

(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2007-331987

(P2007-331987A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007. 12. 27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 G 9/02 (2006. 01)	CO 1 G 9/02 A	2 H 0 6 8
GO 3 G 5/14 (2006. 01)	GO 3 G 5/14 1 O 1 E	4 G 0 4 7
GO 3 G 5/00 (2006. 01)	GO 3 G 5/00 1 O 1	
CO 1 G 19/02 (2006. 01)	CO 1 G 19/02 B	
CO 1 G 23/04 (2006. 01)	CO 1 G 23/04 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 41 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-166522 (P2006-166522)
 (22) 出願日 平成18年6月15日 (2006. 6. 15)

(71) 出願人 000005496
 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂九丁目7番3号
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (72) 発明者 本郷 和哉
 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
 Fターム(参考) 2H068 AA44 EA05 EA13
 4G047 AA04 AB06 AC03 AD04 CA05
 CB09 CC03 CD04

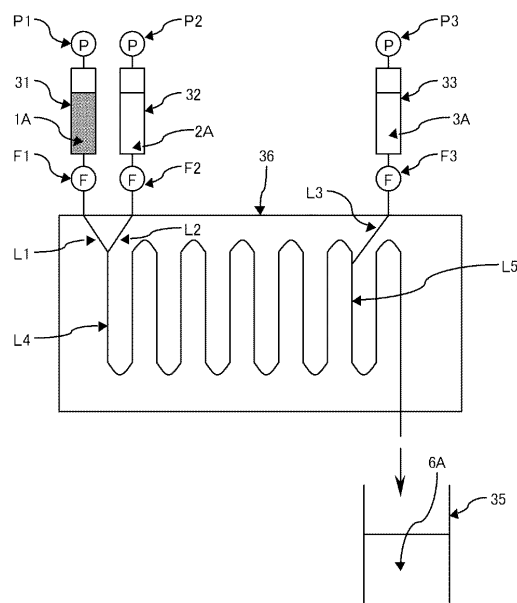
(54) 【発明の名称】 金属酸化物粒子の表面処理方法、電子写真感光体及びその製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 電子写真感光体の下引層に用いた場合に、帯電性、電気特性安定性、及び、耐ピンホールリーク性に優れ、長期にわたって安定した画像品質を得ることが可能な金属酸化物粒子の表面処理方法を提供すること。

【解決手段】 3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、中間合流流路、並びに、最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有することを特徴とする金属酸化物粒子の表面処理方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、

金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、

表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有することを特徴とする金属酸化物粒子の表面処理方法。

10

【請求項 2】

3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含むことを特徴とする

20

電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造されたことを特徴とする

30

電子写真感光体。

【請求項 4】

3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造された電子写真感光体、並びに、

40

前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表

50

面に残存したトナーを除去するクリーニング手段よりなる群から選ばれた少なくとも１種、を備えることを特徴とする

プロセスカートリッジ。

【請求項５】

３種類の組成物をそれぞれ送液する第１、第２及び第３の微小流路、第１及び第２の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第３の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第１の組成物を第１の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第２の組成物を第２の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第３の組成物を第３の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造された電子写真感光体

10

、
前記電子写真感光体に静電荷を帯電させる帯電手段、

帯電した前記電子写真感光体に露光する露光手段、

前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、並びに、

前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を被転写体に転写する転写手段、を備えることを特徴とする

20

電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、複写機、レーザープリンター等の電子写真装置に用いられる電子写真感光体に用いる金属酸化物粒子の表面処理方法、該表面処理方法により表面処理した金属酸化物粒子を用いた電子写真感光体及びその製造方法、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、並びに、電子写真装置に関する。

【背景技術】

30

【０００２】

電子写真装置は高速でかつ高品質の印字が得られることから、複写機及びレーザープリンター（レーザービームプリンター）等において利用されている。電子写真装置に、更なる高機能化、高画質化、低コスト化、耐環境性等の要求が高まる近年、電子写真プロセスにおいて潜像及び画像形成のはたらきをする電子写真感光体に対しても、同様に高い要求性能を求められつつある。それらの要求に応じるため、電子写真感光体は、最近、有機の光導電性材料を用いた有機感光体の研究開発及び商品化が主流となってきた。構成上も単層型から機能分離型の感光体へと変遷させることで性能を向上させることに成功し、実用化されてきている。この機能分離型感光体の場合、現在ではアルミニウム基体の上に下引層をまず形成し、その後電荷発生層及び電荷輸送層の感光層を形成する場合が多い。

40

【０００３】

下引層は、画質欠陥の防止に関して大きな役割をはたし、基体の欠陥や汚れあるいは感光層中の塗膜欠陥やむらに起因する画質欠陥を抑制するために重要な機能層である。また、電気特性上の繰り返し安定性や環境安定性に関しても、電荷発生層や電荷輸送層のみならず下引層にも依存する分が多く、繰り返し使用による電荷蓄積性の少ない下引層が要求されている。さらに、最近では、電子写真装置においてコロトロンに代わりオゾン発生が少ない接触帯電方式の帯電装置が用いられるようになり、下引層に新たな要求特性も付加されてきている。例えば、感光体の欠陥部に接触帯電時に加わる高電場により、局所的に電氣的なピンホールリークを生じこれが画質欠陥となる場合があることから、耐ピンホールリーク層としての要求である。

50

【0004】

このピンホールリークは上述の感光体自体の塗膜欠陥により発生する場合もあるが、それ以外に電子写真装置内より発生した導電性の異物が感光体中に接触または感光体中に貫入し、接触帯電装置と感光体基体との導電路を形成しやすくなっているために生じている。顕著な場合には電子写真装置内の他の部材から混入した異物や電子写真装置内に混入したゴミが感光体に突き刺さり、接触帯電装置からのリーク点を形成する場合もある。そのような課題に対して、下引層を厚膜化し、感光層中の欠陥や装置内に混入してきた異物の影響を軽減化し、耐ピンホールリーク性能を向上させる手段が、最近盛んに研究されている。

【0005】

厚膜化して耐ピンホールリーク性能を確保させながら、電気特性、画質安定性等、を満足させるために、導電性微粉末を層中に分散して適当な抵抗と導電性を保つ方法が最も有力である。それらは、その層構成上、次の2つの方法に分類される。

【0006】

その一つはアルミニウム基体上に厚膜の導電粉分散型の導電層を形成し、さらにその上層に下引層を形成する方法である（以降導電層型下引層と称する）。この場合厚膜の導電層で、基体欠陥隠蔽を行うと同時に、抵抗調整を行い、耐ピンホールリーク性能を保持し、ブロッキング（電荷注入制御）機能は下引層で持たせるものである。この方法は、下引層の機能を2層に機能分離しているため、品質を確保する上では有利である。特に、導電層の設計上、耐ピンホールリーク性能を維持できる範囲で、低抵抗化できることから、電

【0007】

もう1つの方法は、厚膜の下引層と電荷発生層の界面で、ブロッキング（電荷注入制御）機能も同時に持たせることで、1層で上記導電層と下引層の機能を兼ねる層（以降分散型下引層と称する）を形成させる方法である。前記分散型下引層は、バインダー樹脂を有機溶剤に溶解させた溶液に、ボールミルやサンドミルといった分散メディアを用いる装置を使って、導電性粉末として金属酸化物粒子を分散させた分散液を塗布乾燥することで形成している。そして、この分散液中での金属酸化物粒子の分散状態が電子写真感光体としたときの電気特性や画像特性に大きな影響を与えることがわかっている。分散型下引層は、導電層型下引層と比較して積層数が1層少なく、感光体の製造設備やプロセスを簡略化

【0008】

しかしながら、分散型下引層は導電性微粉末として用いられる金属酸化物粒子の分散性の制御が困難なために膜抵抗が変動しやすく、電荷発生層との界面での注入阻止の低下が原因と考えられる黒点やかぶり等の画質欠陥を生じやすいという問題を有している。また、それらの影響を改善するために層中の抵抗を高めに設定して電氣的導通路が形成されにくいようにした場合には、層中の不純物や欠陥部がトラップサイトとなってネガ・ゴーストの発生や、残留電位の上昇等の課題を有している。

【0009】

さらに、上記課題を解決するために、例えば、特許文献1のように、シラン化合物等で表面処理された金属酸化物粒子を分散させた下引層や、表面処理された金属酸化物粒子を用いて、表面処理剤の量によりブロッキング機能と抵抗調整機能を調節する手段、さらには特許文献2～4のように、下引層に電子受容性物質や電子輸送性物質などの添加剤を含有させる手法についても多く提案されているが、これらの手法を用いた場合でも下引層厚膜化による耐ピンホールリーク性能向上と電気特性の両立や、カブリやネガ・ゴースト等の画質欠陥の発生防止など、感光体に要求されるすべての品質を満足しうる下引層を得ることは非常に困難であり、更なる改善が望まれていた。

【0010】

【特許文献1】特開平4-229872号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開平7-175249号公報

【特許文献3】特開平8-44097号公報

【特許文献4】特開平9-197701号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、電子写真感光体の下引層に用いた場合に、帯電性、電気特性安定性、及び、耐ピンホールリーク性に優れ、長期にわたって安定した画像品質を得ることが可能な金属酸化物粒子の表面処理方法を提供することである。

また、本発明の別の目的は、本発明の表面処理方法により表面処理をした金属酸化物粒子を使用した下引層を含む電子写真感光体の製造方法、及び、電子写真感光体を提供することである。

また、本発明の別の目的は、本発明の電子写真感光体を搭載し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である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、下記<1>、<10>及び<13>～<15>によって解決された。好ましい実施態様である<2>～<9>、<11>、<12>及び<16>と共に以下に記す。

<1> 3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有することを特徴とする金属酸化物粒子の表面処理方法、

<2> 該微小流路、該中間合流微小流路及び該最終合流流路の流路径が $10 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の範囲である上記<1>記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

<3> 前記第1の組成物及び前記第2の組成物を下記式(1)で表される条件を満たすように送液する上記<1>又は<2>に記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

$$1 \leq (V_2/V_1) \leq 100 \quad (1)$$

(式(1)中、 V_1 及び V_2 はそれぞれ第1の組成物及び第2の組成物の送液速度を表す。)

<4> 該中間合流流路に層流を生じさせ、第1及び第2の流路の流路径が下記式(2)で表される条件を満たす上記<1>～<3>のいずれか1つに記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

$$1 \leq (D_2/D_1) \leq 500 \quad (2)$$

(式(2)中、 D_1 及び D_2 はそれぞれ第1の及び第2の微小流路の流路径を表す。)

<5> 前記金属酸化物が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズよりなる群から選ばれる1種以上を含有する上記<1>～<4>のいずれか1つに記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

<6> 前記表面処理剤がシランカップリング剤である上記<1>～<5>のいずれか1つに記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

<7> 前記シランカップリング剤による表面処理後の金属酸化物粒子の蛍光X線分析におけるSi強度の割合が、該金属酸化物粒子の主たる金属元素強度を1とした時に、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲である上記<6>記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

<8> 前記第3の組成物が溶剤として酢酸又はアルコール類を含む上記<1>～<7>

のいずれか 1 つに記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

< 9 > 第 1 の組成物における前記金属酸化物粒子の濃度が 0.1 ~ 20 重量%であり、第 2 の組成物における前記表面処理剤の濃度が 0.001 ~ 10 重量%であり、第 3 の組成物における前記失活剤濃度が 0.1 ~ 50 重量%の範囲である上記< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の金属酸化物粒子の表面処理方法、

< 10 > 3 種類の組成物をそれぞれ送液する第 1、第 2 及び第 3 の微小流路、第 1 及び第 2 の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第 3 の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第 1 の組成物を第 1 の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第 2 の組成物を第 2 の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第 3 の組成物を第 3 の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含むことを特徴とする電子写真感光体の製造方法、

< 11 > 前記添加剤の使用量が金属酸化物粒子に対して 0.1 ~ 10 重量%の範囲であることを特徴とする上記< 10 > 記載の電子写真感光体の製造方法、

< 12 > 前記添加剤がアクセプター性化合物である上記< 10 > 又は< 11 > に記載の電子写真感光体の製造方法、

< 13 > 3 種類の組成物をそれぞれ送液する第 1、第 2 及び第 3 の微小流路、第 1 及び第 2 の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第 3 の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第 1 の組成物を第 1 の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第 2 の組成物を第 2 の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第 3 の組成物を第 3 の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造されたことを特徴とする電子写真感光体、

< 14 > 3 種類の組成物をそれぞれ送液する第 1、第 2 及び第 3 の微小流路、第 1 及び第 2 の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第 3 の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第 1 の組成物を第 1 の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第 2 の組成物を第 2 の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第 3 の組成物を第 3 の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造された電子写真感光体、並びに、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表面に残存したトナーを除去するクリーニング手段よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種、を備えることを特徴とするプロセスカートリッジ、

< 15 > 3 種類の組成物をそれぞれ送液する第 1、第 2 及び第 3 の微小流路、第 1 及び第 2 の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第 3 の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第 1 の組成物を第 1 の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第 2 の組成物を第 2 の微小流路に送液し

10

20

30

40

50

て中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造された電子写真感光体、前記電子写真感光体に静電荷を帯電させる帯電手段、帯電した前記電子写真感光体に露光する露光手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、並びに、前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を被転写体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、
<16> 上記<15>の転写手段が、電子写真前記感光体に形成された画像を転写する中間転写装置である電子写真装置。 10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、電子写真感光体の下引層に用いた場合に、帯電性、電気特性安定性、及び、耐ピンホールリーク性に優れ、長期にわたって安定した画像品質を得ることが可能な金属酸化物粒子の表面処理方法を提供することができる。

また、本発明によれば、該表面処理をした金属酸化物粒子を使用した下引層を含む電子写真感光体を提供すること、該電子写真感光体を搭載し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ができる。

【発明を実施するための最良の形態】 20

【0014】

本発明の金属酸化物粒子の表面処理方法は、3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤（以下、単に「失活剤」ともいう。）と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有することを特徴とする。 30

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付することとし、重複する説明は省略する。

【0015】

I. マイクロリアクター

本発明に用いるマイクロリアクターは、3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有する微小反応器である。本発明に用いるマイクロリアクターは、図1に示すように、第1、第2及び第3の微小流路、中間合流流路及び最終合流流路を備え、マイクロミキサーを含まない構成であってもよく、図4に示すように、第1及び第2の微小流路を第1のマイクロミキサーで合流させ混合して中間合流流路として流出させた後、この中間合流流路及び第3の微小流路を第2のマイクロミキサーで合流させ混合して最終合流流路として流出させる構成としても良い。 40

また、マイクロリアクターは、必要に応じて組成物を送液するための送液ポンプ及びマイクロシリンジ、検出装置、温度制御手段等を備えていてもよい。

【0016】

マイクロリアクターの流路（微小流路）はマイクロスケールであるため、寸法及び流速のいずれも小さく、レイノルズ数は200以下であるため、マイクロスケールの流路を有する反応装置は、通常の反応装置のような乱流支配ではなく層流支配の装置である。

層流支配の装置内においては、2つの液体の流れを接触させても界面を通した拡散でし 50

か混合できない。そして、マイクロスケールの空間で比界面積が大きいいため、層流が接触する界面での拡散混合に有利である。

微小流路内において、2液の混合に要する時間は、2液の接する界面の断面積と液層の厚さに依存するため、拡散理論に従うと、混合時間（ t ）は $t = W^2 / D$ （ W ：流路幅、 D ：拡散係数）となり、流路幅を小さくすればするほど拡散時間は速くなる。すなわち流路幅が $1 / 10$ になれば混合時間は $1 / 100$ になる。また、単位体積あたりの表面積が大きいために熱交換の効率がきわめて高く、温度制御が容易に行える。このような理由でマイクロリアクターの層流下の反応では、これまでのマクロな反応装置を用いる場合の乱流下での反応に比べて均一な反応を行えることが期待できるほか、固体と液体の混合系溶液の場合には、マクロな混合装置を用いた場合の乱流下での混合に比べて均一な混合が期待できる。

10

【0017】

このように、微小流路内で金属酸化物粒子と反応性の表面処理剤を拡散混合することによって、金属酸化物粒子の1次粒子表面に均一に表面処理剤を反応させることが可能となる。さらに、表面処理された金属酸化物粒子の混合溶液中に残留する未反応の表面処理剤は、第3の組成物として拡散混合される失活剤と溶剤の混合液を含む組成物と速やかに加水分解反応することによって、その後の加熱乾燥処理の際における副反応を抑制し、金属酸化物粒子の表面処理状態を安定化させることが可能となり、金属酸化物粒子の分散性の向上や電気抵抗値制御の安定化を図ることができる。

また、金属酸化物粒子と表面処理剤との反応は、中間合流流路だけでなく、中間合流流路より下流の流路において起こっていてもよいことは言うまでもなく、表面処理剤と失活剤との反応は、最終合流流路だけでなく、最終合流流路より下流の流路において起こっていてもよいことは言うまでもない。

20

【0018】

図1は、本発明の金属酸化物粒子の表面処理方法として、好適に使用されるマイクロリアクターの一例を示す概略構成図である。

図1に示すマイクロリアクター36は、組成物1Aを送液する第1の流路L1と、組成物2Aを送液する流路L2と、流路L1、L2それぞれの終端部に連結されており、組成物1と組成物2とを合流させ、拡散混合させる中間合流流路L4と、組成物3を送液する流路L3と、流路L4を通った組成物と組成物3を合流させ、拡散混合させた組成物5を送液する最終合流流路L5とを備える。流路L1の上流側端部には組成物1A（第1の組成物）が収容されたマイクロシリンジ31が、流路L2の上流側端部には組成物2A（第2の組成物）が収容されたマイクロシリンジ32が、流路L3の上流側端部には組成物3A（第3の組成物）が収容されたマイクロシリンジ33がフィルターを介して連結されている。組成物1A（第1の組成物）は金属酸化物粒子と溶剤の混合液、組成物2A（第2の組成物）は表面処理剤と溶剤の混合液、組成物3A（第3の組成物）は失活剤と溶剤の混合液である。

30

【0019】

また、図1に示すように、マイクロシリンジ31内の組成物1、マイクロシリンジ32内の組成物2、マイクロシリンジ33内の組成物3、はそれぞれ送液ポンプP1、P2及びP3により流路L1、L2、L3に押し出され、フィルターF1、F2及びF3を通過してマイクロリアクター36に送液され、組成物1と組成物2は中間合流流路L4で合流して組成物4となり、該組成物4は中間合流流路L4を通りさらに流路L3を通過してきた組成物3と最終合流流路L5で合流されて拡散混合し組成物5となる。なお、ここでフィルターF1、F2及びF3は設けなくとも良い。

40

【0020】

また、本発明において、第1の組成物の送液速度 V_1 及び第2の組成物の送液速度 V_2 は、下記式（1）で表される条件を満たすように、第1及び第2の組成物それぞれをマイクロリアクターに送液することが好ましい。

$$1 \leq (V_2 / V_1) \leq 100 \quad (1)$$

50

上記範囲であると、金属酸化物粒子の表面処理が均一となり、生産性も良くなるため、表面処理剤と溶剤の使用量を抑えることができ、材料コストを低減することができる。

【0021】

図2は、本発明の金属酸化物粒子の表面処理方法として、好適に使用されるマイクロリアクターの一例における2つの流路が合流する中間合流流路付近の拡大概略図である。

図2に示すように、マイクロリアクター36が有する流路のうち、第2の組成物2Aを通す第2の流路L2の流路径 D_2 は、第1の組成物1Aを通す第1の流路L1の流路径 D_1 より大きいことが好ましい。流路径 D_2 を流路径 D_1 より大きくすると、流路内の金属酸化物粒子の目詰まりを防止できるとともに、金属酸化物粒子と表面処理剤の拡散混合が効率良く進行し、金属酸化物粒子の表面に表面処理剤を均一に付着させることができるため、表面処理を一層均一に且つ効率的に制御することができる。流路径 D_2 と流路径 D_1 との比 D_2/D_1 は、下記式(2)で表される条件を満たすことがより好ましい。

$$1 \leq (D_2/D_1) \leq 500 \quad (2)$$

D_2/D_1 が1以上であると、表面処理が均一となるため好ましく、また、500以下であると生産性に優れ、コストを抑制できるため好ましい。

【0022】

本発明に用いることができるマイクロリアクターの流路(チャンネル)の幅(流路径)は、好ましくは10~1,000 μm の範囲であり、より好ましくは15~900 μm の範囲であり、さらに好ましくは30~800 μm の範囲である。上記範囲であると、層流が良好に形成されるため、十分に分子拡散させることができる。従って、本発明に用いることができるマイクロリアクターでは、組成物の流量及び流速はいずれも小さく、レイノルズ数(式 $\rho U L/\mu$ で示され、液体の慣性力と粘性力の比を示し、200以下では層流支配域となる。 ρ は液体の密度、 U は平均流速、 μ は液体の粘性係数を示す。)は200以下となる。

【0023】

従来、金属酸化物粒子の表面処理に用いる装置としては、分散メディアを用いるサンドミル方式の分散装置やローター・ステーター方式の乳化装置等が使用されるが、これらの装置は分散処理に多くの時間を要するために、金属酸化物粒子が分散ストレスによって感度や暗減衰などの電子写真特性を低下させてしまうほか、粒径がばらつきやすく金属酸化物粒子の品質が安定しないなどの課題を有しているが、本発明においては前記マイクロリアクターを使用することにより、均一で安定な表面被覆処理された金属酸化物粒子を得ることが可能となる。

【0024】

マイクロリアクターは、従来の分散処理装置のように乱流を反応の場とするのではなく、層流を反応の場とすることを可能とするものである。層流を反応の場とすると、例えば、2液を混合する場合には2液の界面を通した拡散により混合することができる。また、マイクロスケールの空間では比界面積が大きいいため、このような界面での拡散混合を行う場合に有利である。

【0025】

本発明においては、用いる複数の流路を必要に応じて多数並列化したり、マイクロリアクターの並列化(ナンバーリング・アップ)により、処理量を増大させることによって、生産性をアップすることもできる。

【0026】

マイクロリアクターにおける微小流路は、固体基板上に微細加工技術により作製される。基板に使用される材料は、ガラス、セラミックス、シリコン、プラスチックのほかに、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、ニオブ、ジルコニウム、モリブデン、タングステン等の金属、又はその合金類が挙げられる。

【0027】

微小流路を形成するための微細加工方法としては、例えば、X線を用いたLIGA技術を用いる方法、フォトリソグラフィー法によりレジスト部を構造体として使用する方法、

レジスト開口部をエッチング処理する方法、マイクロ放電加工法、レーザー加工法、ダイヤモンドのような硬い材料で作られたマイクロ工具を用いる機械的マイクロ切削加工法がある。これらの技術は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

【0028】

また、マイクロリアクターを組み立てる際には、接合技術が用いられる。接合技術は、大きく固相接合と液相接合とに分けられる。固相接合には、陽極接合、直接接合、拡散接合等がある。また、液相接合には、融接、接着剤等がある。

【0029】

マイクロリアクターには、ヒーター装置又は冷却装置を設置することもできる。その際、温度制御装置を用いて温度調節することが好ましい。また、ヒーター装置または冷却装置はマイクロリアクター内に作り込むこともできる。本発明においては、温度制御のために装置全体を温度制御された容器中にいれてもよく、分散液の混合状態を観察・制御するために、マイクロリアクターに分析装置等を設置する又はマイクロリアクター内に作り込むこともできる。

【0030】

図3は、本発明の表面処理に好適に使用されるマイクロミキサーの(a)外観及び(b)スリット部(拡大図)を示す図である。

図4は、本発明の表面処理に好適に使用されるマイクロリアクターの他の一例を示す概略構成図である。

拡散混合を促進させる手段として、マイクロミキサーを設置する又はマイクロリアクター内にマイクロミキサーを作り込むこともできる。

図4に示すマイクロリアクター37は、組成物1Aを送液する第1の流路L1mと、組成物2Aを送液する流路L2mと、流路L1m、L2mそれぞれの終端部に連結されており、組成物1と組成物2とを合流させ、混合させるマイクロミキサー40と、マイクロミキサー40で混合させた組成物を送液する流路L4mと、組成物3を送液する流路L3と、流路L4mを通った組成物と組成物3を合流させ、混合させるマイクロミキサー41と、マイクロミキサー41で混合させた組成物を送液する流路L5mとを備える。流路L1の上流側端部には組成物1A(第1の組成物)が収容されたマイクロシリンジ31が、流路L2の上流側端部には組成物2A(第2の組成物)が収容されたマイクロシリンジ32が、流路L3の上流側端部には組成物3A(第3の組成物)が収容されたマイクロシリンジ33がフィルターを介して連結されている。組成物1A(第1の組成物)は金属酸化物粒子と溶剤の混合液、組成物2A(第2の組成物)は表面処理剤と溶剤の混合液、組成物3A(第3の組成物)は失活剤と溶剤の混合液である。

【0031】

前記マイクロリアクターと同様に、本発明において使用されるマイクロミキサーは、その断面を円形に換算した場合の等価直径が好ましくは1,000 μ m以下、より好ましくは10 μ m~700 μ mの複数本のマイクロチャンネル及び、これらのマイクロチャンネルと繋がる混合空間が設けられており、複数本のマイクロチャンネルを通して複数の組成物をそれぞれ混合空間へ導入することで溶液を拡散混合させるものである。

【0032】

マイクロミキサーとしては、例えば、特表平9-512742号公報、国際公開第00/76648号パンフレットに開示されているものがある。本発明において使用されるマイクロミキサーの具体的な例としては、図3に示すドイツのマインツ・マイクロ技術研究所(IMM: Institut fuer Mikrotechnik Mainz GmbH)やカールスルーエ研究センター(Forschungszentrum Karlsruhe)など公知のものが挙げられるが、それらに何ら限定されるものではない。これらのマイクロミキサーは、何れも、混合処理する溶液を複数のマイクロチャンネル等と呼ばれる微細な給液路を通し、極めて薄い薄片状の層流として混合空間内へ供給することで、この混合空間内で異なる流路から導かれた溶液同士を拡散混合させるものである。

【0033】

10

20

30

40

50

上記マイクロミキサーにおける顔料／溶剤混合液の拡散混合は、一般に混合液の界面において顔料粒子同士が会うことによって拡散が起こるので、微小空間内で拡散混合を行うと相対的に界面の面積が大きくなり、反応効率は著しく増大する。また分子の拡散そのものの拡散時間は距離の二乗に比例する。このことは、スケールを小さくするに従って反応液を能動的に混合しなくても、分子の拡散によって混合が進み、反応が起こり易くなることを意味している。また、微小空間においては、スケールが小さいために層流支配の流れとなり、溶液同士が層流状態となって互いに拡散し混合される。

【0034】

上記のような特徴を有するマイクロミキサーを用いれば、例えば、混合及び反応の場として大容積のタンク等を用いた従来のバッチ方式と比較し、溶液同士の反応時間及び温度の高度制御が可能になる。またバッチ方式の場合には、特に、反応速度が速い溶液間では混合初期の反応接触面で反応が進行し、さらに溶液間の反応により生成された一次生成物が容器内で引き続き反応を受けてしまうことから、生成物の不均一や混合容器内で凝集や析出が生じてしまうおそれがある。これに対して、マイクロミキサーによれば、溶液が混合容器内に殆ど滞留することなく連続的に流通するので、溶液間の反応により生成された一次生成物が混合容器内に滞留する間に引き続き反応を受けてしまうことを抑止でき、従来では取り出すことが困難であった純粋な一次生成物を取り出すことも可能になり、また混合容器内での凝集や析出も生じ難くなる。

【0035】

また、実験的な製造設備により製造された少量の化学物質を大規模の製造設備により多量に製造（スケールアップ）する際には、従来、実験的な製造設備に対し、バッチ方式による大規模の製造設備での再現性を得るために多大の労力及び時間を要していたが、必要となる製造量に応じてマイクロミキサーを用いた製造ラインを並列化（ナンバーリング・アップ）することにより、このような再現性を得るための労力及び時間を大幅に減少できる可能性がある。

【0036】

前記マイクロリアクター同様、等価直径が1,000 μm 以下の微小流路内では、レイノルズ数が10～数100程度と極めて小さいため、流れは層流状態である。よって、上記のようなマイクロミキサーにおいては、2つの供給口から供給された溶液は微小流路では2層の流れとなり、その2層の攪拌、混合は拡散に支配されるため、完全混合にはある一定の時間を必要とする。

【0037】

さらに、複数のマイクロミキサー処理装置を連結した構成としてもよい。なお、この場合マイクロミキサー処理装置は同一であっても、異なってもよい。マイクロミキサーの流路を形成するための微細加工技術としては、前記マイクロリアクターと同様に、X線を用いたLIGA技術、フォトリソグラフィ法によりレジスト部を構造体として使用する方法、さらに、レジスト開口部をエッチング処理する方法、マイクロ放電加工法、レーザー加工法、ダイヤモンドのような硬い材料で作られたマイクロ工具を用いる機械的マイクロ切削加工法等がある。これらの技術は単独で用いても良く組み合わせで使用しても良い。

【0038】

マイクロミキサーを組み立てるために接合技術が用いられるが、接合技術は大きく固相接合と液相接合に分けられる。固相接合は陽極接合、直接接合、拡散接合などがある。液相结合には融接、接着剤などがある。本発明においては、前記したいずれの接合技術を用いても良い。

【0039】

本発明においては、マイクロミキサーの流路中に液体を送液するために流速制御機能が必要である。一般に、マイクロミキサー外部に用意したポンプなどで発生させる圧力によって液を送る方法と、電気浸透流を用いる方法とがある。流速制御方法として用いられる方法はその目的により適宜選ばれるが、好ましくは連続流動方式の圧力駆動方式である。

10

20

30

40

50

また、マイクロミキサーの温度制御は装置全体を温度制御された容器中に定めることにより制御しても良いし、金属抵抗やポリシリコンなどのヒーター構造や冷媒で温度コントロール可能な温度制御部を装置内に設けても良い。

【0040】

II. 表面処理方法

(1) 金属酸化物粒子

本発明において、金属酸化物粒子としては、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の導電粉が好ましく用いられる。ここでいう粒径とは、平均1次粒径を意味する。下引層はリーク耐性獲得のために適切な抵抗を得ることが必要であり、そのため金属酸化物粒子としては $10^2\sim 10^{11}\Omega\text{cm}$ 程度の粉体抵抗であることが好ましい。中でも上記抵抗値を有する酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物粒子を用いるのが好ましい。上記範囲であると、優れたリーク耐性が得られ、残留電位上昇を抑えることができる。また、金属酸化物粒子は2種以上混合して用いることもできる。

10

【0041】

また、金属酸化物粒子と一緒に使用する第1の組成物を構成する溶剤としては、芳香族類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、ケトンアルコール類、エーテル類、エステル類等から任意で選択することができる。例えば、キシレン、トルエン、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、酢酸メチル、酢酸エチル、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、クロルベンゼン等の通常の有機溶剤を用いることができる。また、ここで用い

20

【0042】

前記マイクロリアクターの微小流路に導入される第1の組成物である前記金属酸化物粒子と溶剤の混合液の固形分濃度は、好ましくは $0.1\sim 20$ 重量%の範囲であり、より好ましくは $0.5\sim 18$ 重量%の範囲であり、さらに好ましくは $0.8\sim 15$ 重量%の範囲である。上記範囲であると、生産性、コストの面で優れているほか、微小流路内で金属酸化物粒子が目詰まりしない。

【0043】

本発明においては、前記金属酸化物粒子と溶剤をあらかじめ予備分散混合した混合液を作製することもできる。この場合の予備分散処理を行う方法としては、サンドミル、コロ

30

イドミル、アトライター、ボールミル、ダイノミル、高圧ホモジナイザー、超音波分散機、コボールミル、ロールミル等の各種分散装置を用いることができる。

【0044】

(2) 表面処理剤

表面処理剤で金属酸化物粒子を表面処理することにより、金属酸化物粒子の樹脂へのぬれ及び相溶性が改良されるため、樹脂への分散性が向上する。本発明における「金属酸化物粒子の表面処理」とは、金属酸化物粒子表面に表面処理剤を反応させ、金属酸化物粒子表面の少なくとも一部を被覆することである。

本発明において表面処理剤として用いられる化合物としては、例えば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、ジルコニウムカップリング剤などの有機ジルコニウム化合物、チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合物、チタネートカップリング剤などの有機チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリング剤などの有機アルミニウム化合物のほか、アンチモンアルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、インジウムアルコキシド化合物、インジウムキレート化合物、マンガナルコキシド化合物、マンガンキレート化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコニウムアルコキシド化合物等の反応性の有機金属化合物及びシランカップリング剤などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらの有機金属化合物の中でも、有機ジルコニウム化合物、有機チタニル化合物、有機アルミニウム化合物、特にジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムキレー

40

50

ト化合物、チタニウムアルコキシド化合物、チタニウムキレート化合物及びシランカップリング剤は、残留電位が低く良好な電子写真特性を示すため、好ましく使用されるが、特にその中でもシランカップリング剤は、電気特性向上、環境安定性向上、画質向上の点でより好ましい。

【0045】

シランカップリング剤としては所望の感光体特性を得られるものであればいかなるものでも用いることができる。具体的なシランカップリング剤の例としてはビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオ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、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピ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 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらのシランカップリング剤は2種以上を混合して使用することもできる。

10

【0046】

表面処理剤と一緒に使用する第2の組成物を構成する溶剤としては、前記第1の組成物で使用した溶剤と同様に、通常の有機溶剤を用いることができる。前記表面処理剤と溶剤の混合液の濃度は、好ましくは0.001~10重量%の範囲であり、より好ましくは0.01~8重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.05~7重量%の範囲である。上記範囲であると、電気特性、環境安定性及び画質向上において優れた効果が得られ、材料コスト面においても適切である。

20

【0047】

(3) 失活剤

第3の組成物に使用される失活剤としては、使用した表面処理剤と反応し失活させる化合物であれば、特に制限はないが、水、アルコール類、酸等を好ましく用いることができ、イオン交換水、純水、または蒸留水等の精製した水を用いることがより好ましい。また、特に表面処理剤としてシランカップリング剤を用いた場合、失活剤として水を用いることが好ましい。前記失活剤と溶剤の混合液における溶剤濃度は、好ましくは0.1~50重量%の範囲であり、より好ましくは0.5~40重量%の範囲であり、さらに好ましくは1~30重量%の範囲である。

30

さらに本発明において第3の組成物として失活剤と一緒に使用する溶剤としては、酢酸、又はメタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類を使用することが好ましい。

【0048】

(4) Si強度

本発明において、前記金属酸化物粒子に対する表面処理剤の量は所望の電子写真特性が得られる量であることが必須である。電子写真特性は表面処理後に金属酸化物粒子に付着している量によって影響され、その付着量はシランカップリング剤を使用した場合には、蛍光X線分析におけるSi強度と該金属酸化物の主たる金属元素強度から求められる。蛍光X線分析における好ましいSi強度は該金属酸化物の主たる金属元素強度の $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ の範囲である。上記範囲であると、下引層から感光層(電荷発生層)への電荷注入や、残留電位を抑制するため、優れた画質が得られる。本発明においては、マイクロリアクターを用いた表面処理方法を採用することにより、金属酸化物粒子の表面に表面処理剤を均一に付着させることが可能となるために、従来の表面処理方法の場合と比較して、金属酸化物粒子に対する表面処理剤の付着量が若干増加しやすいことが特徴である。

40

【0049】

(5) 乾燥又は焼き付け処理

50

前記マイクロリアクターにより表面処理された金属酸化物粒子は、その後、この液から蒸留、ろ過、遠心分離等の方法により溶剤を留去した後、乾燥させることができる。

【0050】

また、前記マイクロリアクターにより表面処理された金属酸化物粒子は、焼き付け処理を行っても良い。これにより表面処理剤の脱水縮合反応を十分に進行させることができる。焼き付け処理は所望の電子写真特性が得られる温度であれば任意の温度条件で実施できるが、先に述べた表面処理剤を用いる場合には、100℃以上の温度で行うことが好ましく、150～250℃の温度で行うことがより好ましい。上記範囲であると、表面処理剤を熱により分解させることなく、脱水縮合反応を十分に進行させることができる。次に、必要に応じて、表面処理後の金属酸化物粒子を解砕する。これにより、金属酸化物粒子の凝集体を解砕することができるので、下引層中における金属酸化物粒子の分散性を向上させることができる。

10

【0051】

III. 電子写真感光体

本発明の電子写真感光体の製造方法は、本発明の表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含むことを特徴とする。

すなわち、本発明の電子写真感光体の製造方法は、3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含むことを特徴とする。

20

また、本発明の電子写真感光体は、前記製造方法により製造された電子写真感光体である。すなわち、本発明の電子写真感光体は、3種類の組成物をそれぞれ送液する第1、第2及び第3の微小流路、第1及び第2の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第3の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第1の組成物を第1の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第2の組成物を第2の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第3の組成物を第3の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造されたことを特徴とする。

30

40

また、本発明の電子写真感光体及びその製造方法は、導電性基体上に少なくとも1層の下引層及び少なくとも1層の感光層を有する積層型の電子写真感光体及びその製造方法であることが好ましい。

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付することとし、重複する説明は省略する。

【0052】

(1) 第一実施形態

図5は、本発明の電子写真感光体の第一実施形態を示す断面図である。図5に示すように、電子写真感光体100は、導電性基体3と、下引層4と、感光層6と、感光層6を構成する電荷発生層1と電荷輸送層2から構成されている。この下引層4は、先に述べた本

50

発明の表面処理方法により表面被覆処理された金属酸化物粒子、結合剤及び添加剤とともに分散処理して得られる下引層用塗布液を使用して塗設されるものである。

【0053】

(2) 第二実施形態

図6は、本発明の電子写真感光体の第二実施形態を示す断面図である。図6に示す電子写真感光体110は、感光層6を単層構造とした以外は図5に示した電子写真感光体100と同様の構成を有する。図6に示す感光層6は、図5に示した電荷発生層1と電荷輸送層2に含有される電荷発生物質と電荷輸送物質をはじめとする物質を合わせて含有する層である。

【0054】

(3) 第三実施形態

図7は、本発明の電子写真感光体の第三実施形態を示す断面図である。図7に示す電子写真感光体120は、感光層6上に保護層5を備えること以外は図5に示した電子写真感光体100と同様の構成を有する。保護層5は、電子写真感光体120の帯電時の電荷輸送層2の化学的变化を防止したり、感光層6の機械的強度をさらに改善する為に用いられる。この保護層5は、導電性材料を適当な結合剤に含有させた塗布液を使用して感光層6上に塗設することにより形成することができる。

【0055】

(4) 第四実施形態

図8は、本発明の電子写真感光体の第四実施形態を示す断面図である。図8に示す電子写真感光体130は、感光層6を単層構造とし、感光層6上に保護層5を備える以外は図6に示した電子写真感光体110と同様の構成を有する。

【0056】

(5) 第五実施形態

図9は、本発明の電子写真感光体の第五実施形態を示す断面図である。図9に示す電子写真感光体140は、感光層6と下引層4との間に中間層42を備える以外は図5に示した電子写真感光体100と同様の構成を有する。この中間層42は、感光体140の電気特性の向上、画質の向上、感光層6の接着性向上のために設けられている。この中間層42の構成材料は特に限定されず、合成樹脂、有機物質あるいは無機物質の粉末、電子輸送性物質等から任意に選択することができる。

【0057】

(6) 第六実施形態

図10は、本発明の電子写真感光体の第六実施形態を示す断面図である。図10に示す電子写真感光体150は、感光層6を単層構造とし、感光層6と下引層4との間に中間層42を備える以外は図5に示した電子写真感光体100と同様の構成を有する。

【0058】

(7) 第七実施形態

図11は、本発明の電子写真感光体の第七実施形態を示す断面図である。図11に示す電子写真感光体160は、感光層6上に保護層5を設け、感光層6と下引層4との間に中間層42を備える以外は図5に示した電子写真感光体100と同様の構成を有する。

【0059】

(8) 第八実施形態

図12は、本発明の電子写真感光体の第七実施形態を示す断面図である。図8に示す電子写真感光体170は、感光層6上に保護層5を設け、感光層6を単層構造とし、感光層6と下引層4との間に中間層42を備える以外は図1に示した電子写真感光体100と同様の構成を有する。

【0060】

また、本発明により得られた感光体は、感光層を2層（電荷発生層と電荷輸送層）とする場合には、高解像度を得るための電荷発生層より上方に配置される層は50 μ m以下であることが好ましく、40 μ m以下であることがより好ましい。電荷輸送層の膜厚が20

10

20

30

40

50

μm以下の薄膜の場合、下引層と同様の高強度な保護層を電荷輸送層上に配置した構成の感光体が特に有効に用いられる。

以下、電子写真感光体の構成について、詳細に説明する。

【0061】

IV. 導電性基体

図5乃至図12に示す導電性基体3は、導電性を有していれば特に限定されるものではなく、例えば、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属ドラムを使用することができ、また、ポリマー製シート、紙、プラスチック、又はガラス上に、アルミニウム、銅、金、銀、白金、パラジウム、チタン、ニッケルクロム、ステンレス鋼、銅-インジウム等の金属を蒸着することによって導電処理したドラム状、シート状、プレート状のもの 10
使用できる。更には、ポリマー製シート、紙、プラスチック、又はガラス上に、酸化インジウム等の導電性金属化合物を蒸着するか、又は金属箔をラミネートすることによって導電処理したドラム状、シート状、プレート状の物も使用できる。また、この他にも、カーンブラック、酸化インジウム、酸化錫-酸化アンチモン粉、金属粉、沃化銅等を結合剤に分散し、ポリマー製シート、紙、プラスチック、又はガラス上に塗設することによって導電処理したドラム状、シート状、プレート状の物等も使用することができる。

【0062】

ここで、金属パイプ基体を導電性基体3として用いる場合、その表面は素管のままであっても、事前に鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウェットホーニング、着色処理等の処理を行なうことが好ましい。表面処理を行ない 20
基体表面を粗面化することによりレーザービームのような可干渉光源を用いた場合に発生しうる感光体内での干渉光による木目状の濃度斑を防止することができる。

【0063】

V. 下引層

下引層は、画質欠陥の防止に関して大きな役割をはたし、基体の欠陥や汚れあるいは感光層中の塗膜欠陥やむらに起因する画質欠陥を抑制するために重要な機能層である。下引層は、先に述べた表面被覆処理された金属酸化物粒子、結合剤及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより形成される。

【0064】

(1) 結合剤

下引層形成用塗布液の結合剤（バインダー樹脂、結着樹脂）としては、ポリビニルブチラールなどのアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂などの公知の高分子樹脂化合物、また電荷輸送性基を有する電荷輸送性樹脂やポリアニリン等の導電性樹脂などを用いることができる。中でも上層の塗布溶剤に不溶な樹脂が好ましく用いられ、特にフェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などが好ましく用いられる。下引層形成用塗布液中の金属酸化物粒子と結合剤 40
との比率は所望する電子写真感光体特性を得られる範囲で任意に設定できる。

【0065】

(2) 添加剤

下引層形成用塗布液には電気特性向上、環境安定性向上、画質向上のために種々の添加剤を用いることができる。添加剤としては、クロラニル、ブロモアニル、アントラキノン等のキノン化合物、テトラシアノキノジメタン化合物、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールや2, 5-ビス(4-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(4-ジエ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化合 50

物、キサントン化合物、チオフェン化合物、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキノン等のジフェノキノン化合物などの電子輸送性化合物、多環縮合化合物、アゾ化合物等の電子輸送性顔料、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、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。これらの中でも、電子輸送性化合物や電子輸送性顔料等のアクセプター性化合物であることが好ましい。

【0066】

ジルコニウムキレート化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、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ド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、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ド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシドなどが挙げられる。

10

【0067】

チタニウムキレート化合物の例としてはテトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレートなどが挙げられる。

20

【0068】

アルミニウムキレート化合物の例としてはアルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)などが挙げられる。

【0069】

シランカップリング剤は金属酸化物粒子の表面処理に用いられるが、添加剤としてさらに塗布液に添加して用いることもできる。ここで用いられるシランカップリング剤の具体例としてはビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオ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、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピ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 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

30

【0070】

これらの添加剤は1種単独で用いても、2種以上を用いてもよく、また、複数の化合物の混合物又は重縮合物として用いてもよい。

40

下引層における添加剤の使用量は、金属酸化物粒子の使用量に対し、0.1~10重量%であることが好ましい。上記範囲であると、分散性と塗布適性が改善され、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の効果が得られるため好ましい。

【0071】

(3) 溶媒

下引層形成用塗布液を調整するための溶媒としては公知の有機溶剤を用いることができる。例えば、アルコール、芳香族、ハロゲン化炭化水素、ケトン、ケトンアルコール、エーテル、エステル等から任意で選択することができる。例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール、メ

50

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、酢酸メチル、酢酸エチル、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、クロルベンゼン、トルエン等の有機溶剤を用いることができる。また、これらの分散に用いる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。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤として結合剤を溶かす事ができる溶剤であれば、いかなるものでも使用することが可能である。

【0072】

(4) 分散方法

前記金属酸化物粒子を結合剤中に分散させる方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカー等の方法を用いることができる。 10

【0073】

(5) 塗設方法

さらにこの下引層を設けるときに用いる塗設方法としては、ブレードコーティング法、ワ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。このようにして得られた下引層形成用塗布液を用い、導電性基体上に下引層が成膜される。下引層は、塗布後、乾燥機内で乾燥もしくは自然乾燥により、膜中の溶剤を除去することが好ましい。乾燥温度、時間については、必要に応じ任意に設定できる。 20

【0074】

(6) 下引層表面の硬度、厚さ及び表面粗さ

また、下引層は、ビッカース硬度が35以上とされていることが好ましい。さらに、下引層は、厚さが15 μm 以上が好ましく、さらに好ましくは20 μm 以上50 μm 以下とされていることが好ましい。さらに、下引層の表面粗さはモアレ像防止のために、使用される露光用レーザー波長 λ の $1/4n$ (n は上層の屈折率) $\sim \lambda$ に調整される。表面粗さ調整のために下引層中に樹脂粒子を添加することもできる。樹脂粒子としてはシリコーン樹脂粒子、架橋型ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂粒子等を用いることができる。下引層は表面粗さ調整のために研磨することもできる。研磨方法としては、バフ研磨、サンドブラスト処理、ウエットホーニング、研削処理等を用いることができる。 30

【0075】

VI. 感光層(電荷発生層)

図5、7、9及び11に示す感光層6を構成する電荷発生層1は、電荷発生物質を真空蒸着により形成するか、有機溶剤及び結着樹脂とともに分散し塗布する(以下、「分散塗布」ともいう。)ことにより形成される。分散塗布により電荷発生層を形成する場合、電荷発生物質を有機溶剤及び結着樹脂、添加剤等とともに分散し、得られた分散液を塗布することにより電荷発生層は形成される。

【0076】

(1) 電荷発生材料

本発明において使用される電荷発生物質としては、クロロダイアンブルー等のアゾ顔料 40、臭素化アントアントロン、ピレンキノン等のキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、ビスベンゾイミダゾール顔料、ピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料、アズレニウム塩、スクエアリウム、キナクリドン等が挙げられる。上記電荷発生物質の中で、フタロシアニン顔料は、レーザープリンター等のデジタル記録用の感光体に使用する電荷発生物質として最も効果的であり、特に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が好ましいものとして挙げられるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0077】

本発明について、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を例にとって説明する。本発明において好適に用いられる、優れた感度と環境安定性を有するヒドロキシガリウム 50

フタロシアニン顔料としては、CuK α 特性X線に対するブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 22.1° 、 24.1° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が選択される。上記結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、1, 3-ジイソイミノインドリンと三塩化ガリウムを溶媒中で加熱縮合して得られるクロロガリウムフタロシアニンを、硫酸、トリフルオロ酢酸等の酸で溶解した後、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液または冷水中で再析出してアシッドペースティングし（I型ヒドロキシガリウムフタロシアニンの作製）、その後、アミド類（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤を用いて溶剤処理して結晶変換することによって作製される。

10

【0078】

本発明においては、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の中でも、特に分光吸収スペクトルの600～900nmの範囲における最大ピークが810～839nmに吸収を有す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が、粗大粒子の含有がないことや顔料粒子の微細性などの効果により、最も好ましく用いることができる。このようなヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、前記アシッドペースティング処理によって得られたI型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを溶剤とともに湿式粉碎処理して結晶変換することによって得られるが、該ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の製造方法では、該湿式粉碎処理が、外径0.1～3.0mmの球状状メディアを使用した粉碎装置が好ましく、外径0.2～2.5mmの球状状メディアを用いることが特に好ましい。メディアの外形が3.0mmより大きい場合、粉碎効率が低下するため粒子径が小さくならず凝集体が生成し易い。また、0.1mmより小さい場合、メディアとヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を分離し難くなる。さらに、メディアが球状でなく、円柱状や不定形状等、他の形状の場合、粉碎効率が低下するとともに、粉碎によってメディアが磨耗し易く、磨耗粉が不純物となりヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の特性を劣化させ易くなる。

20

【0079】

メディアの材質は、いかなるものでも使用できるが、顔料中に混入した場合にも画質欠陥を発生しにくいものが好ましく、ガラス、ジルコニア、アルミナ、メノーなどを好ましく使用できる。

30

【0080】

容器材質もいかなるものでも使用できるが、顔料中に混入した場合にも画質欠陥を発生しにくいものが好ましく、ガラス、ジルコニア、アルミナ、メノー、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）（デュポン社）、ポリフェニレンサルファイドなどを好ましく使用できる。また、鉄、ステンレスなどの金属容器の内面にガラス、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）、ポリフェニレンサルファイドなどをライニングしても良い。

【0081】

メディアの使用量は、使用する装置によっても異なるが、I型ヒドロキシガリウムフタロシアニン1重量部に対して50重量部以上、好ましくは55～100重量部が選択される。また、メディアの外径が小さくなると同じ重量でも装置内に占めるメディア密度が高まり、混合溶液の粘度が上昇して粉碎効率が変化するため、メディア外径を小さくするに従い、適宜メディア使用量と溶剤使用量をコントロールすることによって最適な混合比で湿式処理を行うことが望ましい。

40

【0082】

また、該湿式粉碎処理の温度は、好ましくは0～100℃、より好ましくは5～80℃、さらに好ましくは10～50℃の範囲で行う。上記範囲であると、適切な結晶転移の速度を保つことができ、容易に適当な粒子サイズとすることができる。

【0083】

50

前記湿式粉碎処理に使用される溶剤としては、前記有機溶剤を用いることができる。これらの溶剤の使用量はヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料 1 重量部に対して通常 1 ~ 200 重量部、好ましくは 1 ~ 100 重量部が選択される。

【0084】

湿式粉碎処理に用いられる装置としては、振動ミル、自動乳鉢、サンドミル、ダイノミル、コボールミル、アトライター、遊星ボールミル、ボールミルなどのメディアを分散媒体として使用する装置を用いることができる。

【0085】

結晶変換の進行スピードは、湿式粉碎処理工程のスケール、攪拌スピード、メディア材質などによって大きく影響されるが、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の分光吸収スペクトルの 600 ~ 900 nm の範囲における最大ピークが 810 ~ 839 nm の範囲内に吸収を有するように、結晶変換状態を湿式粉碎処理液の吸収波長測定によりモニターしながら、所定のヒドロキシガリウムフタロシアニンに変換されるまで継続する。一般的には、湿式粉碎処理の処理時間は 5 ~ 500 時間の範囲、好ましくは 7 ~ 300 時間の範囲で行われる。処理時間が 5 時間より少ないと、結晶変換が完結せず、電子写真特性の低下、特に感度不足の問題が生じやすい。また、処理時間が 500 時間より増えると、粉碎ストレスの影響により感度低下を生じるほか、生産性低下、メディアの摩滅粉の混入などの問題が生じる。湿式粉碎処理時間をこのように決定することにより、ヒドロキシガリウムフタロシアニン粒子が均一に粒子化した状態で湿式粉碎処理を完了することが可能となり、複数ロットの繰り返し湿式粉碎処理を実施した場合における、ロット間の品質ばらつきを抑えることが可能となる。

【0086】

(2) 結合剤

電荷発生層用分散液の製造方法において使用される結合剤（バインダー樹脂、結着樹脂）としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエステルカーボネート、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル単独重合体又は共重合体、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの部分架橋硬化物等が挙げられ、これらの結着樹脂のうちの 1 種を単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0087】

(3) 溶剤

電荷発生層用分散液の製造方法において使用される溶剤としては、具体的には、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、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、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水などが挙げられ、これらのうちの 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上の混合物として用いもよい。

【0088】

(4) 配合量

結合剤溶液の固形分濃度としては 0.1 ~ 10 重量% の範囲であることが好ましく、1.0 ~ 7.0 重量% の範囲がより好ましい。上記範囲であると、分散液中の電荷発生物質の量が適切なため、良好な感度が得られ、また、分散液の粘度が適切であるため、感光体塗布時の生産性も良い。

【0089】

また、前記電荷発生物質と溶剤の混合液の固形分濃度は、好ましくは 0.1 ~ 20 重量%、より好ましくは 1 ~ 15 重量% の範囲である。上記の数値範囲内であると、塗膜接着性や密着性が良好であり、感度やサイクル安定性に優れた電荷発生層が得られる。前記電荷発生物質と溶剤はあらかじめ分散処理を施しておくことが好ましく、この場合の分散処理を行う方法としては、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ボールミル、ダイノ

10

20

30

40

50

ーミル、高圧ホモジナイザー、超音波分散機、コボールミル、ロールミル等が挙げられる。

【0090】

(5) 塗設方法

電荷発生層1を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワ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、エアー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。電荷発生層塗布後、乾燥機内で乾燥もしくは自然乾燥により、膜中の溶剤を除去する。乾燥温度、時間については、任意に設定できる。

【0091】

(6) 添加剤

また、電子写真装置中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光・熱による感光体の劣化を防止する目的で、本発明の電子写真感光体の感光層には、酸化防止剤・光安定剤・熱安定剤等の添加剤を添加してもよい。

【0092】

例えば、酸化防止剤としてはヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等が挙げられる。

具体的には、例えば、メチルフェノール、スチレン化フェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]}-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等が挙げられる。

【0093】

ヒンダードアミン系化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-{2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4. 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイミル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2, 3, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物等が挙げられる。

【0094】

有機イオウ系酸化防止剤としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)

10

20

30

40

50

、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0095】

有機燐系酸化防止剤としてトリスノニルフェニルフォスフィート、トリフェニルフォスフィート、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフィート等が挙げられる。

【0096】

有機硫黄系及び有機燐系酸化防止剤は2次酸化防止剤と言われフェノール系あるいはアミン系等の1次酸化防止剤と併用することにより相乗効果を得ることができる。

光安定剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ジチオカルバメート系、テトラメチルピペリジン系等の誘導体が挙げられる。

10

【0097】

例えば、ベンゾフェノン系光安定剤としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0098】

ベンゾトリアゾール系光安定剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

20

【0099】

その他の化合物としては、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ニッケルジブチルジチオカルバメート等がある。

【0100】

また、感光層には、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含有させることができる。

30

本発明に使用可能な電子受容性物質としては、例えば無水琥珀酸、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、フタル酸等が挙げられる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系や、-Cl、-CN、-NO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましく用いられる。更に、本発明の感光層形成用塗布液には、塗膜の平滑性向上のためのレベリング剤としてシリコンオイルを微量添加することもできる。

【0101】

40

VII. 感光層(電荷輸送層)

(1) 電荷輸送物質

次に電荷輸送層について説明する。電荷輸送層に含有される電荷輸送物質は、特に限定されるものではなく、公知の物質を使用することができる。例えば、2, 5-ビス(*p*-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1, 3, 5-トリフェニルピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(*p*-ジエチルアミノスチリル)-5-(*p*-ジエチルアミノスチリル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、トリ(*p*-メチル)フェニルアミン、N, N'-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)ピフェニル-4-アミン、ジベンジルアニリン、9, 9-ジメチル-N, N'-ジ(*p*-ニトリル)フルオレノン-2-アミン等の芳香族第3級アミノ

50

化合物、N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1，1-ビフェニル）-4，4'-ジアミン等の芳香族第3級ジアミノ化合物、3-（4'-ジメチルアミノフェニル）-5，6-ジ（4'-メトキシフェニル）-1，2，4-トリアジン等の1，2，4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1，1-ジフェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-1，1-ジフェニルヒドラゾン、[p-（ジエチルアミノ）フェニル]（1-ナフチル）フェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリル-キナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2，3-ジ（p-メトキシフェニル）-ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-（2，2-ジフェニルビニル）-N，N'-ジフェニルアニリン等の α -スチルベン誘導体、エナミン誘導体、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体等の正孔輸送物質、クロラニル、プロモアニル、アントラキノンのキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2，4，7-トリニトロフルオレノン、2，4，5，7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-（4-ビフェニル）-5-（4-*t*-ブチルフェニル）-1，3，4-オキサジアゾール、2，5-ビス（4-ナフチル）-1，3，4-オキサジアゾール、2，5-ビス（4-ジエチルアミノフェニル）-1，3，4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3，3'，5，5'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキノン等のジフェノキノン化合物等の電子輸送物質等が挙げられる。更には、電荷輸送物質は、以上例示した化合物の基本構造を主鎖又は側鎖に有する重合体等も挙げられる。そして、これらの電荷輸送物質は、1種又は2種以上を組み合わせて使用することもできる。

10

20

【0102】

（2）結合剤

また、電荷輸送層に含有される結合剤は特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができるが、電機絶縁性のフィルムを形成することが可能な樹脂が好ましい。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、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、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、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、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-カルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシーメチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーワックス、ポリウレタン等が挙げられる。そして、これらの結合剤は、単独又は2種類以上混合して用いることができる。特に、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂が電荷輸送物質との相溶性、溶剤への溶解性、強度の点で優れているので好ましく用いられる。

30

【0103】

（3）配合比

また、結合剤と電荷輸送物質との配合比（重量比）は電気特性低下、膜強度低下に考慮しつつ任意に設定することができる。この電荷輸送層の層厚は5～50 μm であることが好ましく、10～40 μm であることがより好ましい。

40

【0104】

（4）製造方法

電荷輸送層は、電荷輸送物質、有機溶剤、結合剤等を混合して塗布液を調製し、これを電荷発生層上に塗布して更に乾燥させることにより形成することができる。

電荷輸送層の形成用の塗布液を調製するには、電荷輸送物質、有機溶剤、結合剤等とともに混合する。電荷輸送物質を液中に高分散させる方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカー等の分散方法を用いることができる。

50

更に、成膜性の観点から、電荷輸送層を形成するための塗布液に含まれる顔料等の分散粒子の粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。分散粒子の粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ を超えると、電荷輸送層の成膜性が悪くなり、画質欠陥を生じ易い。

更に、電荷輸送層の形成用の塗布液に用いる溶剤としては、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、クロロベンゼン、トルエン等の通常の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。

電荷輸送層の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワ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。

10

【0105】

VIII. 感光層（単層型）

図6、8、10及び12に示す感光層6は、図5、7、9及び12に示した電荷発生層1と電荷輸送層2に含有される電荷発生物質と電荷輸送物質をはじめとする物質を合わせて含有する層である。感光層6がこのような単層型の場合には、顔料の含有量は、感光層6の全重量に対して、 $0.1\sim 50$ 重量%であることが好ましく、 $1\sim 20$ 重量%であることがより好ましい。上記の範囲であると、適度な感度を得られ、帯電性の低下などの弊害が発生しない。

【0106】

また、このように感光層が単層型の場合、結合剤としては、正孔輸送性材料との相溶性の観点から、特にポリカーボネート樹脂及びメタクリル樹脂が好ましく用いられる。更に、これらの樹脂のポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシラン等の有機光導電性材料の中から選択して使用してもよい。なお、上記の結合剤は、単独あるいは2種以上を混合して用いてもよい。この感光層も、上述した電荷発生物質、上述した電荷輸送物質、上述した有機溶剤、結合剤等を混合して塗布液を調製し、上述と同様の方法により導電性基体上に塗布して更に乾燥させることにより形成することができる。

20

【0107】

IX. 中間層

図9乃至図12に示すように下引層4と感光層6との間に、電気特性向上、画質向上、画質維持性向上、感光層接着性向上などのために中間層42を設けてもよい。この中間層42の構成材料は特に限定されず、合成樹脂、有機物質あるいは無機物質の粉末、電子輸送性物質から任意に選択することができる。

30

【0108】

（1）中間層含有化合物

中間層はポリビニルブチラールなどのアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂などの高分子樹脂化合物のほか、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム、マンガン、シリコン原子などを含有する有機金属化合物などがある。これらの化合物は単独にあるいは複数の化合物の混合物あるいは重縮合物として用いることができる。中でも、ジルコニウムもしくはもしくはシリコンを含有する有機金属化合物は残留電位が低く環境による電位変化が少なく、また繰り返し使用による電位の変化が少ないなど性能上優れている。

40

【0109】

シリコン化合物の例としてはビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（ 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

50

リエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピ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-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどである。これらのなかでも特に好ましく用いられるシリコン化合物はビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシシラン)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(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-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が上げられる。

10

【0110】

有機ジルコニウム化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、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ド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、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ド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシドなどが挙げられる。

20

【0111】

有機チタン化合物の例としてはテトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレートなどが挙げられる。

【0112】

有機アルミニウム化合物の例としてはアルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)などが挙げられる。

30

【0113】

(2) 添加剤

中間層中には、電気特性の向上や光散乱性の向上等の目的により、各種の有機化合物の微粉末もしくは無機化合物の微粉末を添加することができる。特に、酸化チタン、酸化亜鉛、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、リトポン等の白色顔料やアルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の体質顔料としての無機顔料やポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子(例えば、デュポン社:「テフロン(登録商標)」などの樹脂からなる粒子)、ベンゾグアナミン樹脂粒子、スチレン樹脂粒子等が有効である。

40

【0114】

添加微粉末の粒径は0.01~2 μmのものが用いられる。微粉末は必要に応じて添加されるが、その添加量は中間層の固形分の総重量に対して、重量比で10~90重量%であることが好ましく、30~80重量%であることがより好ましい。

【0115】

また、中間層42中には、先に説明した電子輸送性物質、電子輸送性顔料等を含ませることも低残留電位化や環境安定性の観点から有効である。中間層42はこれより上方に積層される層(感光層など)の塗布性改善の他に、電氣的なブロッキング層の役割も果たすが、膜厚が大きすぎる場合には電氣的な障壁が強くなりすぎて減感や繰返しによる電位

50

の上昇を引き起こす。したがって、中間層 42 を形成する場合には、厚さが 0.1 ~ 3 μ m であることが好ましい。

【0116】

また、中間層 42 を形成するための塗布液の調製する際に、微粉末状の物質を添加する場合には樹脂成分を溶解した溶液中に添加して分散処理が行われる。この分散処理方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカー等の方法を用いることができる。更に、この中間層 42 は導電性基体 3 上に中間層 42 を形成するための塗布液を塗布し、乾燥させることにより形成することができる。このときの塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワ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。

10

【0117】

中間層は中間層の上に形成される層の塗布性改善の他に、電氣的なブロッキング層の役割も果たすが、膜厚が大きすぎる場合には電氣的な障壁が強くなりすぎて減感や繰り返しによる電位の上昇を引き起こす。したがって、中間層を形成する場合には、0.1 ~ 3 μ m の膜厚範囲に設定される。中間層は、塗布後、乾燥機内で乾燥もしくは自然乾燥により、膜中の溶剤を除去する。乾燥温度、時間については、任意に設定できる。

【0118】

X. 保護層

20

図 7、8、11 及び 12 に示すように、保護層 5 は、電子写真感光体 120 の帯電時の電荷輸送層 2 の化学的变化を防止したり、感光層 6 の機械的強度をさらに改善する為に用いられる。この保護層 5 は、導電性材料を適当な結合剤中に含有させた塗布液を感光層 6 上に塗布することにより形成することができる。

【0119】

この保護層は、例えば、硬化性樹脂、電荷輸送物質を含むシロキサン樹脂硬化膜、導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させた構成を有する。硬化性樹脂としては公地の樹脂であれば何でも使用できるが、例えばフェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シロキサン樹脂等が挙げられる。電荷輸送物質を含むシロキサン樹脂硬化膜の場合、電荷輸送物質として公知の材料であればいかなるものでも使用可能である。例えば、特開平 10-95787 号公報、特開平 10-251277 号公報、特開平 11-32716 号公報、特開平 11-38656 号公報、特開平 11-236391 号公報に示された化合物等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

30

【0120】

保護層が導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させた構成を有する膜である場合、この導電性材料は特に限定されるものではなく、例えば、N, N'-ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウム、酸化錫とアンチモン、硫酸バリウムと酸化アンチモンとの固溶体の担体、上記金属酸化物の混合物、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛又は硫酸バリウムの単一粒子中に上記の金属酸化物を混合したもの、或いは、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛又は硫酸バリウムの単一粒子中に上記の金属酸化物を被覆したものが挙げられる。

40

【0121】

この保護層に用いる結合剤としては、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、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、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の公知の樹脂が用いられる。また、これらは必要に応じて互いに架橋させて使用することもできる。

【0122】

50

保護層には、酸化防止剤を含有させることができる。酸化防止剤の具体的な化合物例として、フェノール系酸化防止剤では2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

10

【0123】

上記のヒンダードアミン系化合物ではビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-{2-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4.5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイミル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2, 3, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物等が挙げられる。

20

30

【0124】

上記の有機イオウ系酸化防止剤としてジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

【0125】

有機燐系酸化防止剤としてトリスノニルフェニルフォスフィート、トリフェニルフォスフィート、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフィート等の公知の酸化防止剤の他、シロキサン樹脂と結合可能な水酸基、アミノ基、アルコキシシリル基等の官能基を有する酸化防止剤等が挙げられる。

40

【0126】

保護層の厚みは1~20 μmであることが好ましく、1~10 μmであることがより好ましい。この保護層を形成するための塗布液の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワ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。

【0127】

また、保護層を形成するための塗布液に用いる溶剤としては、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、クロロベンゼン、トルエン等の通常の有

50

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が、できるだけこの塗布液が塗布される感光層を溶解しにくい溶剤を用いることが好ましい。

【０１２８】

XI. プロセスカートリッジ及び電子写真装置

次に、本発明の電子写真感光体を搭載したプロセスカートリッジ及び電子写真装置について説明する。

本発明のプロセスカートリッジは、本発明の電子写真感光体、並びに、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表面に残存したトナーを除去するクリーニング手段よりなる群から選ばれた少なくとも１種、を備えることを特徴とする。

10

すなわち、本発明のプロセスカートリッジは、３種類の組成物をそれぞれ送液する第１、第２及び第３の微小流路、第１及び第２の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第３の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第１の組成物を第１の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第２の組成物を第２の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第３の組成物を第３の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造された電子写真感光体、並びに、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表面に残存したトナーを除去するクリーニング手段よりなる群から選ばれた少なくとも１種、を備えることを特徴とする。

20

また、本発明の電子写真装置は、本発明の電子写真感光体、前記電子写真感光体に静電荷を帯電させる帯電手段、帯電した前記電子写真感光体に露光する露光手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を被転写体に転写する転写手段、を備えることを特徴とする。

30

すなわち、本発明の電子写真装置は、３種類の組成物をそれぞれ送液する第１、第２及び第３の微小流路、第１及び第２の微小流路が合流して形成される中間合流流路、並びに、該中間合流流路に第３の微小流路が合流して形成される最終合流流路を有するマイクロリアクターを用意する工程、金属酸化物粒子と溶剤とを含む第１の組成物を第１の微小流路に送液し、前記金属酸化物粒子に反応性を有する表面処理剤と溶剤とを含む第２の組成物を第２の微小流路に送液して中間合流流路において金属酸化物粒子の表面処理を行う工程、並びに、表面処理剤を失活させる失活剤と溶剤とを含む第３の組成物を第３の微小流路に送液して最終合流流路において過剰の表面処理剤を失活させる工程、を有する表面処理方法により表面処理された金属酸化物粒子、結合剤、及び添加剤を分散処理して得られる下引層用塗布液を導電性基体上に塗設することにより下引層を形成する工程を含む製造方法により製造された電子写真感光体、前記電子写真感光体に静電荷を帯電させる帯電手段、帯電した前記電子写真感光体に露光する露光手段、前記電子写真感光体上に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、並びに、前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を被転写体に転写する転写手段、を備えることを特徴とする。

40

【０１２９】

本発明の電子写真感光体は、近赤外光もしくは可視光に発光するレーザープリンター、デジタル複写機、LEDプリンター、レーザーファクシミリ等の電子写真装置や、このような電子写真装置に備えられるプロセスカートリッジに搭載することができる。レーザービームとしては高精細な画像を得るために３５０～８００nmの光を発振するレーザー

50

が好ましい。更に、レーザービームとしては高精細な画像を得るためにスポット径 $1 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 以下がより好ましく用いられる。

【0130】

また、本発明の電子写真感光体は一成分系、二成分系の正規現像剤あるいは反転現像剤とも合わせて用いることができる。更に、高精細な画像を得るためのトナーの粒子径としては、 $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に $8 \mu\text{m}$ 以下が好ましく用いられる。これらのトナーは公知の製造方法により得ることができるが、特に溶解懸濁法、重合法によって得られる球状トナーが好ましく用いられる。また、トナーには表面潤滑剤（金属脂肪酸塩）や研磨効果を有する粒子を添加することもできる。

【0131】

また、本発明の電子写真感光体は帯電ローラーや帯電ブラシを用いた接触帯電方式の電子写真装置に搭載されても電流リークの発生が少ない良好な特性が得られる。

【0132】

図13は、本発明の電子写真装置の好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。図13に示す電子写真装置200は、電子写真感光体7と、電子写真感光体7をコロナ放電方式により帯電させるコロトロンやスコトロン等の帯電手段8と、帯電手段8に接続された電源9と、帯電手段8により帯電される電子写真感光体7を露光して静電潜像を形成する露光手段10と、露光手段10により形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段11と、現像手段11により形成されたトナー像を被転写媒体に転写する転写手段12と、クリーニング装置13と、除電器14と、定着装置15とを備える。

【0133】

また、図14は、図13に示す本発明の電子写真装置の別の実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。図14に示す電子写真装置210は、電子写真感光体7を接触方式により帯電させる帯電手段8を備えていること以外は、図13に示した電子写真装置200と同様の構成を有する。特に、直流電圧に交流電圧を重ねた接触式の帯電手段を採用する電子写真装置においては、優れた耐摩耗性を有するため、好ましく使用できる。なお、この場合には、除電器14が設けられていないものもある。

【0134】

帯電手段（帯電用部材）8は、感光体7の表面に接触するように配置され、感光体に電圧を均一に印加し、感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。帯電手段8にはアルミニウム、鉄、銅等の金属、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料、ポリウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、フッソゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム等のエラストマー材料にカーボンブラック、沃化銅、沃化銀、硫化亜鉛、炭化けい素、金属酸化物等を分散したもの等を用いることができる。

【0135】

この金属酸化物の例としては ZnO 、 SnO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MoO_3 等、あるいはこれらの複合酸化物が挙げられる。また、帯電手段8にはエラストマー材料中に過塩素酸塩を含有させて導電性を付与したものを使用しても良い。

【0136】

更に、帯電手段8にはその表面に被覆層を設けてもよい。被覆層を形成する材料としては、N-アルコキシメチル化ナイロン、セルロース樹脂、ビニルピリジン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、メラミン等が単独、あるいは併用して用いられる。また、エマルジョン樹脂系材料、たとえば、アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョン、ポリウレタン、特にソープフリーのエマルジョン重合により合成されたエマルジョン樹脂を用いることもできる。

【0137】

これらの樹脂にはさらに抵抗率を調整するために、導電剤粒子を分散してもよいし、劣化を防止するために酸化防止剤を含有させることもできる。また、被覆層を形成する時の

10

20

30

40

50

成膜性を向上させるために、エマルジョン樹脂にレベリング剤または界面活性剤を含有させることもできる。また、この接触帯電用部材の形状としては、ローラー型、ブレード型、ベルト型、ブラシ型、等が挙げられる。

【0138】

さらに、帯電手段8の電気抵抗値は、好ましくは $10^2 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^2 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の範囲が良い。また、この接触帯電用部材への印加電圧は、直流、交流いずれも用いることができる。又、直流+交流の形で印加することもできる。

【0139】

図15は図13に示す本発明の電子写真装置の更に別の実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。図15に示す電子写真装置220は中間転写方式の電子写真装置であり、ハウジング400内において4つの電子写真感光体401a~401d（例えば、電子写真感光体401aがイエロー、電子写真感光体401bがマゼンタ、電子写真感光体401cがシアン、電子写真感光体401dがブラックの色からなる画像をそれぞれ形成可能である）が中間転写ベルト409に沿って相互に並列に配置されている。

ここで、電子写真装置220に搭載されている電子写真感光体401a~401dは、それぞれ本発明の電子写真感光体である。例えば、先に述べた電子写真感光体100、電子写真感光体110、電子写真感光体120、電子写真感光体130、電子写真感光体140、電子写真感光体150、電子写真感光体160、電子写真感光体170のいずれかが搭載されていてもよい。電子写真感光体401a~401dのそれぞれは所定方向（紙面上は反時計回り）に回転可能であり、その回転方向に沿って帯電ロール402a~402d、現像装置404a~404d、1次転写ロール410a~410d、クリーニングブレード415a~415dが配置されている。現像装置404a~404dのそれぞれにはトナーカートリッジ405a~405dに収容されたブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの4色のトナーが供給可能であり、また、1次転写ロール410a~410dはそれぞれ中間転写ベルト409を介して電子写真感光体401a~401dに当接している。

更に、ハウジング400内の所定の位置にはレーザー光源（露光手段）403が配置されており、レーザー光源403から出射されたレーザー光を帯電後の電子写真感光体401a~401dの表面に照射することが可能となっている。これにより、電子写真感光体401a~401dの回転工程において帯電、露光、現像、1次転写、クリーニングの各工程が順次行われ、各色のトナー像が中間転写ベルト409上に重ねて転写される。

中間転写ベルト409は駆動ロール406、バックアップロール408及びテンションロール407により所定の張力をもって支持されており、これらのロールの回転によりたわみを生じることなく回転可能となっている。また、2次転写ロール413は、中間転写ベルト409を介してバックアップロール408と当接するように配置されている。バックアップロール408と2次転写ロール413との間を通った中間転写ベルト409は、例えば駆動ロール406の近傍に配置されたクリーニングブレード416により清浄面化された後、次の画像形成プロセスに繰り返し供される。

また、ハウジング400内の所定の位置にはトレイ（被転写媒体トレイ）411が設けられており、トレイ411内の紙等の被転写媒体500が移送ロール412により中間転写ベルト409と2次転写ロール413との間、さらには相互に当接する2個の定着ロール414の間に順次移送された後、ハウジング400の外部に排紙される。

【0140】

なお、上述の説明においては中間転写体として中間転写ベルト409を使用する場合について説明したが、中間転写体は、上記中間転写ベルト409のようにベルト状であってもよく、ドラム状であってもよい。ベルト状とする場合中間転写体の基材として用いる樹脂材料としては、従来公知の樹脂を用いることができる。例えば、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂（PC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアルキレンテレフタレート（PAT）、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）/PC、ETFE/PAT、PC/PATのブレンド材料、ポリエステル、ポリエーテルエーテルケ

10

20

30

40

50

トン、ポリアミド等の樹脂材料及びこれらを主原料としてなる樹脂材料が挙げられる。さらに、樹脂材料と弾性材料をブレンドして用いることができる。

【0141】

弾性材料としては、ポリウレタン、塩素化ポリイソプレン、NBR、クロロピレンゴム、EPDM、水素添加ポリブタジエン、ブチルゴム、シリコンゴム等を1種類、又は2種類以上をブレンドしてなる材料を用いることができる。これらの基材に用いる樹脂材料及び弾性材料に、必要に応じて、電子伝導性を付与する導電剤やイオン伝導性を有する導電剤を1種類又は2種類以上を組み合わせる。この中でも、機械強度に優れる点で、導電剤を分散させたポリイミド樹脂を用いることが好ましい。上記の導電剤としては、カーボンブラック、金属酸化物、ポリアニリン等の導電性ポリマーを用いることができ

10

【0142】

中間転写体として中間転写ベルト409のようなベルトの形状の構成を採用する場合、一般にベルトの厚さは50～500μmが好ましく、60～150μmがより好ましいが、材料の硬度に応じて適宜選択することができる。

【0143】

例えば、導電剤を分散させたポリイミド樹脂からなるベルトは、特開昭63-311263号公報に記載されているように、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の溶液中に導電剤として5～20重量%のカーボンブラックを分散させ、分散液を金属ドラム上に流延して乾燥した後、ドラムから剥離したフィルムを高温下に延伸してポリイミドフィルムを

20

【0144】

また、中間転写体としてドラム形状を有する構成を採用する場合、基材としては、アルミニウム、ステンレス鋼（SUS）、銅等で形成された円筒状基材を用いることが好ましい。この円筒状基材上に、必要に応じて弾性層を被覆し、該弾性層上に表面層を形成することができる。

30

【0145】

更に、図16は、本発明のプロセカトリッジの好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。プロセカトリッジ300は、電子写真感光体7とともに、帯電手段8、現像手段11、クリーニング装置（クリーニング手段）13、露光のための開口部18、及び除電器14を取り付けレール16を用いて組み合わせ、そして一体化したものである。そして、このプロセカトリッジ300は、転写手段12と、定着装置15と、図示しない他の構成部分とからなる電子写真装置本体に対して着脱自在としたものであり、電子写真装置本体とともに電子写真装置を構成するものである。なお、プロセカトリッジ300は、転写手段12の転写方式が、トナー像を中間転写体（図示せず）に1次転写し、該中間転写体上の1次転写像を被転写媒体に2次転写する中間転写方式であることが好ましく、また、転写手段12として前述の中間転写方式を備えた中間転写装置であることが好ましい。前記電子写真装置の転写手段においても同様に、前述の中間転写方式を備えた中間転写装置であることが好ましい。

40

【実施例】

【0146】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の

50

実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「部」は「重量部」を意味する。

【0147】

(実施例1)

<1>第1の組成物の調製

酸化亜鉛(平均粒子径:70nm、テイカ社製試作品)1部をトルエン20部とともに、ホモキサー(エースホモジナイザー、日本精機社製)に投入し、毎分15,000回転で2分間攪拌し、固形分濃度4.76重量%の酸化亜鉛混合液として第1の組成物(組成物1A)を調製した。

【0148】

<2>第2の組成物の調製

表面処理剤としてシランカップリング剤(KBM603、信越化学社製)0.15部を使用し、トルエン20部とともに混合攪拌して第2の組成物(組成物2A)を調整した。

【0149】

<3>第3の組成物の調製

水と酢酸の重量比が97:3の混合溶液20部(酢酸濃度3重量%水溶液)を作製して第3の組成物(組成物3A)を調整した。

【0150】

<4>表面処理

上記組成物1A、組成物2A、組成物3Aを、それぞれ図1に示すようなマイクロリアクター処理装置の、ポンプP1、P2、P3を備えたマイクロシリンジ31、32、及び33にセットし、それぞれマイクロリアクター36における流路L1、L2、L3のインレット部に送液した。

なお、マイクロリアクター36における流路L1、L2、L3、L4、L5の幅は、それぞれ300μm、500μm、500μm、500μm、500μm、であり、深さもそれぞれ300μm、500μm、500μm、500μm、500μmとして、流路L4、L5の長さはそれぞれ60cm、20cmとした。

【0151】

まず、L1およびL2の流量(送液速度)をそれぞれ0.20ml/hrおよび0.25ml/hrに設定して送液したところ、流路L4においてL1から送液された組成物1AとL2から送液された組成物2Aが合流した。L4において合流したL1から送液された組成物1AおよびL2から送液された組成物2Aはそれぞれ2層の層流を形成し、流路L4を通過しながら拡散混合され、前記金属酸化物粒子表面へのシランカップリング剤の付着反応が進行した。L4で合流した組成物が拡散混合しながら流路を進んでL5に到達する直前に、L3から送液速度を0.30ml/hrに設定した組成物3Aを送液することによって、L5においてL4から送液された組成物とL3から送液された組成物3Aが合流した。合流した2つの組成物は流路L5を通過しながら拡散混合され、前記金属酸化物粒子表面へのシランカップリング剤の付着反応が進行するとともに、前記付着反応に寄与しなかった未反応のシランカップリング剤の加水分解反応が進行した。L5を通過しながら拡散混合した組成物は連続的にマイクロリアクター36のアウトレット部より排出され、貯槽容器35に回収された。また、このとき金属酸化物粒子の漏洩、損失は全くなかった。上記回収した組成物を減圧蒸留によりトルエンを留去し、150℃で2時間焼き付けを行った。得られた表面処理酸化亜鉛を蛍光X線により分析した結果、Zn元素強度に対するSi元素強度の比(Si/Zn)は 1.2×10^{-4} であった。

【0152】

<5>下引層の形成

次に、得られた表面処理後の酸化亜鉛粒子60部と、硬化剤(ブロック化イソシアネート スミジュール3175、住友バイエルンウレタン社製):15部と、ブチラール樹脂(商品名:「BM-1」、積水化学社製):15部と、メチルエチルケトン:85部とを混合した。得られた液:38部とメチルエチルケトン:25部とを混合し、1mmφのガ

10

20

30

40

50

ラスビーズを用いてサンドミルにて2時間の分散を行い分散液を得た。

得られた分散液に触媒としてジオクチルスズジラウレート：0.005部と、シリコンオイルSH29PA（東レダウコーニングシリコン社製）：0.01部とを添加し、下引層用塗布液を得た。この塗布液を浸漬塗布法にて直径30mm、長さ340mm、厚さ1mmのアルミニウム基体（導電性基体）上に塗布し、160℃、100分の乾燥硬化を行い厚さ20μmの下引層を形成した。

【0153】

<6> I型ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造

1, 3-ジイミノイソインドリン30部および三塩化ガリウム9.1部をジメチルスルホキシド230部に加え、160℃で6時間攪拌しながら反応させて赤紫色結晶を得た。得られた結晶をジメチルスルホキシドで洗浄した後、イオン交換水で洗浄し、乾燥してI型クロロガリウムフタロシアニンの粗結晶28部を得た。次に、得られたI型クロロガリウムフタロシアニンの粗結晶10部を60℃に加熱した硫酸（濃度97%）300部に十分に溶解したものを、25%アンモニア水600部とイオン交換水200部との混合溶液中に滴下した。析出した結晶を濾過により採取し、さらにイオン交換水で洗浄し、乾燥してI型ヒドロキシガリウムフタロシアニン8部を得た。

上記I型ヒドロキシガリウムフタロシアニン6部を、N, N-ジメチルホルムアミド90部、外径0.9mmのガラス製球状メディア350部とともに、ガラス製ボールミルを使用して25℃で168時間湿式粉碎処理した。結晶変換の進行度合いを湿式粉碎処理液の吸収波長測定によりモニターし、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の分光吸収スペクトルの600~900nmの範囲における最大ピーク λ_{MAX} が820nmであることを確認した。次いで、得られた結晶をアセトンを用いて洗浄し、乾燥してCuK α 特性X線に対するブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°、及び28.3°に回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料5.5部を得た。

【0154】

次に、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン15部、バインダー樹脂となる塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂（VMCH、日本ユニカー社製）10部、n-酢酸ブチル300部からなる混合物を、1mmφのガラスビーズを用いてサンドミルにて4時間分散した。得られた分散液を電荷発生層形成用の塗布液として前記下引層上に浸漬塗布し、乾燥して、層厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1, 1]ピフェニル-4, 4'-ジアミン4部と、ビスフェノールZポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量4万）6部とをクロロベンゼン80部に加えて溶解した。得られた分散液を電荷輸送層形成用の塗布液として電荷発生層上に浸漬塗布し、130℃、40分の乾燥を行うことにより層厚が25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体の作製を完了した。

【0155】

（比較例1）

実施例1で用いたものと同様の酸化亜鉛粒子を表面処理せずに使用したこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0156】

（実施例2）

実施例1において、金属酸化物粒子としての酸化亜鉛1部に代えて、酸化スズ（商品名：三菱マテリアル株式会社製S1、表面処理なし、一次粒径20nm）1.33部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得た。また、このとき得られた表面処理酸化スズを蛍光X線により分析した結果、Sn元素強度に対するSi元素強度の比（Si/Sn）は 1.5×10^{-3} であった。

【0157】

（比較例2）

実施例2で用いたものと同様の酸化スズを表面処理せずに使用したこと以外は、実施例

10

20

30

40

50

2と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0158】

(実施例3)

実施例1において、金属酸化物粒子としての酸化亜鉛1部に代えて、酸化チタン(商品名:富士チタン工業社製TAF-J500、表面処理なし、一次粒径50nm)1部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得た。またこのとき得られた表面処理酸化チタンを蛍光X線により分析した結果、Ti元素強度に対するSi元素強度の比(Si/Ti)は 1.1×10^{-3} であった。

【0159】

(比較例3)

実施例3で用いたものと同様の酸化チタンを表面処理せずに使用したこと以外は、実施例3と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0160】

(比較例4)

実施例1において、酸化亜鉛粒子の表面処理をマイクロリアクターを使用せずに実施した。すなわち、酸化亜鉛100部をトルエン500部と攪拌混合し、これにシランカップリング剤(商品名:KBM603, 信越化学社製)5部を添加し、2時間攪拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、150℃で1時間焼き付けを行ったこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。また、このとき得られた表面処理酸化亜鉛を蛍光X線により分析した結果、Zn元素強度に対するSi元素強度の比(Si/Zn)は 1.0×10^{-5} であった。

【0161】

(実施例4)

実施例1において、酸化亜鉛粒子の表面処理をマイクロリアクターに図3に示すようなドイツIMM社製マイクロミキサー(タイプ:SSIMM)を組込んで実施した。なお、マイクロミキサー44における流路は、図3(b)に示すようなスリットにより規定されており、スリット幅は40μm、深さは300μmである。実施例1における組成物1A、組成物2A、組成物3Aを、それぞれ図4に示すようなマイクロミキサー処理装置の、ポンプP1、P2、P3を備えたマイクロシリンジ31、32、及び33にセットし、それぞれマイクロミキサー40および41における流路L1m、L2m、L3mのインレット部に送液した。また、L1m~L5mの流路としては、すべて内径1000μmのテフロン(登録商標)チューブ(デュポン社:「テフロン(登録商標)」などの樹脂からなるチューブ)を使用した。

【0162】

図4において、L1m、L2mおよびL3mの流量(送液速度)はそれぞれ4ml/min、5ml/minおよび6ml/minに設定して送液した。組成物1Aおよび組成物2BはそれぞれL1m、L2mを通してマイクロミキサー40のインレット部に導入されスリットの間を通過する間に拡散混合され、温度制御装置で20℃に設定され、次いでアウトレット部より流路L4を通してマイクロミキサー41のインレット部に導入され、L3mを通りもう一方のインレット部より導入される組成物3Aとともにマイクロミキサー41によって拡散混合され、流路L5mを通して35に連続的に回収された。

【0163】

上記回収した組成物を実施例1と同様の方法で減圧蒸留によりトルエンを留去し、150℃で2時間焼き付けを行った。得られた表面処理酸化亜鉛を蛍光X線により分析した結果、Zn元素強度に対するSi元素強度の比(Si/Zn)は 1.7×10^{-3} であった。

さらに、上記方法で得られた表面処理酸化亜鉛を使用したこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0164】

<電子写真感光体の電子写真特性評価試験>

(1) 使用初期の特性評価(初期電位測定)

10

20

30

40

50

実施例 1～実施例 4 及び比較例 1～比較例 4 の電子写真感光体を図 1 3 と同様の構造を有するレーザープリンタ（商品名：X P－1 5 の改造機、富士ゼロックス社製）に搭載し、それぞれの電子写真感光体の電子写真特性を以下のように評価した。常温常湿（2 0℃、4 0 % R H）環境下、グリッド印加電圧－7 0 0 V のスコロトロン帯電器で各電子写真感光体を帯電させたときの各電子写真感光体の表面の電位 A [V] を測定した。

次に、7 8 0 n m の半導体レーザーを用いて、帯電させてから 1 秒後の各電子写真感光体に 1 0 m J / m² の光を照射して放電を行わせ、このときの各電子写真感光体の表面の電位 B [V] を測定した。

続いて、放電させてから 3 秒後各電子写真感光体に 5 0 m J / m² の赤色 L E D 光を照射して除電を行い、このときの各電子写真感光体の表面の電位 C [V] を測定した。 10

ここで、電位 A の値が高いほど、電子写真感光体の受容電位が高いので、コントラストを高く取ることができることになる。また、電位 B の値が低いほど高感度な電子写真感光体であることになる。更に、電位 C の値が低いほど残留電位が少なく、画像メモリーやいわゆるかぶりが少ない電子写真感光体と評価される。これらの結果を表 1 に示す。

【0 1 6 5】

（2）繰り返し使用後の特性評価 上述の（1）で説明した操作を 1 万回繰り返し、帯電、露光後の電位 A～電位 C の測定を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【0 1 6 6】

（3）使用環境の変化に対する安定性評価 20

上記の操作を低温低湿（1 0℃、1 5 % R H）、高温高湿（2 8℃、8 5 % R H）の 2 つの異なる環境下で行い、帯電、露光後の電位 A～電位 C の測定を行った。そして、これらの異なる環境間での電位 A～電位 C の値の変動量（ ΔA 、 ΔB 、 ΔC ）を測定し、使用環境の変化に対する各電子写真感光体の安定性評価を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【0 1 6 7】

（4）初期及び 1 万枚プリント後の画質評価

実施例 1～実施例 4 及び比較例 1～比較例 4 の電子写真感光体を図 1 1 と同様の構造を有する接触帯電装置、中間転写装置を有するフルカラープリンター（商品名：D o c u C e n t r e C o l o r C 6 2 0、富士ゼロックス社製）に搭載し、初期プリント画 30 質評価と 1 万枚の紙への連続プリントテストを行った。

そして、1 万枚プリント後の画質を、
「異常無し」；良好な画質が得られた、
「全面カブリ」；紙面全体（1 0 0 m m × 2 0 0 m m）に微細な黒点（直径 0 . 1 5 m m 以下）が多数（5 0 0 0 個以上）確認できた、
「黒点多発」；紙面全体（1 0 0 m m × 2 0 0 m m）に大きな黒点（直径 0 . 3 m m 以上）が多数（1 0 0 個以上）確認できた、
とした評価基準のもとで評価した。これらの結果を表 1 に示す。

【0 1 6 8】

【表 1】

感光体	表面処理方法	金属酸化 物粒子	Si強度	初期電位(V)			繰り返し使用後電位(V)			環境安定性(V)			初期画質評価	1万枚プリント後 画質評価
				電位A	電位B	電位C	電位A	電位B	電位C	△A	△B	△C		
実施例 1	マイクロリアクター	酸化亜鉛	1.2×10^{-4}	-694	-64	-26	-687	-84	-45	34	42	56	異常無し	異常無し
実施例 2	マイクロリアクター	酸化スズ	1.5×10^{-3}	-687	-68	-31	-691	-87	-47	37	48	62	異常無し	異常無し
実施例 3	マイクロリアクター	酸化 チタン	1.1×10^{-3}	-691	-72	-28	-695	-98	-52	38	46	68	異常無し	異常無し
実施例 4	マイクロリアクター	酸化亜鉛	1.7×10^{-3}	-692	-61	-24	-685	-81	-41	29	36	46	異常無し	異常無し
比較例 1	表面処理無し	酸化亜鉛	—	-690	-58	-28	100回で残留電位上昇			58	64	105	ネガゴースト 発生	全面カブリ 黒点多発
比較例 2	表面処理無し	酸化スズ	—	-684	-58	-31	100回で残留電位上昇			52	74	124	ネガゴースト 発生	全面カブリ 黒点多発
比較例 3	表面処理無し	酸化 チタン	—	-685	-63	-32	100回で残留電位上昇			61	78	124	ネガゴースト 発生	全面カブリ 黒点多発
比較例 4	攪拌法	酸化亜鉛	—	-687	-60	-24	-692	-114	-84	45	67	89	異常無し	全面カブリ

本発明によれば、電子写真感光体の下引層に用いた場合に、繰り返し使用及び使用環境の変化に対する帯電性、放電性及び除電性などの電気特性の安定性に優れ、耐ピンホールリーク性に優れ、カブリやネガ・ゴースト等の画質欠陥を生じることなく長期にわたって安定した画像品質を得ることが可能な金属酸化物粒子の表面処理方法を提供することができた。

また、本発明によれば、該表面処理をした金属酸化物粒子を使用した下引層を含む電子写真感光体を提供すること、該電子写真感光体を搭載したプロセスカートリッジ及びレーザープリンターを提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0170】

10

【図1】本発明の表面処理に好適に使用されるマイクロリアクター処理装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の表面処理に好適に使用されるマイクロリアクターの流路合流部（拡大図）を示す図である。

【図3】本発明の表面処理に好適に使用されるマイクロミキサーの（a）外観及び（b）スリット部（拡大図）を示す図である。

【図4】本発明の表面処理に好適に使用されるマイクロリアクターの他の一例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第一実施形態を示す断面図である。

【図6】本発明の電子写真感光体の第二実施形態を示す断面図である。

20

【図7】本発明の電子写真感光体の第三実施形態を示す断面図である。

【図8】本発明の電子写真感光体の第四実施形態を示す断面図である。

【図9】本発明の電子写真感光体の第五実施形態を示す断面図である。

【図10】本発明の電子写真感光体の第六実施形態を示す断面図である。

【図11】本発明の電子写真感光体の第七実施形態を示す断面図である。

【図12】本発明の電子写真感光体の第八実施形態を示す断面図である。

【図13】本発明の電子写真装置の好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

【図14】図9に示す本発明の電子写真装置の別の実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

30

【図15】本発明の電子写真装置の一つであるフルカラープリンターの基本構成を概略的に示す断面図である。

【図16】本発明のプロセスカートリッジの好適な一実施形態の基本構成を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

【0171】

1・・・感光層（電荷発生層）

2・・・感光層（電荷輸送層）

3・・・導電性基体

4・・・下引層

40

5・・・保護層

6・・・感光層

7・・・電子写真感光体

8・・・帯電手段

9・・・電源

10・・・露光手段

11・・・現像手段

12・・・転写手段

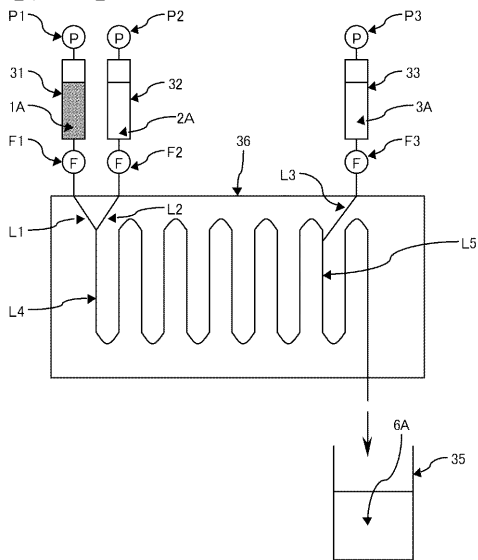
13・・・クリーニング装置

14・・・除電器

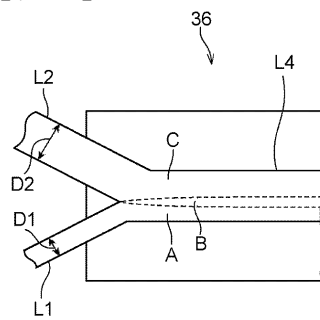
50

1 5 . . . 定着装置	
1 6 . . . 取り付けレール	
1 8 . . . 露光のための開口部	
4 2 . . . 中間層	
1 0 0, 1 1 0, 1 2 0, 1 3 0, 1 4 0, 1 5 0, 1 6 0, 1 7 0 . . . 電子写真感光体	
2 0 0 . . . 電子写真装置 (コロナ放電方式)	
2 1 0 . . . 電子写真装置 (接触方式)	
2 2 0 . . . 電子写真装置 (中間転写方式)	
3 0 0 . . . プロセカートリッジ	10
4 0 0 . . . ハウジング	
4 0 1 a ~ 4 0 1 d . . . 電子写真感光体	
4 0 2 a ~ 4 0 2 d . . . 帯電ロール	
4 0 3 . . . レーザ光源 (露光装置)	
4 0 4 a ~ 4 0 4 d . . . 現像装置	
4 0 5 a ~ 4 0 5 d . . . トナーカートリッジ	
4 0 6 . . . 駆動ロール	
4 0 7 . . . テンションロール	
4 0 8 . . . バックアップロール	
4 0 9 . . . 中間転写ベルト	20
4 1 0 a ~ 4 1 0 d . . . 1 次転写ロール	
4 1 1 . . . トレイ (被転写体トレイ)	
4 1 2 . . . 移送ロール	
4 1 3 . . . 2 次転写ロール	
4 1 4 . . . 定着ロール	
4 1 5 a ~ 4 1 5 d . . . クリーニングブレード	
4 1 6 . . . クリーニングブレード	
5 0 0 . . . 被転写媒体	
A . . . 第 1 の組成物	
B . . . 第 1 の組成物と第 2 の組成物との混合拡散領域	30
C . . . 第 2 の組成物	
1 A . . . 第 1 の組成物	
2 A . . . 第 2 の組成物	
3 A . . . 第 3 の組成物	
6 A . . . 混合液	
3 1、3 2、3 3 . . . マイクロシリンジ	
3 5 . . . 容器	
3 6、3 7 . . . マイクロリアクター	
4 0、4 1 . . . マイクロミキサー	
L 1、L 2、L 3、L 4、L 5 . . . 流路	40
F 1、F 2、F 3 . . . フィルター	
P 1、P 2、P 3 . . . シリンジポンプ	
L 1 m、L 2 m、L 3 m、L 4 m、L 5 m . . . 流路	
D 1 . . . L 1 の流路	
D 2 . . . L 2 の流路	

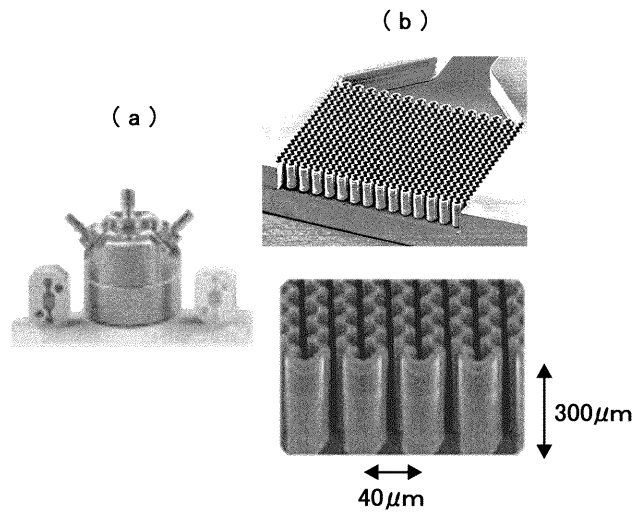
【図 1】



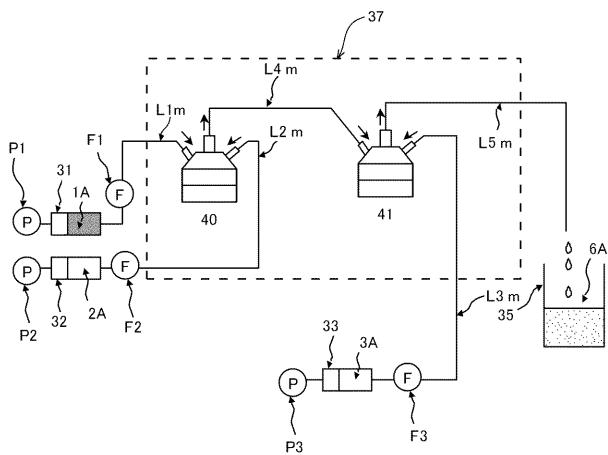
【図 2】



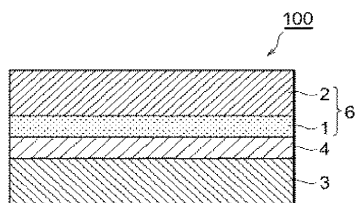
【図 3】



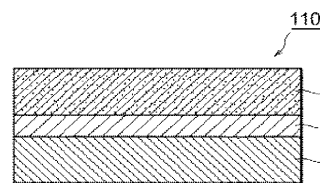
【図 4】



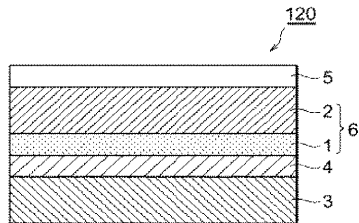
【図 5】



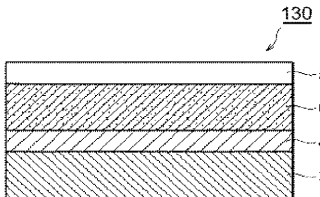
【図 6】



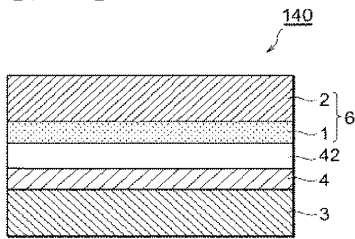
【図 7】



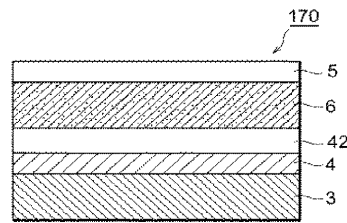
【図 8】



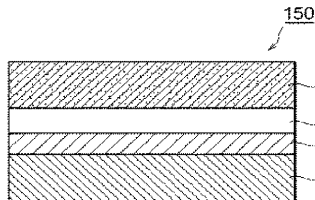
【図 9】



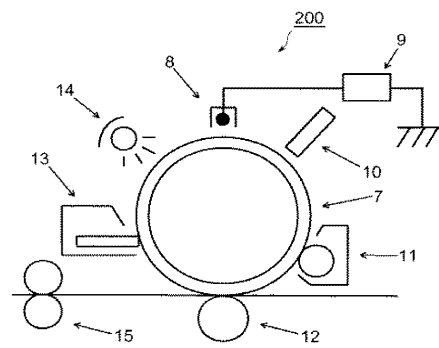
【図 12】



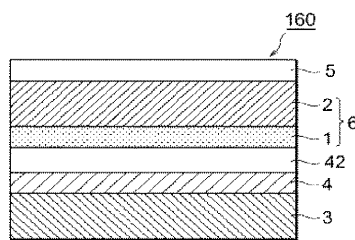
【図 10】



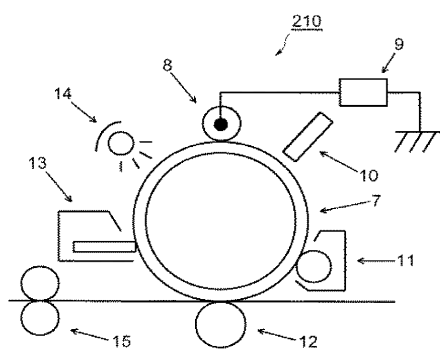
【図 13】



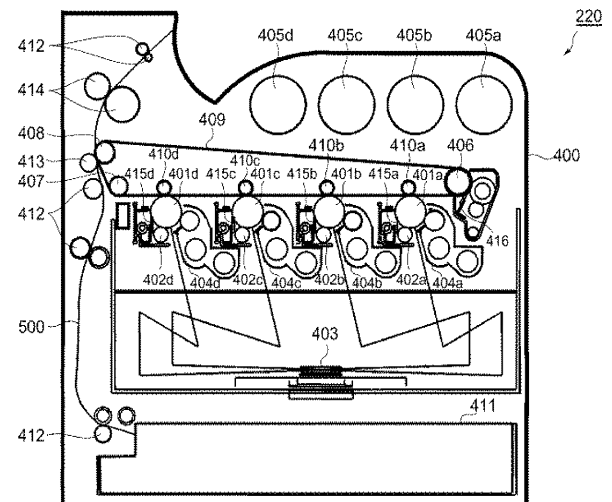
【図 11】



【図 14】



【図 15】



【図 16】

