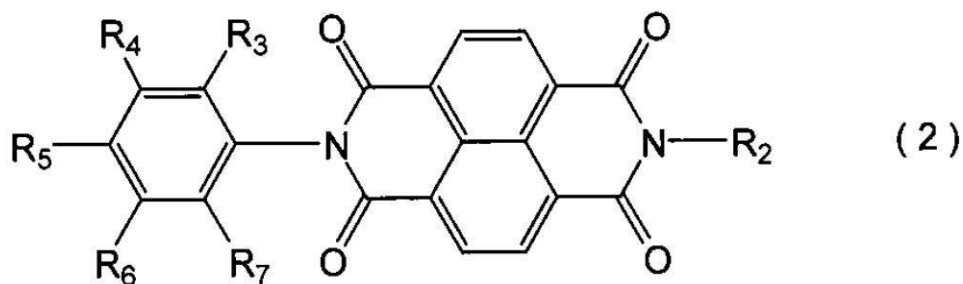
【請求項 1 5】

前記式(1)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 R_1 及び R_2 のいずれかが水酸基である請求項 1 2 乃至 1 4 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 1 6】

前記式(1)が、下記式(2)で示されるイミド化合物である請求項 1 2 乃至 1 5 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【化 4】



40

(式(2)中、 R_2 は水酸基置換アルキル基を示す。 R_3 及び R_7 はアルキル基を示す。 R_4 、 R_5 及び R_6 は水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を示す。)

50

【請求項 17】

前記式(2)中の R_2 のアルキル基が分岐アルキルである請求項16に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 18】

前記式(2)中の R_3 及び R_7 のいずれか一方がメチル基であり、 R_3 及び R_7 の他方がエチル基である請求項16又は17に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 19】

前記式(2)中の R_3 及び R_7 がエチル基である請求項16又は17に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 20】

前記式(2)中の R_4 、 R_5 及び R_6 のいずれかが塩素原子である請求項16乃至19のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 21】

前記式(2)中の R_4 、 R_5 及び R_6 のいずれかがニトロ基である請求項16乃至19のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 22】

前記中間層が、更にシランカップリング剤又は有機金属酸化物を含有する請求項12乃至21に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 23】

請求項1乃至11のいずれかに記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、該電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーで現像する現像手段及び転写工程後の該電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも1つの手段とを共に一体に支持し、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 24】

請求項1乃至11のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した該電子写真感光体に対して露光を行い該電子写真感光体上に静電潜像を形成する露光手段、該電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーで現像する現像手段及び該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体並びにその製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、中間層に特定のイミド化合物及び金属酸化物を有する電子写真感光体並びにその製造方法、該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真用感光体材料としては、正孔を輸送する正孔輸送剤、電子を輸送する電子輸送剤、電荷を発生する電荷発生剤、それらを成形し機械／電氣的強度等を付与する結着樹脂、その他各種特性を付与する各種添加剤等が知られている。

【0003】

その中でも電子輸送剤は、有機太陽電池や有機発光素子等の各種エレクトロデバイスを作製する上でも求められているが、溶解性や安定性等の様々な難点があることが多く、実用化されている例は正孔輸送剤よりも少ないのが現状である。

【0004】

その中でも、2-ニトロ-9-フルオレノン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2-ニトロベンゾチオフェン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、ジニ

10

20

30

40

50

トロアントラセン、ジニトロアクリジン、ジニトロアントラキノン、ナフトキノン類、3, 5-ジメチル-3', 5'-ジメチルジフェノキノン等が知られている。その中で、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド骨格を有するイミド化合物は、有機発光デバイス（例えば、特許文献1）や、エレクトロクロミック素子（例えば、特許文献2）等、有機エレクトロニクス材料として知られている。また、電子輸送剤としても有望なものの一つであり、電子写真用材料としても広く知られている材料である（例えば、特許文献3、4）。

【0005】

電子写真感光体は、適用される電子写真プロセスに応じた感度、電気特性、光学特性及び画像欠陥が無い高品位な画質が要求され、また、低温低湿から高温高湿のいずれの環境においてもその特性が十分に発揮されるような環境安定性を有していることが要求される。

10

【0006】

画像欠陥の代表的なものとしては、画像スジ、白地部分の黒点、黒字部分の白点、白地部分の地カブリ、更にはデジタル複写機やレーザービームプリンター等のレーザーダイオードを光源として露光を行う場合には、支持体の表面形状や感光体の膜厚ムラ等の要因によって発生する干渉縞等が挙げられる。

【0007】

前記の画像欠陥を防止する方法として必要に応じて中間層が用いられる。中間層は、電子写真感光体に電圧を印加したとき支持体から電荷注入が起こらないように電氣的ブロッ

20

【0008】

一方、中間層の電氣的抵抗が高過ぎると感光層で発生した電荷が感光層内部に滞留し、結果として残留電位の上昇や繰り返し使用による電位変動の原因になる。従って、電氣的ブロッ

【0009】

中間層を形成する材料として例えばポリアミド（特許文献5、6、7）、ポリエステル（特許文献8、9）、ポリウレタン（特許文献10、11）、カゼイン（特許文献12）、ポリペプチド（特許文献13）、ポリビニルアルコール（特許文献14）、ポリビニルピロリドン（特許文献15）、酢酸ビニル-エチレン共重合体（特許文献16）、無水マレイン酸エステル重合体（特許文献17）、ポリビニルブチラール（特許文献18、19）、第四級アンモニウム塩含有重合体（特許文献20、21）等が知られている。

30

【0010】

しかし、これら樹脂は多くの場合、吸湿性が高く、外界の湿度により抵抗値も大きく変化し、樹脂単独で中間層を形成した場合、残留電位の増加や低温低湿下、高温高湿下の環境における感光体の電気特性の変動が生じ、画像欠陥の改善も十分でなかった。

40

【0011】

そこで、抵抗値が環境変化に依存し難い樹脂として、架橋性の樹脂を中間層に用いる提案もなされている。

【0012】

例えば、メラミン樹脂を用いる例（特許文献22、23、24）、フェノール樹脂を用いる例（特許文献25）、エポキシ樹脂を用いる例（特許文献26）等が知られている。しかし、本発明者等の検討によれば、これらの方法も抵抗値の環境依存性は比較的小さいが絶対値が高く残留電位上昇の原因となったり、繰り返し使用の際に環境依存性が大きくなっていく等の課題が生じる。

【0013】

50

また、特許文献 27 には、ポリナフチルイミド樹脂を有する中間層が提案されており、低温低湿下から高温高湿下まで安定した電位特性が得られている。また、特許文献 28 にはカルボン酸エステルを含有するナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含む中間層が、特許文献 29 には非加水分解性重合基をもつ電子輸送物質を重合させた中間層が、特許文献 30 には金属成分と電子輸送成分を含む正孔ブロッキング層が、特許文献 31 には酸化亜鉛とアントラキノンを含む下引き層が提案されている。

【0014】

しかしながら、今日の電子写真技術の発展は著しく、電子写真感光体に求められる特性に対しても非常に高度な技術が要求されている。例えば、プロセススピードは年々速くなり、帯電特性、感度や耐久安定性等が求められるようになってきている。特に、近年ではカラー化に代表されるように高画質化がさげばれ、白黒画像が文字中心の画像だったものが、カラー化により、写真に代表されるハーフトーン画像やベタ画像が多くなっており、それらの画像品質は年々高まる一方である。また複数枚以上の連続印刷の頻度が増していることで、各印刷画像が高品質であるだけでなく、全ての画像の均一性も重要となっている。近年の高画質化、高耐久化に伴い、より優れた電位写真感光体を提供するためには様々な環境下における電位変動及び画像欠陥の課題をぜひ解決する必要がある。

【0015】

現在、電子写真感光体に接触配置した帯電部材に直接電圧を印加し、電子写真感光体を帯電する接触帯電方式を採用した電子写真装置が広く普及している。

【0016】

特に帯電部材としてローラ形状の帯電部材を電子写真感光体表面に接触させ、直流電圧と交流電圧の重畳電圧を印加、あるいは、直流電圧のみを印加することにより電子写真感光体の帯電を行う方式が主流となっている。直流電圧と交流電圧を重畳させる場合、直流電源と交流電源が必要となり装置自体のコストアップを招くこと、直流電圧のみに比べ装置サイズが大きくなること、交流電流を多量に消費することにより帯電部材及び感光体の耐久性が低下する等のデメリットがある。従って、装置コスト削減、装置小型化及び高耐久性を考慮すると、直流電圧のみを印加する方式（DC 帯電方式）がより好ましいと言える。しかしながら、DC 帯電方式を用いた電子写真装置にあっては、直流電圧と交流電圧を重畳させる場合に比べて、帯電時の電子写真感光体表面電位の帯電均一性が劣るため、ハーフトーン画像等で帯電ムラに起因する電子写真感光体の長手方向のスジムラ状の不良画像（帯電スジ）が課題となっている。

【特許文献 1】特開平 4-212286 号公報

【特許文献 2】特開平 2-189524 号公報

【特許文献 3】特開平 11-343291 号公報

【特許文献 4】米国特許第 4442193 号明細書

【特許文献 5】特開昭 46-47344 号公報

【特許文献 6】特開昭 52-25638 号公報

【特許文献 7】特開昭 58-95351 号公報

【特許文献 8】特開昭 52-20836 号公報

【特許文献 9】特開昭 54-26738 号公報

【特許文献 10】特開昭 49-10044 号公報

【特許文献 11】特開昭 53-89435 号公報

【特許文献 12】特開昭 55-103556 号公報

【特許文献 13】特開昭 53-48523 号公報

【特許文献 14】特開昭 52-100240 号公報

【特許文献 15】特開昭 48-30936 号公報

【特許文献 16】特開昭 48-26141 号公報

【特許文献 17】特開昭 52-10138 号公報

【特許文献 18】特開昭 57-90639 号公報

【特許文献 19】特開昭 58-106549 号公報

【特許文献 20】特開昭 51-126149 号公報
 【特許文献 21】特開昭 56-60448 号公報
 【特許文献 22】特開平 4-22966 号公報
 【特許文献 23】特公平 4-31576 号公報
 【特許文献 24】特公平 4-31577 号公報
 【特許文献 25】特開平 3-48256 号公報
 【特許文献 26】特開昭 52-121325 号公報
 【特許文献 27】特開 2003-345044 号公報
 【特許文献 28】特開平 5-27469 号公報
 【特許文献 29】特開 2003-330209 号公報
 【特許文献 30】特開 2004-310102 号公報
 【特許文献 31】特開 2006-30696 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、帯電スジを抑制し、優れた画像を継続して形成し得る電子写真感光体並びにその製造方法を提供することにある。

【0018】

本発明の別の目的は、上記電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明に従って、導電性支持体上に中間層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する積層型電子写真感光体において、

該中間層が金属酸化物粒子及び還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下の範囲である下記式 (1) で示される電荷輸送化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0020】

また、本発明に従って、導電性支持体に中間層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する積層型電子写真感光体の製造方法において、

該中間層が、金属酸化物粒子及び還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下の範囲である下記式 (1) で示される電荷輸送化合物を含有する塗工液を塗布する工程と、

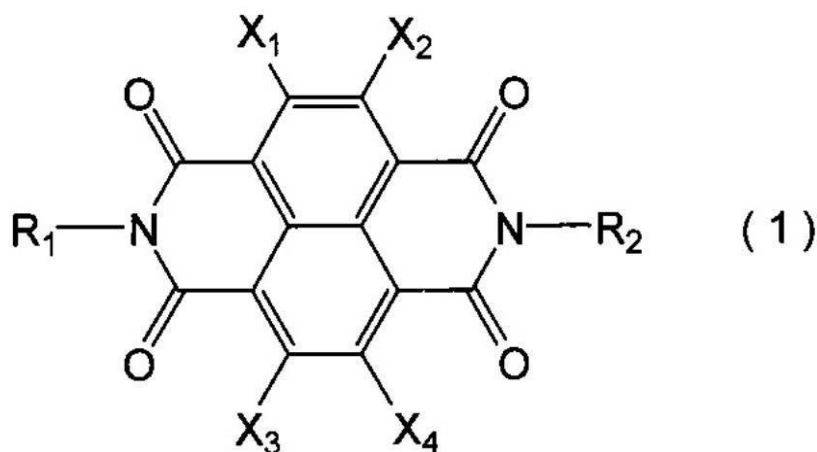
30

該塗布後に加熱する工程と、

で形成されたことを特徴とする電子写真感光体の製造方法が提供される。

【0021】

【化 5】



40

【0022】

50

式(1)中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアルキル基を示す。

【0023】

R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいエーテル基で中断されていてもよいアルキル基、置換基を有してもよいエーテル基で中断されていてもよいアルケニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、アルキル基で置換されたカルボニル基、又はアルキル基で置換されたスルホニル基を示す。

【0024】

上記の置換基とは、アルキル基、アルケニル基、ニトロ基、ハロゲン基及びハロゲン置換アルキル基等が挙げられる。

【0025】

本発明において、アルキル基としては、メチル基、エチル基及びプロピル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基及びアンスリル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。複素環基としては、ピリジン基等が挙げられる。

【0026】

更に、本発明に従って、上記電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、還元電位が -0.60 V 以上 -0.45 V 以下である特定の構造のイミド化合物及び金属酸化物粒子を中間層に用により、良好な画像が出力可能な電子写真用感光体並びにその製造方法、該電子写真用感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明者は、帯電スジの改善を高いレベルで克服させることが可能な検討を行った結果、以下に説明する新規なイミド化合物の合成に成功し、このイミド化合物及び金属酸化物粒子を含むことで、上記の特性を有することを見出した。具体的には中間層が金属酸化物粒子及び還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下の範囲である前記式(1)で示される電荷輸送化合物を含むことで上記課題が解決された電子写真感光体が提供される。

【0029】

本発明の式(1)で示されるイミド化合物を含有する感光体がこのような優れた特性を有する理由は、解明されていないが、種々のイミド化合物の中で本発明の構造が特に優れた特性を示すことから、置換基の配置が重要と考えられ、イミド化合物と金属酸化物粒子、バインダー樹脂との相互作用の結果であることが予想される。また、本課題はイミド化合物かつ還元電位が飽和カロメロ電極に対して還元電位 -0.60 V 以上 -0.45 V 以下のイミド化合物により解決できる点から、中間層が界面で接する電荷発生層からのキャリア注入、移動が良好であることが予想される。

【0030】

以下、本発明の電子写真用感光体について詳細に説明する。

【0031】

本発明の電子写真感光体の断面図を示す概略構成図を図4及び図5に示す。図4においては、アルミニウム等の金属からなる導電性支持体上21に中間層22が設けられ、その上に電荷発生層23、更に電荷輸送層24が設けられている。

【0032】

図5においては、アルミニウム等の金属上20に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜25を設け、導電性支持体21とし、その上に中間層22が設けられ、その上に電荷発生層23、更に電荷輸送層24が設けられている。

【0033】

本発明に用いられる導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、金、鉄等の金属又は合金が挙げられる。また、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラス等の絶縁性支持体上にアルミニウム、銀、金等の金属あるいは酸化インジウム、酸化スズ等の導電材料の薄膜を形成したもの、カーボンや導電性フィラーを樹脂中に分散し導電性を付与したもの等が例示できる。これらの支持体表面は、電気的特性改善あるいは密着性改善のために、陽極酸化等の電気化学的な処理を行った支持体や、導電性支持体表面をアルカリリン酸塩あるいはリン酸やタンニン酸を主成分とする酸性水溶液に金属塩の化合物又はフッ素化合物の金属塩を溶解してなる溶液で化学処理を施したものをを用いることもできる。

【0034】

また、単一波長のレーザー光等を用いたプリンターに本電子写真感光体を用いる場合には、干渉縞を抑制するために導電性支持体はその表面を適度に粗しておくことが必要である。具体的には、上記支持体表面をホーニング、ブラスト、切削、電界研磨等の処理をした支持体もしくはアルミニウム及びアルミニウム合金上に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜を有する支持体を用いることが必要である。

【0035】

ホーニング処理としては、乾式及び湿式での処理方法があるがいずれを用いてもよい。湿式ホーニング処理は、水等の液体に粉末状の研磨剤を懸濁させ、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、表面粗さは吹き付け圧力、速度、研磨剤の量、種類、形状、大きさ、硬度、比重及び懸濁温度等により制御することができる。同様に、乾式ホーニング処理は、研磨剤をエアにより、高速度で導電性支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、湿式ホーニング処理と同じように表面粗さを制御することができる。これら湿式又は乾式ホーニング処理に用いる研磨剤としては、炭化ケイ素、アルミナ、鉄及びガラスビーズ等の粒子が挙げられる。

【0036】

導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜をアルミニウムやアルミニウム合金の支持体に塗布し導電性支持体とする方法では、導電性皮膜中にはフィラーとして、導電性微粒子からなる粉体を含有する。この方法では、微粒子を皮膜中に分散させることでレーザー光を乱反射させ干渉縞を防ぐと共に塗布前の支持体の傷や突起等を隠蔽する効果もある。微粒子には酸化チタンや硫酸バリウム等が用いられ、必要によってはこの微粒子に酸化錫等で導電性被覆層を設けることにより、フィラーとして適切な比抵抗としている。導電性微粒子粉体の比抵抗は $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $1000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、更には $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $1000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が好ましい。粉体比抵抗は、三菱化学社製の抵抗測定装置ロレスタAP (L o r e s t a A p) を用いて測定した。測定対象の粉体は、 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で固めてコイン状のサンプルとして上記測定装置に装着した。微粒子の平均粒径は $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更には $0.07\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下が好ましい。微粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定した値である。フィラーの含有量は、導電性皮膜層に対して 1.0 質量%以上 90 質量%以下が好ましく、更には 5.0 質量%以上 80 質量%以下が好ましい。被覆層には、必要に応じてフッ素あるいはアンチモンを含有してもよい。

【0037】

導電性皮膜に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、ポリビニールアセタール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂あるいはポリエステル等が好ましい。これらの樹脂は単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの樹脂は、支持体に対する接着性が良好であると共に、使用するフィラーの分散性を向上させ、かつ成膜

後の耐溶剤性が良好である。上記樹脂の中でも特にフェノール樹脂、ポリウレタン及びポリアミド酸が好ましい。

【0038】

導電性皮膜は、例えば浸漬あるいはマイヤーバー等による溶剤塗布で形成することができる。導電性皮膜の厚みは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更には $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、導電性皮膜の体積抵抗率は $10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、更には $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下 $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上が好ましい。本発明において、体積抵抗率はアルミニウム板上に測定対象の導電性皮膜を塗布し、更にこの皮膜上に金の薄膜を形成して、アルミニウム板と金薄膜の両電極間を流れる電流値をpAメーターで測定して求めた。導電性皮膜には、被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体以外に、酸化亜鉛や酸化チタン等の粉体からなるフィラーを含有してもよい。更に、表面性を高めるためにレベリング剤を添加してもよい。

10

【0039】

導電性支持体の形状は、特に制約はなく必要に応じて板状、ドラム状又はベルト状のものが用いられる。

【0040】

本発明に用いられる中間層は必要に応じて、接着機能及びバリアー機能を有するバインダー樹脂を含有させてもよい。バインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン及びポリエーテルウレタン等の熱可塑性樹脂やメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

20

【0041】

本発明においては、中間層は金属酸化物粒子及び、還元電位 -0.60V 以上 -0.45V 以下の上記式(1)で示される電子輸送性化合物を含有する。また、電子輸送性化合物、金属酸化物粒子に加え更にシランカップリング剤又は有機金属酸化物を含有していることが帯電スジの抑制の点から好ましい。

【0042】

本発明にかかる電荷輸送化合物のイミド化合物は、式(1)で示される構造でありイミド化された2つの置換基 R_1 及び R_2 のいずれかがフェニル基を有するもの、2つの置換基 R_1 及び R_2 の構造が大きく異なる非対称体のものが優れた特性を示すことから好ましい。また、前記式(1)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 R_1 及び R_2 のいずれかが水酸基のものも好ましい。

30

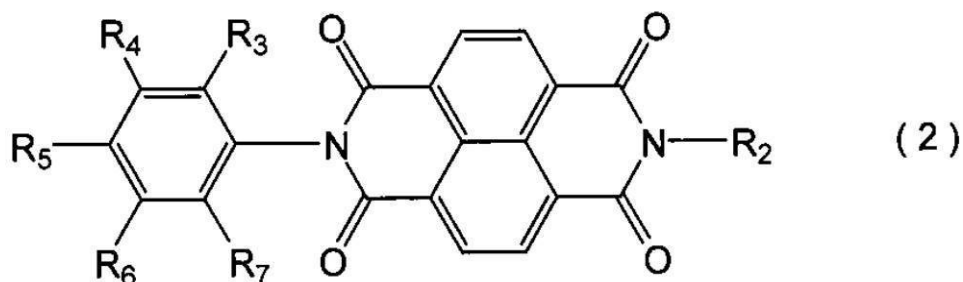
【0043】

特に、一方がイミドに対する2つの o -（オルト）位がアルキル置換されたフェニル基であり、もう一方が水酸基を持つアルキル基、もしくは一方がニトロ基で置換されたフェニル基でありもう一方が水酸基を持つアルキル基であるイミド化合物が好ましい。つまり、下記式(2)で示されるイミド化合物であることが好ましい。

【0044】

【化6】

40



【0045】

50

式(2)中、 R_2 は水酸基置換アルキル基を示す。 R_3 及び R_7 はアルキル基を示す。 R_4 、 R_5 及び R_6 は水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を示す。

【0046】

更に、前記式(2)中の R_2 のアルキル基が分岐アルキルであることがより好ましい。

【0047】

更に、前記式(2)中の R_3 及び R_7 のいずれか一方がメチル基であり、 R_3 及び R_7 の他方がエチル基であることがより好ましい。

【0048】

更に、前記式(2)中の R_3 及び R_7 がエチル基であることがより一層好ましい。

【0049】

更に、前記式(2)中の R_4 、 R_5 及び R_6 のいずれかが塩素原子であることがより好ましい。

【0050】

更に、前記式(2)中の R_4 、 R_5 及び R_6 のいずれかがニトロ基であることがより好ましい。

【0051】

また、上記式(1)で示される電荷輸送化合物のイミド化合物は、サイクリックボルタンメトリーの還元電位測定(アセトニトリル溶媒、支持電解質：テトラブチルアンモニウムパークロレート、作用極：白金電極、掃印速度：50 mV/s、飽和カロメロ電極を基準電極とし、還元側のピーク電位と酸化側のピーク電位の間電位を還元電位とする)において、-0.60 V以上-0.45 V以下で観測されるものである。好ましくは還元ピーク及び酸化ピークの両ピーク電流値の比が70%から130%と同等である化合物である。還元電位-0.60 V以上-0.45 V以下の範囲外となると、中間層が界面で接する電荷発生層からのキャリア注入、移動が滞り帯電均一性が低下し、帯電スジに起因する帯電不良が発生する。

【0052】

次に、上記一般式(1)に示される電荷輸送化合物のイミド化合物の例を下記の表1に挙げるがこれらに限定されるわけではない。

【0053】

10

20

【表 1】

表 1. 式(1) 化合物例

No.	例示化合物	No.	例示化合物
1-1		1-2	
1-3		1-4	
1-5		1-6	
1-7		1-8	
1-9		1-10	

【0054】

本発明にかかる電荷輸送化合物のイミド化合物は、中間層全体に対して3質量%以上90質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上70質量%以上である。この範囲内にすることにより帯電スジに起因する画像不良を抑制でき良好な画像が得られ易い。

【0055】

上記材料は、適当な溶剤に溶解して塗布され、中間層の膜厚は0.05 μm以上10 μm以下が好ましく、特には0.3 μm以上5 μm以下が適当である。

【0056】

金属酸化物粒子は、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化スズ等の導電性金属酸化物を用いるのが好ましい。特には、酸化チタンがより好ましい。

【0057】

また、中間層には、帯電スジの抑制の点からシランカップリング剤や有機金属化合物を含有させることが好ましい。

【0058】

シランカップリング剤の例として、テトラメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルメトキシシラン、N,N-ビス(β-ヒドロキシエチル)-γ-アミノプロピルエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン等である。

【0059】

有機金属化合物としてはチタン及びジルコニウム化合物が好ましい。

【0060】

チタン化合物の例として、チタニウムブトキシサイド、チタニウムプロポキシサイド、チタニウムジブトキシサイドビスペンタンジオネート、チタニウムエトキシサイド、チタニウムエチルヘキシオキシサイド、チタニウムラクテート、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキシサイド、2-メタクリルオキシエトキシトリイソプロポキシチタネート、チタニウムメチルフェノキシサイド、チタニウムオキシサイドビスペンタンジオネート、チタニウムトリメチルシロキシサイド、等である。

【0061】

また、ジルコニウム化合物の例としては、ジルコニウムブトキシサイド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシサイド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシサイド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムテトラメチルペンタンジオネート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシサイド、ステアレートジルコニウムブトキシサイド、イソステアレートジルコニウムブトキシサイド等が挙げられる。

【0062】

電荷発生層は、電荷発生材料を質量比で0.3倍量以上4倍量以下のバインダー樹脂及び溶剤と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル又は液衝突型高速分散機等を使用して充分分散させる。その後、分散液中に電子搬送性化合物を添加した溶液を塗布、乾燥させて形成される。

【0063】

バインダー樹脂としては、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、ブチラール樹脂が好ましい。電荷発生層の膜厚は5 μm 以下が好ましく、特に0.1 μm 以上2 μm 以下が好ましい。

【0064】

本発明に用いられる電荷発生材料として、ピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノ系顔料、ピラトロン系顔料、アゾ系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料及びキノシアニン系染料等が挙げられる。フタロシアニン系顔料には、無金属フタロシアニンや、オキシチタニウムフタロシアニン、ヒドロキシフタロシアニン、及びクロロガリウム等のハロゲン化ガリウムフタロシアニン等が挙げられる。特に、金属フタロシアニン顔料が好ましく、その中でも、オキシチタニウムフタロシアニン結晶、クロロガリウムフタロシアニン結晶、ジクロロスズフタロシアニン結晶、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が好ましく、更に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が特に好ましい。

【0065】

オキシチタニウムフタロシアニン結晶としては、Cu K α を線源とする特性X線回折において、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° 及び 27.3° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶、が好ましい。

【0066】

クロロガリウムフタロシアニン結晶としては、Cu K α を線源とする特性X線回折において、

10

20

30

40

50

ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、
ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 及び 26.9° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、及び
ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 8.7° 以上 9.2° 以下、 17.6° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.8° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、が好ましい。

【0067】

ジクロロスズフタロシアニン結晶としては、Cu K α を線源とする特性X線回折において、

ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 8.3° 、 12.2° 、 13.7° 、 15.9° 、 18.9° 及び 28.2° に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、
ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 8.5° 、 11.2° 、 14.5° 及び 27.2° に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、
ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 8.7° 、 9.9° 、 10.9° 、 13.1° 、 15.2° 、 16.3° 、 17.4° 、 21.9° 及び 25.5° に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、及び
ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 9.2° 、 12.2° 、 13.4° 、 14.6° 、 17.0° 及び 25.3° に強いピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶、が好ましい。

【0068】

ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶としては、Cu K α を線源とする特性X線回折において、

ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.3° 、 24.9° 及び 28.1° に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結晶、
ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 及び 28.3° に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結晶、が好ましい。

【0069】

上記電荷発生層には、フタロシアニン系顔料以外の電荷発生材料を、全電荷発生材料に対して50質量%まで含有させることも可能である。例えば、セレンーテルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン及び非対称キノシアニン系の各顔料等が挙げられる。

【0070】

電荷発生層の上には電荷輸送層が形成される。電荷輸送層は主として、ホール輸送能を持つ電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布、乾燥して形成する。用いられる電荷輸送材料としては、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物及びチアゾール系化合物等が挙げられる。

【0071】

バインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂及びメラミン樹脂等が挙げられる。中でも、下記式(3)で示される構造単位を有するポリアリレート樹脂を用いた場合に好ましい電位変動抑制効果が得られた。

【0072】

下記式(3)で示される構造単位を有するポリアリレート樹脂は、単独であるいはポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、

10

20

30

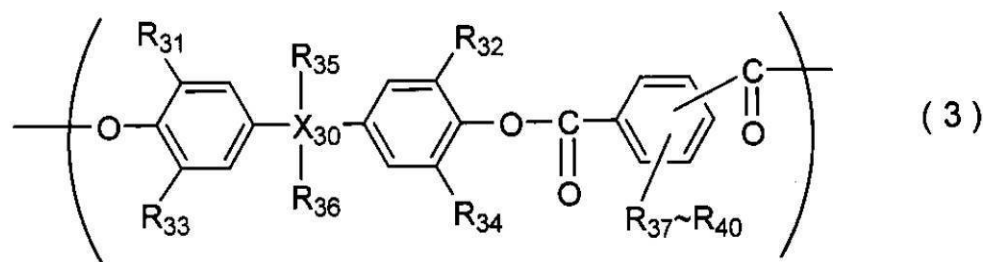
40

50

アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリビニルアントラセンのような有機光導電性ポリマー等と混合して用いることが好ましい。

【0073】

【化7】



10

【0074】

式(3)中、 X_{30} は炭素原子又は単結合(この際の R_{35} 及び R_{36} はなし)を示す。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} は水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基又はアリール基を示す。 R_{35} 及び R_{36} は水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基、アリール基又は R_{35} と R_{36} が結合することによって形成されるアルキリデン基を示す。 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 及び R_{40} は水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基又はアリール基を示す。

20

【0075】

バインダー樹脂の重量平均分子量は、5万以上20万以下が好ましく、更には10万以下18万以上が好ましい。重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー(株)製「HLC-8120」)を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレン換算で計算した。

【0076】

測定は、展開溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用い、樹脂試料の0.1質量%溶液について、カラムとして排除限界分子量(ポリスチレン換算) 4×10^6 のカラム(東ソー(株)製「TSK gel SuperHM-N」)、検出器としてRIを用いて、カラム温度40℃、インジェクション量20μl、流速1.0ml/分の条件で行った。

30

【0077】

電荷輸送材料は質量比で0.5倍量以上2倍量以下のバインダー樹脂と組み合わせられ、塗布、乾燥して電荷輸送層を形成する。電荷輸送層の膜厚は、5μm以上30μm以下が好ましく、更には8μm以上19μm以下が好ましい。

【0078】

電荷輸送層には、その他、ヒンダードフェノール類やヒンダードアミン類等の酸化防止剤、シリコンオイル、シリコンオイル粒子及びフッ素原子含有樹脂粒子等の潤滑性材料、シリコン玉等の膜強度補強材等を添加してもよい。これらを含む塗工液を電荷発生層上に塗布し、乾燥して、電荷輸送層が得られる。

40

【0079】

また、本発明においては、電荷輸送層上に保護層を設けてもよい。保護層を構成する材料としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアクリルエーテル、ポリアセタール、フェノール、アクリル、シリコン、エポキシ、ユリア、アリル、アルキッド、ブチラール、フェノキシ、ホスファゼン、アクリル変性エポキシ、アクリル変性ウレタン及びアクリル変性ポリエステル樹脂等が挙げられる。保護層の膜厚は、0.2μm以上10μm以下であることが好ましい。

【0080】

以上の各層には、クリーニング性や耐摩耗性等の改善のために、ポリ四フッ化エチレン

50

、ポリフッ化ビニリデン、フッ素系グラフトポリマー、シリコン系グラフトポリマー、フッ素系ブロックポリマー、シリコン系ブロックポリマー及びシリコン系オイル等の潤滑剤を含有させてもよい。更に、耐候性を向上させる目的で、酸化防止剤等の添加物を加えてもよい。

【0081】

また、保護層には、抵抗制御の目的で、導電性酸化スズ及び導電性酸化チタニウム等の導電性粉体を分散してもよい。

【0082】

図1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の概略構成を示す。

10

【0083】

図2において、円筒状の本発明の電子写真感光体1は、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。電子写真感光体1の表面は、回転過程において、帯電手段3（一次帯電手段：帯電ローラ等）により、正又は負の所定電位の均一に帯電される。次いで、原稿からの反射光である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度変調された露光光4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面に対し、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。

【0084】

帯電手段3は、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器でも良く、ローラ形状、ブレード形状、ブラシ形状等の公知の形態が使用される接触型帯電器を用いてもよい。

20

【0085】

電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、次いで現像手段5内の現像剤に含まれる荷電粒子（トナー）で正規現像又は反転現像により可転写粒子像（トナー像）として顕画化されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体1の表面に形成担持されているトナー像が、転写手段6（転写ローラ等）からの転写バイアスによって、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体1と転写手段6との間（当接部）に電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて給送された転写材7に順次転写されていく。この時、転写手段にはバイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。

30

【0086】

トナー画像の転写を受けた転写材7（最終転写材（紙やフィルム等）の場合）は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段8へ搬送されてトナー像の定着処理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。転写材7が一次転写材（中間転写材等）の場合は、複数回の転写工程の後に定着処理を受けてプリントアウトされる。

【0087】

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9（クリーニングブレード等）によって転写残りの現像剤（トナー）等の付着物の除去を受けて清浄面化される。近年、クリーナレスシステムも研究され、転写残り現像剤を直接、現像器等で回収することもできる。更に、前露光手段（不図示）からの前露光光10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、図1に示すように、帯電手段3が帯電ローラ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。

40

【0088】

本発明においては、上述の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めて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。図1では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも1つを共に一体に支持し

50

てカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 12 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 11 としている。

【0089】

また、露光光 4 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レーザービームの走査、LED アレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0090】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、LED プリンター、FAX、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適応し得るが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用し得るものである。

【実施例】

【0091】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は質量部を表す。

【0092】

(合成例 1)

窒素気流下、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 20 部、イミダゾール 1 部を混合し、2-メチル-6-エチルアニリン 50 部及び 2-アミノ-1-ブタノール 7.3 質量部を添加し、170℃で 3 時間加熱攪拌した。反応終了後、トルエン 500 ml を加えシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製を行った。得られた褐色液体を加熱、冷却し黄白色の結晶を 10 質量部得た。

【0093】

質量分析 (MALDI-TOF MS: ブルカー・ダルトニクス (株) 製 ultraflex) (加速電圧: 20 kV、モード: Reflector、分子量標準品: フラレン C₆₀) で、分子量を測定した所、ピークトップ値として 456 が得られた。また、図 2 に示す赤外吸収スペクトル、図 3 に示すプロトン NMR より表 1 中の例示化合物 1-1 であることを確認した。

【0094】

赤外吸収スペクトルは、パーキンエルマージャパン社製フーリエ変換赤外分光光度計 (商品名: Paragon 1000) による KBr 錠剤法で分解能: 4 cm^{-1} で行い、NMR は日立製作所社製 R-1100 を用い、溶媒: CDCl₃、濃度 10%、内部標準 TMS で行った。還元電位はサイクリックボルタンメトリー (ビー・エー・エス株式会社、BAS100B) より測定した。飽和カロメロ電極を基準電極とし、アセトニトリル中、支持電解質としてテトラブチルアンモニウムパークロレート、作用電極に白金を用い、掃印速度 50 mV/s で行い、還元側のピーク電位と酸化側のピーク電位の中間である -0.55 V を還元電位とした。

【0095】

なお、その他化合物の合成、測定も同様な手法で行った。

【0096】

(実施例 1)

熱間押し出しにより得た A3003 の外径 $\phi 29.92\text{ mm}$ 、長さ 260.5 mm のアルミニウム素管 (ED 管: 引き抜き管) を準備した。

【0097】

酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体 (被覆率 50 質量%、粉体比抵抗 $700\ \Omega \cdot \text{cm}$) に対して結着樹脂としてのフェノール樹脂 (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、樹脂固形分 60%) 36.5 部、溶剤としてのメトキシプロパノール 35 部を、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミルで 3 時間分散して、分散液を調製した。

【0098】

この分散液に、表面粗し付与材としてのシリコン樹脂粒子（商品名：トスパール120、GE東芝シリコン（株）製、平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）3.9部、レベリング剤としてのシリコンオイル（商品名：SH28PA、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製）0.001部を添加して攪拌し、導電層用塗布液を調整した。

【0099】

この液を上記アルミニウム素管上に浸漬コーティング法によって塗布し、 140°C で30分間加熱硬化することにより、膜厚が $20\mu\text{m}$ の導電性粒子樹脂分散層を形成し、これを導電性支持体とした。

【0100】

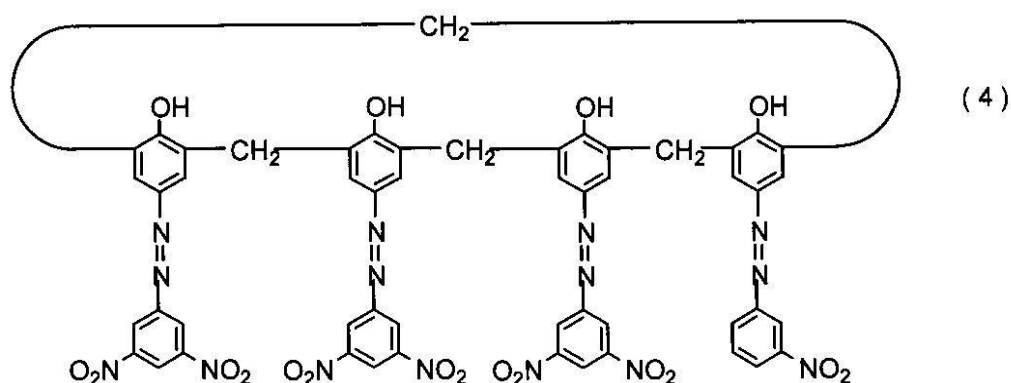
上記導電性支持体上に表1に記載の例示化合物1-1を8部、酸化チタン微粒子39部（商品名：MT600B、テイカ株式会社製）、ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ（株）製）13部、 $1\text{mm}\phi$ ガラスビーズをブタノール100部、メタノール200部、に加えペイントシェーカーで10時間分散させた。この溶液を浸漬塗布法で塗布し、 90°C 、5分間乾燥し、膜厚 $1.0\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0101】

次に、電荷発生材料としてCuK α 特性X線回折において、ブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.5° 、 9.9° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 及び 28.3° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶20部、下記式（4）で示される構造を有する化合物0.2部、

【0102】

【化8】



【0103】

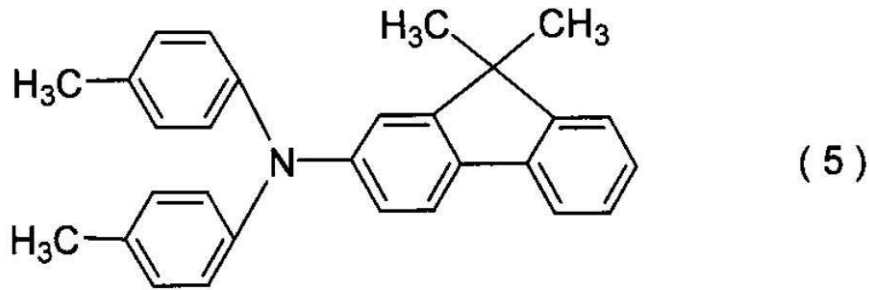
ポリビニルブチラール樹脂（商品名：BX-1、積水化学工業株式会社製）10部にシクロヘキサノン350部を加え、 $1\text{mm}\phi$ ガラスビーズを用いたサンドミルで3時間分散し、これに酢酸エチル1200部を加えて希釈した。このときの電荷発生材料のCAPA-700（堀場製作所（株）製）による分散粒径は $0.15\mu\text{m}$ であった。中間層上に、この電荷発生層用塗工液を浸漬塗布し、 100°C で10分間乾燥して、膜厚が $0.15\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0104】

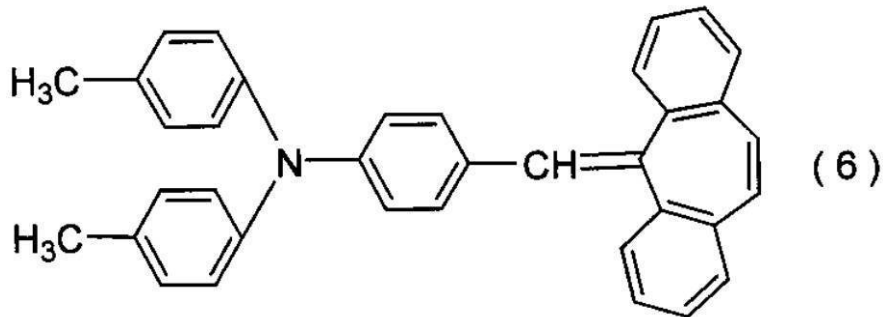
次に、下記構造式（5）で示される化合物7部、式（6）で示される化合物を1部、

【0105】

【化 9】



10



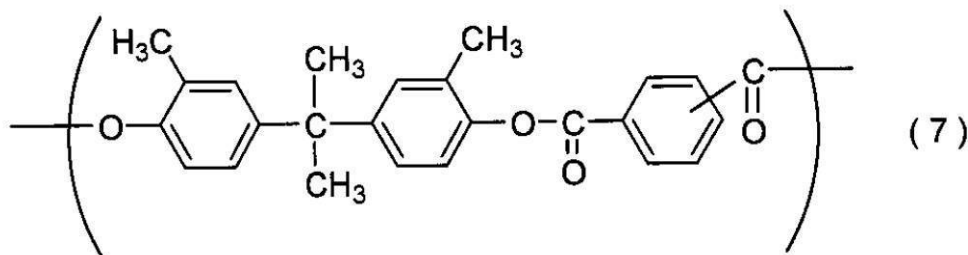
【0106】

及び、下記式（7）で示される構成単位を有するビスフェノールC型ポリアリレート樹脂（重量平均分子量Mw110000、エステル基同士がm-位及びp-位の繰り返し構造単位が50%ずつである共重合体）10部

20

【0107】

【化10】



30

【0108】

をモノクロルベンゼン50部／ジクロルメタン10部に溶解し、電荷輸送層用塗料を調製した。この塗料を電荷発生層上に浸漬塗布法で塗布し、110℃で1時間乾燥して、膜厚18μmの電荷輸送層を形成した。こうして電子写真感光体を作製した。

【0109】

作製した電子写真感光体を、常温常湿（23℃／50%RH）の環境下にて、キャノン（株）製レーザービームプリンターのLBP-2510（プロセススピードを200mm／sec、前露光を点灯の有無選択可、帯電条件可変、レーザー露光量可変で作動するように改造）に装着して、10000枚、20000枚通紙耐久後の画像の評価を行った。詳しくは以下のとおりである。

40

【0110】

LBP-2510のシアン色用のプロセスカートリッジに作製した電子写真感光体を装着して、シアンのプロセスカートリッジのステーションに装着し、画像を出力した。帯電条件はローラー接触DC帯電とした。ドラム表面電位は、初期暗部電位が-500V、明部電位が-100Vになるように設定した。表面電位の測定は、カートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ（model6000B-8：トレック・ジャパン（株）製）を装着し、ドラム中央部の電位を表面電位計（model344：トレック・ジャパン（株）

50

製)を使用して測定した。

【0111】

通紙時は、各色の印字率1%の文字画像をA4サイズの普通紙でフルカラープリント操作を行い、前露光を点灯せずに20000枚の画像出力を行った。

【0112】

帯電スジの評価は、1ドット桂馬パターンのハーフトーン画像で行い、画像の評価の基準は以下のとおりである。結果を表2に示す。

【0113】

<帯電スジ>

A：帯電スジが全くなし

B：帯電スジがほとんどなし

C：帯電スジがわずかに観測される

D：実用上問題ないレベルであるが帯電スジが観測される

E：帯電スジが観測される

F：帯電スジがはっきりわかる

【0114】

(実施例2～9)

イミド化合物として表2に記載のイミド化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0115】

(実施例10)

イミド化合物を2部に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0116】

(実施例11)

イミド化合物を5部に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0117】

(実施例12)

イミド化合物を14部に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0118】

(実施例13)

酸化チタン微粒子量を15部、イミド化合物を32部に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0119】

(実施例14)

酸化チタン微粒子量を7部、イミド化合物を40部に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0120】

(実施例15)

酸化チタン微粒子を酸化亜鉛微粒子(商品名:MZ-300、テイカ株式会社製)に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0121】

(実施例16)

酸化チタン微粒子を酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体(商品名:4310、三井金属鉱業株式会社製)に変えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。

【0122】

(比較例 1)

イミド化合物を用いず実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【0123】

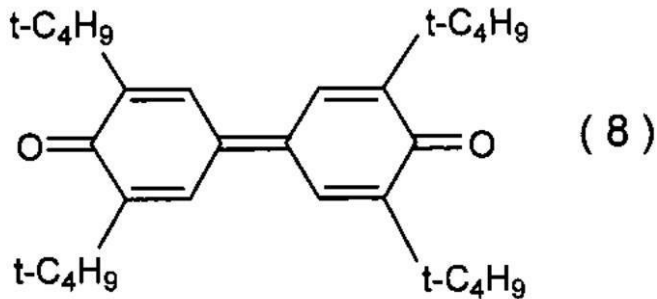
(比較例 2)

イミド化合物を下記式 (8) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【0124】

【化 1 1】

10



20

【0125】

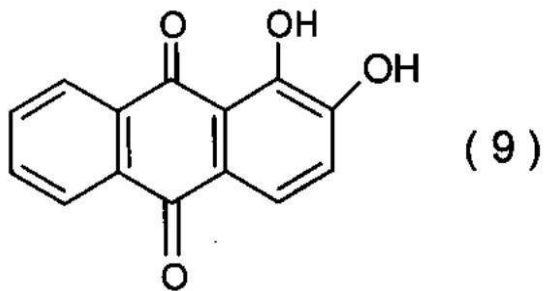
(比較例 3)

イミド化合物を下記式 (9) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【0126】

【化 1 2】

30



【0127】

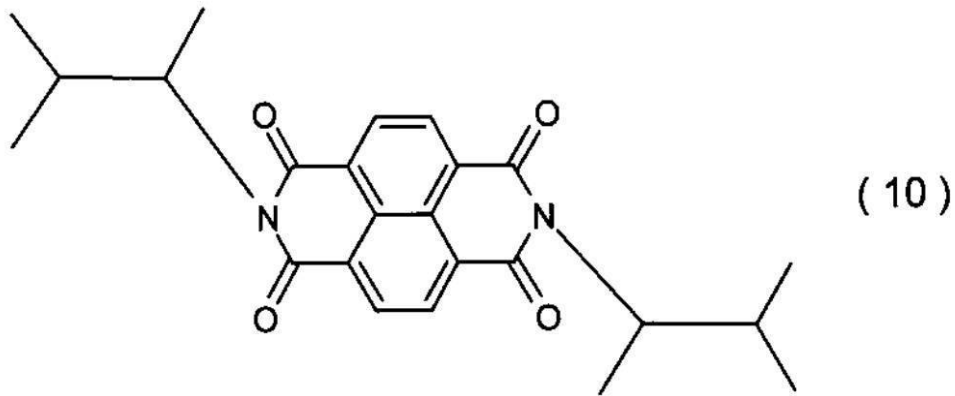
(比較例 4)

イミド化合物を下記式 (10) に示される化合物に変えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

40

【0128】

【化 1 3】



【 0 1 2 9】

【表 2】

表 2

	電荷輸送 化合物	還元電位	スジ画像	
			1 万枚後	2 万枚後
実施例 1	1-1	-0.55	B	C
実施例 2	1-2	-0.56	C	D
実施例 3	1-3	-0.52	A	B
実施例 4	1-4	-0.53	B	C
実施例 5	1-5	-0.57	D	D
実施例 6	1-6	-0.51	A	B
実施例 7	1-8	-0.52	D	D
実施例 8	1-9	-0.45	B	C
実施例 9	1-10	-0.59	D	D
実施例 10	1-1	-0.55	C	D
実施例 11	1-1	-0.55	C	D
実施例 12	1-1	-0.55	A	C
実施例 13	1-1	-0.55	A	C
実施例 14	1-1	-0.55	A	C
実施例 15	1-1	-0.55	B	D
実施例 16	1-1	-0.55	B	C
比較例 1	なし	—	E	F
比較例 2	式(8)	—	E	E
比較例 3	式(9)	—	D	F
比較例 4	式(10)	-0.63	E	E

【 0 1 3 0】

(実施例 17)

中間層を以下のように作製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

10

20

30

40

50

【0131】

中間層溶液として表1に記載の例示化合物1-1を8部、ビニルトリメトキシシラン1.95部、酸化チタン微粒子39部（商品名：テイカ株式会社、MT600B）、1mmφガラスビーズをブタノール100部、メタノール200部、に加えペイントシェーカーで8時間分散させた。更に、ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ（株）製）13部を加え2時間分散した。この溶液を浸漬塗布法で塗布し、90℃で5時間乾燥し、膜厚が1.0μmの中間層を形成した。

【0132】

評価は前露光を点灯させた以外は、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0133】

（実施例18～25）

イミド化合物として表3に記載のイミド化合物を用いた以外は、実施例17と同様に電子写真感光体を作製し、評価を行った。結果を表3に示す。

【0134】

（実施例26）

イミド化合物を2部に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0135】

（実施例27）

イミド化合物を5部に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0136】

（実施例28）

イミド化合物を14部に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0137】

（実施例29）

酸化チタン微粒子を酸化亜鉛微粒子（商品名：MZ-300、テイカ株式会社製）に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0138】

（実施例30）

酸化チタン微粒子を酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体（商品名：4310、三井金属鉱業株式会社製）に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0139】

（実施例31）

ビニルトリメトキシシランに変え、チタニウムジブトキサイドビスペンタンジオネートの73%ブタノール溶液（商品名：AKT853、チッソ社製）4部とした以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0140】

（実施例32）

ビニルトリメトキシシランに変え、ジルコニウムジブトキサイド（ビス-2,4-ペンタンジオネート）の60%溶液（商品名：AKZ947、チッソ社製）4部とした以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、同様な評価を行った。結果を表3に示す。

【0141】

（比較例5）

イミド化合物を用いず実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

【0142】

(比較例6)

イミド化合物を前記式(8)に示される化合物に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表3に示す。

【0143】

(比較例7)

イミド化合物を前記式(9)に示される化合物に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表3に示す。

【0144】

(比較例8)

イミド化合物を前記式(10)に示される化合物に変えた以外は、実施例17と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表3に示す。

【0145】

【表3】

表3

	電荷輸送化合物	還元電位	スジ画像	
			1万枚後	2万枚後
実施例17	1-1	-0.55	A	B
実施例18	1-2	-0.56	B	C
実施例19	1-3	-0.52	A	A
実施例20	1-4	-0.53	A	B
実施例21	1-5	-0.57	C	C
実施例22	1-6	-0.51	A	A
実施例23	1-8	-0.52	C	C
実施例24	1-9	-0.45	A	B
実施例25	1-10	-0.59	C	C
実施例26	1-1	-0.55	B	C
実施例27	1-1	-0.55	B	C
実施例28	1-1	-0.55	A	B
実施例29	1-1	-0.55	A	C
実施例30	1-1	-0.55	A	B
実施例31	1-1	-0.55	A	B
実施例32	1-1	-0.55	A	B
比較例5	なし	—	E	F
比較例6	式(8)	—	D	E
比較例7	式(9)	—	D	E
比較例8	式(10)	-0.63	D	E

【図面の簡単な説明】

【0146】

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

【図2】本発明のイミド化合物(1)-1の赤外吸収スペクトルのチャートである。

【図3】本発明のイミド化合物(1)-1のプロトンNMRのチャートである。

【図4】本発明の電子写真感光体の断面図を示す概略構成図である。

【図5】本発明の電子写真感光体の断面図を示す別の概略構成図である。

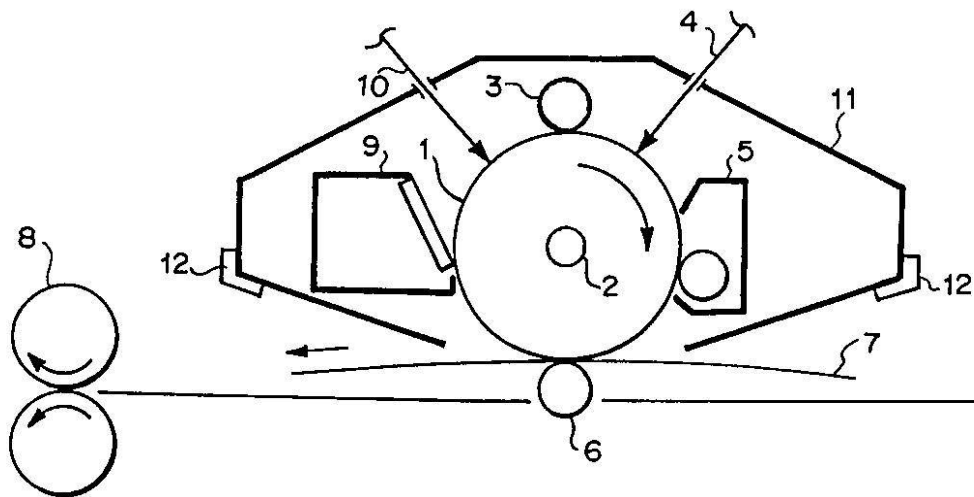
【符号の説明】

【0147】

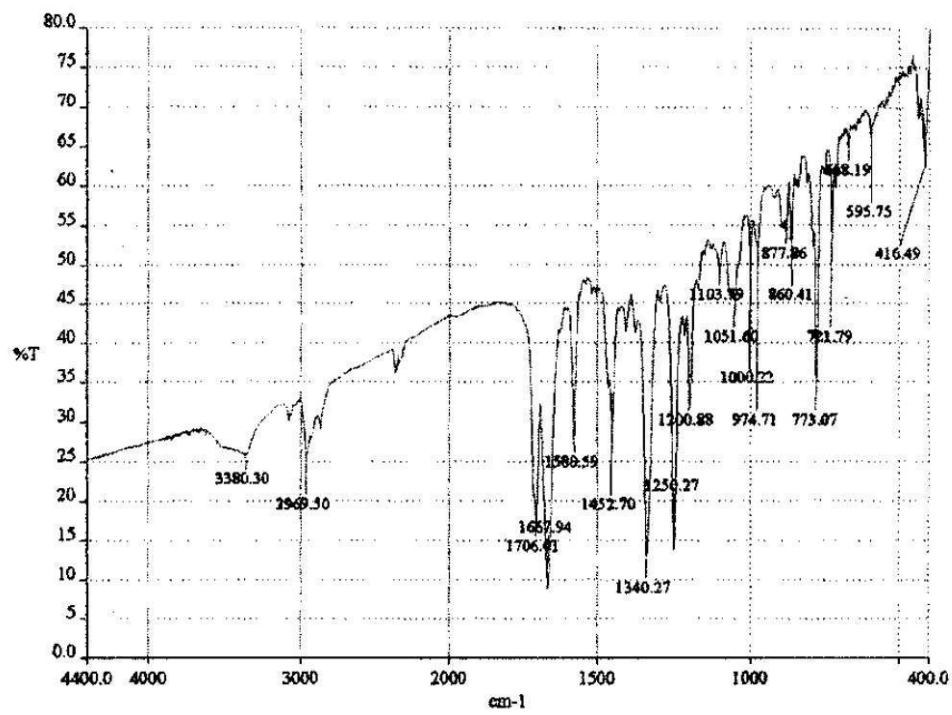
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ
- 12 案内手段
- 20 金属
- 21 導電性支持体
- 22 中間層
- 23 電荷発生層
- 24 電荷輸送層
- 25 導電性皮膜

10

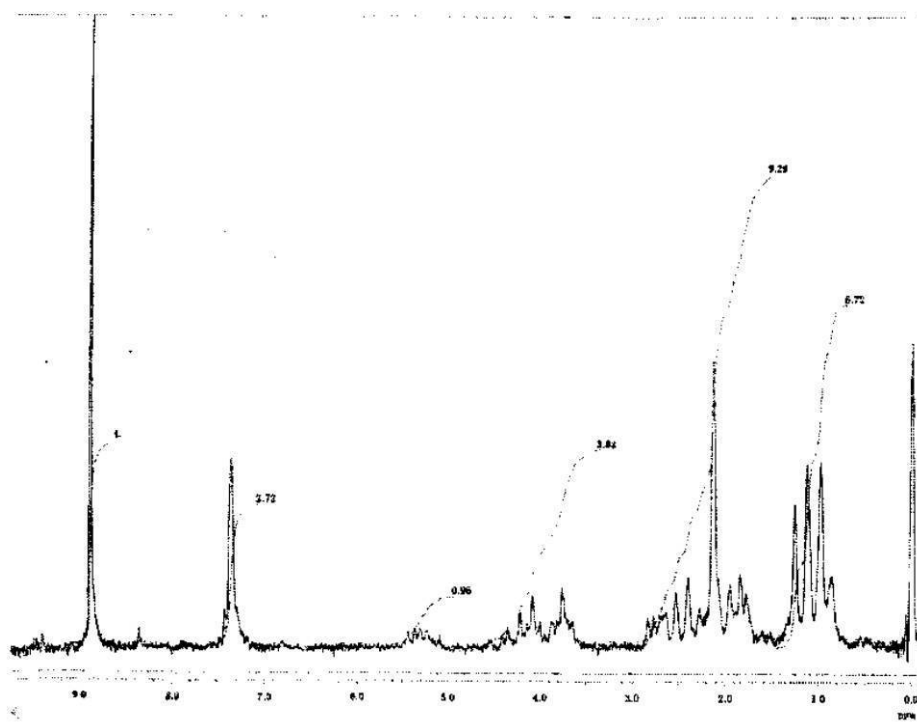
【図 1】



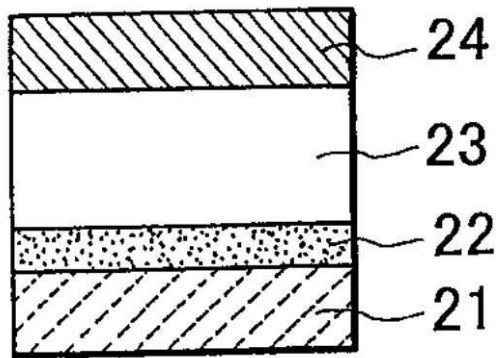
【図 2】



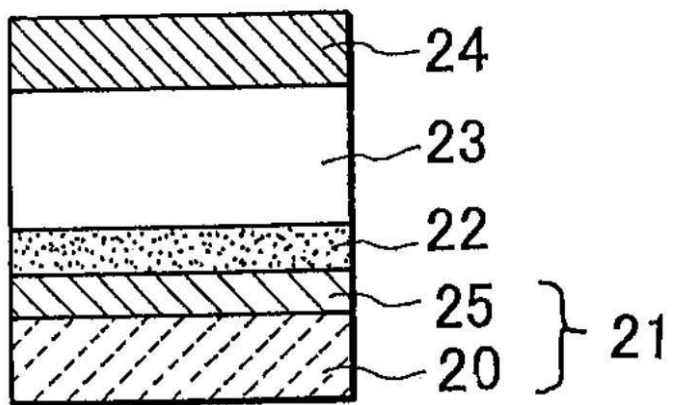
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(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

(72)発明者 関谷 道代

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

Fターム(参考) 2H068 AA37 AA44 BA16 BA57 BA58 CA22 CA29 CA37 EA12 FA27