

(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2009-80233

(P2009-80233A)

(43) 公開日 平成21年4月16日(2009.4.16)

(51) Int.Cl.

G03G 5/06 (2006.01)

F1

G03G 5/06 315Z

テーマコード(参考)

2H068

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-248547 (P2007-248547)

(22) 出願日 平成19年9月26日 (2007.9.26)

(71) 出願人 000006150

京セラミタ株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 岡田 英樹

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

京セラミタ株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA20 AA31 BA16 BA63 FA13

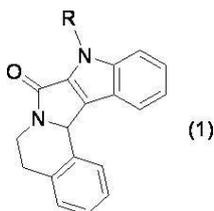
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 高い感度を有する電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】 導電性基体上に、少なくとも電子輸送剤、電荷発生剤およびバインダ樹脂を含有した感光層が設けられた電子写真感光体であって、前記電子輸送剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする電子写真感光体である。

【化1】



[式中、Rは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数3～10のシクロアルキル基を示す。]

【選択図】なし

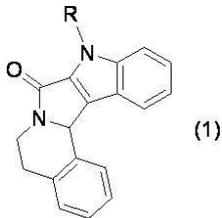
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基体上に、少なくとも電子輸送剤、電荷発生剤およびバインダ樹脂を含有した感光層が設けられた電子写真感光体であって、

前記電子輸送剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



10

[式中、Rは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数3～10のシクロアルキル基を示す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、複写機、ファクシミリ、プリンタなどの画像形成装置に使用される電子写真感光体に関する。

【背景技術】

【0002】

上記の画像形成装置では、当該装置に用いられる光源の波長領域に感度を有する種々の感光体が使用されている。その1つはセレンなどの無機材料を感光層に用いた無機感光体であり、他は有機材料を感光層に用いた有機感光体である。有機感光体は、無機感光体に比べて製造が容易であり、かつ電荷発生剤、電荷輸送剤(電子輸送剤・正孔輸送剤)、バインダ樹脂などの材料選択肢が多様で、機能設計の自由度が高いことから、近年、多く使用されるようになってきている。

30

【0003】

有機感光体には、電荷発生剤を含有した電荷発生層と電荷輸送剤を含有した電荷輸送層との積層構造からなる、いわゆる積層型感光体と、電荷発生剤と電荷輸送剤とを単一層に含有させた、いわゆる単層型感光体とがある。

【0004】

これらの有機感光体に電荷輸送剤として含有される電子輸送剤には、一般に、3,5-ジメチル-3',5'-ジテ-ブチルジフェノキノンが使用される。しかしながら、この電子輸送剤を含有した感光体では十分な感度が得られない。

【0005】

一方、特許文献1には電子写真感光体の残留電位を低くして、光感度を向上させることができ、特に単層型の感光体として好適に使用できる化合物として、フェニルベンゾジフラノン誘導体が開示されている。しかしながら、フェニルベンゾジフラノン誘導体を使用した電子写真感光体は、いまだ光感度が不十分であるという問題があった。

40

【特許文献1】特開1999-305456

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、高い感度を有する電子写真感光体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

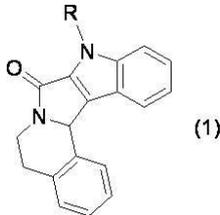
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で示す特定の構造を有するイソキノリノン誘導体を電子輸送剤として使用することにより、電子写真感光体の感度を向上させることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明における電子写真感光体は、導電性基体上に、少なくとも電子輸送剤、電荷発生剤およびバインダ樹脂を含有した感光層が設けられたものであって、前記電子輸送剤が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする。

【0009】

【化1】



10

【0010】

[式中、Rは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアラルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数3～10のシクロアルキル基を示す。]

20

【発明の効果】

【0011】

本発明の電子写真感光体は、バインダ樹脂等との相溶性に優れ且つ高い電荷移動度を示す前記一般式(1)で表される化合物を電子輸送剤として使用するので、残留電位を効果的に低下させ、高い感度を得ることができると共に、良好な画像が得られるという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、少なくとも電子輸送剤、電荷発生剤およびバインダ樹脂を含有し、さらに必要に応じて正孔輸送剤を含有した感光層を設けたものである。この感光層には、単層型感光層と積層型感光層とがあるが、本発明には、いずれの感光層も適用可能である。

30

<電子輸送剤>

本発明において使用する電子輸送剤は、前記一般式(1)で表される化合物である。この化合物は、溶解性が高いので、バインダ樹脂等との相溶性に優れると共に、長い共役結合を有しているので、高い電荷移動度を示す。

Rにおけるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシルなどの炭素数1～6のアルキル基が挙げられる。また、アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。

40

Rにおけるアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。

Rにおけるアラルキル基としては、例えばベンジル、p-メチルベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル基などが挙げられる。

Rにおけるアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル、トリル、キシリル、アントリル、フェナントリル等など炭素数6～20のアリール基が挙げられる。前記アリール基

50

は 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよく、置換基として、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基などが挙げられる。

R におけるシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。

一般式 (1) 中、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、アリール基などが挙げられる。

【 0 0 1 3 】

一般式 (1) の合成方法を、下記化学反応式 (1) に基づいて説明する。

【 0 0 1 4 】

化合物 (A) の塩化メチレン溶液に、酢酸クロライド[®]を加えて攪拌し、化合物 (A) の塩 (A') を形成する。次いでそこにトリフルオロメタンスルホン酸を滴下し、室温で 1 ~ 5 時間攪拌する。

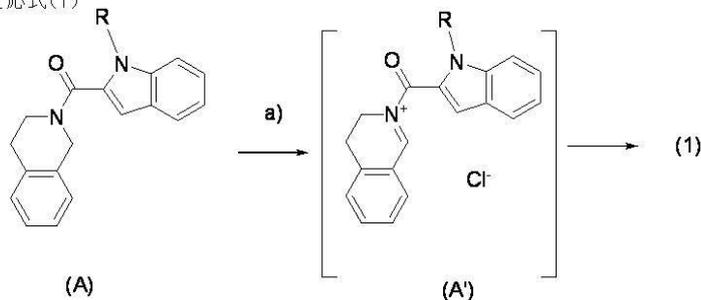
【 0 0 1 5 】

反応後、有機層から得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することで化合物 (1) を得ることができる。

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】

反応式(1)



【 0 0 1 7 】

(式中、R は上記と同様である。)

本発明では、上記一般式 (1) で表される化合物に加えて、公知の他の電子輸送剤を併用することもできる。これら他の電子輸送剤としては、例えばジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、マロノニトリル誘導体、チオピラン誘導体、チオキサントン誘導体 (2 , 4 , 8 - トリニトロチオキサントン等)、フルオレノン誘導体 (3 , 4 , 5 , 7 - テトラニトロ - 9 - フルオレノン誘導体等)、アントラセン誘導体、アクリジン誘導体、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、無水コハク酸誘導体、無水マレイン酸誘導体、ジプロモ無水マレイン酸誘導体等の、電子受容性を有する化合物が挙げられる。

< 電荷発生剤 >

前記電荷発生剤としては、例えば無金属フタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、 β -チタニルフタロシアニン、 γ -チタニルフタロシアニン、 ν -ヒドロキシガリウムフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ビスアゾ顔料、ジオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム顔料、アンサンスロン顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料といった有機光導電体、セレン、セレン - テルル、セレン - ヒ素、硫化カドミニウム、アモルファスシリコンといった無機光導電材料などが挙げられる。中でも無金属フタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、 β -チタニルフタロシアニン、 γ -チタニルフタロシアニン、 ν -ヒドロキシガリウムフタロシアニンが好ましい。これらの電荷発生剤は単

10

20

30

40

50

独でまたは2種以上をブレンドして用いてもよい。

< バインダ樹脂 >

前記バインダ樹脂としては、例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリアステル、アルキッド樹脂、ポリウレタン、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシ-アクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で利用できるほか、2種以上をブレンドすることもできる。

10

< 正孔輸送剤 >

さらに、本発明では正孔輸送剤を感光層に含有させてもよい。特に単層型感光体では、感光層中に正孔輸送剤および電子輸送剤が含有される。前記正孔輸送剤としては、例えばN, N, N', N'-テトラフェニルベンジジン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニルフェニレンジアミン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニルナフチレンジアミン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニルフェナントリレンジアミン誘導体、2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセンなどのスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンなどのピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物や、縮合多環式化合物が挙げられる。

20

< 感光層 >

(単層型)

本発明における単層型感光層は、上記した電子輸送剤、電荷発生剤、バインダ樹脂を同一層に含有した単一の感光層で構成されるものである。この単層型感光層は、層構成が簡単に生産性に優れており、層を形成する際の被膜欠陥を抑制でき、層間の界面が少なく光学的特性を向上できるという利点がある。なお、電荷輸送剤には電子輸送剤と正孔輸送剤とがあり、上記したように、特に単層型感光体においては、電子輸送剤と正孔輸送剤とを併用するのが好ましい。

30

【0018】

前記単層型感光層の膜厚は5~100 μ m、好ましくは10~50 μ mである。単層型感光層においては、バインダ樹脂100質量部に対して電荷発生剤を0.1~50質量部、好ましくは0.5~30質量部の割合で、電子輸送剤を5~100質量部、好ましくは10~80質量部の割合でそれぞれ含有させるのがよい。また、正孔輸送剤を含有させる場合は、バインダ樹脂100質量部に対して5~500質量部、好ましくは25~200質量部の割合で含有させるのがよい。

40

(積層型)

一方、積層型感光層は、導電性基体上に電荷輸送剤を含有する電荷輸送層と、電荷発生剤を含有する電荷発生層とを積層することで構成される。また、電荷発生剤と共に電荷輸送剤を含有させた光導電層を、電荷輸送層、電荷発生層と組み合わせてもよい。積層型感光層は、上記電荷発生層、電荷輸送層などの形成順序と、両層に含有させる電荷輸送剤の種類(電子輸送剤・正孔輸送剤)によって種々の組み合わせが考えられるが、本発明においては、電荷輸送層および光導電層の少なくとも1つに、電子輸送剤として一般式(1)で表される化合物を含有させる必要がある。なお、積層型感光体は、電荷発生や電荷輸送

50

といった機能を各層に分離しているので、構成材料の無駄が少なく、感度を向上させ易いという利点を有する。

【0019】

前記電荷発生層の膜厚は0.01~5 μ m、好ましくは0.1~3 μ mであり、電荷輸送層の膜厚は2~100 μ m、好ましくは5~50 μ mである。積層型感光層のうち電荷発生層においては、バインダ樹脂100質量部に対して電荷発生剤を5~1000質量部、好ましくは30~500質量部の割合で含有させるのがよい。また、電荷輸送層においては、バインダ樹脂100質量部に対して電子輸送剤を1~250質量部、好ましくは5~150質量部の割合で含有させるのがよい。また、電子輸送剤と正孔輸送剤を併用する場合は、その総量がバインダ樹脂100質量部に対して10~500質量部、好ましくは30~200質量部の割合で含有させるのがよい。

10

【0020】

感光層には、前記した成分のほかに、画像形成に悪影響を与えない範囲で、種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤などの劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナーなどが挙げられる。また、感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。

<導電性基体>

導電性基体としては、導電性を有する各種の材料が使用可能であり、例えば鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮などの金属単体、上記金属が蒸着もしくはラミネートされたプラスチック材料、カーボンブラック等の導電性微粒子が分散されたプラスチック材料、さらにヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどで被覆されたガラスなどが挙げられる。導電性基体と感光層との間には、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光層の表面には保護層が形成されていてもよい。

20

【0021】

導電性基体は、使用する画像形成装置の構造に合わせてドラム状、シート状などの形態で使用される。この導電性基体は十分な機械的強度を有しているのが好ましい。単層型の感光層を形成するには、電子輸送剤、電荷発生剤およびバインダ樹脂、さらに必要に応じて正孔輸送剤や他の添加剤を適当な溶媒と共に、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカー、超音波分散機などを用いて混合して分散液を調製し、この分散液を導電性基体上に公知の手段で塗布して乾燥させればよい。また、積層型感光体の電荷発生層および電荷輸送層を形成するには、電荷発生剤、電荷輸送剤を適当なバインダ樹脂および溶媒と共に上記と同一の方法で分散液を調製し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。

30

【0022】

前記分散液を調製するための溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用するほか、2種以上を混合して用いてもよい。さらに、電荷発生剤および電荷輸送剤の分散性、感光体表面の平滑性を良くするために、界面活性剤、レベリング剤などを使用してもよい。

40

【0023】

50

次に実施例および比較例を挙げて本発明の電子写真感光体を説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【実施例】

【0024】

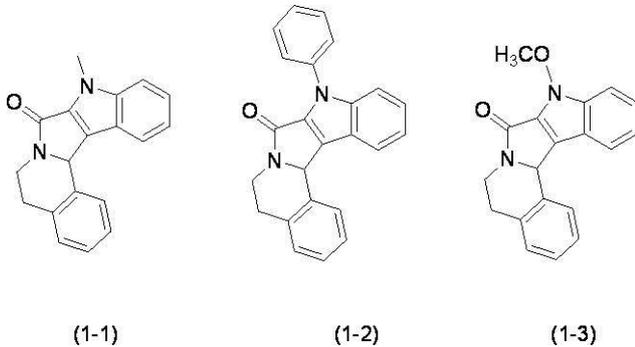
以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0025】

実施例で使用した電子輸送剤は、以下の3種類である。

【0026】

【化3】



10

【0027】

(合成例1)

化合物(1-1)の合成方法を、上記化学反応式(1-1)に基づいて説明する。

20

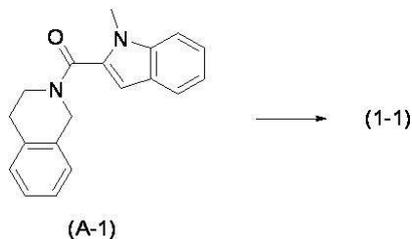
【0028】

化合物(A-1)(0.3g、1mmol)の塩化メチレン溶液に、酢酸クロライド(0.08g、1mmol)を加えて2時間撹拌した。次いでそこにトリフルオロメタンスルホン酸(0.9g、6mmol)を滴下し、室温で3時間撹拌した。反応後、反応液を氷水に注いでクロロホルムで抽出し、有機層を留去してから残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(1-1)を0.19g得た。収率65%

【0029】

【化4】

反応式(1-1)



30

【0030】

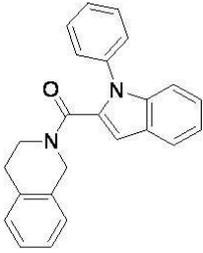
(合成例2)

合成例1において化合物(A-1)0.3gを下記化合物(A-2)0.35gに変えた以外は、合成例1と同様に行い、化合物(1-2)を0.21g得た。(収率60%)

40

【0031】

【化 5】



(A-2)

【 0 0 3 2 】

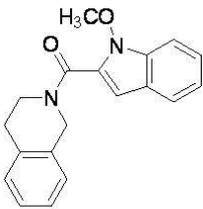
10

(合成例 3)

合成例 1 において化合物 (A - 1) 0.3 g を下記化合物 (A - 3) に変えた以外は、合成例 1 と同様に行い、化合物 (1 - 3) を 0.19 g 得た。(収率 62%)

【 0 0 3 3 】

【化 6】



(A-3)

20

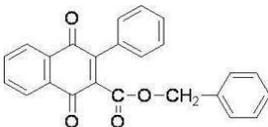
【 0 0 3 4 】

比較例で使用した電子輸送剤、実施例および比較例で使用した電荷発生剤、バインダ樹脂および正孔輸送剤は以下の通りである。

< 比較例で使用した電子輸送剤 >

【 0 0 3 5 】

【化 7】



(ET-1)

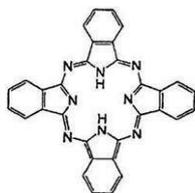
30

【 0 0 3 6 】

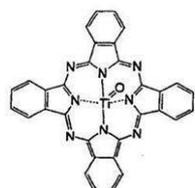
< 電荷発生剤 >

【 0 0 3 7 】

【化 8】

(X-H₂Pc)

40



(Y-TiOPc)

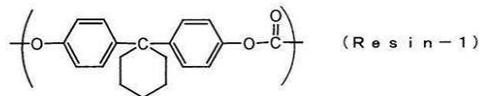
50

【 0 0 3 8 】

< バインダ樹脂 >

【 0 0 3 9 】

【 化 9 】

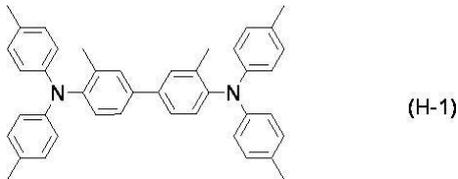


【 0 0 4 0 】

< 正孔輸送剤 >

【 0 0 4 1 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 2 】

[実施例 1 ~ 6]

[比較例 1 ~ 2]

< 電子写真感光体の作製 >

上記の電子輸送剤、電荷発生剤、バインダ樹脂および正孔輸送剤を表 1 に示す組み合わせで用いた。すなわち、溶媒であるテトラヒドロフラン 800 質量部に対して、バインダ樹脂 (Resin-1 : 粘度平均分子量 50,000 のビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂) 100 重量部、正孔輸送剤 (H-1) 50 重量部、表 1 に示す電荷発生剤 (X-H₂Pc または Y-TiOPc) 3 重量部、および表 1 に示す電子輸送剤 (1-1 ~ 1-3、ET-1) 50 重量部を添加した。この混合物を超音波分散機で 1 時間混合分散して、単層型感光層用の分散液を作製した。ついで、得られた分散液を導電性基材 (アルミニウム素管) 上にディップコート法にて塗布し、100℃ で 30 分間で熱風乾燥して、膜厚 30 μm の単層型感光層を有する電子写真感光体を得た。

【 0 0 4 3 】

次に、上記で得られた電子写真感光体の感度特性を以下のようにして評価した。すなわち、電子写真感光体について、ドラム感度試験機 (GENTEC 社製) を用いて、700 V になるように帯電させ、ついでハロゲンランプの光からバンドパスフィルターを用いて取り出した波長 780 nm の単色光 (半値幅 : 20 nm、光量 : 1.5 μJ/cm²) を露光 [照射時間 : 0.08 秒 (80 msec)] した。そして、露光開始から 0.33 秒 (330 msec) 経過した時点での表面電位 (残留電位) を測定し、それを感度とした。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

【表 1】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	感度(v)
実施例1	x-H ₂ Pc	H-1	1-1	116
実施例2	Y-TiOPc	H-1	1-1	103
実施例3	x-H ₂ Pc	H-1	1-2	115
実施例4	Y-TiOPc	H-1	1-2	102
実施例5	x-H ₂ Pc	H-1	1-3	122
実施例6	Y-TiOPc	H-1	1-3	110
比較例1	x-H ₂ Pc	H-1	E-1	145
比較例2	Y-TiOPc	H-1	E-1	126

10

【 0 0 4 5 】

表 1 から、電子輸送剤として、一般式 (1) で表される化合物を用いた実施例 1 ~ 4 の電子写真感光体は、比較例の電子写真感光体に比べて高い感度を有していることがわかる。