

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3551582号
(P3551582)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G03G 5/07

G03G 5/07 105

G03G 5/05

G03G 5/05 101

G03G 5/05 104B

請求項の数 14 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願平7-287159	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成7年11月6日(1995.11.6)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開平9-127712		東京都港区赤坂二丁目17番22号
(43) 公開日	平成9年5月16日(1997.5.16)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成13年7月17日(2001.7.17)		弁理士 中島 淳
前置審査		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	真下 清和
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内
			最終頁に続く

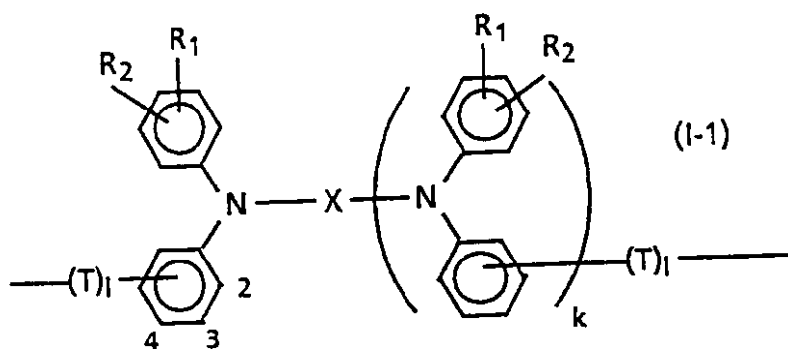
(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【特許請求の範囲】

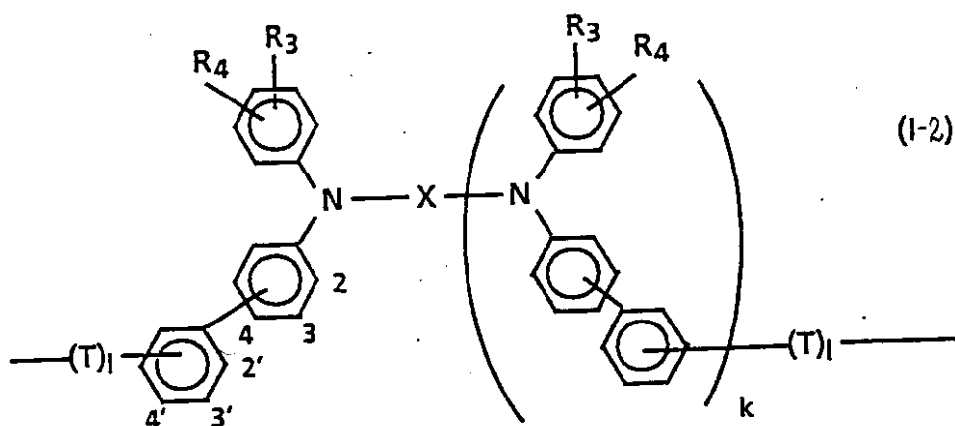
【請求項1】

導電性支持体上に感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層が、電荷輸送性高分子化合物として下記一般式(I-1)及び(I-2)で表される構造の少なくとも1種を繰り返し単位の部分構造として含有し、更に該感光層は、下記一般式(II)で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物及び下記一般式(III)で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【化1】



10

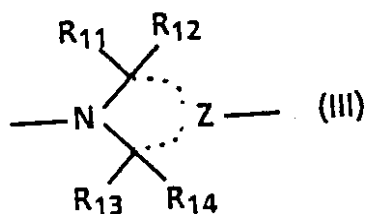
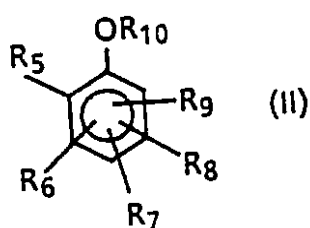


20

($R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン、置換あるいは未置換のアリール基を示し、 X は置換あるいは未置換のアリレン基を示す。 k, l はそれぞれ0あるいは1から選ばれる整数を示す。 T は炭素数1~10の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示す。)

【化2】

30



(R_5 は分枝状のアルキル基、 $R_6 \sim R_8$ はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基またはアリール基を示し、 R_6, R_7 および R_8 の少なくとも2つが相互に連結して環を形成してもよい。)

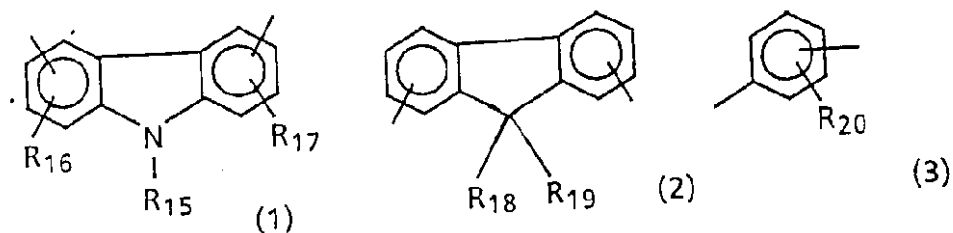
40

R_9 は、単結合、水素原子、アルキル基またはアルキレン基を示し、 $R_{10} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 Z は含窒素脂環を構成するために必要な原子団を示し、 R_{11}, R_{12} の組および R_{13}, R_{14} の組各々の組においてその1つは Z の中に組み込まれて二重結合を与えてもよい。但し、 R_5 ないし R_9 の1以上がアラルキル基であって、それ以外が水素であってよい。)

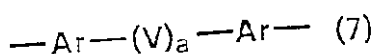
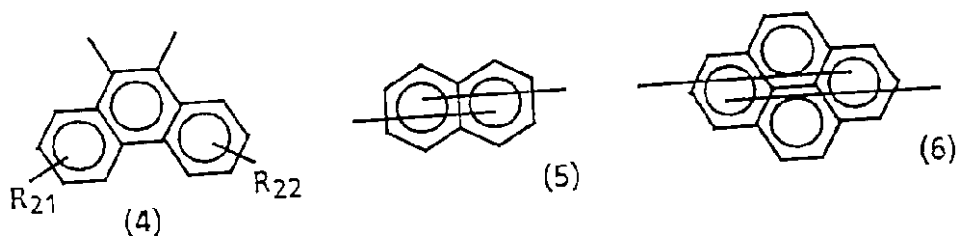
【請求項2】

一般式 (I-1) または (I-2) における X は、下記の基 (1) ~ (7) から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用感光体。

【化3】



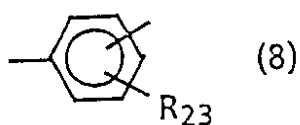
10



20

(式中、 R_{15} は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基を表し、 R_{16} から R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、ハロゲンを表し、 Ar は下記の基 (8) を表し、 V は下記の基 (9) ~ (18) から選択され、 a は 0 または 1 を意味する。)

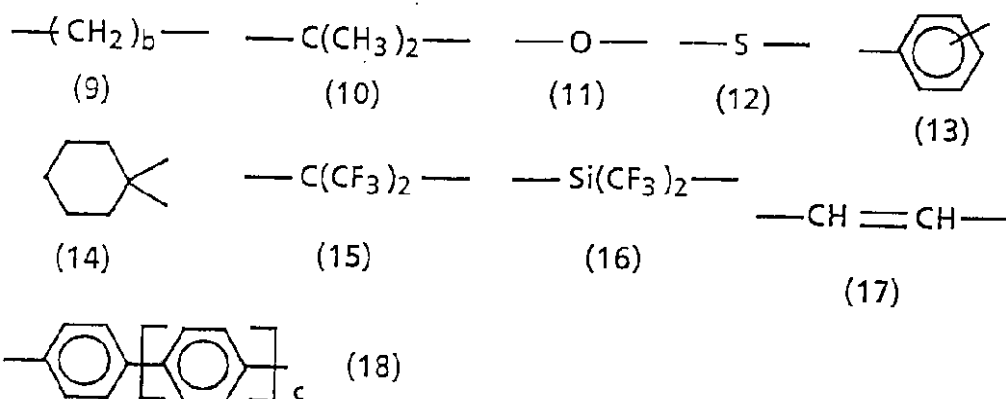
【化4】



30

(R_{23} は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、ハロゲンを表す。)

【化5】



10

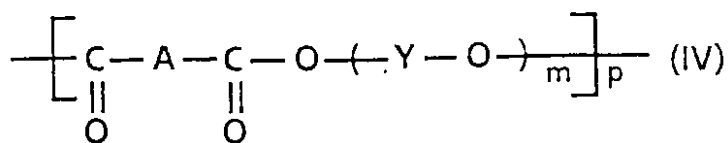
(b は 1 ~ 10 の整数を意味し、 c は 1 ~ 4 の整数を意味する。)

【請求項3】

電荷輸送性高分子化合物が、下記一般式 (IV) で示されることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真用感光体。

【化6】

20



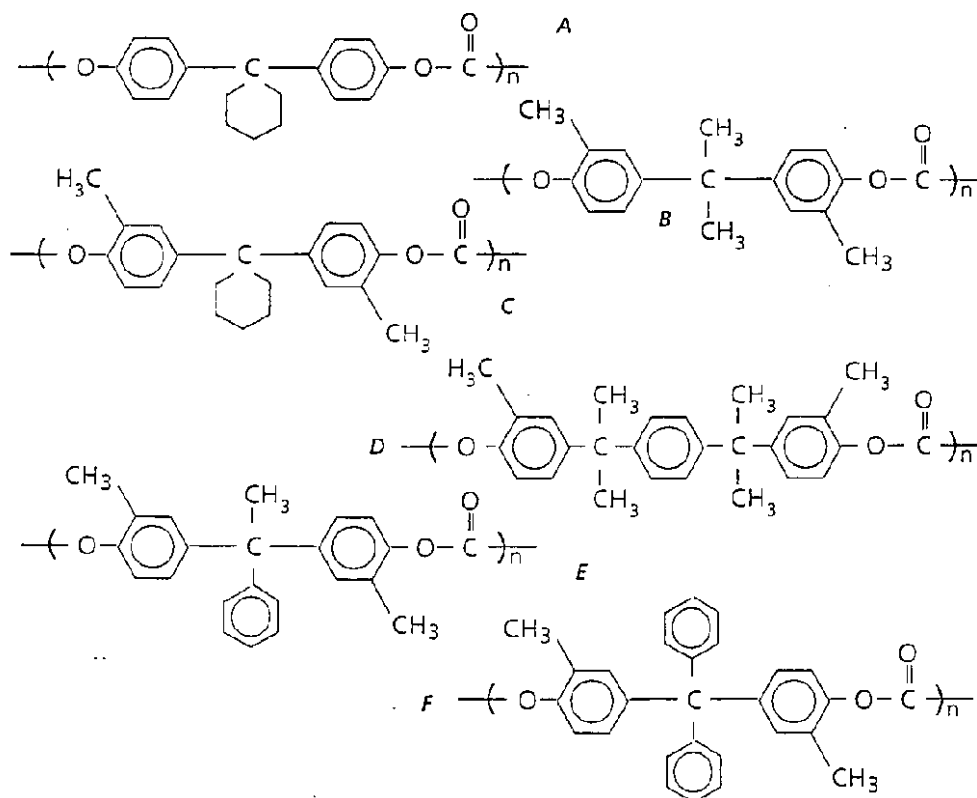
(式中、 A は前記一般式 (I - 1) あるいは (I - 2) で示される構造を示す。 Y は 2 価の炭化水素基を示す。 m は 1 ~ 5 の整数を示し、 p は 5 ~ 5000 の整数を示す。)

【請求項4】

前記感光層が、前記電荷輸送性高分子化合物と、下記一般式 (A) ~ (F) から選択された少なくとも一つの繰り返し単位構造を有するポリカーボネート樹脂とを含有していることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の電子写真用感光体。

30

【化7】



10

20

(nは、粘度平均分子量20,000~100,000となる値である。)

【請求項5】

前記感光層の最表面層に、前記構造式(IV)で示される電荷輸送性高分子化合物と、前記一般式(II)で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物あるいは前記一般式(III)で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物とが含有されていることを特徴とする請求項3又は4に記載の電子写真用感光体。

【請求項6】

前記感光層の最表面層に、前記構造式(IV)で示される電荷輸送性高分子化合物と、前記一般式(II)で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物あるいは前記一般式(III)で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物と、前記構造式(A)~(F)の少なくとも1つで示されるポリカーボネート樹脂とが含有されていることを特徴とする請求項4に記載の電子写真用感光体。

30

【請求項7】

前記感光層が電荷発生層と、電荷輸送層とを順次積層した構造からなり、前記構造式(IV)で示される電荷輸送性高分子化合物と、前記一般式(II)で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物あるいは前記一般式(III)で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物とが、電荷輸送層に含有されている請求項3~6いずれかに記載の電子写真用感光体。

40

【請求項8】

前記感光層が電荷発生層と、電荷輸送層とを順次積層した構造からなり、前記構造式(IV)で示される電荷輸送性高分子化合物と、前記一般式(II)で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物あるいは前記一般式(III)で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物と、前記構造式(A)~(F)の少なくとも1つで示されるポリカーボネート樹脂とが、電荷輸送層に含有されている請求項4~7いずれかに記載の電子写真用感光体。

【請求項9】

導電性支持体と前記感光層との間に下引層を設けたことを特徴とする請求項1~8いずれ

50

かに記載の電子写真用感光体。

【請求項 10】

導電性支持体上に感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層が、電荷輸送性高分子化合物として請求項 3 に記載の一般式 (I V) で示される化合物を含有し、更に該感光層は、ヒドロキシ基の少なくとも一方のオルト位に炭素数 3 ~ 40 の *tert*-もしくは *sec*-アルキル基が付着しているヒンダードフェノール化合物、及び窒素原子の両オルト位のそれぞれに炭素数 1 ~ 8 のアルキル基 2 つが付着している環状ヒンダードアミン化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【請求項 11】

前記ヒンダードフェノール化合物の、*tert*-もしくは *sec*-アルキル基の炭素数が 3 ~ 5 のいずれかである請求項 10 に記載の電子写真用感光体。 10

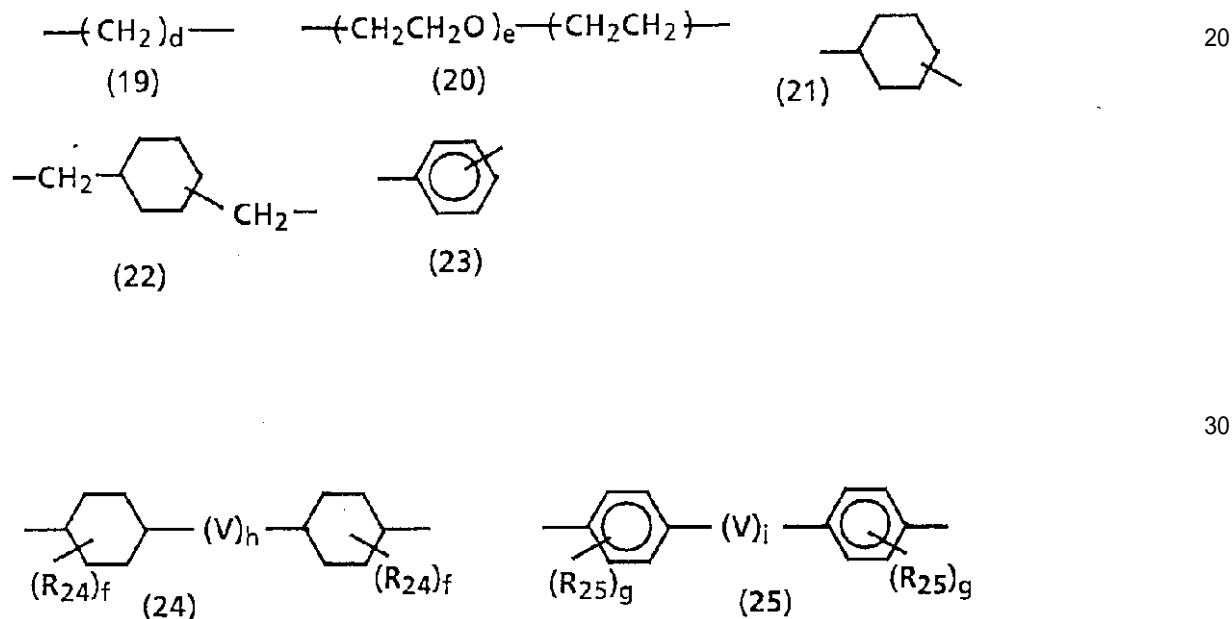
【請求項 12】

環状ヒンダードアミン化合物のアルキル基がメチル基である請求項 10 に記載の電子写真用感光体。

【請求項 13】

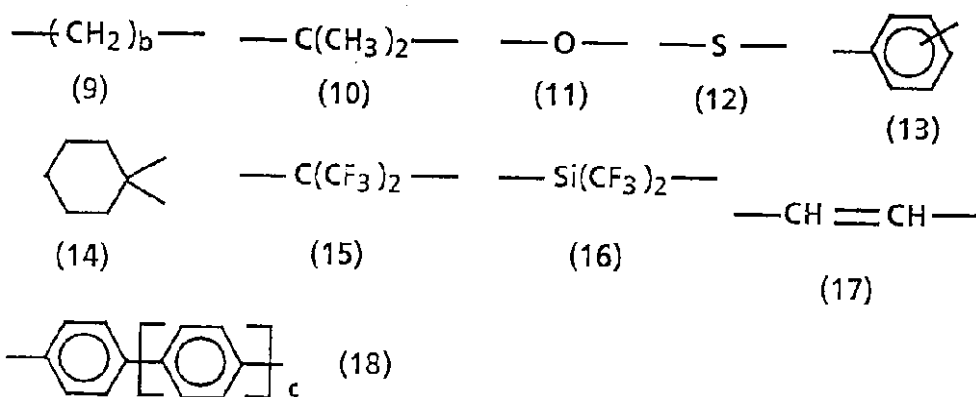
Y としては、以下の基 (19) ~ (25) から選択される請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の電子写真用感光体。

【化 8】



(R_{24} , R_{25} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、ハロゲンを表し、 d , e は 1 ~ 10 の整数を意味し、 f , g は 0 , 1 または 2 の整数を意味し、 h , i は 0 またの整数を意味する。V は下記の基 (9) ~ (18) から選択される。) 40

【化9】



10

(b は 1 ~ 10 の整数を意味し、 c は 1 ~ 4 の整数を意味する。)

【請求項14】

前記一般式 (A) ~ (F) から選択された少なくとも一つの繰り返し単位構造を有するポリカーボネート樹脂を更に含有していることを特徴とする請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは長期間にわたって優れた電気的特性および機械的強度を両立した電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真技術は、高速、かつ高印字品質が得られるという利点を有するために、複写機、レーザービームプリンターおよびファクシミリ等の分野において、著しく応用されている。これらの電子写真技術において用いられる電子写真感光体としては、従来からセレン、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、硫化カドミウム等の無機光導電材料を用いたものが広く知られている。

30

【0003】

一方、これらの無機光導電材料を用いた電子写真感光体に比べ、安価で製造性および廃棄性の点で優れた利点を有する有機光導電材料を用いた電子写真感光体の研究も活発化している。中でも、露光により電荷を発生する電荷発生層と電荷を輸送する電荷輸送層を積層する機能分離型の有機積層型感光体は、感度、帯電性およびその繰り返し安定性等の電子写真特性の点で優れており、種々の提案がなされ、その多くが実用化されている。また現在、単層型の有機感光体においては、製造性、製造コスト面、さらに正帯電というシステム上の利点(オゾン発生低減化、均一带電性)が有る一方、電気的性能が積層型感光体に対して劣るという問題が有り、まだ十分に研究開発の余地が残っている。

40

【0004】

以上の有機感光体は、上記の電子写真特性に関しては十分な性能を持つものが開発されてきているが、有機材料で構成されていることから機械的外力に対する耐久性が劣る。すなわち、トナー、現像剤、用紙、クリーニング部材からの、また、最近では感光体に直接接触して帯電させるロール等からの直接的負荷による感光体表面の摩滅や傷等の発生およびトナーフィルミング等の異物付着等によって、画質欠陥が生じる問題、あるいはコロナ放電により発生するオゾン、窒素酸化物等による表面層の変質や、コピー用紙から生じる紙粉等が感光体表面に付着蓄積することにより引き起こされる高湿環境下での画像流れ等が発生し、これらの問題が、感光体寿命を規制している。

【0005】

50

また複写機あるいはプリンターのデジタル化によって、半導体レーザーを使って露光するために感光体感光波長域の感度を近赤外線半導体レーザー波長域(780~830nm)で最大になるように工夫することや、さらにカラー化、高速化、小型化に伴って、帯電~露光~現像~転写~クリーニング~除電という1プロセスがさらに短い時間で行われる傾向にあるため、より速い光応答性と長期電氣的安定性が要求されてきている。このようにこれらプロセスの複雑化、高ストレス化の点からもさらなる高耐久性が要求されている。

【0006】

これに対し電荷輸送性高分子化合物は、前記の欠点を大幅に解消し、また、上記の要望に答え得る可能性があるため、現在盛んに研究されている。例えば米国特許4,806,443号明細書には、特定のジヒドロキシアリアルアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネートが開示されており、米国特許4,806,444号明細書には特定のジヒドロキシアリアルアミンとホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されている。また、米国特許4,801,517号明細書にはビスヒドロキシアルキルアリアルアミンとビスクロロホルメートあるいはホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されており、米国特許4,937,165号明細書および同4,959,288号明細書には、特定のジヒドロキシアリアルアミンあるいはビスヒドロキシアルキルアリアルアミンとの重合によるポリカーボネート、あるいはビスアシルハライドとの重合によるポリエステルが開示されている。さらに、米国特許5,034,296号明細書には特定のフルオレン骨格を有するアリアルアミンのポリカーボネート、あるいはポリエステルが、また米国特許4,983,482号明細書にはポリウレタンが開示されている。さらにまた特公昭53-87226号公報、特公昭59-28903号公報には、特定のビスチリルビスアリアルアミンを主鎖としたポリエステルが開示されている。また特開昭61-20953号公報、特開平1-134456号公報、特開平1-134457号公報、特開平4-133065号公報、特開平4-133066号公報等にはヒドラゾンやトリアリアルアミン等の電荷輸送性の置換基をペンダントとしたポリマーおよびそれを用いた感光体も提案されている。

【0007】

さらにまた特開平6-21416号公報には電荷輸送性高分子化合物に酸化防止剤を添加して機械的強度の改善の他に耐反応性ガス性および繰り返し安定性の向上を図った感光体が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような、従来提案されている電荷輸送性高分子化合物を感光層として用いると、比較的良好な耐久性の電子写真用感光体が得られるけれども、いまだ充分満足できるものはない。すなわち、それらの電荷輸送性高分子化合物を用いて形成された塗膜の機械的強度は、必ずしも十分とはいえず、複写機中で長期間繰り返し使用した場合、感光層の表面が摩耗することによって、感光体の膜厚が変化し、帯電電位が低下し、感度が変化するため、コピーにカブリが生じたり、コピー濃度が低下したりする。また感光体の表面摩耗傷による画質欠陥が発生する。

【0009】

また提案されている酸化防止剤との組合せでは、帯電時に発生する放電生成物(オゾン等)によって画質が低下する。さらに小径化ドラムを採用した高速プロセスの電子写真装置に応用する場合、電氣的特性が十分とはいえない。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、これらの問題を解決するために感光層の材料について鋭意研究を重ねた結果、従来の非接触帯電方法だけでなく、接触帯電方法に利用する場合においても、特定の組合せの材料を含む感光体を用いることにより、繰り返しの電気特性および画質維持性、さらに耐摩耗性、引いては機械的強度の向上が達成されることを見出し、本発明を完成す

10

20

30

40

50

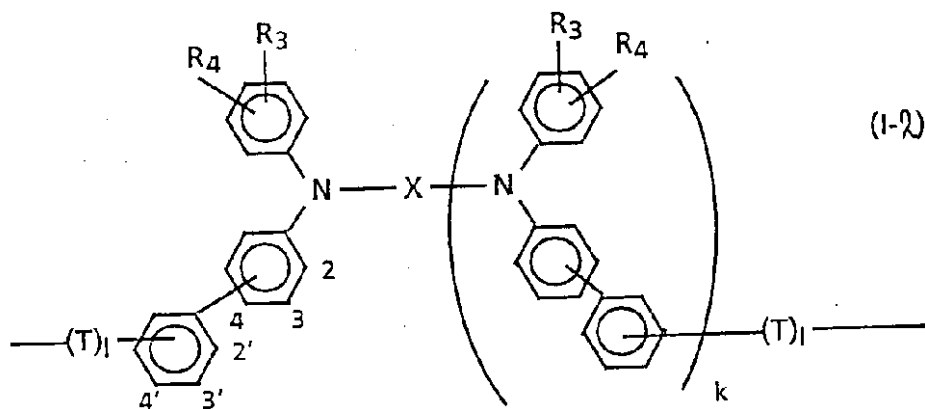
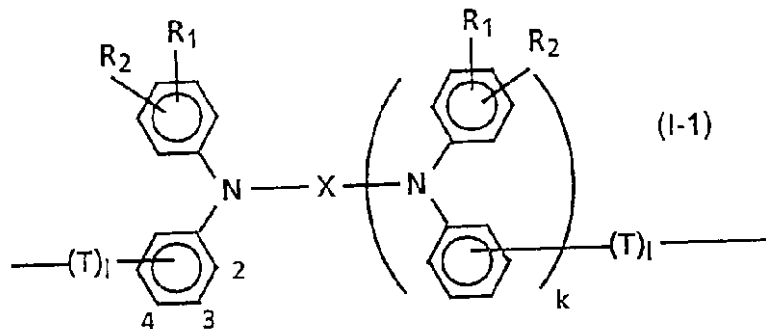
るに至った。

【0011】

すなわち本発明は、導電性支持体上に感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層が、電荷輸送性高分子化合物として下記一般式(I-1)及び(I-2)で表される構造の少なくとも1種を繰り返し単位の部分構造として含有し、更に、該感光層は、下記一般式(II)で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物及び下記一般式(III)で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする。

【0012】

【化10】

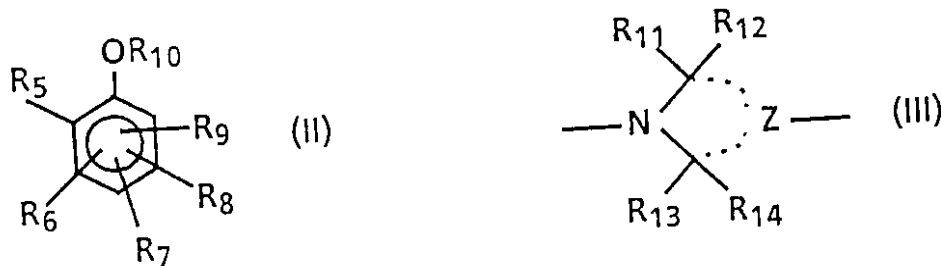


【0013】

(R₁ ~ R₄ はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン、置換あるいは未置換のアリール基を示し、Xは置換あるいは未置換のアリーレン基を示す。k, lはそれぞれ0あるいは1から選ばれる整数を示す。Tは炭素数1~10の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示す。)

【0014】

【化11】



【0015】

(R_5 は分枝状のアルキル基、 $R_6 \sim R_8$ はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基またはアリール基を示し、 R_6 、 R_7 および R_8 の少なくとも2つが相互に連結して環を形成してもよい。

R_9 は、単結合、水素原子、アルキル基またはアルキレン基を示し、 $R_{10} \sim R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 Z は含窒素脂環を構成するに必要な原子団を示す。 R_{11} 、 R_{12} の組および R_{13} 、 R_{14} の組各々の組においてその1つは Z の中に組み込まれて二重結合を与えてもよい。但し、 R_5 ないし R_9 の1以上がアラルキルであって、それ以外が水素であってよい。)

本発明の電子写真用感光材料では、特定の電荷輸送性高分子化合物と、特定のヒンダードフェノール構造単位又はヒンダードアミン構造単位を有する化合物とを含むことによって、機械的な強度が向上し、また、長期にわたって画質が低下しないものとなった。これは、前者の化合物と、後者の化合物のそれぞれの特性（例えば、後者の酸化防止作用）のみならず、互いの相溶性若しくは親和性が、上記の作用効果の発揮に相乗的に寄与していると考えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0017】

本発明で使用する電荷輸送性高分子化合物の、部分構造としての(I-1)または(I-2)で表される化学構造において、前記のように、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン、置換あるいは未置換のアリール基を示す。 $R_1 \sim R_4$ は、好ましくは、炭素数1~40のアルキル基である。中でも好ましくは、 $R_1 \sim R_4$ は、炭素数1~40のアルキル基であって、このアルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアリール基、アルコキシ基、酸基、アミド基、ハロゲン等任意のものから選択される。

【0018】

前記一般式(I-1)または(I-2)における X としては、以下の基(1)~(7)から選択されたものが具体例として挙げられる。

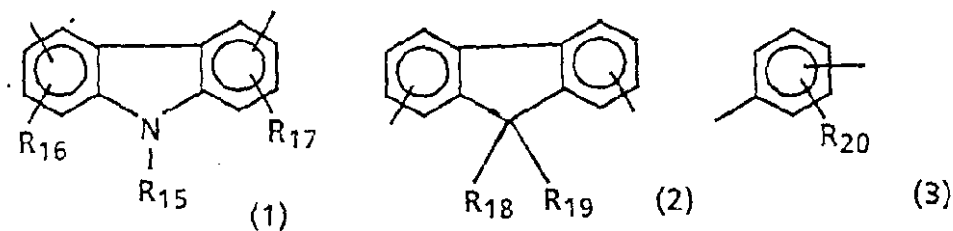
【0019】

【化12】

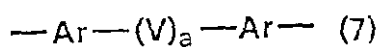
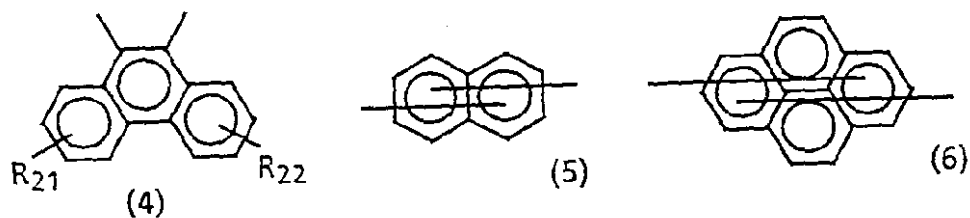
10

20

30



10



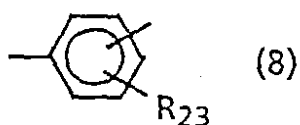
20

【0020】

(式中、 R_{15} は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基を表し、 R_{16} から R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、ハロゲンを表し、Ar は下記の基 (8) を表し、V は下記の基 (9) ~ (18) から選択され、a は 0 または 1 を意味する。)

【0021】

【化13】



30

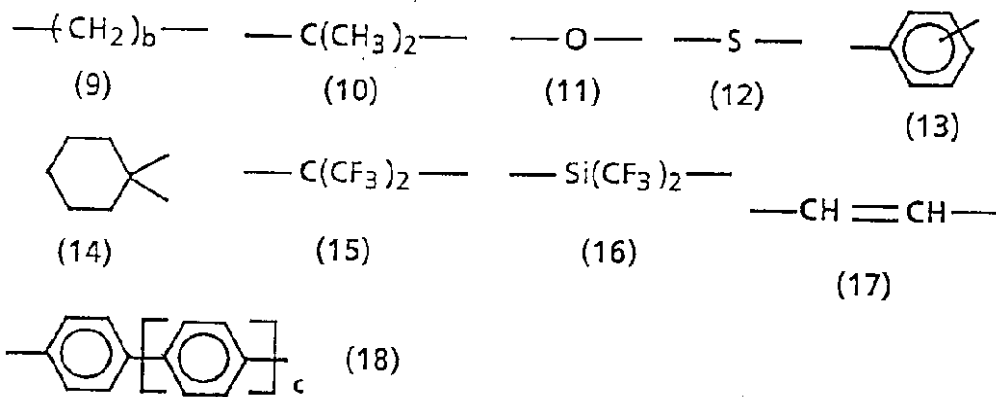
【0022】

(R_{23} は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、ハロゲンを表す。)

【0023】

【化14】

40



10

【0024】

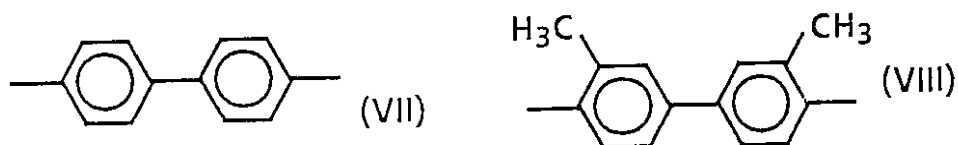
(bは1～10の整数を意味し、cは1～4の整数を意味する。)

このうち特にXが下記構造式(VII)、(VIII)で示されるビフェニル構造を有するポリマーは、"The Sixth International Congress on Advances in Nonimpact Printing Technologies. 306, 1990"にも報告されているようにモビリティが高く、実用性の高いものである。

20

【0025】

【化15】



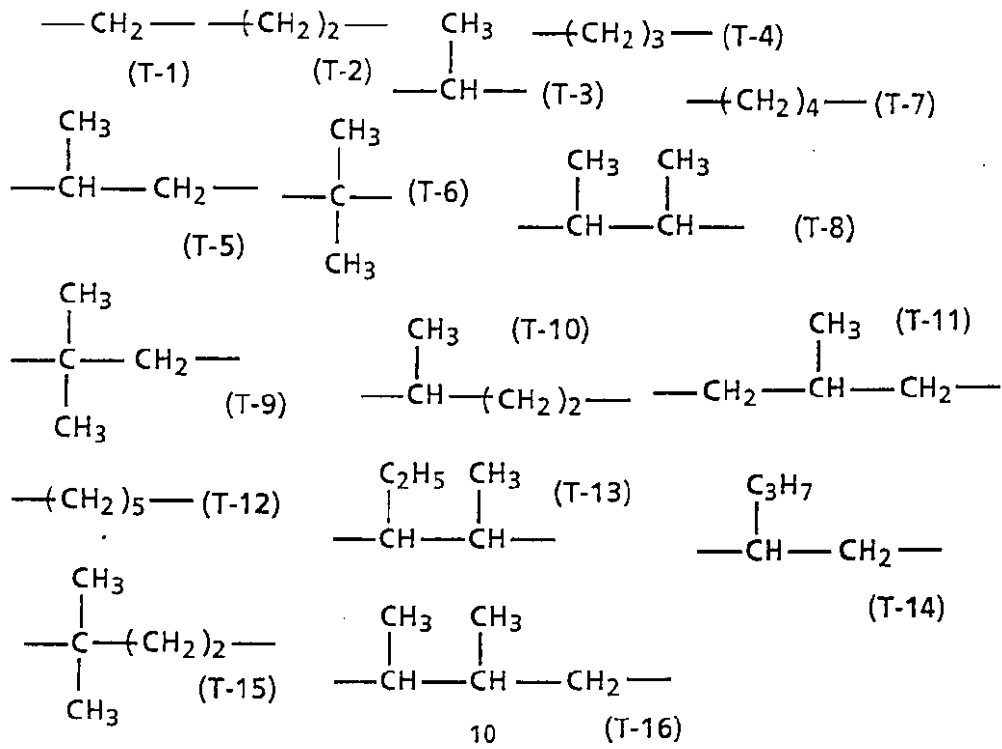
30

【0026】

また、前記一般式(I-1)あるいは(I-2)のTは、前記のように、炭素数1～10の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示すが、具体的な構造例を以下に示す。アリールアミン骨格はどちらの側と結合してもよいが、例えばT-2rと記すと構造T-2右側に、T-2lと記すと構造T-2左側にテトラアリールベンジジン骨格が結合していることを示すものとする(表1～6参照)。

【0027】

【化16】

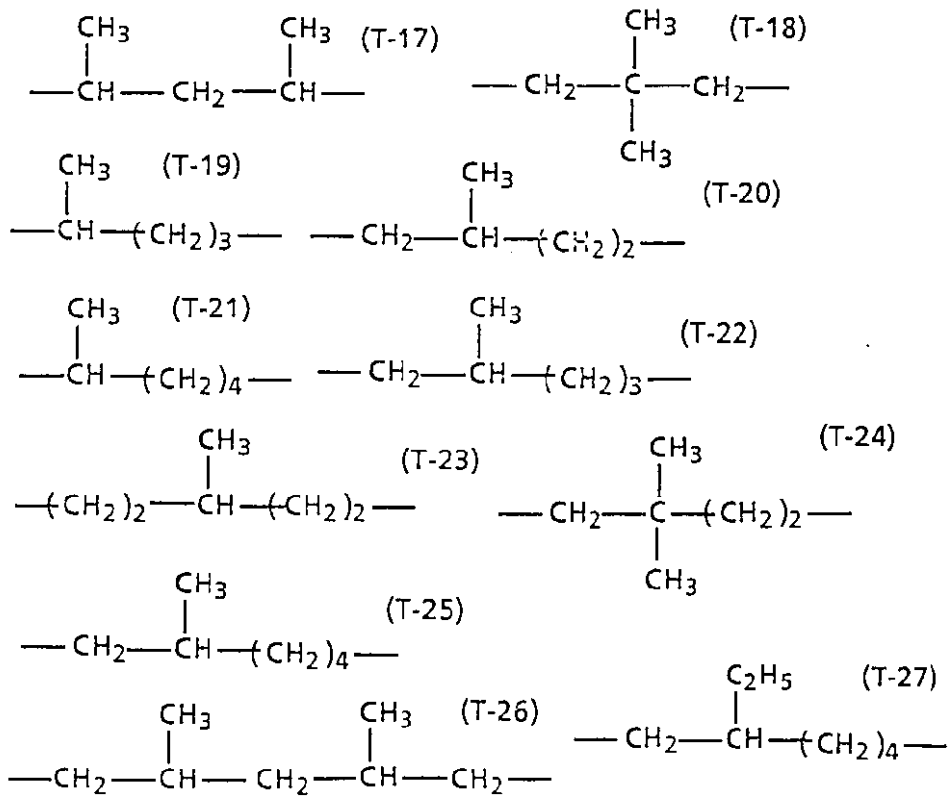


10

20

【 0 0 2 8 】

【 化 1 7 】

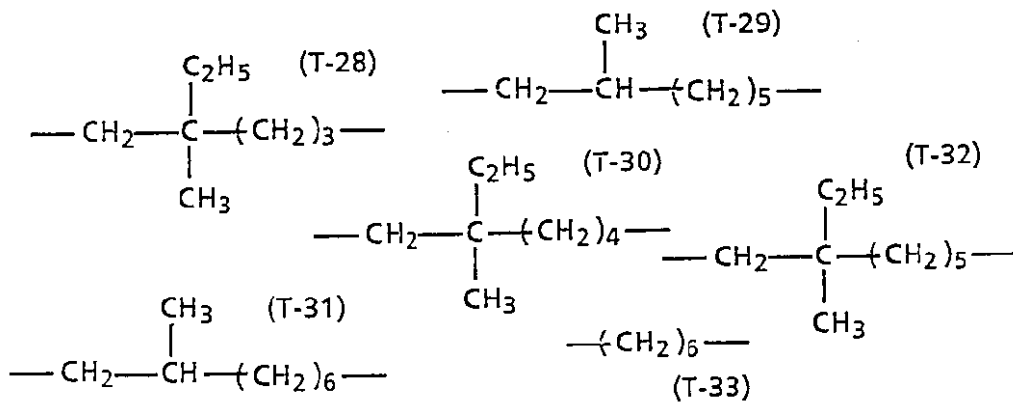


30

40

【 0 0 2 9 】

【 化 1 8 】



10

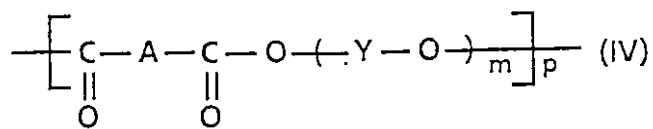
【0030】

本発明において、前記電荷輸送性高分子化合物としては下記一般式 (IV) で示される化合物が好ましく使用される。

【0031】

【化19】

20



【0032】

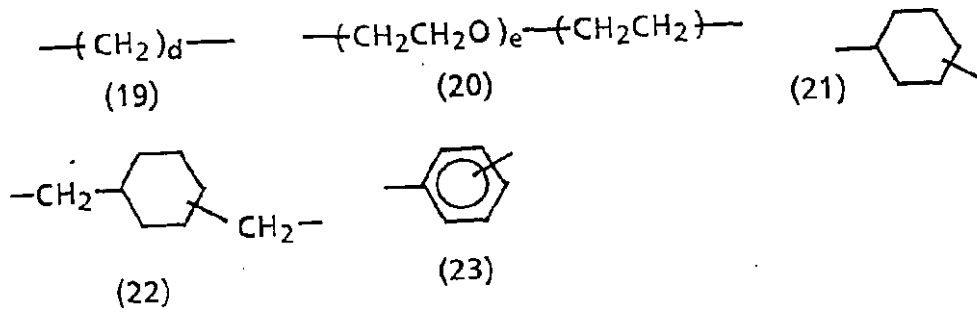
(式中、Aは前記一般式 (I-1) あるいは (I-2) で示される構造を示す。Yは2価の炭化水素基を示す。mは1~5の整数を示し、pは5~5000の整数を示す。)

Yとしては好ましくは、以下の基 (19) ~ (25) から選択される。

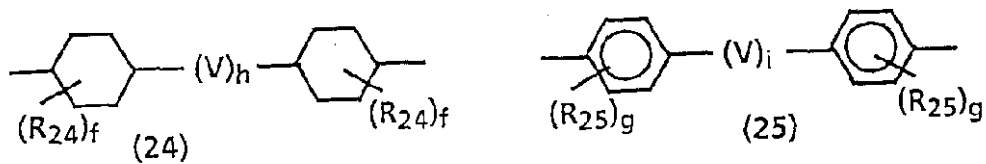
30

【0033】

【化20】



10



20

【0034】

(R_{24} , R_{25} は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、置換または未置換のフェニル基、置換または未置換のアラルキル基、ハロゲンを表し、 d , e は1~10の整数を意味し、 f , g は0, 1または2の整数を意味し、 h , i は0または整数を意味する。 V は前出のものと同義である。) B は、好ましくは、炭素数1~10のアルキレン基、 o -、 m -、 p -フェニレン基、ナフタレン基、ビフェニレン基が挙げられる。

【0035】

上記の電荷輸送性高分子化合物について具体例を示す。表1~3に一般式(I-1)で示される構造の具体例を示し、表4~6に一般式(I-2)で示される構造の具体例を示す。また表7、8に一般式(IV)で示される電荷輸送性高分子化合物の具体例を示す。






30

【0036】

一般式 (I-1) で示される化合物の具体例

【0037】

【表1】

化合物	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
1		H	H	3	0	T-2
2		H	H	3	0	T-2
3		3-Me	4-Me	3	0	T-2
4		3-Me	4-Me	4	0	T-2
5		H	H	3	1	---
6	同上	H	H	3	1	T-2
7	同上	H	H	3	1	T-5l
8	同上	H	4-Me	3	1	T-2
9	同上	H	4-Ph	3	1	T-2
10	同上	3-Me	4-Me	3	1	T-8l
11	同上	3-Me	4-Me	3	1	T-25l
12	同上	H	H	4	1	T-5r
13	同上	H	H	4	1	T-1
14	同上	H	H	4	1	T-2

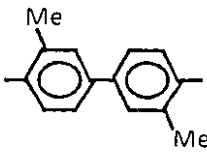
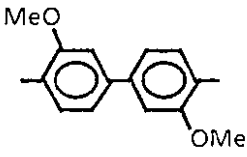
10

20

30

【 0 0 3 8 】

【 表 2 】

化合物	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
15		3-Me	4-Me	3	1	---
16	同上	H	H	3	1	T-2
17	同上	H	4-Me	3	1	T-2
18	同上	3-Me	4-Me	4	1	T-1
19	同上	3-Me	4-Me	4	1	T-2
20	同上	3-Me	4-Me	4	1	T-4
21	同上	3-Me	5-Me	4	1	T-2
22	同上	3-Me	4-Me	4	1	T-5I
23	同上	4-Me	H	4	1	T-13I
24		H	H	3	1	---
25	同上	H	H	3	1	T-2
26	同上	H	4-Me	3	1	T-2
27	同上	H	4-Ph	3	1	T-2
28	同上	3-Me	4-Me	3	1	T-8I

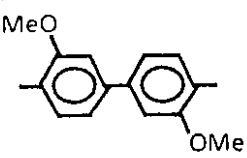
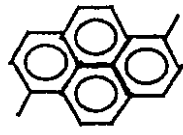
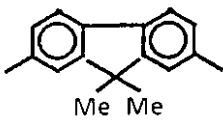
【 0 0 3 9 】

【 表 3 】

10

20

30

化合物	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
29		3-Me	4-Me	3	1	T-25I
30	同上	H	H	4	1	T-5r
31	同上	3-Me	4-Me	4	1	T-2
32	同上	4-Me	H	4	1	T-17I
33		H	H	3	1	T-2
34	同上	H	4-Me	3	1	T-8I
35	同上	3-Me	4-Me	3	1	T-18I
36	同上	H	H	4	1	T-20I
37	同上	4-Me	H	4	1	T-24I
38		H	H	3	1	T-2
39	同上	H	4-Me	3	1	T-8I
40	同上	3-Me	4-Me	3	1	T-18I
41	同上	H	H	4	1	T-20I
42	同上	4-Me	H	4	1	T-24I

【 0 0 4 0 】

一般式 (I - 2) で示される化合物の具体例

【 0 0 4 1 】


【 表 4 】

10

20

30

40

化合物	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
43		H	H	4, 4'	0	T-1
44	同上	H	H	4, 4'	0	T-2
45	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	0	---
46	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	0	T-2
47	同上	H	H	4, 4'	1	T-1
48	同上	H	H	4, 4'	1	T-2
49	同上	H	H	4, 4'	1	T-5l
50	同上	H	4-Me	4, 4'	1	T-2
51	同上	H	4-Ph	4, 4'	1	T-2
52	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-8l
53	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-25l
54	同上	H	H	4, 4'	1	T-5r
55	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-1
56	同上	4-Me	H	4, 4'	1	T-2

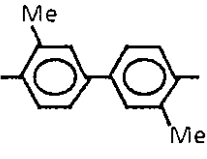
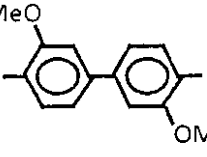
【 0 0 4 2 】

【 表 5 】

10

20

30

化合物	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
57		H	H	4, 4'	1	---
58	同上	H	H	4, 4'	1	T-2
59	同上	H	4-Me	4, 4'	1	T-2
60	同上	H	4-Ph	4, 4'	1	T-1
61	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-2
62	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-4
63	同上	H	H	4, 4'	1	T-5r
64	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-5l
65	同上	4-Me	H	4, 4'	1	T-13l
66		H	H	4, 4'	1	---
67	同上	H	H	4, 4'	1	T-2
68	同上	H	4-Me	4, 4'	1	T-2
69	同上	H	4-Ph	4, 4'	1	T-2
70	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-8l

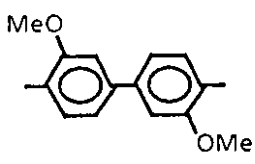
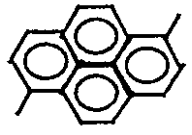
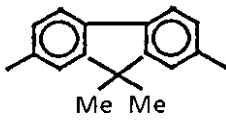
【 0 0 4 3 】

【 表 6 】

10

20

30

化合物	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
71		3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-25I
72	同上	H	H	4, 4'	1	T-5r
73	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-2
74	同上	4-Me	H	4, 4'	1	T-17I
75		H	H	4, 4'	1	T-2
76	同上	H	4-Me	4, 4'	1	T-8I
77	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-18I
78	同上	H	H	4, 4'	1	T-20I
79	同上	4-Me	H	4, 4'	1	T-24I
80		H	H	4, 4'	1	T-2
81	同上	H	4-Me	4, 4'	1	T-8I
82	同上	3-Me	4-Me	4, 4'	1	T-18I
83	同上	H	H	4, 4'	1	T-20I
84	同上	4-Me	H	4, 4'	1	T-24I

10

20

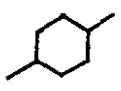
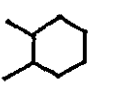
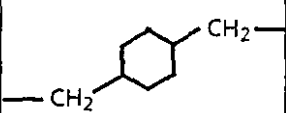
30

【 0 0 4 4 】

一般式 (I V) で示される化合物の具体例

【 0 0 4 5 】

【 表 7 】

化合物	部分構造		Y	m	p
	構造	比率			
85	6	--	-CH ₂ CH ₂ -	1	165
86	6	--	同上	2	55
87	6	--		1	35
88	6	--		1	40
89	6	--		1	30
90	3	--	-CH ₂ CH ₂ -	1	230
91	19	--	同上	1	165
92	21	--	同上	1	150
93	26	--	同上	1	200
94	33	--	同上	2	60
95	39	--	同上	1	145

【 0 0 4 6 】

【 表 8 】

10

20

30

化合物	部分構造		Y	m	p
	構造	比率			
97	46	---	-CH ₂ CH ₂ -	1	210
98	47	---	同上	2	140
99	48	---	同上	1	150
100	61	---	同上	1	175
101	68	---	同上	1	175
102	73	---	同上	1	180
103	6/19	1/1	同上	1	200
104	6/48	1/1	同上	1	170
105	22/47	1/1	同上	1	160
106	22/48	1/1	同上	2	155
107	22/75	1/1	同上	1	180

10

20

【0047】

次に、下記一般式（II）で表されるヒンダードフェノール構造単位を有する化合物（ヒンダードフェノール化合物）、及び下記一般式（III）で表されるヒンダードアミン構造単位を有する化合物（ヒンダードアミン化合物）について説明する。

【0048】

ヒンダードフェノール構造単位を示す前記の一般式（II）中、前記のように、R₅ は分枝状のアルキル基、R₆ ~ R₈ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基またはアリール基を示し、R₆、R₇ および R₈ の少なくとも2つが相互に連結して環を形成してもよい。R₉ は単結合、水素原子、アルキル基またはアルキレン基を示す。R₁₀ は、水素原子、アルキル基またはアリール基である。但し、R₅ ないし R₉ の1以上がアラルキル基であって、それ以外が水素であってもよい。

30

【0049】

R₅ は、好ましくは、炭素数3~40の、より好ましくは、炭素数3~5のtert-もしくはsec-のアルキル基が好ましい。R₆ ~ R₈ はアルキル基としては、炭素数1~40のものが好ましく、またはアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が挙げられる。またR₆、R₇ が環を形成する場合はクロマン環が好ましい。R₉ のアルキル基、アルキレン基としては、炭素数1~20のアルキル基、アルキレン基が好ましい。R₁₀ は、好ましくは、水素原子、アルキレン基である。

40

【0050】

本発明で使用するヒンダードフェノール化合物は、上記のような構造単位を有すればよいので、その構造単位そのものからなる場合も、その他の化学構造を有する場合（つまり、R₉ が単結合であり、それに他の化学構造が結合したもの）もある。後者の場合には、本発明の作用効果を発揮させうるかぎり、任意の化学構造が結合してよい。その例として、カルボニル基、カルボオキシ基、リン酸エステル基、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含み得る、炭化水素基が挙げられる。その具体例として、アルキル基、アリール基、アラルキル基；チオアルキル基、チオアリール基、チオアラルキル基；アルキル基、アリール基又はアラルキル置換アミノ基；及び任意の環状基（これらの基には、他に、カルボ

50

ニル基、カルボキシ基、リン酸エステル基、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含んでいてもよい)が挙げられる。

【0051】

ヒンダードアミン構造単位を表す前記の一般式(III)中 $R_{11} \sim R_{14}$ は、前記のように、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団を示す。 R_{11} 、 R_{12} の組および R_{13} 、 R_{14} の組各々の組においてその1つはZの中に組み込まれて二重結合を与えてもよい。

【0052】

Zは、好ましくは5員環、6員環を構成する原子団である。好ましい環構造としてはピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン、イミダジリン、オキサゾリジン、チアゾリジン、セレナゾリジン、ピロリン、イミダゾリン、イソインドリン、テトラヒドロイソキノリン、テトラヒドロピリジン、ジヒドロピリジン、ジヒドロイソキノリン、オキサゾリン、チアゾリン、セレナゾリン、ピロール等の環構造が挙げられる。

10

【0053】

本発明で使用するヒンダードアミン化合物は、上記のような構造単位を有すればよいので、環を構成していない、窒素原子の結合部及びZの結合部には、本発明の作用効果を発揮させるかぎり任意の原子または基が結合してもよい。その例として、窒素原子の結合部には、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基；及び任意の環状基(これらの基の中には、カルボニル基、カルボキシ基、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子が含まれていてもよい)、Zの結合部には、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基；チオアルキル基、チオアリール基、チオアラルキル基；アルキル基、アリール基又はアラルキル置換アミノ基；及び任意の環状基(これらの基の中には、カルボニル基、カルボキシ基、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子が含まれていてもよい)が挙げられる。

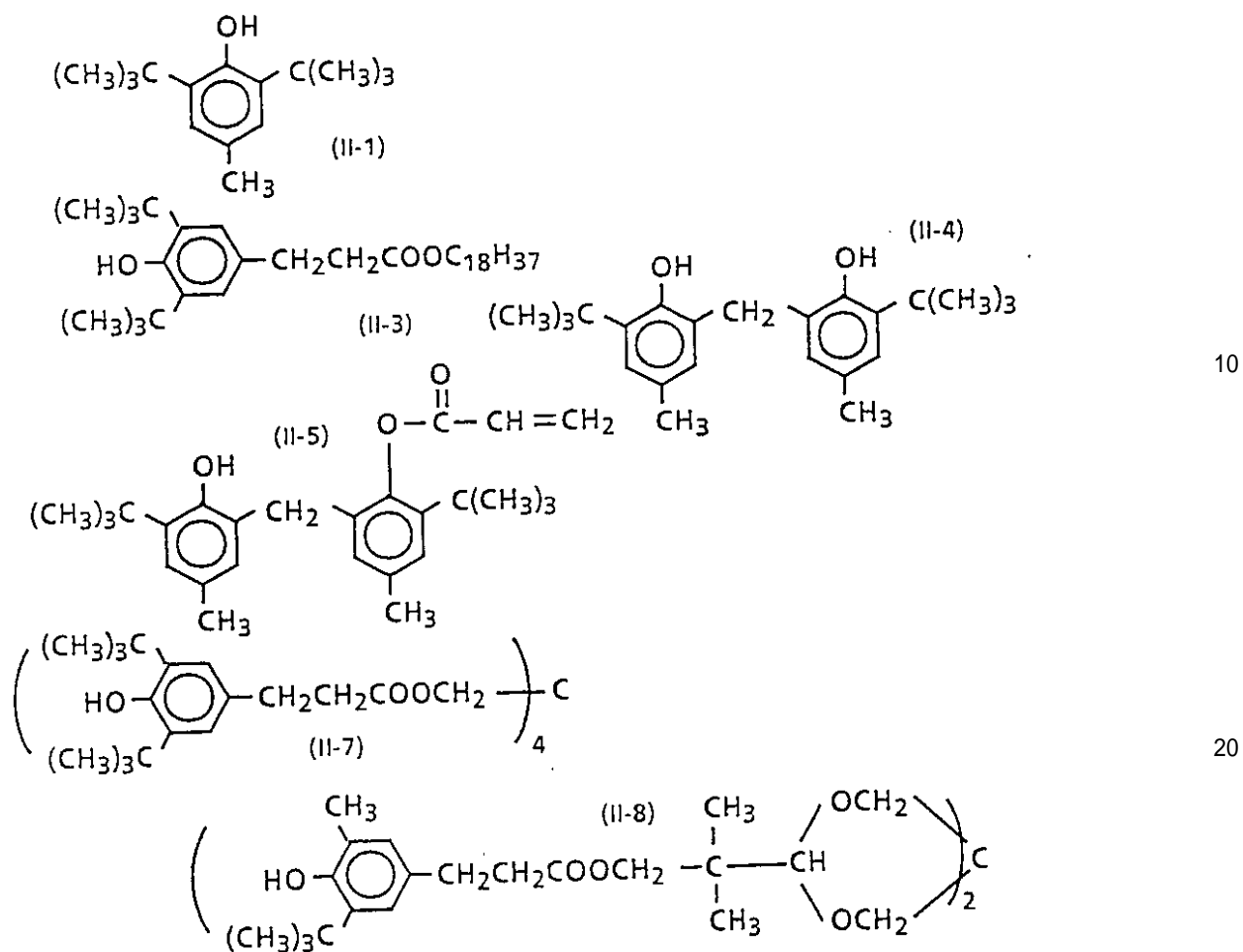
20

【0054】

次にヒンダードフェノール構造単位を有する化合物(II)とヒンダードアミン構造単位を有する化合物(III)の具体例を示す。

【0055】

【化21】

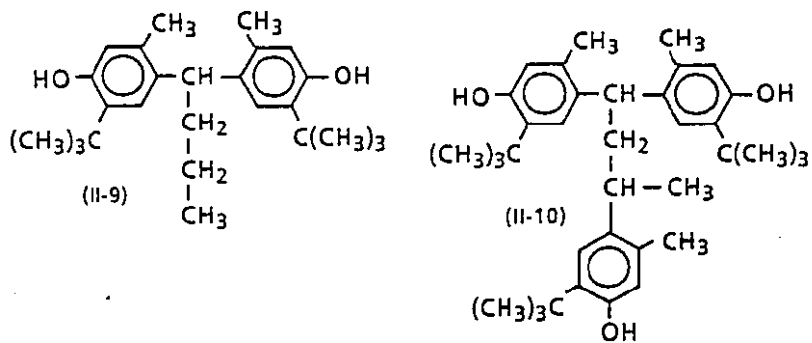


【 0 0 5 6 】
【 化 2 2 】

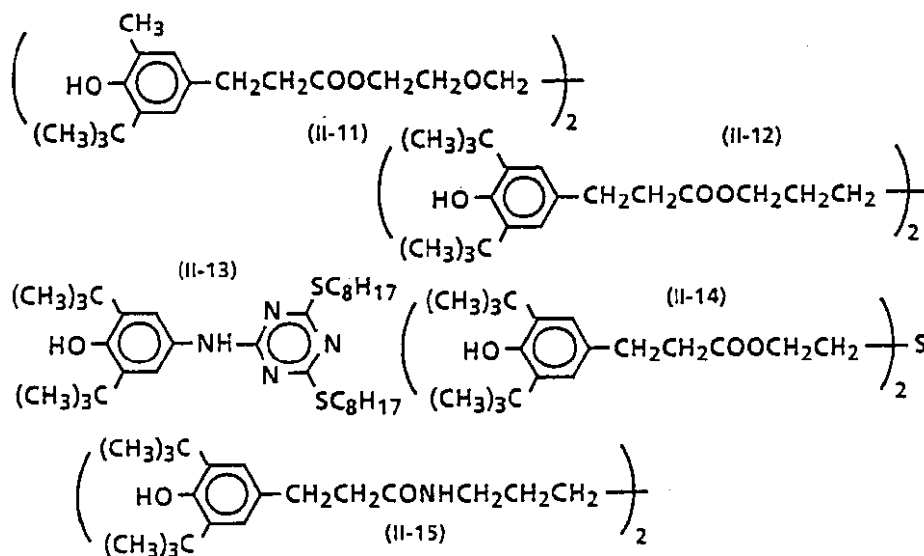
10

20

30



10

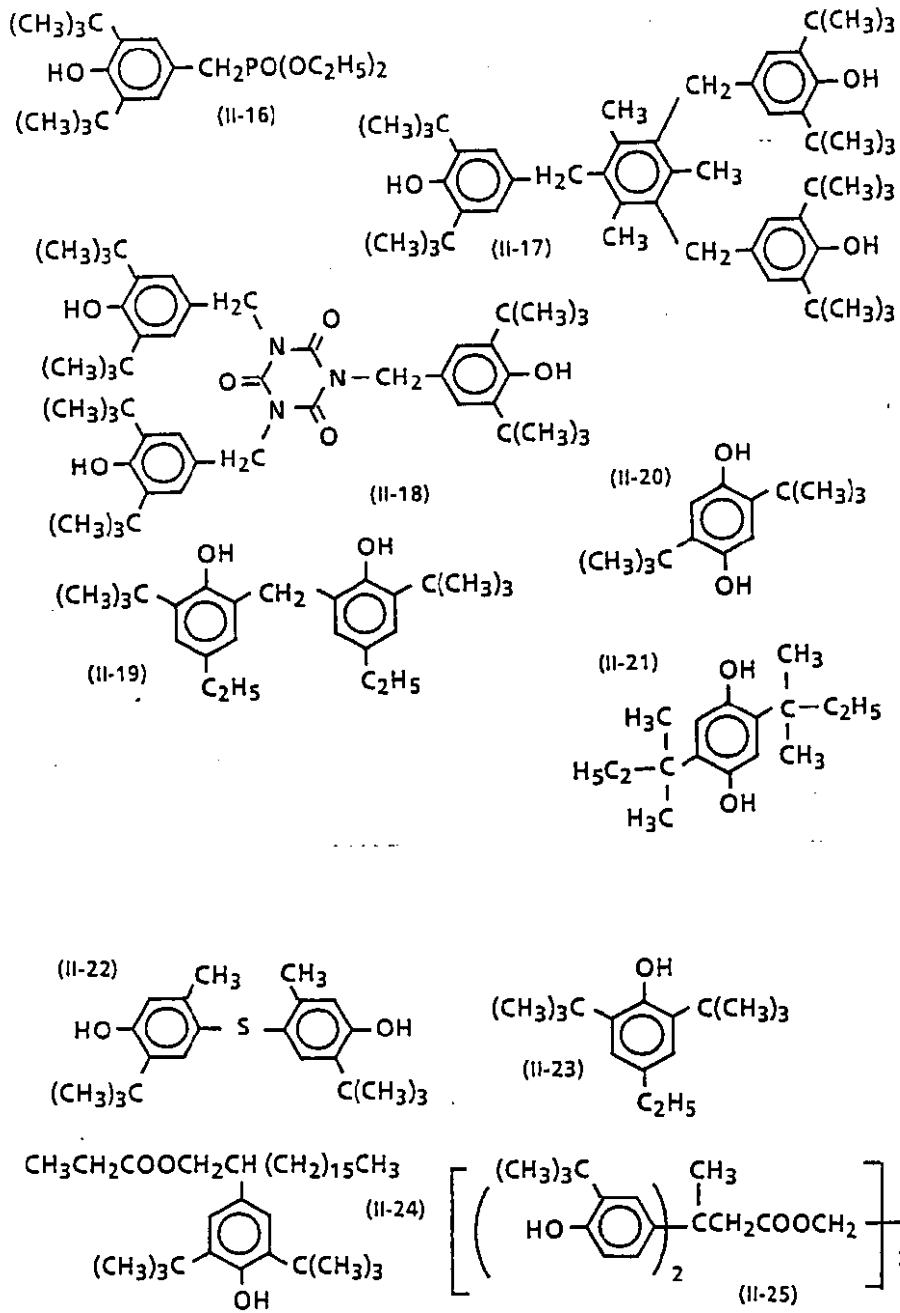


20

30

【 0 0 5 7 】

【 化 2 3 】



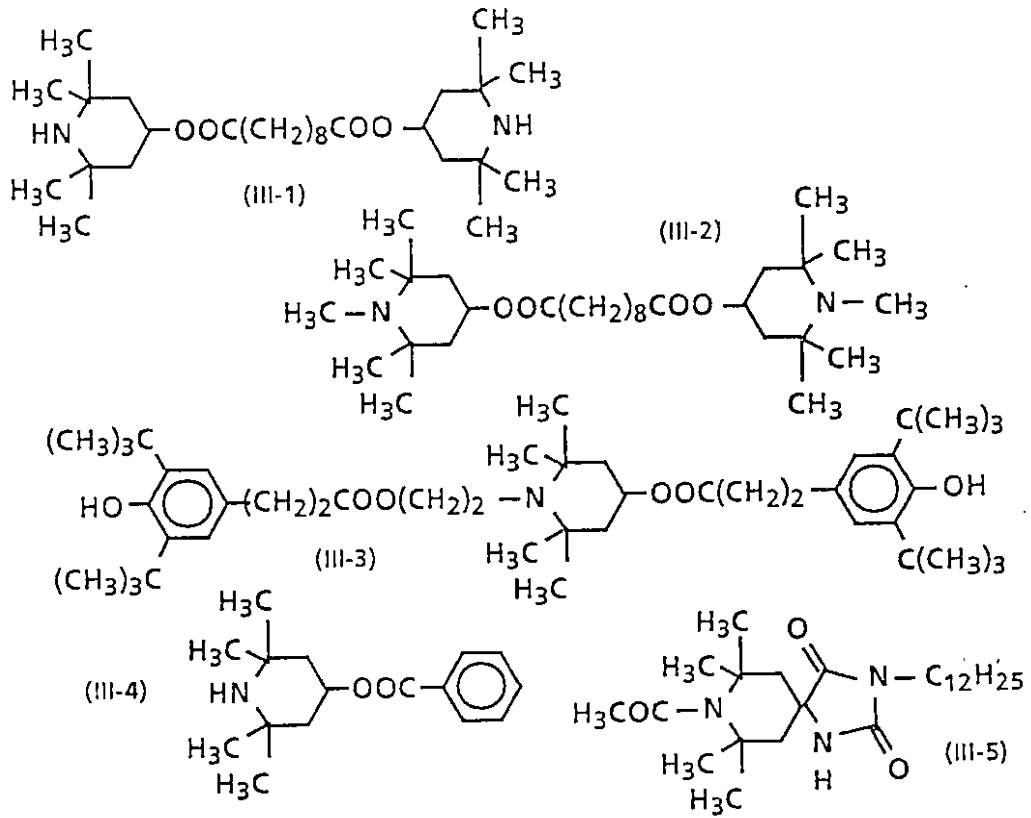
10

20

30

【 0 0 5 8 】

【 化 2 4 】

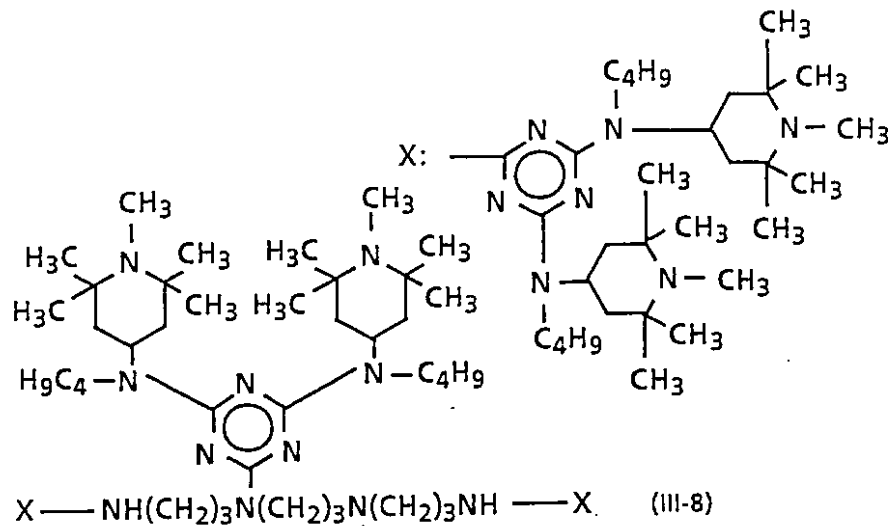


10

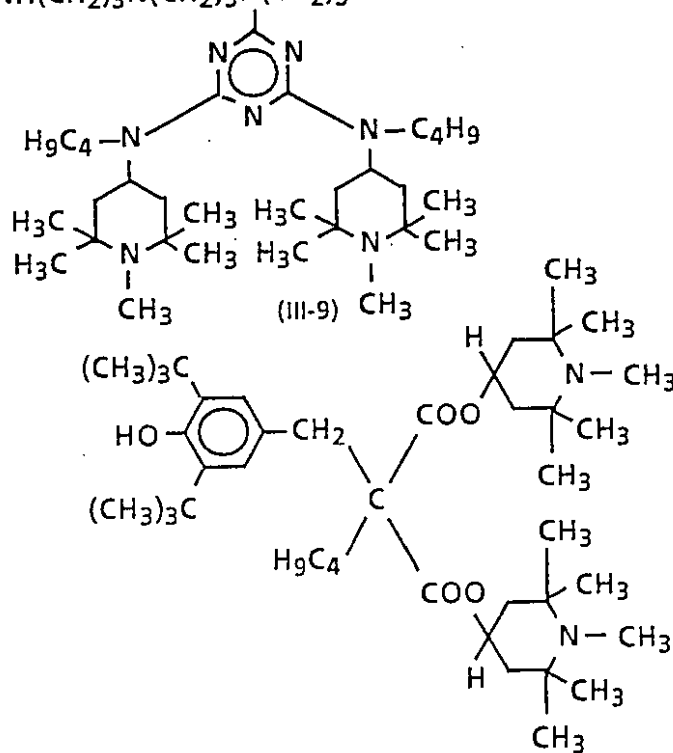
20

【 0 0 5 9 】

【 化 2 5 】



10



20

30

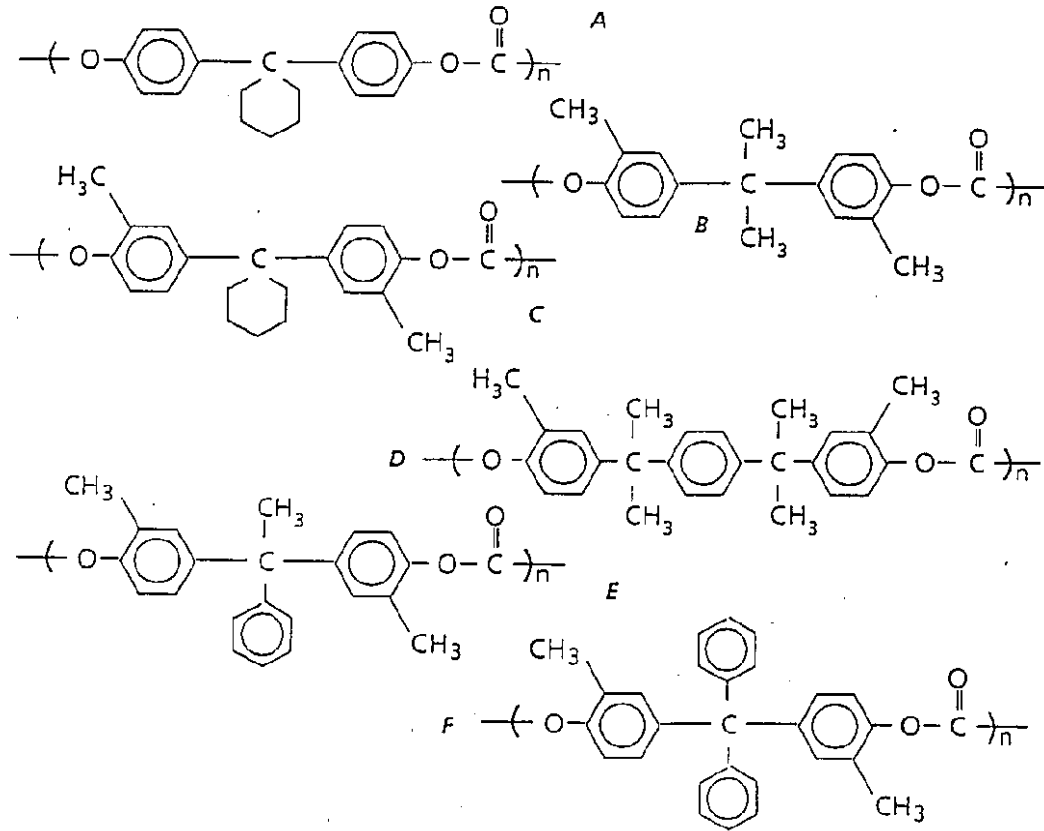
【 0 0 6 0 】

本発明において、感光層が前記電荷輸送性高分子化合物に加え、ポリカーボネート樹脂を含有することが好ましい。特に、下記一般式(A)～(F)で示されるポリカーボネート樹脂を含有することが好ましい。これによって、通常電荷輸送材/結着樹脂の電荷輸送層に比較して、本発明での電荷輸送性高分子材料はその構成上電荷輸送性の成分が多くなるため結着樹脂を加えることで放電生成物に対する耐性を改善する。

40

【 0 0 6 1 】

【 化 2 6 】



10

20

【0062】

次に、図面を参照しつつ、本発明の電子写真感光体について説明する。

図1～6は、本発明の電子写真感光体の実施例の模式的断面図であって、図1は、電荷発生層1および電荷輸送層2が導電性支持体3の上に形成されている感光体を、図2は、導電性支持体3の上に下引層4が設けられている感光体を、図3は、表面に保護層5が設けられている感光体を、図4は、図1で示した構造に対して、導下引層4が電性支持体3の上に、保護層5が表面に加えられた感光体を、図5は、導電性支持体1の上に感光層としての光導電層6が形成されている感光体を、図6は、導電性支持体3の上に下引層4が設けられている感光体をそれぞれ示す。なお、図1ないし図4は感光層が積層構造を有する場合、図5および図6は感光層が単層構造を有する場合を示す。

30

【0063】

導電性支持体3としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、及び、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた、紙及びプラスチックフィルム等があげられる。これらの導電性支持体3は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて導電性支持体3の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の陽極酸化被膜処理、熱水酸化処理や薬品処理、および、着色処理等または、砂目立てなどの乱反射処理等を行うことができる。

40

【0064】

本発明の電子写真用感光体において、導電性支持体3上に被覆される感光層は、図1～4に示した、電荷発生層1と電荷輸送層2とに機能分離された積層構造であっても図5、6に示した単層構造の光導電層6であってもよい。これらの感光層は、電荷発生材料、電荷輸送性高分子化合物、またはそれらの両者が含有された塗膜より構成される。

【0065】

50

感光層が積層構造の場合には、電荷発生層1と電荷輸送層2の積層順序はいずれが上層であってもよいが、電荷輸送層2を上層とした場合について主として以下に述べる。

【0066】

電荷発生層1は電荷発生材料を真空蒸着により形成するか、あるいは有機溶剤中の結着樹脂に電荷発生材料を分散し塗布することにより形成することができる。本発明において使用され得る電荷発生材料としては、非晶質セレン、結晶性セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、その他セレン化合物およびセレン合金、粒状セレン、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系光導電性材料、フタロシアニン系、スクアリウム系、アントアントロン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノ系、ピレン系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の有機顔料および染料が用いられる。

10

【0067】

これらの中でもフタロシアニン顔料、特に無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ガリウムフタロシアニンをを用いた感光体は、近赤外線の半導体レーザー波長(780~830nm)で感度が高く、長期に渡って安定な電気特性を示す。

【0068】

具体的には、CuKによるX線回析スペクトルのブラッグ角度($2 \pm 0.2^\circ$)において、少なくとも 6.8° 、 12.8° 、 15.8° 、および 26.0° に強い回析ピークを有するガリウムフタロシアニン、CuKによるX線回析スペクトルのブラッグ角度($2 \pm 0.2^\circ$)において、少なくとも 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 、および 28.3° に強い回析ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン(図7参照)、CuKによるX線回析スペクトルのブラッグ角度($2 \pm 0.2^\circ$)において、少なくとも 7.4° 、 16.6° 、 25.5° および 28.3° に強い回析ピークを有するクロロガリウムフタロシアニンを好ましいものとして挙げることができる。

20

【0069】

また可視光波長領域においては、アントアントロン系顔料が長期に渡って安定な電気特性を示し、粒状セレン、特に粒状三方晶系セレンにおいては長期に渡って安定な電気特性を示すほかに、さらに高感度の特性を示す。

【0070】

電荷発生層1における結着樹脂としては、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ト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アセタール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル型ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂、ポリビニルアントラセン樹脂、ポリビニルピレン等がある。

30

【0071】

これらの中で特にポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂が前記フタロシアニン系あるいはアントアントロン系顔料および粒状三方晶セレンを良く分散させ、顔料が凝集せず長期にわたり分散塗工液が安定で、その塗工液を用いることで均一な被膜を形成し、その結果、電気特性を良くし画質欠陥を少なくすることができる。しかしながら、通常の状態では被膜を形成しうる樹脂であればこれらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

40

【0072】

電荷発生材料と結着樹脂との配合比は、体積比で、5:1~1:2の範囲が好ましい。

【0073】

塗工液を調製する際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノ

50

ール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、クロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の通常使用される有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0074】

塗工液の塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常使用される方法を用いることができる。電荷発生層1の厚みは一般的に0.01~5 μ m、好ましくは0.1~2.0 μ mが適当である。この厚さが0.01 μ mよりも薄いと、電荷発生層1を均一に形成することが困難になり、5 μ mを越えると電子写真特性が著しく低下する傾向がある。

10

【0075】

本発明の電子写真感光体における電荷輸送層2において、電荷輸送性高分子化合物の好ましい重量平均分子量(Mw)は5,000~750,000、さらに好ましくは50,000~500,000である。さらに前記ポリカーボネート樹脂と混合して用いる場合の配合比、つまり電荷輸送性高分子化合物：ポリカーボネート樹脂(重量比)は、5:1~1:1が好ましい。

【0076】

本発明の電子写真感光体における電荷輸送層2において、電荷輸送性高分子化合物に対するヒンダードフェノール構造を有する化合物またはヒンダードアミン構造を有する化合物の組成比は、電荷輸送性高分子化合物100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲が適当であり、0.1~5重量部の範囲が特に好ましい。ヒンダードフェノール構造を有する化合物およびヒンダードアミン構造を有する化合物はそれぞれ単独に用いることができるが、混合して用いるとその効果は著しく高まる。

20

【0077】

またこれらの化合物の他に、電荷輸送層2に酸化防止剤として、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ヒドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等を添加してもよい。光安定剤として、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体を電荷輸送層2に添加剤として用いることができる。また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を電荷輸送層2に含有させることができる。本発明の感光体に使用可能な電子受容物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等をあげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やCl, CN, NO₂等の電子吸引力置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

30

【0078】

本発明において、感光層中に良好な表面性を得ることを主たる目的として最表面層に添加剤を加えることができる。この種の添加剤としては、塗料用の改質剤として知られているものが使用できる。例えばジメチルシリコンオイルのようなアルキル変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルのような芳香族変性シリコンオイルなどが好ましい例である。これらの添加剤は、電荷輸送層の固形分に対して、1~10,000ppm、好ましくは5~2,000ppmの添加をすればよい。

40

【0079】

さらに電荷輸送層2を設けるときに用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状または直鎖状のエ

50

ーテル類等の通常の有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0080】

また、塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0081】

本発明で用いる電荷輸送層2の厚みは一般的には、5～70 μm 、好ましくは10～50 μm に設定される。この厚さが5 μm 未満であると、初期帯電電位が低くなりやすく、70 μm を越えると電子写真特性と画質が低下する傾向がある。またこの電荷輸送層2は他の化合物群からなる電荷輸送層上に設けられることで、保護層として用いるにも好適である。この場合の電荷輸送層としては、前述の電荷輸送性高分子化合物、電荷輸送性高分子化合物とポリカーボネート樹脂及び従来からの低分子の電荷輸送材が結着樹脂中に分子分散されたものを用いることができる。

10

【0082】

本発明における電子写真感光体の感光層が単層構造からなる場合には、電荷発生材料、電荷輸送性高分子化合物、ヒンダードフェノール構造を有する化合物、ヒンダードアミン構造およびポリカーボネート樹脂を有する化合物は感光層が積層構造からなる場合と同様のものが用いられ、さらに必要に応じて上述したような酸化防止剤、光安定剤、表面平滑剤等の添加剤が感光層中に含まれる。

20

【0083】

単層型感光体において、電荷発生材料の組成比は、電荷輸送性高分子化合物に対して、0.1～20重量%、好ましくは0.5～5重量%が適当である。

【0084】

導電性支持体3上に単層の感光層を被覆するには、電荷輸送層を形成する場合に例示したような溶剤中に上記の構成成分を均一に溶解または分散させた後、前述の通常の塗布方法によって塗布し、乾燥すればよい。単層型感光体の厚みは、一般的には5～70 μm 、好ましくは、10～40 μm に設定される。

【0085】

本発明においては、図2、4、6に示したように、導電性支持体3と、感光層の間に下引層4を設けることが好ましい。この下引層4は感光層の帯電時において導電性支持体3から感光層への電荷の注入を阻止するとともに、感光層を導電性支持体3に対して一体的に接着保持せしめる接着層としての作用、あるいは、場合によっては導電性支持体3の光の反射光防止作用等を示す。

30

【0086】

この下引層4に用いる結着樹脂としては、以下のものを挙げるることができる。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、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、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、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、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、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。これらの材料は単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

40

【0087】

さらに、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、チタン酸バリウム、シリコーン樹脂等の微粒子と混合することができる。

【0088】

下引層4を形成する際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコテ

50

イング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法が採用される。下引層4の厚みは0.01~10 μ m、好ましくは0.05~2 μ mが適当である。

【0089】

本発明の電子写真感光体においては、感光層上に保護層、つまり、単層型感光体の場合には感光層上に、また、例えば、図3、4に示した積層型感光体の場合には電荷輸送層2上に保護層5を形成してもよい。

【0090】

本発明の電子写真感光体に対して接触帯電を行う導電性部材の形状はブラシ状、ブレード状、ピン電極状、あるいはローラー状等何れでもよく、なかでもローラー状部材を用いることが好ましい。通常ローラー状部材は外側から抵抗層とそれらを支持する弾性層と芯材から構成される。さらに必要に応じて抵抗層の外側に保護層を設けることができる。

10

【0091】

芯材の材質としては導電性を有するもので、一般には鉄、銅、真鍮、ステンレス、アルミニウム、ニッケル等が用いられる。またその他導電性粒子等を分散した樹脂成形品等を用いることができる。

【0092】

弾性層の材質としては導電性あるいは半導電性を有するもので、一般にはゴム材に導電性粒子あるいは半導電性粒子を分散したものである。

【0093】

ゴム材としてはEPDM、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブチレン、SBR、CR、NBR、シリコンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、SBS、熱可塑性エラストマー、ノルボネゴム、フロロシリコンゴム、エチレンオキシドゴム等が用いられる。導電性粒子あるいは半導電性粒子としてはカーボンブラック、亜鉛、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、クロム、チタニウム等の金属、 $ZnO-Al_2O_3$ 、 $SnO_2-Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3-SnO_2$ 、 $ZnO-TiO_2$ 、 $MgO-Al_2O_3$ 、 $FeO-TiO_2$ 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 MgO 等の金属酸化物が用いることができ、これらの材料は単独あるいは2種以上混合して用いても良く、2種以上の場合は一方が微粒子状でも良く、微粒子はフッ素系樹脂の微粒子を用いることができる。

20

30

【0094】

抵抗層およびその外側の保護層の材質としては結着樹脂に導電性粒子あるいは半導電性粒子を分散し、その抵抗を制御したもので、抵抗率としては $10^3 \sim 10^{14}$ cm、好ましくは $10^5 \sim 10^{12}$ cm、さらに好ましくは $10^7 \sim 10^{12}$ cmがよい。また膜厚としては0.01~1000 μ m、好ましくは0.1~500 μ m、さらに好ましくは0.5~100 μ mがよい。

【0095】

結着樹脂としてはアクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリチオフェン樹脂、PFA、FEP、PET等のポリオレフィン樹脂、スチレンブタジエン樹脂等が用いられる。

40

【0096】

導電性粒子あるいは半導電性粒子としては弾性層と同様のカーボンブラック、金属、金属酸化物が用いられる。また抵抗層およびその外側の保護層には、必要に応じてヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の酸化防止剤、クレー、カオリン等の充填剤、シリコンオイル等の潤滑剤を添加することができる。これらの層を形成する手段としてはブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、真空蒸着法、プラズマコーティング法等を用いることができる。

50

【0097】

これらの導電性部材を用いて感光体を帯電させる方法としては、導電性部材に電圧を印加するが、印加電圧は直流電圧に交流電圧を重畳したものが好ましく、直流電圧のみでは均一な帯電を得ることが難しい。

【0098】

電圧の範囲としては直流電圧は正または負の50～2000Vが好ましく、特に100～1500Vが好ましい。重畳する交流電圧としてはピーク間電圧が400～1800V、好ましくは800～1600V、さらに好ましくは1200～1600Vが好ましい。このピーク間電圧が1800Vを越えると、交流電圧を重畳しない場合より均一な帯電が得られなくなる。交流電圧の周波数は100～2000Hzが好ましい。

10

【0099】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0100】

実施例1

アルミニウム基体上にジルコニウム化合物（商品名：オルガチックスZC540、マツモト製薬社製）10部およびシラン化合物（商品名：A1110、日本ユニカー社製）1部とi-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥し膜厚0.1μmの下引き層を形成した。

【0101】

次に電荷発生材料として図7に示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアンを1部、カルボキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（商品名：VMCH、ユニオンカーバイド社製）1部およびクロロベンゼン100部との混合物をガラスビーズと共にサンドミルで1時間分散処理し、得られた塗布液を上記下引き層上に浸漬コーティング法で塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して、膜厚0.25μmの電荷発生層を形成した。

20

【0102】

次に電荷輸送性高分子化合物として前記例示化合物No.91（重量平均分子量87,000）：20部とヒンダードフェール化合物として前記例示化合物II-1：0.5部とをモノクロロベンゼン：60部及びテトラヒドロフラン：30部の混合物に溶解し、得られた塗布液を上記の電荷発生層上に塗布し、115℃において60分間加熱乾燥、膜厚約20μmの電荷輸送層を形成した。

30

【0103】

以上のようにしてドラム状アルミニウム基体上に感光層を作製した。

次に芯材として直径6mmのステンレス棒を用い、弾性層として抵抗 10^6 Ω/cmの導電性EPDMゴムを用い、抵抗層として 10^9 Ω/cmのエピクロルヒドリンゴムを用いて直径12mmの導電性ロールを形成した。

【0104】

このようにして得られた感光体と導電性ロールをレーザービームプリンタの現像機位置に表面電位計（Trek社製）を装着した試験装置（XP-15改造機、富士ゼロックス社製）に装着して、導電性ロールに直流電圧：-600V、交流電圧：1500V（ピーク間電圧、周波数：1kHz）を印加して（接触式帯電）、初期の画質を評価し、さらにプリントを10万回繰り返してから、その後の画質を評価するとともに、最表面層の摩耗量を測定した。それらの結果を表9に示す。

40

【0105】

さらに、上のように作製した別の感光体を、スコロトロンに帯電方法（非接触式帯電）を持つ通常のレーザービームプリンタ（XP-15、富士ゼロックス社製）を改造した前記と同様の試験装置に装着して同様の評価を行い、その結果を表10に示す。

参考例1

実施例1で用いた例示化合物II-1を用いなかった以外は実施例1と同様にして電子写

50

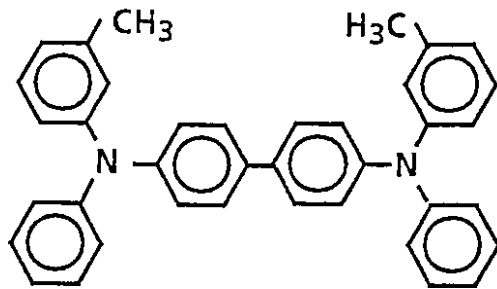
真感光体を作製し、同様の試験を行った。その結果を表 9 および 10 に示す。

比較例 1 (公知例)

実施例 1 における電荷輸送層の例示化合物 No. 91 で示される電荷輸送高分子化合物の代わりに、電荷輸送材料として下記構造式で示されるベンジジン化合物：8 重量部および結着樹脂としてポリカーボネート樹脂 C (粘度平均分子量 45,000)：12 重量部とヒンダードフェール化合物として前記例示化合物 II-1：0.5 部とをモノクロロベンゼン 80 部に溶解し、得られた塗布液を用いて低分子分散型の電荷輸送層にした以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の試験を行った。その結果を表 9 および 10 に示す。

【0106】

【化 27】



【0107】

実施例 3

実施例 1 で用いた例示化合物 II-1 に加えてヒンダードアミン化合物として前記例示化合物 III-3：0.5 部を加えた以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の試験を行った。その結果を表 9 および 10 に示す。

実施例 6

実施例 1 で用いた例示化合物 II-1 に加えてヒンダードアミン化合物として前記例示化合物 III-2：0.5 部を加えた以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の試験を行った。その結果を表 9 および 10 に示す。実施例 7

実施例 1 における電荷輸送層の例示化合物 No. 91 (重量平均分子量 87,000)：20 部の代わりに、例示化合物 No. 91 (重量平均分子量 87,000)：15 部と、ポリカーボネート樹脂 C (粘度平均分子量 45,000)：5 部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の試験を行った。その結果を表 9 および 10 に示す。

【0108】

【表 9】

10

20

30

	10万プリント後の画質	摩耗量 (μm)
実施例.1	問題なし	4.7
参考例.1	6.5万プリント後に濃度不足および 像流れによる欠陥発生	4.5
比較例.1	2万プリント後に摩耗傷による 欠陥発生	14.1
実施例.3	問題なし	5.0
実施例.6	問題なし	4.1
実施例.7	問題なし	6.2

10

【0109】

【表10】

20

	10万プリント後の画質	摩耗量 (μm)
実施例.1	問題なし	3.6
参考例.1	8万プリント後に濃度不足および 像流れによる欠陥発生	3.6
比較例.1	2.5万プリント後に摩耗傷による 欠陥発生	12.1
実施例.3	問題なし	4.0
実施例.6	問題なし	3.2
実施例.7	問題なし	5.3

30

【0110】

上記の比較から明らかなように、接触式及び非接触式帯電方法においても、本発明に係わる実施例の電子写真感光体は、優れた繰り返画像安定性を維持して、かつ高耐摩耗性を有するものである。

【0111】

【発明の効果】

本発明の電子写真用感光体においては、感光層は、電荷輸送性高分子化合物として一般式(I-1)及び(I-2)で表される構造の少なくとも1種を繰り返し単位の部分構造として含有し、更に該感光層は、特定のヒンダードフェノール化合物及び特定ヒンダードア

40

50

ミン化合物を少なくとも1種含有することによって、耐摩耗性や耐コロナ放電性、耐トナーフィルミング性が高く、複写機、プリンター等の中で長期間繰り返し使用しても感光層に問題を発生することがなく、電子写真特性も低下しない。即ち、本発明の電子写真用感光体は、優れた画質のコピー画像を長期間に渡って得ることができる高耐久性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の一例の模式的断面図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の他の一例の模式的断面図である。

【図3】本発明の電子写真感光体の他の一例の模式的断面図である。

【図4】本発明の電子写真感光体の他の一例の模式的断面図である。

【図5】本発明の電子写真感光体の他の一例の模式的断面図である。

【図6】本発明の電子写真感光体の他の一例の模式的断面図である。

【図7】実施例に使用したヒドロキシガリウムフタロシアニンの(CuKを使用した)粉末X線回折スペクトル図である。

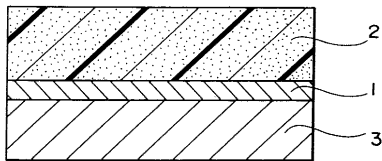
【符号の説明】

- 1 電荷発生層
- 2 電荷輸送層
- 3 導電性支持体
- 4 下引き層
- 5 保護層
- 6 光導電層

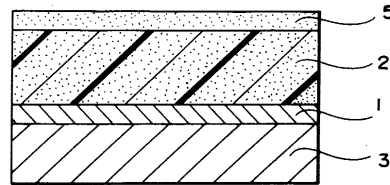
10

20

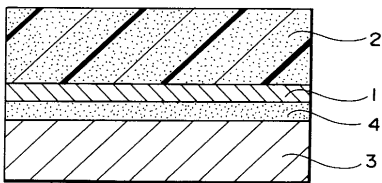
【図1】



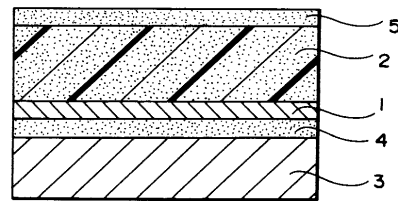
【図3】



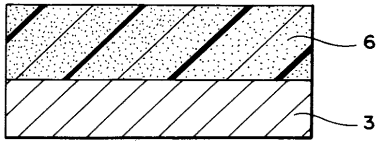
【図2】



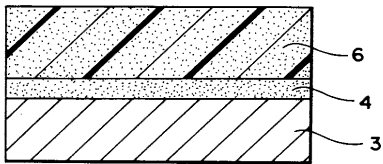
【図4】



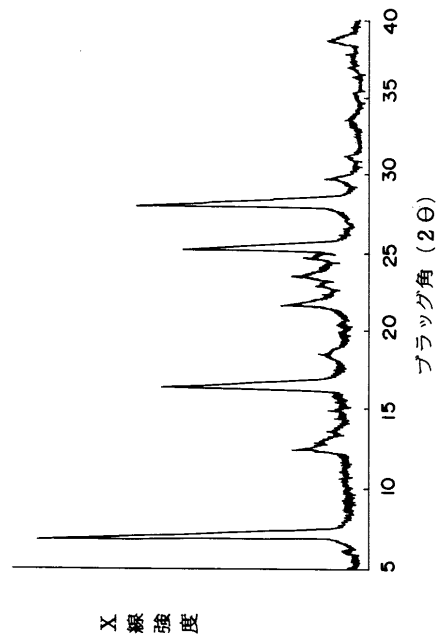
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 石井 徹
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 額田 克己
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 岩崎 真宏
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 東 武敏
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 小島 文夫
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平02-055364(JP,A)
特開平03-063653(JP,A)
特開平04-276761(JP,A)
特開平05-232727(JP,A)
特開平05-295096(JP,A)
特開平07-013376(JP,A)
特開平07-199503(JP,A)
特開平07-225486(JP,A)
特開平07-271063(JP,A)
特開昭63-018355(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G03G 5/00