

(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2004-354575

(P2004-354575A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004. 12. 16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G03G 5/06

G03G 5/06 313

2H005

G03G 5/047

G03G 5/06 372

2H068

G03G 5/14

G03G 5/06 380

G03G 9/08

G03G 5/047

G03G 5/14 101E

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 77 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-150623 (P2003-150623)

(22) 出願日 平成15年5月28日 (2003. 5. 28)

(71) 出願人 303000372

コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 北原 賢一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ
ビジネステクノロジーズ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 EA05 EA07

2H068 AA19 AA20 AA37 AA39 AA45

BA13 BA36 BA38 BA39 BB52

CA29

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、電子写真感光体を帯電時間や露光工程から現像工程迄の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで用いた時発生しやすい帯電電位の不安定さを解消し、高速プロセスでのカブリの発生、残留電位の上昇、画像濃度の低下を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を形成できる電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することである。

【解決手段】導電性支持体上に、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

導電性支持体上に、N型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層、その上にP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層の複数の電荷発生層を有し、該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする電子写真感光体。

10

【請求項 3】

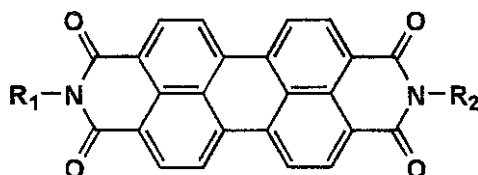
前記N型顔料がペリレン系化合物の顔料であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記ペリレン系化合物が下記一般式(1)～(3)で表される3,4,9,10-テトラカルボン酸イミド誘導体及びこれらの混合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

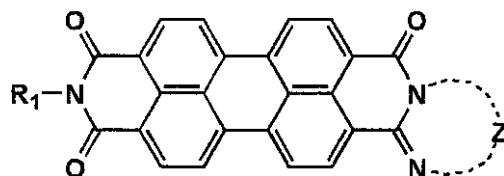
【化 1】

一般式(1)



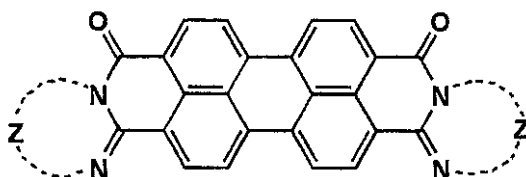
20

一般式(2)

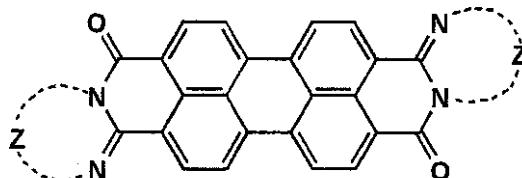


30

一般式(3)



又は



40

(式中、 R_1 、 R_2 は各々、水素原子、置換若しくは未置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ベンジル基、フェネチル基、複素環基を表す。又、多量体を形成する場合には R_1 、 R_2 は1,4-フェニレン基でもよい。 Z は置換若しくは未置換の複素環を形成するに必要な原子群を表す。)

【請求項 5】

50

前記 P 型顔料がフタロシアニン顔料であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記 P 型顔料が Cu - K α 特性 X 線のスペクトルで、ブラッグ角 2θ が 27.3° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料であることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記 P 型顔料が立体規則性を有した 2, 3 - ブタンジオールのチタニルフタロシアニン付加体顔料であることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記導電性支持体と電荷発生層の間に N 型半導性粒子を含有する中間層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

10

【請求項 9】

電子写真感光体に形成された静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、電子写真感光体上に形成されたトナー像を記録材に転写する転写工程と、電子写真感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体であり、前記現像工程のトナーが形状係数 $1.2 \sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子を 65 個数 % 以上含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 10】

電子写真感光体に形成された静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、電子写真感光体上に形成されたトナー像を記録材に転写する転写工程と、電子写真感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体であり、前記現像工程のトナーがトナー粒子の粒径を $D(\mu m)$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70 % 以上であることを特徴とする画像形成方法。

20

【請求項 11】

電子写真感光体に形成された静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、電子写真感光体上に形成されたトナー像を記録材に転写する転写工程と、電子写真感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体であり、前記現像工程のトナーが角がないトナー粒子を 50 個数 % 以上含有することを特徴とする画像形成方法。

30

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法を用いて電子写真画像を形成することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機やプリンターの分野において用いられる電子写真感光体（以後、単に感光体とも云う）、及び該電子写真感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体はセレン系感光体、アモルファスシリコン感光体のような無機感光体に比して素材の選択の幅が広いこと、環境適性に優れていること、生産コストが安いこと等の大きなメリットがあり、近年無機感光体に代わって有機感光体の主流となっている。

【0003】

50

一方、近年の電子写真方式の画像形成方法は、パソコンのハードコピー用のプリンターとして、また通常の複写機においても画像処理の容易さや複合機への展開の容易さから、LEDやレーザを像露光光源とするデジタル方式の画像形成方式が急激に浸透してきた。更に、デジタル画像の精細化を進めて、高画質の電子写真画像を作製する技術が開発されている。例えば、スポット面積の小さいレーザ光で像露光を行い、ドット潜像の密度を上げて、高精細の潜像を形成し、該潜像を小粒径トナーで現像し、高画質の電子写真画像を作製する技術が公開されている。(特許文献1)

更に、最近のデジタル複写機、プリンター等の電子写真装置は小型、高速化が進み、感光体特性として高速化に対応した高感度化と、耐摩耗性向上による長寿命化の両方が要求されている。

10

【0004】

前記した、高画質化、小型化、高速化の要求を満たすために、感光体の感度の時間応答性を高めることが要求されている。これらの要求を満たすために、従来高感度の電荷発生物質を開発する努力がなされてきた。その結果、代表的な高感度の電荷発生物質として、Y型フタロシアニン等のフタロシアニン顔料(図1に示すCu-K α 特性X線のスペクトルで、ブラッグ角 2θ が 27.3° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料)が開発され、該顔料を用いた電子写真感光体が実用化されている(非特許文献1)。しかしながら、これらの電子写真感光体は、感光体のラインスピードが速く、帯電時間や露光工程から現像工程間迄の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで、帯電電位が安定せずカブリが発生したり、残留電位が上昇し、画像濃度が低下したりしやすい。

20

【0005】

これらの問題を解決するために、別の高感度特性を有するチタニルフタロシアニン顔料が開発されてきた。例えば、立体規則性を有した2,3-プタンジオールのチタニルフタロシアニン付加体顔料を電荷発生物質とした電子写真感光体が報告されておる(特許文献2、3)。しかし、該電子写真感光体も繰り返しの帯電電位が変動しやすいことや電位の暗減衰が大きい等の問題が指摘されている。

【0006】

一方、前記した、高画質化、小型化、高速化の要求を満たすために、電子写真感光体の感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した層構成にし、該電荷輸送層に、分子量500前後の低分子量の電荷輸送物質を多量に含有させた構成にしていた。しかしながら、このような構成の電荷輸送層では、高速化がある程度達成されるが、膜質が低下し、表面層の電荷輸送層が異物で汚染されやすい。特に、平均粒径が約 $8\mu\text{m}$ 以下の小粒径トナーを用いた現像剤で電子写真画像を形成しようとする、感光体周辺に配置された現像手段、転写手段、クリーニング手段等により、感光体表面が紙粉やトナー組成物で汚染されやすく、その結果、ブラックスポット(莓状の斑点画像)や、転写ヌケ等の周期性的画像欠陥が発生しやすい。逆に、電荷輸送物質を少なくし、バインダー樹脂の量を多くすると露光工程から現像工程迄の感光体の移動時間が短い高速の画像形成プロセスや低温低湿環境等の画像形成条件で、十分な感度が得られず、その結果、ドット画像が忠実に再現されず、細線が切断された画像が発生したりしやすい。

30

【0007】

又、感光体を構成する導電性支持体からの電荷注入を防止し、帯電電位を安定化させる技術が検討されてきた。即ち、導電性支持体と感光層の間に導電性支持体からの電荷注入を防止する中間層を設置し、帯電電位を安定化させ、各種画像欠陥を防止する技術が挙げられる(特許文献4、5)。

40

【0008】

しかしこれらの中間層技術を前記高感度チタニルフタロシアニン顔料の電荷発生物質と併用しても、前記した高速の画像形成プロセスでの帯電電位や感度の安定性の不十分さを解決できていない。

【0009】

又、感光体表面の汚染を防止し、各種画像欠陥を防止する為に、表面層にフッ素系樹脂粒

50

子を含むさせた電子写真感光体が提案されている（特許文献6）。しかしながら、フッ素系樹脂粒子を含むさせた電子写真感光体は、画像ボケが発生しやすい。又表面層の機械的強度も低下させやすく、前記クリーニング手段等との接触摩擦により、感光体表面が減耗しやすく、必ずしも良好な電子写真画像を提供し得ていない。

【0010】

更に、電子写真画像の高画質化の為に、形状係数や粒度分布を調製した小粒径トナーを用いた画像形成方法が公知であるが（特許文献7）、これらの小粒径トナーを上記高感度のチタニルフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体と併用すると、前記した高速の画像形成プロセスでの感度や帯電電位の安定性の不十分さやが増幅され、小粒径トナーを使用するメリットが生かされないと云う問題が発生していた。

10

【0011】

【特許文献1】

特開2001-255685号公報

【0012】

【特許文献2】

特開平7-173405号公報

【0013】

【特許文献3】

特開平8-82942号公報

【0014】

【特許文献4】

特開平8-328283号公報

【0015】

【特許文献5】

特開平9-258469号公報

【0016】

【特許文献6】

特開昭63-65449号公報

【0017】

【特許文献7】

特開2002-31912号公報

【0018】

【非特許文献1】

電子写真学会誌，29（3），250（1990）

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題点を解決することにより、高感度特性を有するチタニルフタロシアニン顔料等を電荷発生物質として用いた電子写真感光体を帯電時間や露光工程から現像工程迄の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで用いた時発生しやすい帯電電位の不安定さを解消し、高速プロセスでのカブリの発生、残留電位の上昇、画像濃度の低下を防止することであり、又、ブラックスポット、周期性の画像欠陥の発生を防止し鮮鋭性が良好な電子写真画像を形成できる電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することである。

40

【0020】

【課題を解決するための手段】

我々は上記問題点について検討を重ねた結果、即ち、帯電時間や露光工程から現像工程迄の感光体の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで用いた時、発生しやすい前記した各種問題を解決するには、高感度特性を有するチタニルフタロシアニン顔料等の電荷発生物質に特有の帯電安定性や感度の不安定さを解消し、同時にブラックスポット、周期性の画像欠陥の発生を防止するには、電荷発生層にチタニルフタロシアニン顔料等のP型顔料と

50

共にN型顔料を共存させ、且つ電荷発生層に高分子量の電荷輸送物質を用いることにより、顕著に解決されることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の目的は以下のような構成を持つことにより達成される。

【0021】

1．導電性支持体上に、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【0022】

2．導電性支持体上に、N型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層、その上にP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層の複数の電荷発生層を有し、該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする電子写真感光体。

10

【0023】

3．前記N型顔料がペリレン系化合物の顔料であることを特徴とする前記1又は2に記載の電子写真感光体。

【0024】

4．前記ペリレン系化合物が前記一般式(1)～(3)で表される3,4,9,10-テトラカルボン酸イミド誘導体及びこれらの混合体であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【0025】

5．前記P型顔料がフタロシアニン顔料であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

20

【0026】

6．前記P型顔料がCu-K α 特性X線のスペクトルで、ブラッグ角2 θ が27.3°に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料であることを特徴とする前記5に記載の電子写真感光体。

【0027】

7．前記P型顔料が立体規則性を有した2,3-ブタンジオールのチタニルフタロシアニン付加体顔料であることを特徴とする前記5に記載の電子写真感光体。

【0028】

8．前記導電性支持体と電荷発生層の間にN型半導性粒子を含有する中間層を有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

30

【0029】

9．電子写真感光体に形成された静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、電子写真感光体上に形成されたトナー像を記録材に転写する転写工程と、電子写真感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が、前記1～8のいずれか1項に記載の電子写真感光体であり、前記現像工程のトナーが形状係数1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上含有することを特徴とする画像形成方法。

【0030】

10．電子写真感光体に形成された静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、電子写真感光体上に形成されたトナー像を記録材に転写する転写工程と、電子写真感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が、前記1～8のいずれか1項に記載の電子写真感光体であり、前記現像工程のトナーがトナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする画像形成方法。

40

【0031】

50

11. 電子写真感光体に形成された静電潜像をトナー像に顕像化する現像工程と、電子写真感光体上に形成されたトナー像を記録材に転写する転写工程と、電子写真感光体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が、前記1～8のいずれか1項に記載の電子写真感光体であり、前記現像工程のトナーが角がないトナー粒子を50個数%以上含有することを特徴とする画像形成方法。

【0032】

12. 前記9～11のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いて電子写真画像を形成することを特徴とする画像形成装置。

【0033】

本発明は上記のような構成を有することにより、高感度特性を有するチタニルフタロシアニン顔料等を電荷発生物質として用いた電子写真感光体を帯電時間や露光工程から現像工程迄の感光体の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで用いた時、発生しやすい帯電電位や感度の不安定さを解消し、高速プロセスでのカブリの発生、残留電位の上昇、画像濃度の低下を防止し、同時にブラックスポット、周期性の画像欠陥の発生を防止した、鮮鋭性が良好な電子写真画像を形成できる電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成方法及び画像形成装置を提供することである。

【0034】

以下、本発明について、詳細に説明する。

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする。

【0035】

又、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、N型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層、その上にP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層の複数の電荷発生層を有し、該電荷発生層上に分子量550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする。

【0036】

本発明では、電子写真感光体が上記の構成を有することにより、帯電時間や露光工程から現像工程迄の感光体の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで用いた時、発生しやすい帯電電位や感度の不安定さを解消し、高速プロセスでのカブリの発生、残留電位の上昇、画像濃度の低下を防止し、同時にブラックスポット、周期性の画像欠陥の発生を防止した、鮮鋭性が良好な電子写真画像を得ることができる。

【0037】

以下、本発明に用いられる電子写真感光体について記載する。

本発明に用いられる電子写真感光体は電荷発生層にP型顔料の電荷発生物質及びN型顔料の電荷発生物質を含有する。

【0038】

ここで、本発明のN型顔料とP型顔料の判別方法について説明する。

導電性支持体上に膜厚10 μ mの電荷発生層（バインダー中に顔料を50質量%分散させた分散液と用いて電荷発生層を形成する）を形成する。該電荷発生層に負極性に帯電させて、光減衰特性を評価する。又、正極性に帯電させて同様に光減衰特性を評価する。

【0039】

N型顔料とは、上記評価で、負極性に帯電させた時の光減衰が正極性に帯電させた時の光減衰よりも大きい顔料である。

【0040】

P型顔料とは、上記評価で、正極性に帯電させた時の光減衰が負極性に帯電させた時の光減衰よりも大きい顔料である。

【0041】

本発明のP型顔料としては、前記したP型特性を示す顔料であればいかなる種類の電荷発生物質でもよい。例えば、フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

特に、好ましいフタロシアニン顔料としては、前記した Y 型フタロシアニン等のフタロシアニン顔料 (Cu - K α 特性 X 線の回折角度 : ブラッグ角 2θ で、 27.3° に最大なピークを有するチタニルフタロシアニン顔料) や立体規則性を有した 2, 3 - プタンジオール of チタニルフタロシアニン付加体顔料が挙げられる。これらの顔料は、高感度特性を有する電荷発生物質として、既に公知であるが、本発明ではこれらの顔料を以下に記すような N 型顔料と共に併用することにより、高感度で且つ電位安定性が良好な電子写真感光体を作製することが出来る。

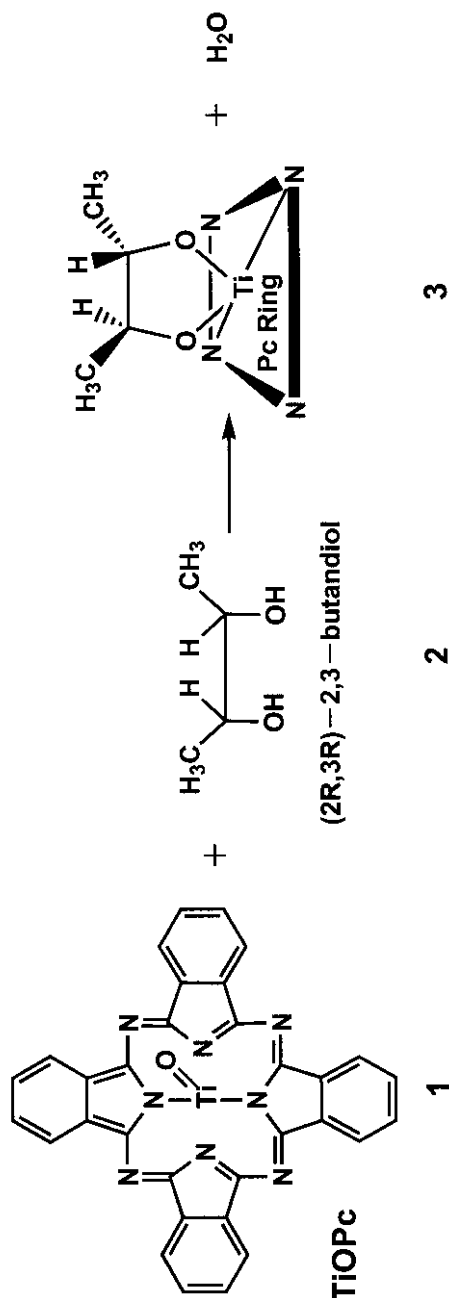
【 0 0 4 3 】

前記立体規則性を有した 2, 3 - プタンジ奥ールのチタニルフタロシアニン付加体顔料としては、(2R, 3R) - 2, 3 - プタンジ奥ール又は (2S, 3S) - 2, 3 - プタンジ奥ールを付加したチタニルフタロシアニン顔料が挙げられる。例えば、(2R, 3R) - 2, 3 - プタンジ奥ール付加体チタニルフタロシアニン顔料は、下記に示すスキームにより合成される。即ち、1 のチタニルフタロシアニンと 2 の (2R, 3R) - 2, 3 - プタンジ奥ールから 3 の (2R, 3R) - 2, 3 - プタンジ奥ール付加体チタニルフタロシアニン顔料が合成される (3 の化学構造中の P c R i n g とはフタロシアニンの環構造を省略したものである)。

10

【 0 0 4 4 】

【 化 2 】



10

20

30

【 0 0 4 5 】

電荷発生物質としては、前記立体規則性を有した 2 , 3 - ブタンジオールのチタニルフトロシアニン付加体顔料と非付加体のチタニルフトロシアニン顔料の混晶 (1 つの顔料粒子中に付加体顔料と非付加体顔料が混在するという意味) が好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

N 型顔料の電荷発生物質としては、前記した N 型特性を示す電荷発生物質であればいかなる種類の電荷発生物質でもよいが、その中でも特に好ましく用いられる N 型顔料の電荷発生物質としては、ペリレン、1 - ニトロペリレン、1 , 1 2 - o - フェニレンペリレン、1 , 3 , 7 , 9 - テトラアセトキシペリレンなどが挙げられるが、その中でも 3 , 4 , 9 , 1 0 - テトラカルボン酸イミド誘導体が好ましく、前記一般式 (1) ~ (3) の構造式で表されるものが特に好適に用いられる。

【 0 0 4 7 】

構造としては対称または非対称のいずれでも良い。一般式 (3) に見られるようにシス型とトランス型のものも含まれる。これらの異性体は合成またはその後の分離操作により単

50

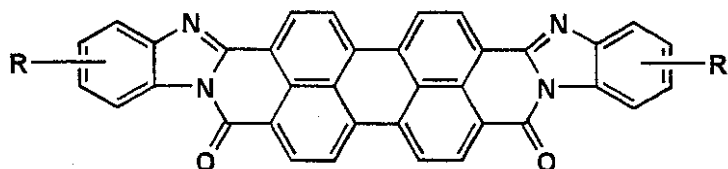
独で用いられる場合もあるし、合成時に混合体として生成したものをそのまま用いても良い。

【 0 0 4 8 】

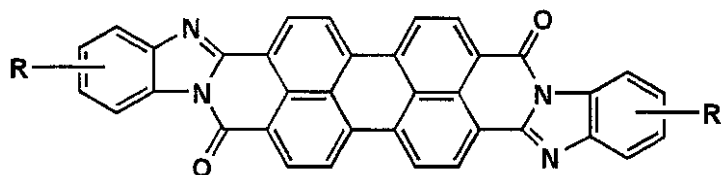
これらペリレン化合物の中でも特に一般式 (3) で表されるペリレン化合物が最も好適に用いられ、中でも下記構造式で表されるペリレン化合物が最も好ましい。

【 0 0 4 9 】

【 化 3 】



10



20

【 0 0 5 0 】

(式中、R は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、複素環基を表す。)

上記ペリレン化合物はいくつかの結晶多形が存在するが、特にどの結晶型のものも好適に用いられる。例えば X 線回折スペクトルのブラッグ角 2θ ($\pm 0.2^\circ$) の 6.3° 、 12.4° 、 25.3° 、 27.1° にピークを有し、最大ピークが 12.4° である結晶型のものやほとんど明瞭なピークを示さないアモルファスのものも含まれる。また、キャリア発生層に用いる場合には特定の結晶型を示すペリレンを分散して用いてもよいし、蒸着等の操作により膜を形成してもかまわない。また、蒸着膜を溶媒処理等で結晶変換させることもできる。

30

【 0 0 5 1 】

次に、本発明に好ましく用いることの出来るペリレン化合物の具体例を下記に示す。

【 0 0 5 2 】

一般式 (1) の化合物の具体例

前記一般式 (1) 中、 R_1 、 R_2 は同一でも異なっても良く、下記のものが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

【 化 4 】

40

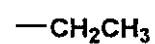
(1)-1



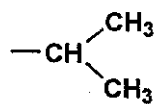
(1)-2



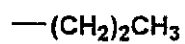
(1)-3



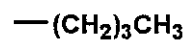
(1)-4



(1)-5

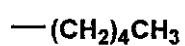


(1)-6

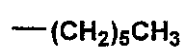


10

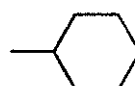
(1)-7



(1)-8

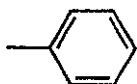


(1)-9

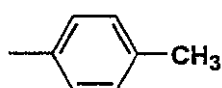


20

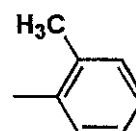
(1)-10



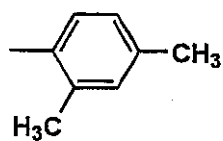
(1)-11



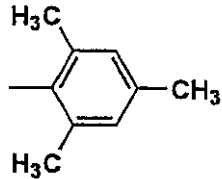
(1)-12



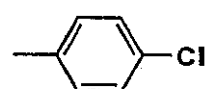
(1)-13



(1)-14

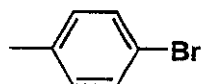


(1)-15

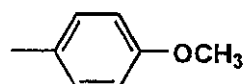


30

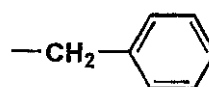
(1)-16



(1)-17



(1)-18

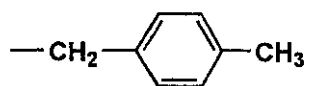


40

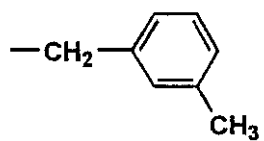
【 0 0 5 4 】

【 化 5 】

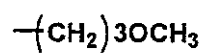
(1)-19



(1)-20

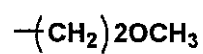


(1)-21

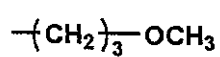


10

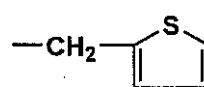
(1)-22



(1)-23

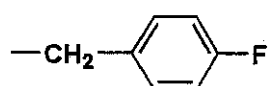


(1)-24

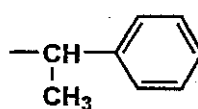


20

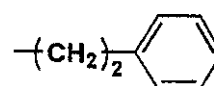
(1)-25



(1)-26

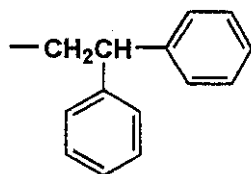


(1)-27

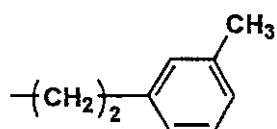


30

(1)-28



(1)-29

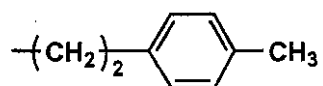


40

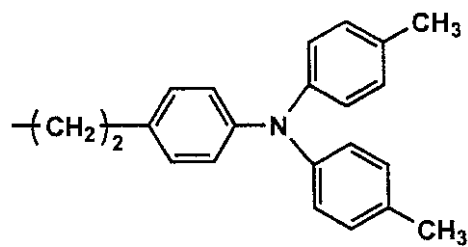
【 0 0 5 5 】

【 化 6 】

(1)-30

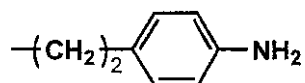


(1)-31

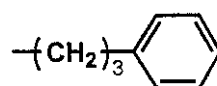


10

(1)-32

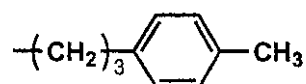


(1)-33

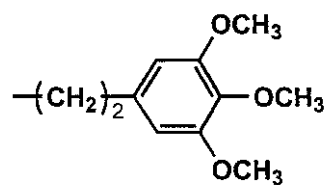


20

(1)-34

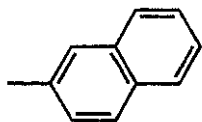


(1)-35

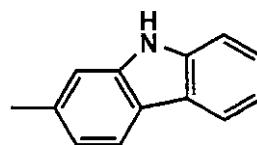


30

(1)-36



(1)-37



【 0 0 5 6 】

一般式 (2) の化合物の具体例

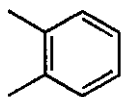
前記一般式 (2) 中の R_1 は一般式 (1) と同一であり、Z は下記のもの挙げられる。

【 0 0 5 7 】

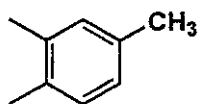
【 化 7 】

40

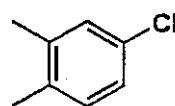
(2)-1



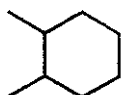
(2)-2



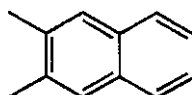
(2)-3



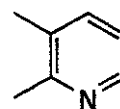
(2)-4



(2)-5

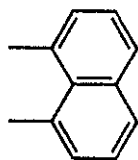


(2)-6

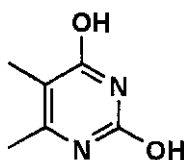


10

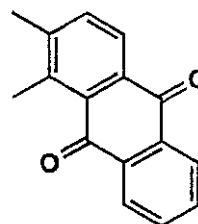
(2)-7



(2)-8



(2)-9



20

【 0 0 5 8 】

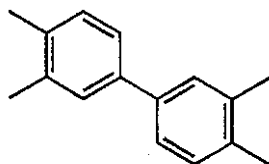
2 量体の場合には、Z は下記のものとなる。

【 0 0 5 9 】

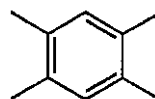
【 化 8 】

30

(2)-10



(2)-11



40

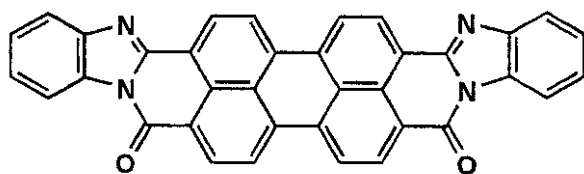
【 0 0 6 0 】

一般式 (3) の化合物

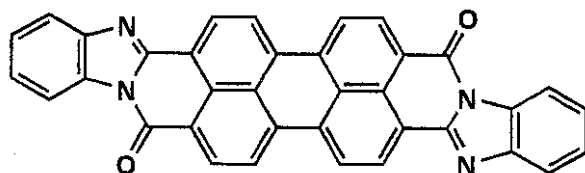
【 0 0 6 1 】

【 化 9 】

(3)-1

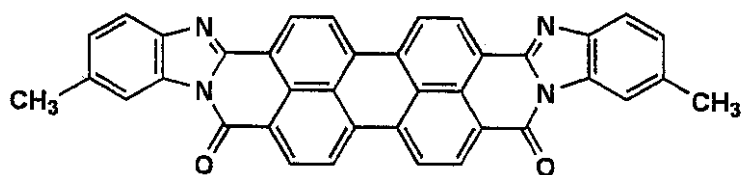


(3)-2



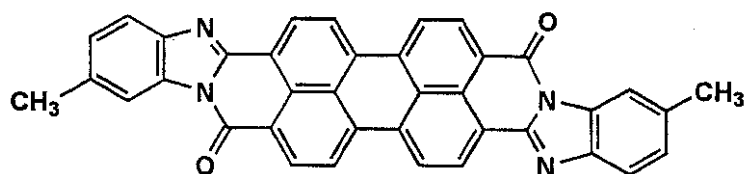
10

(3)-3



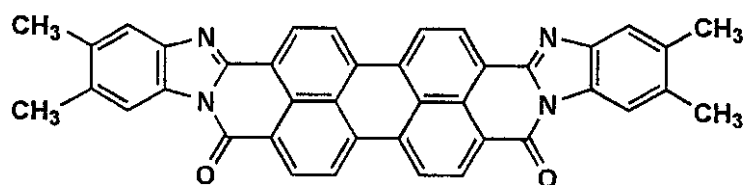
20

(3)-4



30

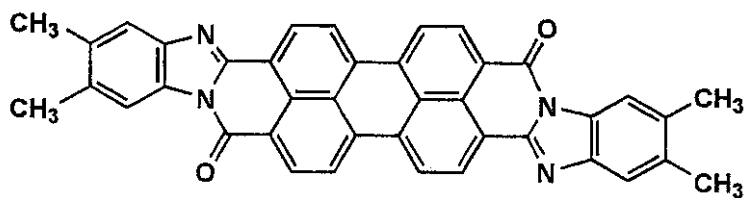
(3)-5



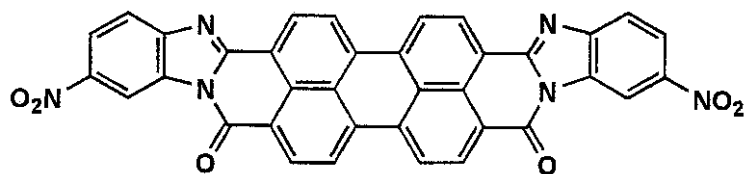
40

【 0 0 6 2 】
【 化 1 0 】

(3)-6

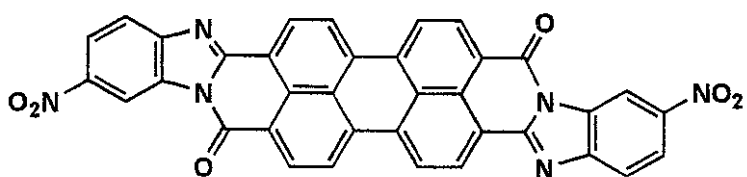


(3)-7



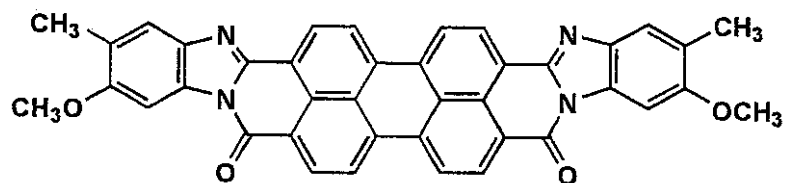
10

(3)-8

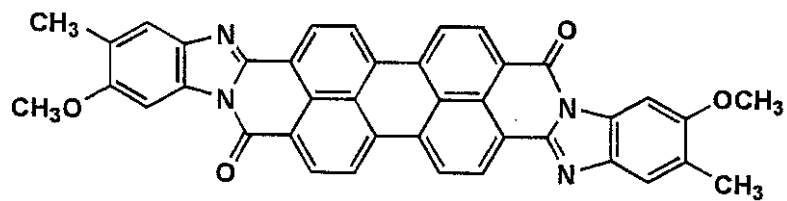


20

(3)-9

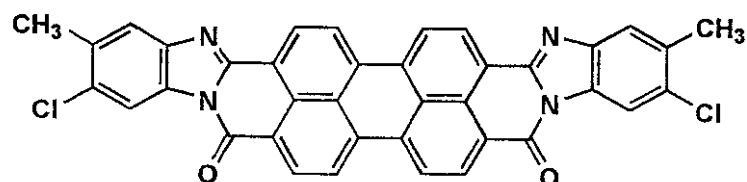


(3)-10



30

(3)-11

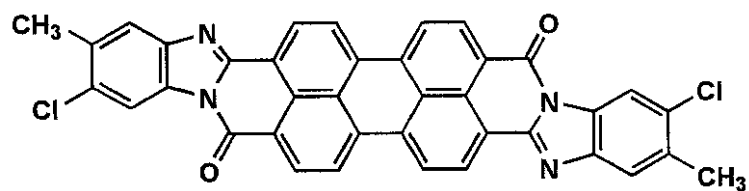


40

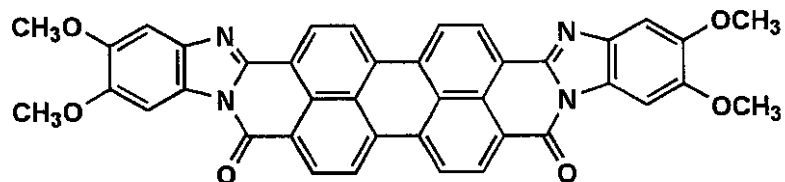
【 0 0 6 3 】

【 化 1 1 】

(3)-12

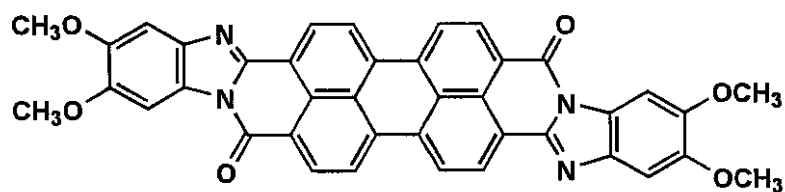


(3)-13



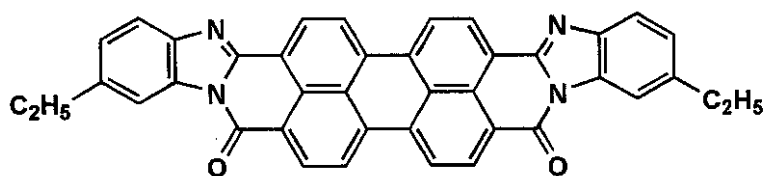
10

(3)-14

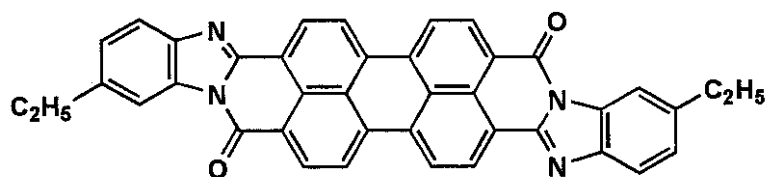


20

(3)-15

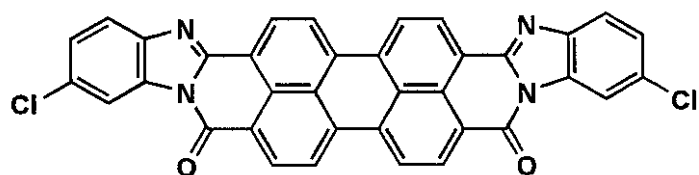


(3)-16



30

(3)-17

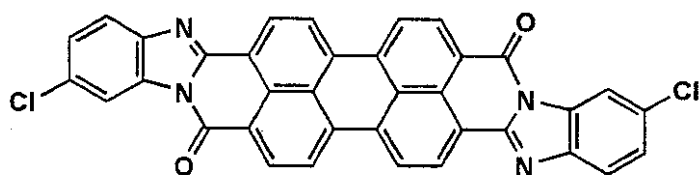


40

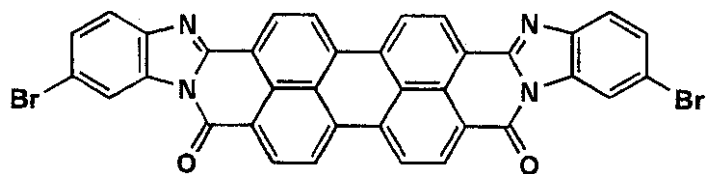
【 0 0 6 4 】

【 化 1 2 】

(3)-18

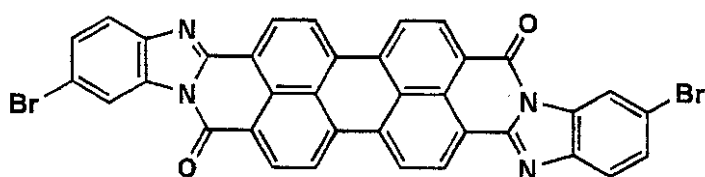


(3)-19



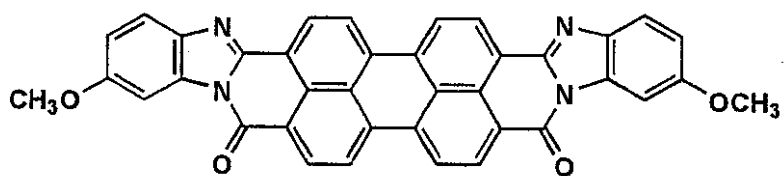
10

(3)-20

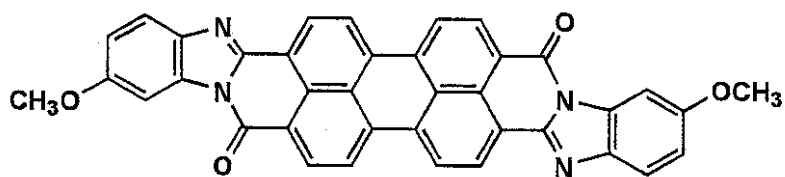


20

(3)-21

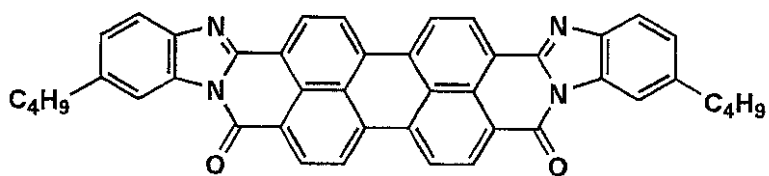


(3)-22



30

(3)-23

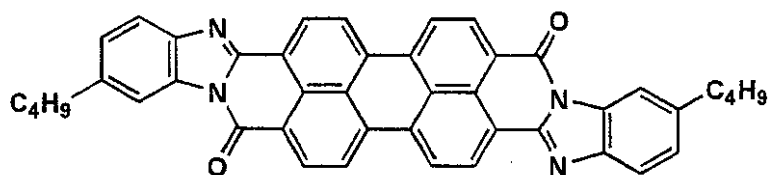


40

【 0 0 6 5 】

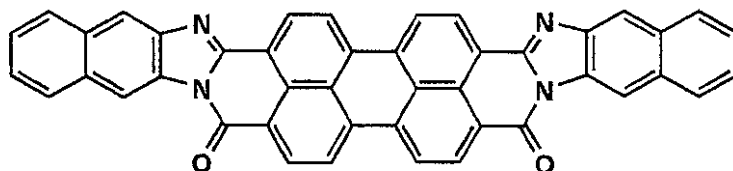
【 化 1 3 】

(3)-24



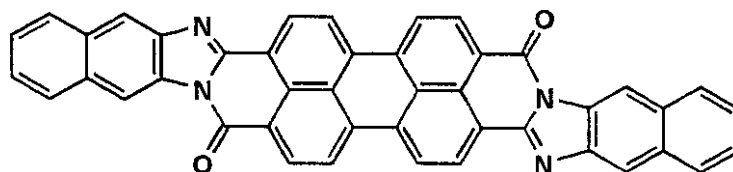
(3)-25

10



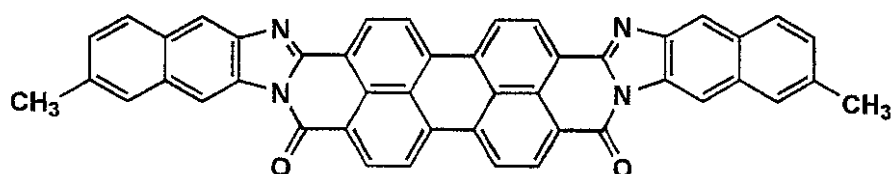
(3)-26

20



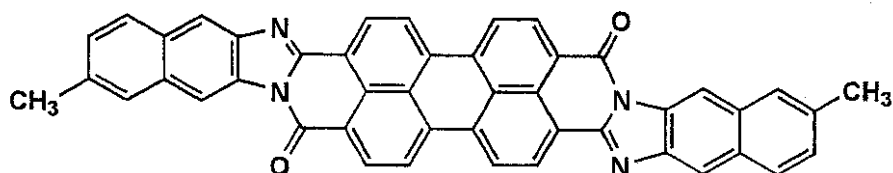
(3)-27

30



(3)-28

40



【 0 0 6 6 】

上記ペリレン顔料の他にN型顔料としては、電気陰性度が高い官能基、例えばシアノ基等を有するアゾ顔料や多環キノン顔料が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

従来のデジタル複写機等に主として用いられてきたP型のフタロシアニン顔料の電荷発生物質は、電荷キャリアの輸送能が小さいため、電荷発生層を厚くすると残留電位の上昇や光メモリによる画像むら等を発生しやすい。そのため電荷発生層を厚くして、電荷発生物質を増大し、感度の改善や光干渉縞を防止すること、或いは導電性基体からのフリーキャリアをブロックすることは困難であった。

50

【0068】

本発明の電子写真感光体は、電荷発生層をP型顔料の電荷発生物質とN型顔料の電荷発生物質を含有して構成することにより、即ち、電荷発生層にP型顔料とN型顔料の電荷発生物質を共存させることにより、電荷発生層内で発生した電子は、比較的長い距離を移動し導電性基体に導通することができる。このため、電荷発生層を比較的厚い膜厚に構成しても、導電性支持体からの電子の注入を防止し、帯電安定性が向上し、黒ポチ等の周期的な画像欠陥を防止でき、且つ高速のプロセスに適用しても電子トラップによる残留電位の上昇は防止され、画像濃度が高く、鮮鋭性が良好な電子写真画像を得ることができる。又、電荷発生層に十分な膜厚を持たせることができ、十分に顔料濃度をあげることが出来るので、デジタル画像形成で、一般的に用いられる露光光、レーザ光やLED光等の単波長光照射によるモアレ等の発生も防止することが出来る。

10

【0069】

電荷発生層の膜厚は0.3～2μmが好ましい。0.3μm未満では顔料濃度を十分に含有することができにくいため、露光電位の低下が不十分となり画像濃度が低下したり、レーザ光の干渉防止効果が小さくなったりしやすい。一方、2.0μmより大きいと、電荷発生層内での電荷キャリアのトラップ密度が大きくなりやすく、光メモリの増加による画像むらが発生しやすい。好ましい電荷発生層の膜厚は0.3～1.0μmである。

【0070】

又、前記電荷発生層には、P型顔料とN型顔料の比率はP型顔料100質量部に対し、N型顔料10～150質量部が好ましく、20～130質量部がより好ましい。

20

【0071】

又、本発明の電荷発生層は導電性支持体上に前記N型顔料の電荷発生物質を含有した電荷発生層とその上に前記P型顔料の電荷発生物質を含有した電荷発生層の複数の電荷発生層で構成してもよい。この場合、P型顔料を含有する電荷発生層をN型顔料を含有する電荷発生層の上に積層することにより、導電性支持体からの電荷注入を防止し、帯電電位を安定化させ、且つ黒ポチ等の画像欠陥を防止した高感度で、鮮鋭性が良好な電子写真感光体を作製することが出来る。この場合、導電性支持体と電荷発生層の間に、下引き層等の中間層を設けてもよい。

【0072】

複数の電荷輸送層で構成する場合、それぞれの電荷発生層の膜厚は0.1～1.0μmが好ましい。

30

【0073】

一方、電荷発生層の上には、分子量が550～2000の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有することを特徴とする。

【0074】

即ち、表面層となる電荷輸送層に、分子量が550～2000の電荷輸送物質を含有させることにより、トナー成分や紙粉成分の感光体表面への埋め込みを防止でき、ブラックスポットや白ヌケ等の画像欠陥を防止でき、併せて低温低湿で発生しやすい文字細りやクラックを防止することができる。

【0075】

電荷輸送物質の分子量が550未満では、表面層の電荷輸送層にトナー成分や紙粉成分が感光体表面へ埋め込まれやすく、ブラックスポットや白ヌケ等の画像欠陥が発生しやすい。一方、電荷輸送物質の分子量が2000以上では、電荷輸送物質と電荷輸送層のバインダー樹脂との溶解性が悪くなりやすく、クラックが発生しやすい、又感度や帯電能の電子写真特性も劣化させやすい。電荷輸送物質の分子量は800～1500がより好ましい。

40

【0076】

又、前記分子量の電荷輸送物質は、電荷輸送層に低モル数、即ち電荷輸送層のバインダー樹脂の単位質量当たり、 1.0×10^{-4} (mol/g)～ 1.0×10^{-3} (mol/g)電荷輸送物質を含有させることにより、電荷輸送層の膜物性を低下させずに、しかも良好な電子写真特性を有する電子写真感光体を達成できる。更に、電荷輸送層のバインダ

50

一樹脂の単位質量当たり、 2.0×10^{-4} (mol/g) ~ 9.0×10^{-4} (mol/g) 電荷輸送物質を含有させることがより好ましい。即ち、電荷輸送層に、比較的大きな分子量の電荷輸送物質を、バインダー樹脂の単位質量当たり低モル数で用いることにより、バインダー樹脂と電荷輸送物質の絡み合いを強め、その結果、電荷輸送層の表面が汚染されにくい構造を得ることができる。

【0077】

尚、本発明の電荷輸送層には電荷輸送物質の70質量%以上が、分子量が550~2000の電荷輸送物質であれば、本発明の効果が十分に得られる。

【0078】

本発明の分子量を有する電荷輸送物質としては、ビス(アリールエテニルフェニル)アニリン系化合物又はビス又はトリブタジエン系化合物が好ましい。 10

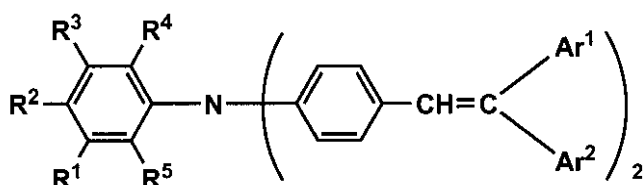
【0079】

ビス(アリールエテニルフェニル)アニリン系化合物とはアニリンの窒素原子に同一化学構造のアリールエテニルフェニル基を2個有する化合物群を云うが、好ましくは下記一般式(4)で示される化合物である。

【0080】

【化14】

一般式(4)



20

【0081】

一般式(4)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は各々水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基である。 Ar^1 は水素原子又は置換、無置換の芳香族基、 Ar^2 は置換、無置換の芳香族基を示す。 30

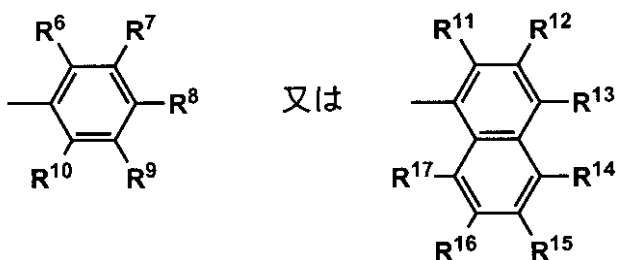
【0082】

又、一般式(4)の Ar^1 、 Ar^2 の置換、無置換の芳香族基が下記一般式(5)であることを好ましい。

【0083】

【化15】

一般式(5)



40

【0084】

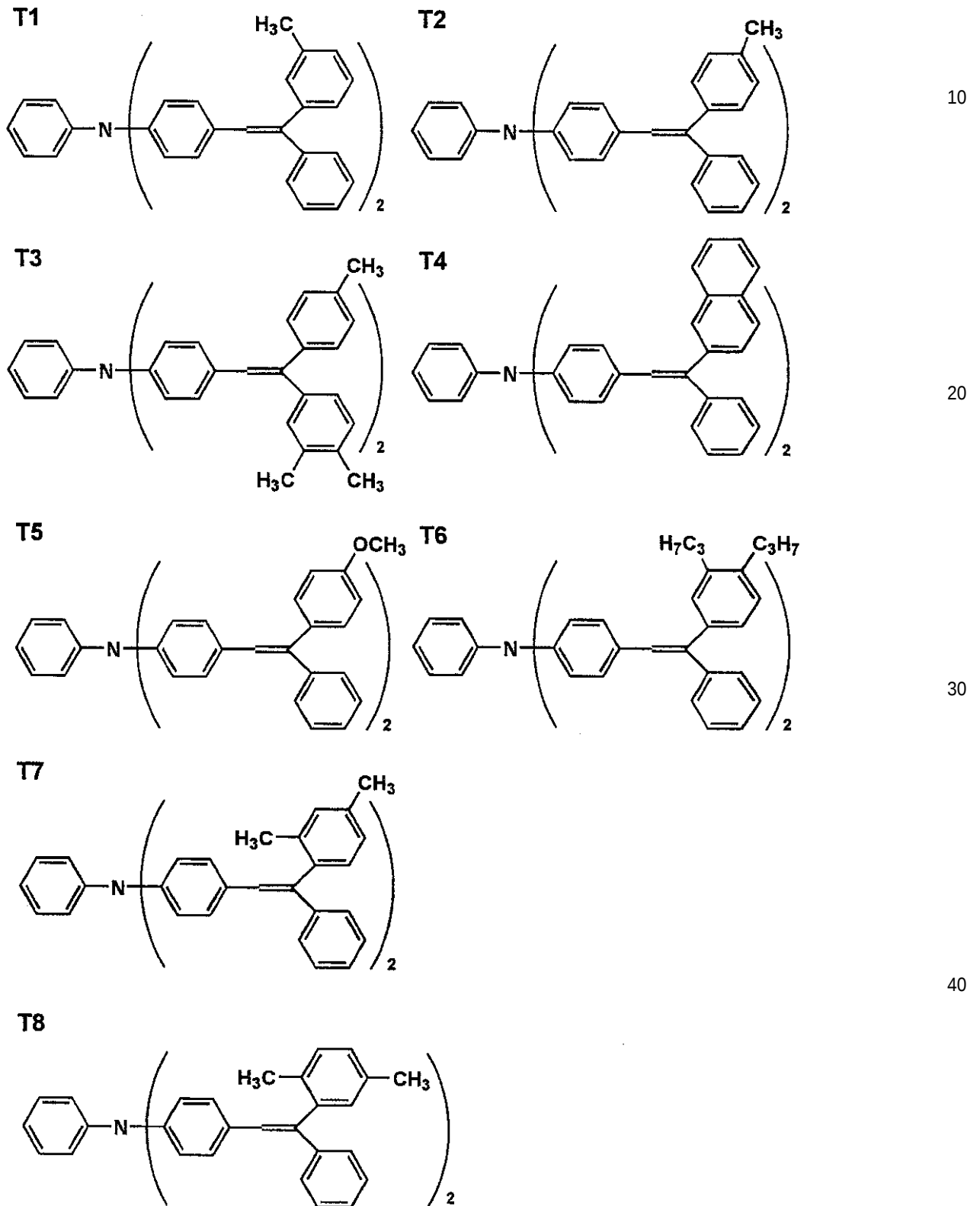
一般式(5)中、 R^6 ~ R^{17} は各々水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、アルコキシ基、炭素原子数1~4のハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子又は炭素原子数1~4のアルコキシ基である。 50

【 0 0 8 5 】

以下に、好ましいビス（アリアルエテニルフェニル）アニリン系化合物の例を挙げるが、本発明は下記の化合物例に限定されない。又、これらの化合物はいずれも立体異性体構造を持つことができる。

【 0 0 8 6 】

【 化 1 6 】



【 0 0 8 7 】

10

20

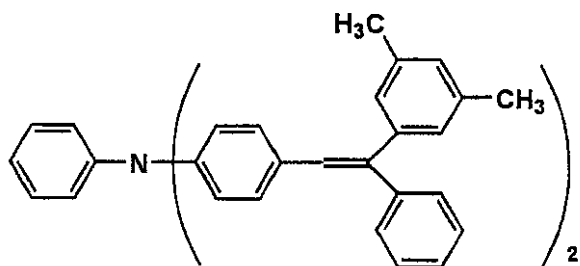
30

40

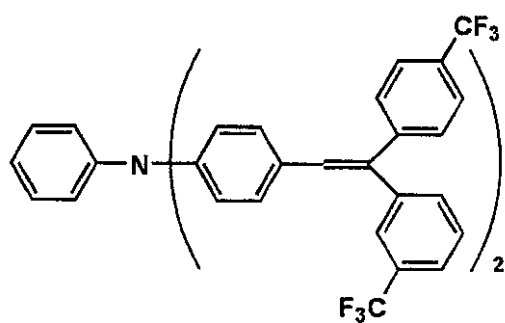
50

【化 1 7】

T9

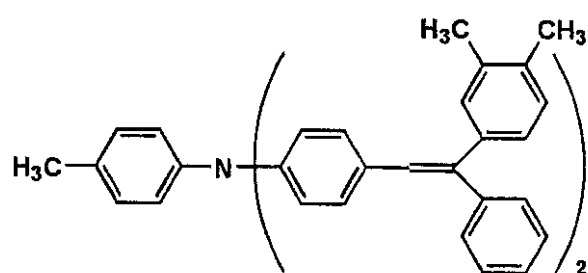


T10



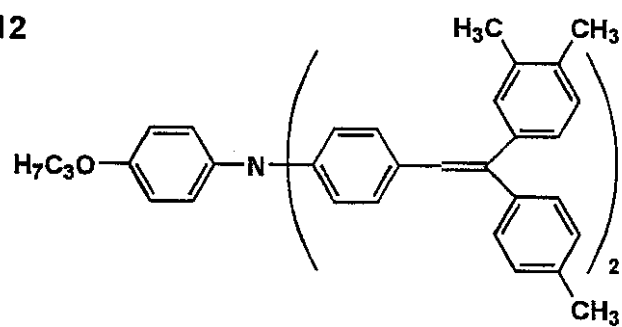
10

T11



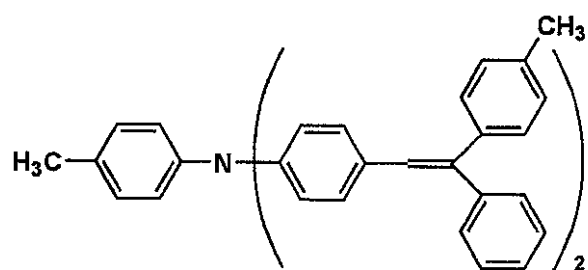
20

T12



30

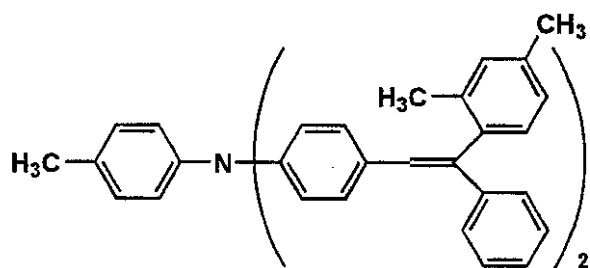
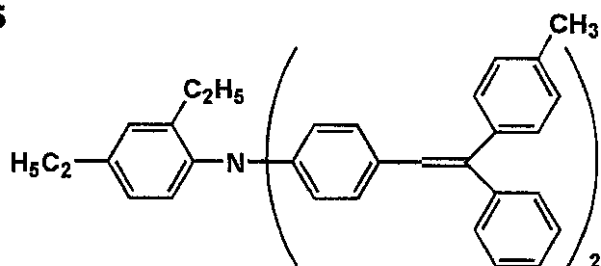
T13



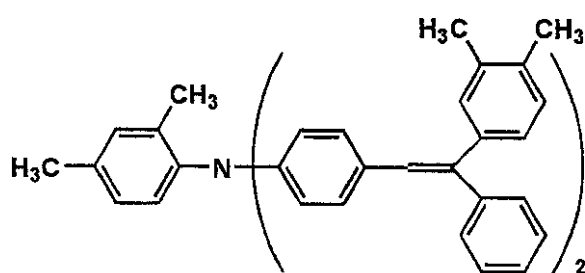
40

【 0 0 8 8 】

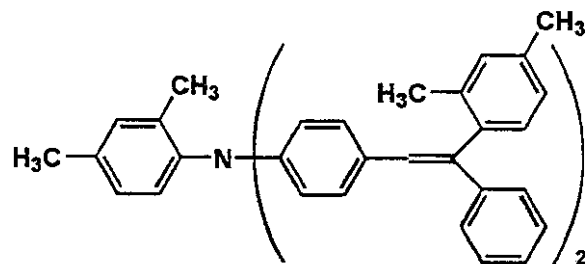
【化 1 8】

T14**T15**

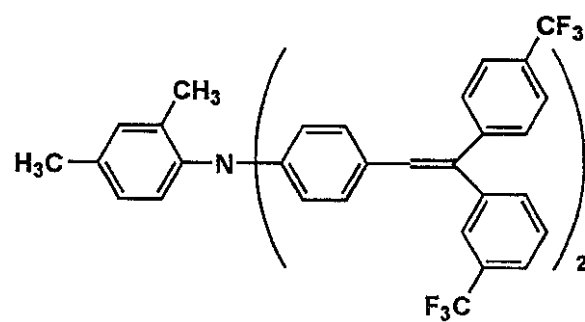
10

T16

20

T17

30

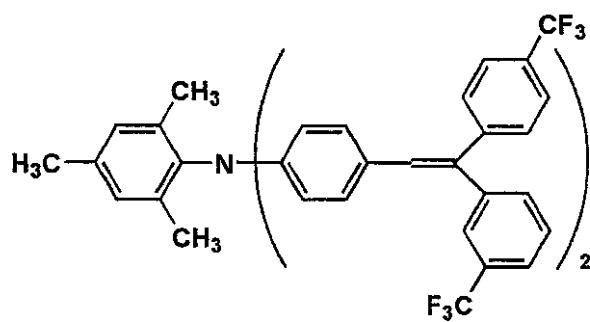
T18

40

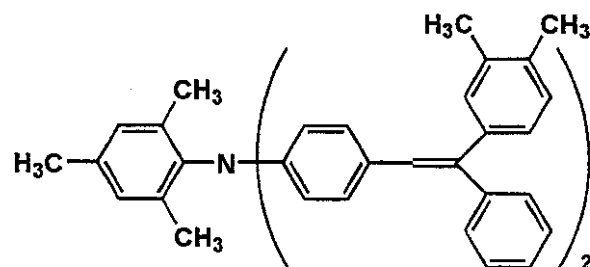
【 0 0 8 9 】

【 化 1 9 】

T19

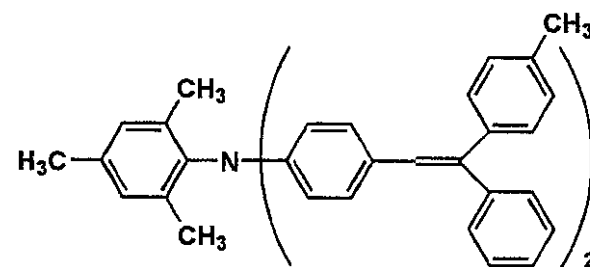


T20



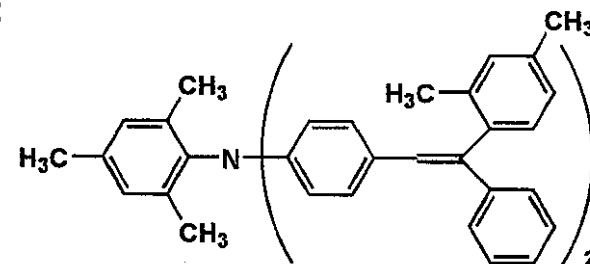
10

T21



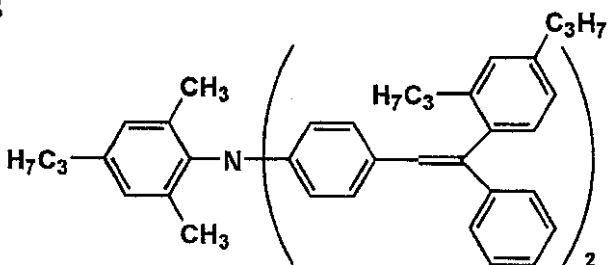
20

T22



30

T23

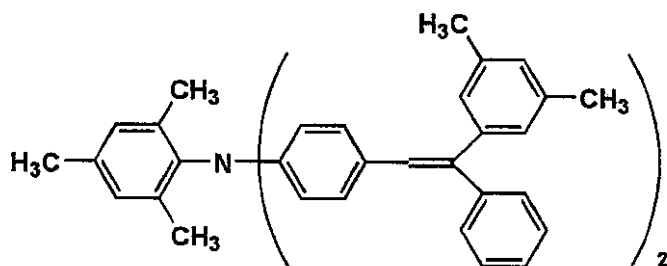


40

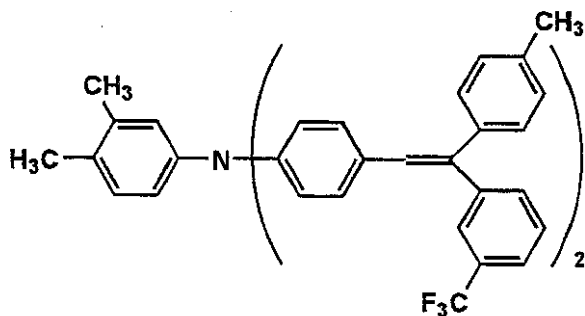
【 0 0 9 0 】

【 化 2 0 】

T24

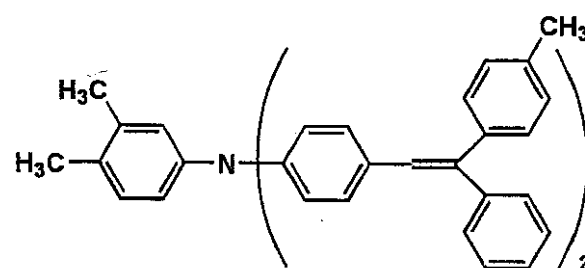


T25



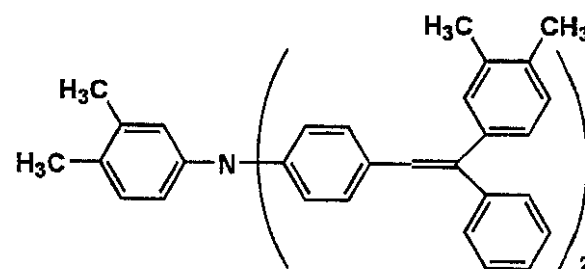
10

T26



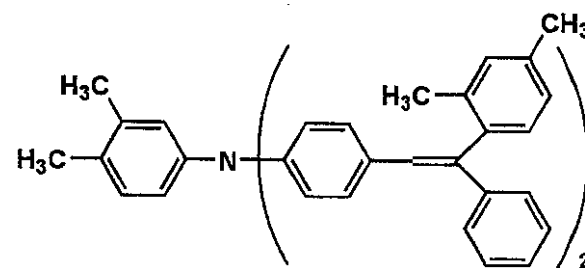
20

T27



30

T28

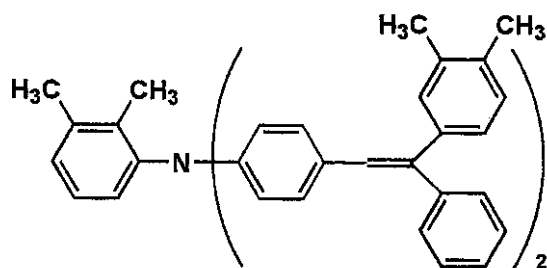


40

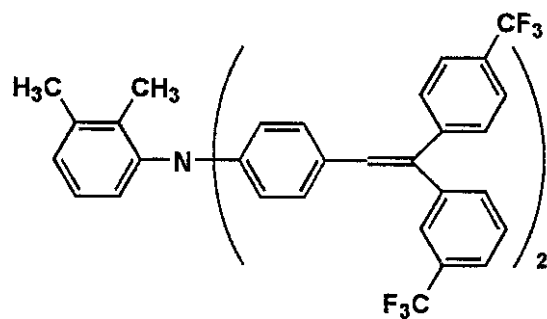
【 0 0 9 1 】

【 化 2 1 】

T29

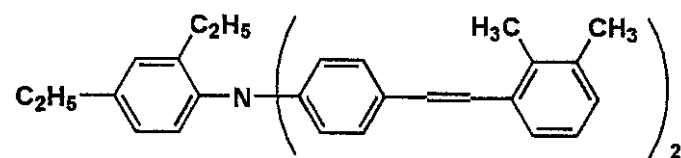


T30



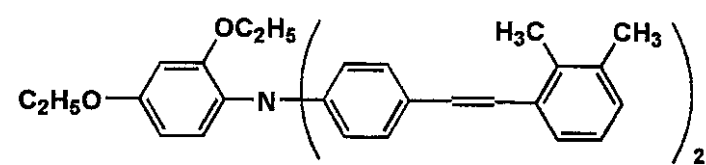
10

T31



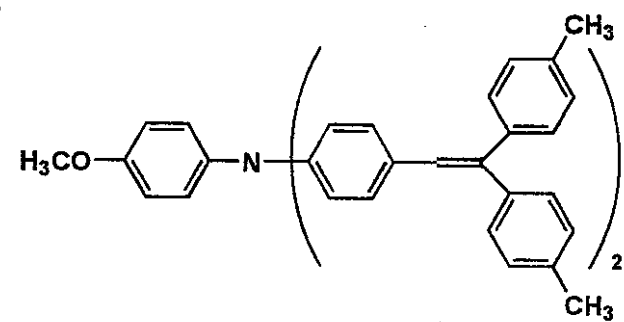
20

T32



30

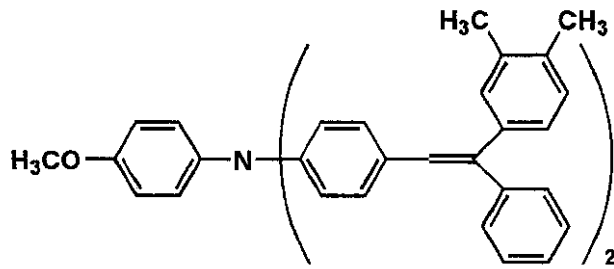
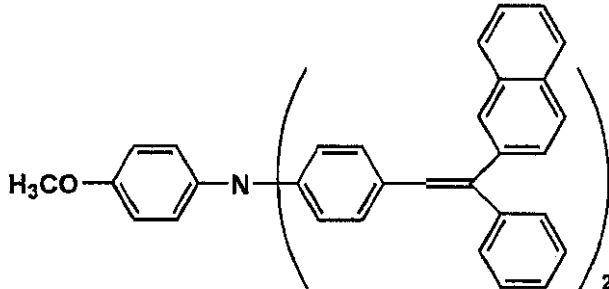
T33



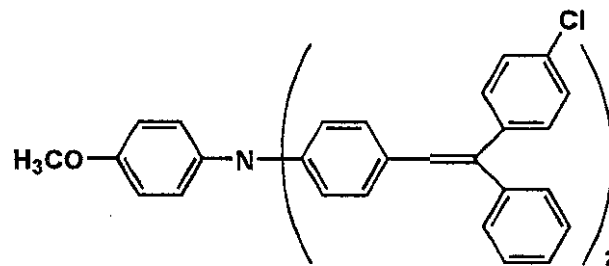
40

【 0 0 9 2 】

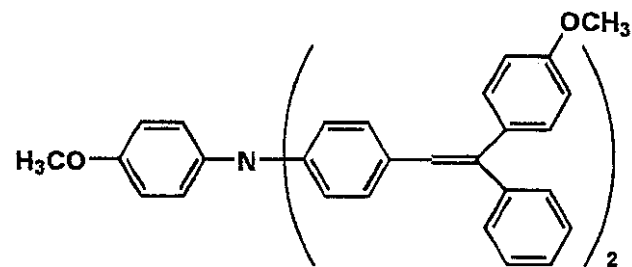
【 化 2 2 】

T34**T35**

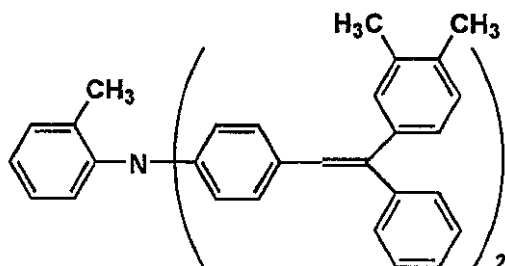
10

T36

20

T37

30

T38

40

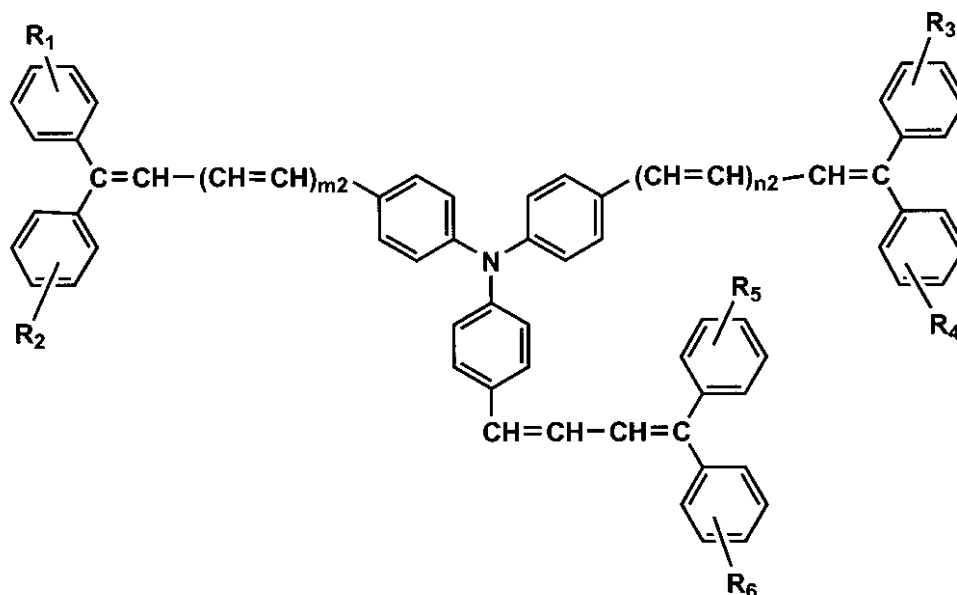
【 0 0 9 3 】

一方、ビス又はトリブタジエン系化合物とは窒素原子を介して、ブタジエン構造 2 個又は 3 個を対称的に有する化合物を意味し、下記一般式 (6)、一般式 (7) で示される化合物が好ましい。

【 0 0 9 4 】

【 化 2 3 】

一般式(6)



10

20

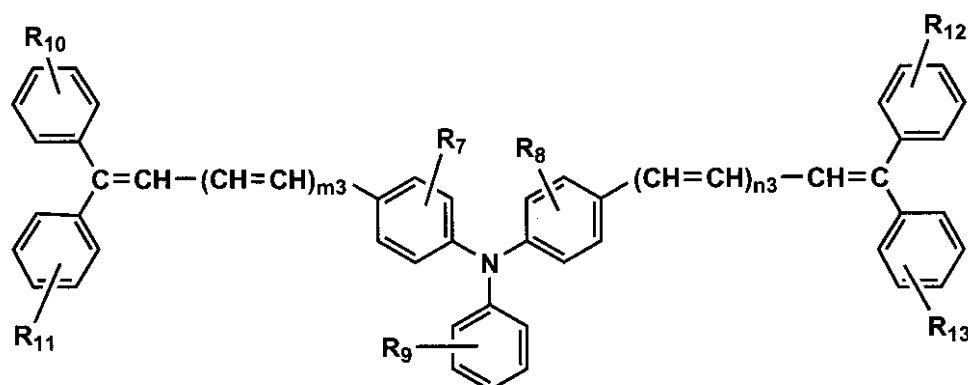
【 0 0 9 5 】

一般式(6)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 m_2 及び n_2 は0又は1を示す。

【 0 0 9 6 】

【 化 2 4 】

一般式(7)



30

40

【 0 0 9 7 】

一般式(7)中、 $R_7 \sim R_{13}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は置換していてもよいアリール基を示し、 m_3 及び n_3 は0又は1を示す。

【 0 0 9 8 】

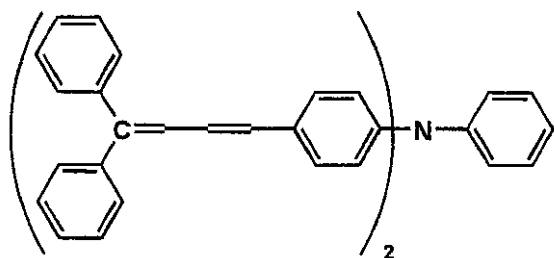
以下に、ビス又はトリブタジエン系化合物の電荷輸送物質の化合物例を挙げるが、本発明は下記の化合物例に限定されない。又、これらの化合物の合成法については特開平4-290852号、特開平9-244278号等に記載されている。

【 0 0 9 9 】

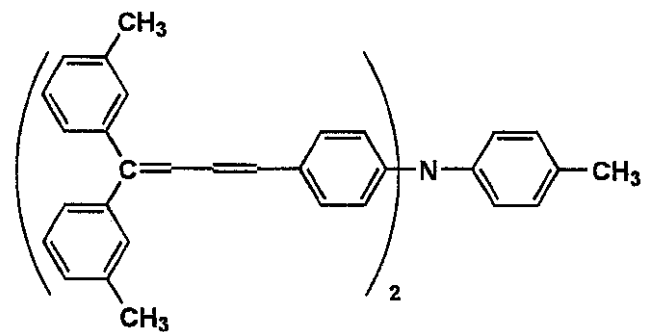
【 化 2 5 】

50

T39

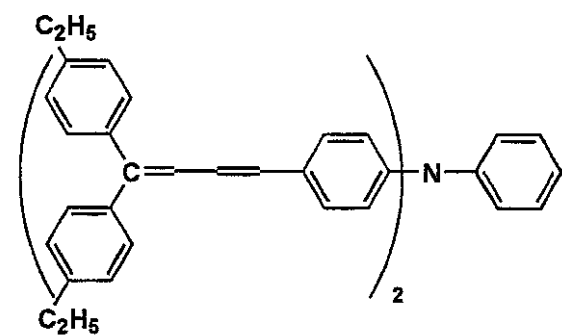


T40



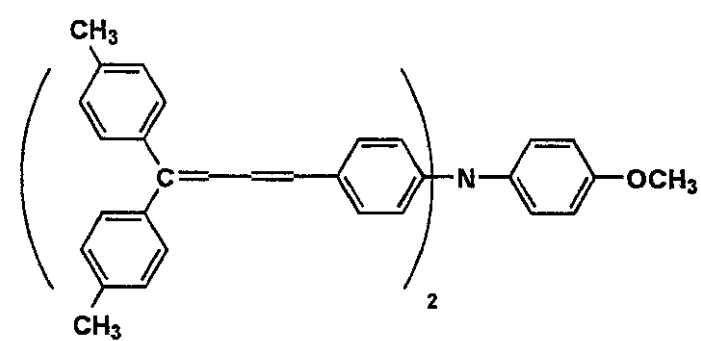
10

T41



20

T42

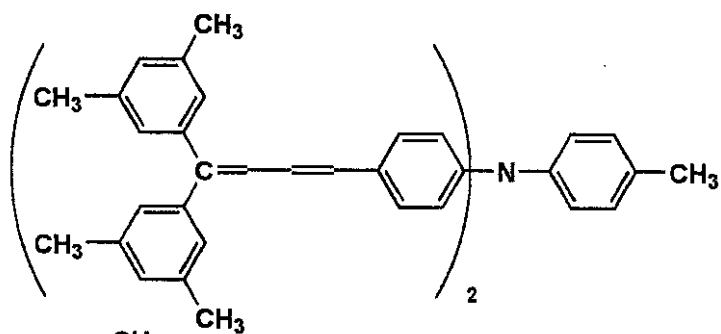


30

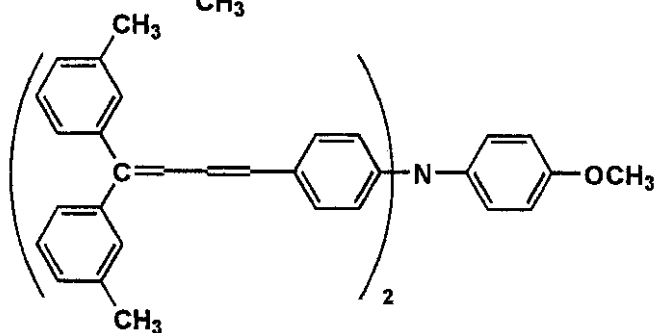
【 0 1 0 0 】

【 化 2 6 】

T43

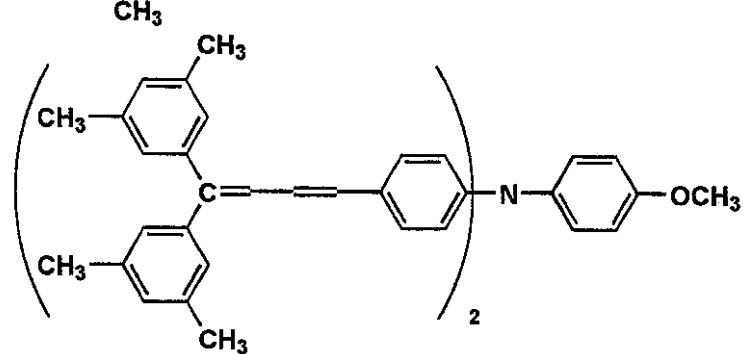


T44



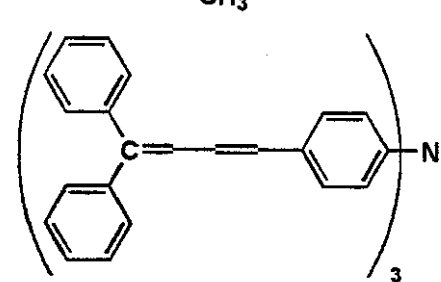
10

T45



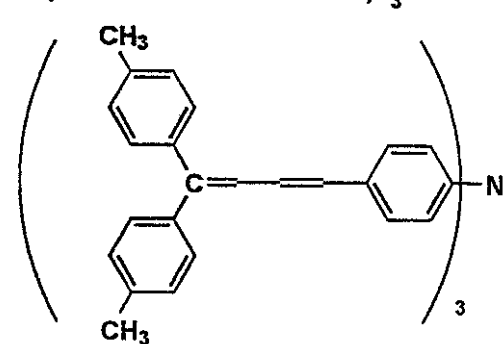
20

T46



30

T47

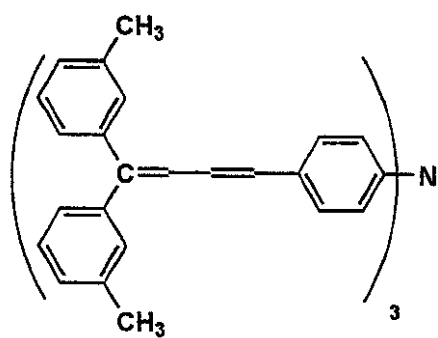


40

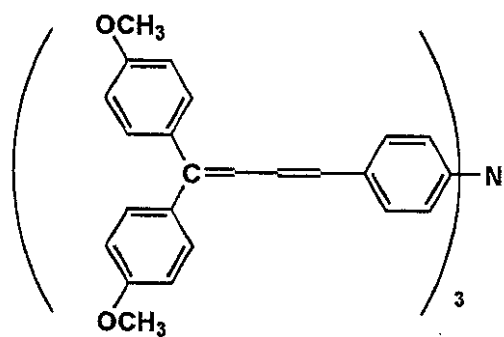
【 0 1 0 1 】

【 化 2 7 】

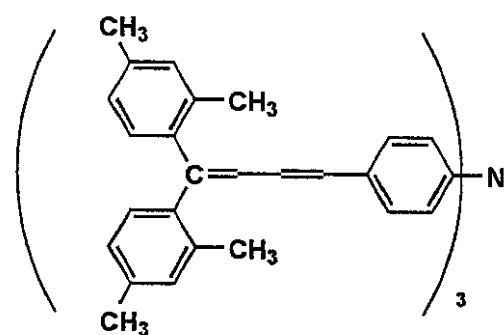
T48



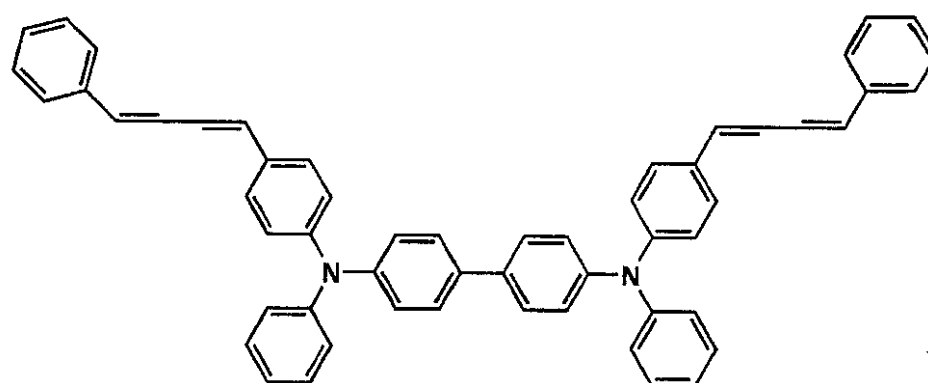
T49



T50



T51



【 0 1 0 2 】

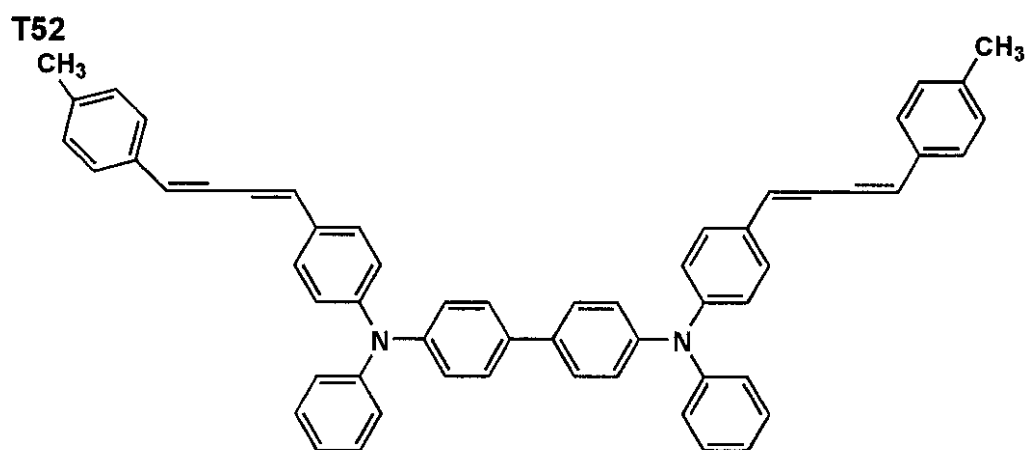
【 化 2 8 】

10

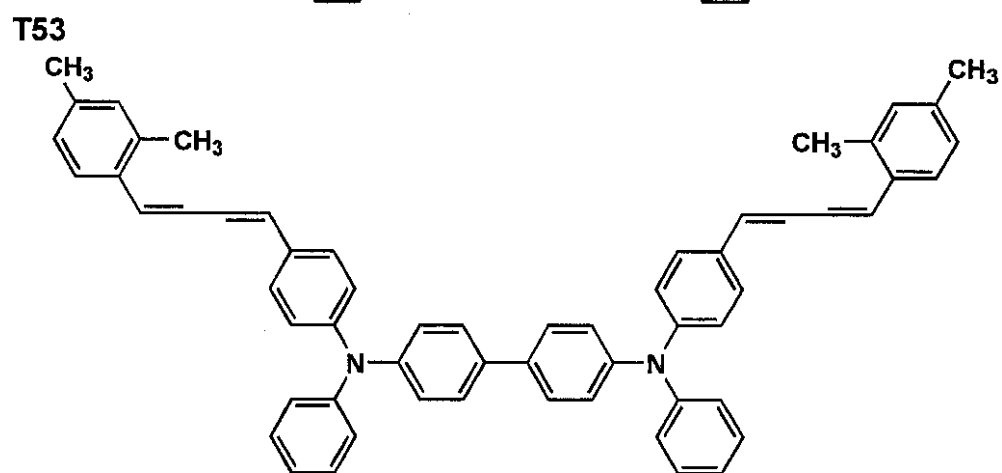
20

30

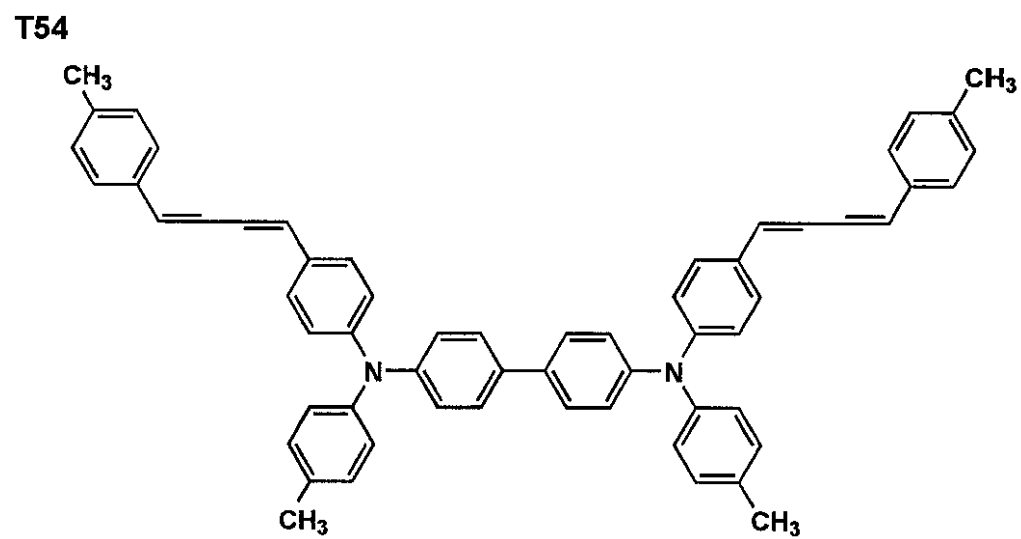
40



10



20

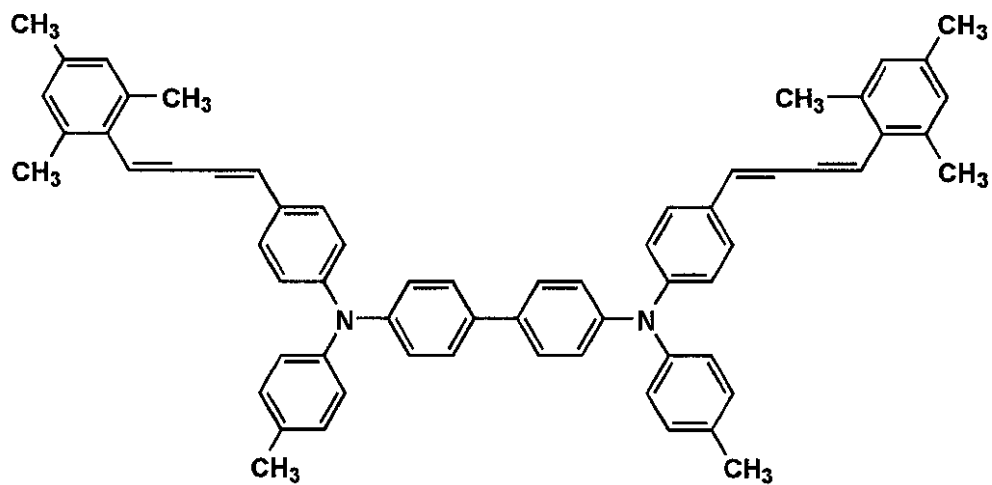


30

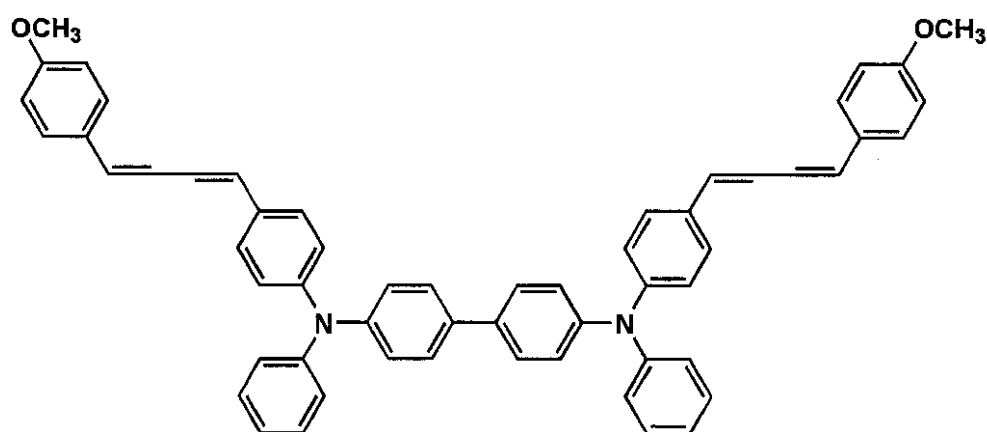
40

【 0 1 0 3 】

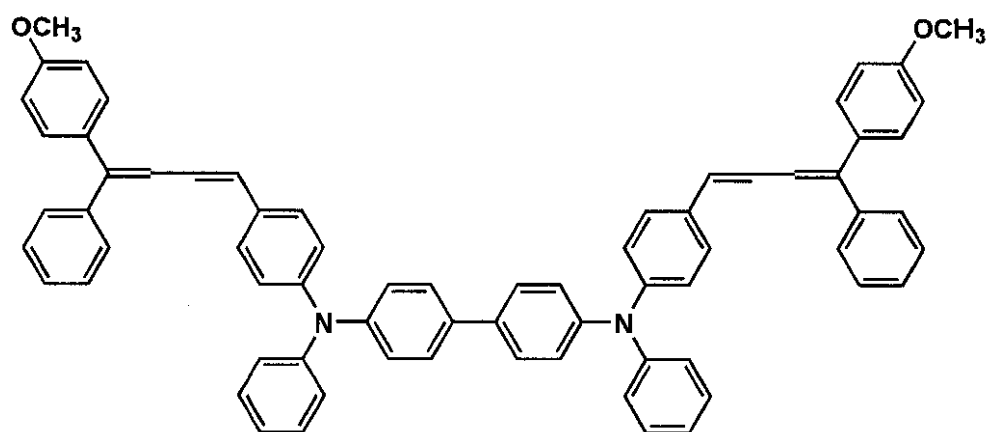
【 化 2 9 】

T55

10

T56

20

T57

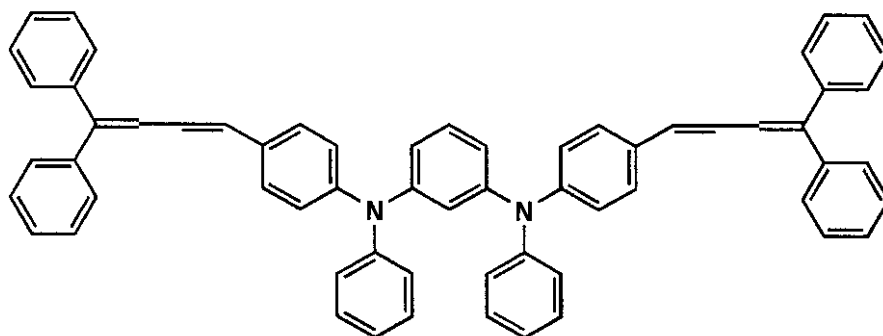
30

40

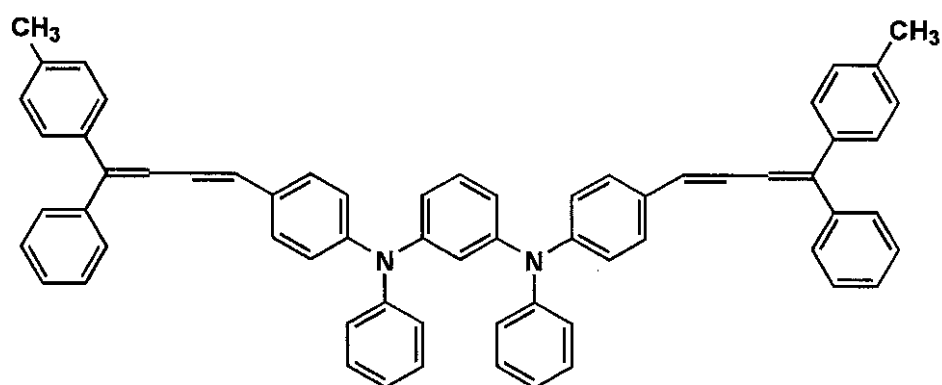
【 0 1 0 4 】

【 化 3 0 】

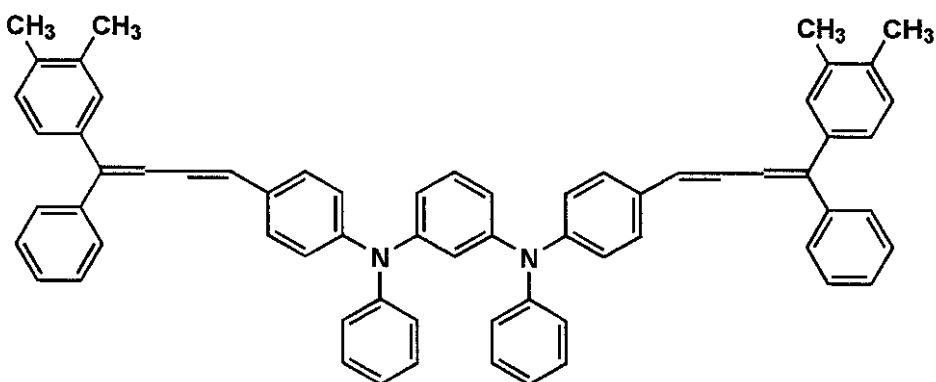
T58



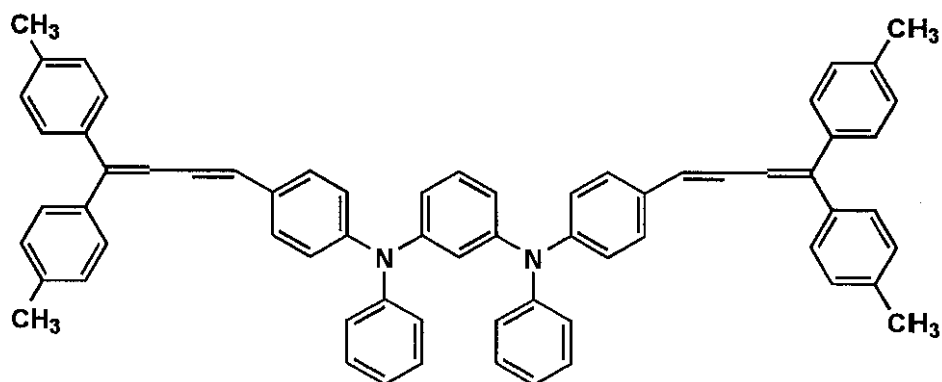
T59



T60



T61



10

20

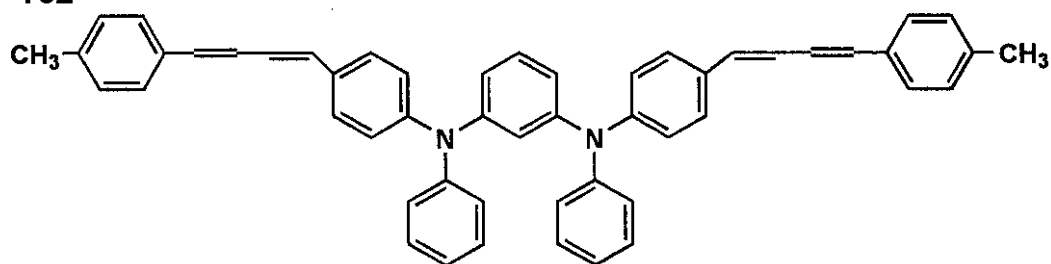
30

40

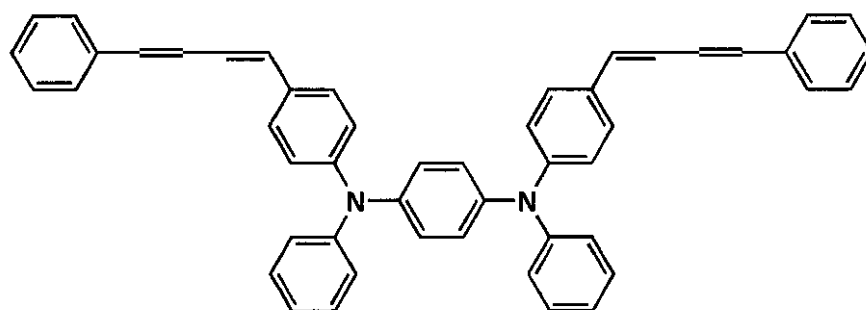
【 0 1 0 5 】

【 化 3 1 】

T62

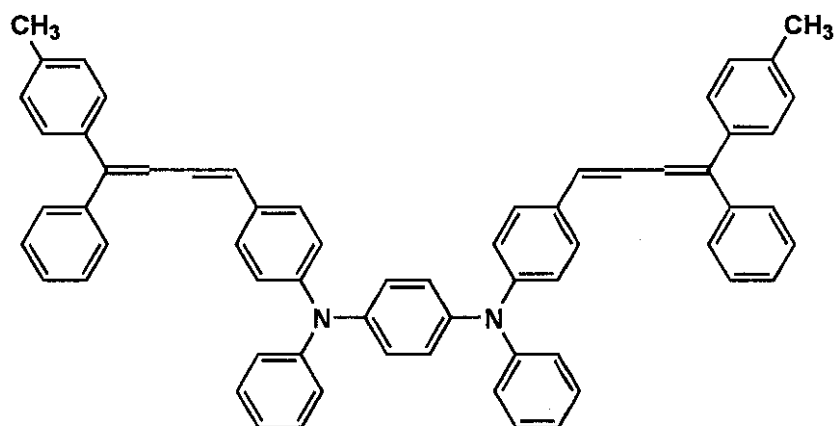


T63



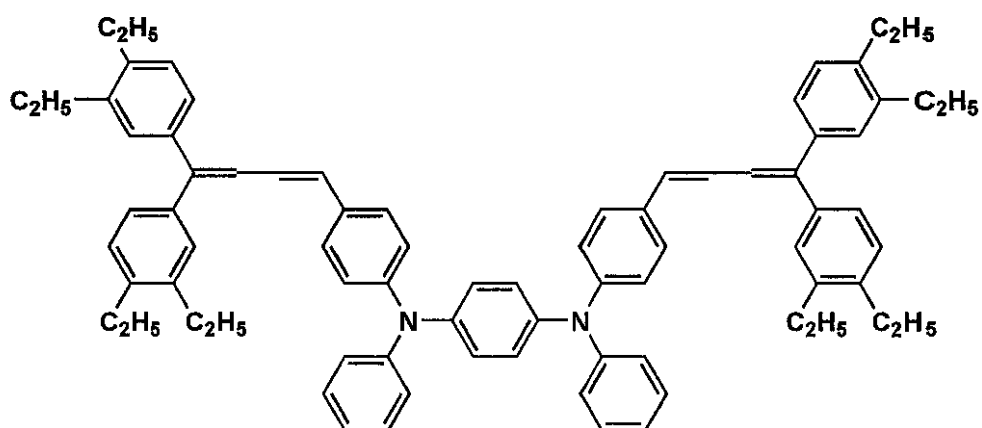
10

T64



20

T65



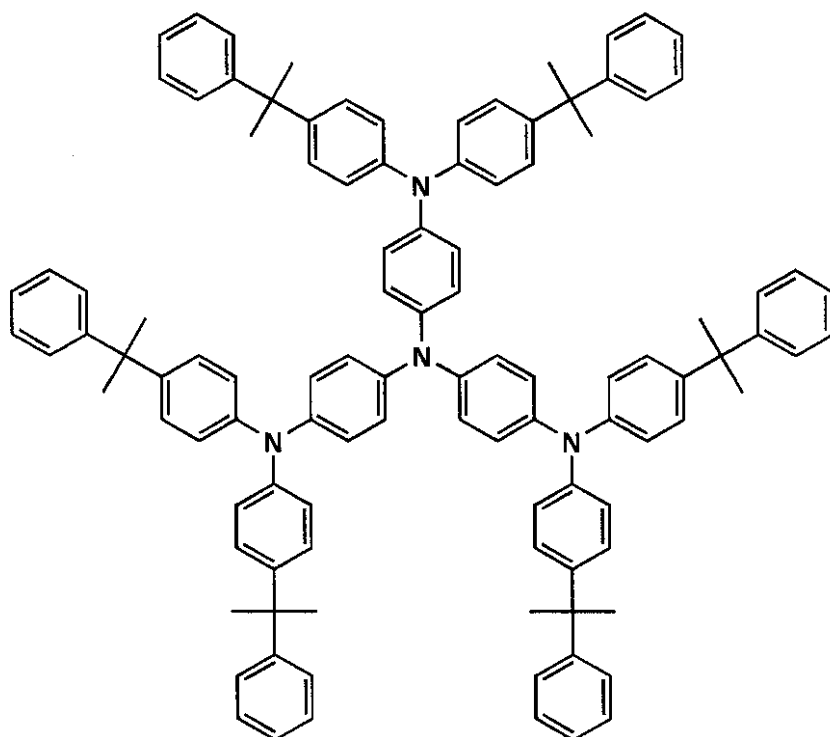
30

40

【 0 1 0 6 】

【 化 3 2 】

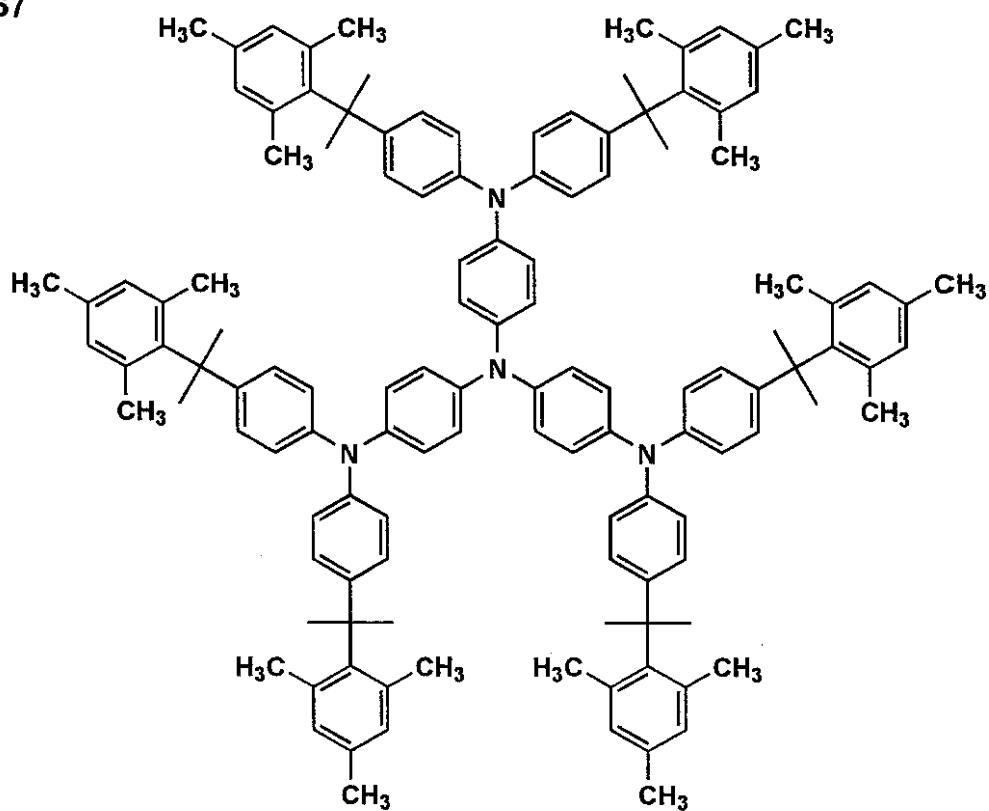
T66



10

20

T67

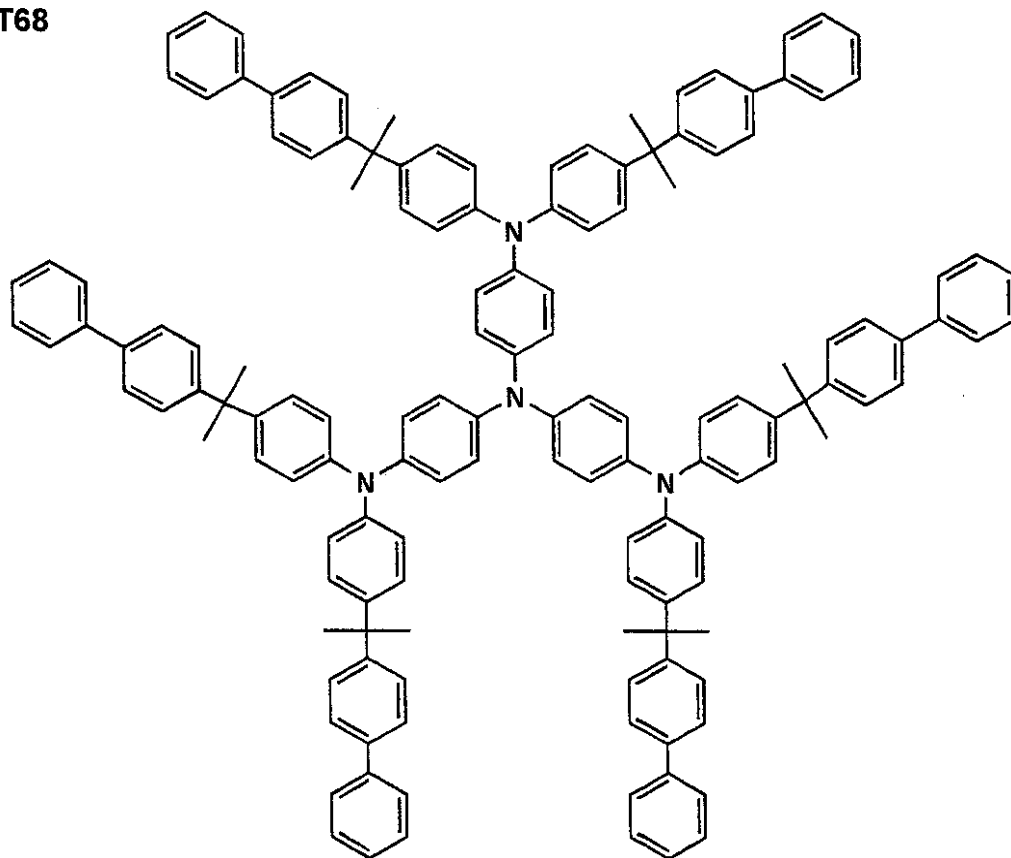


30

40

【 0 1 0 7 】

【 化 3 3 】

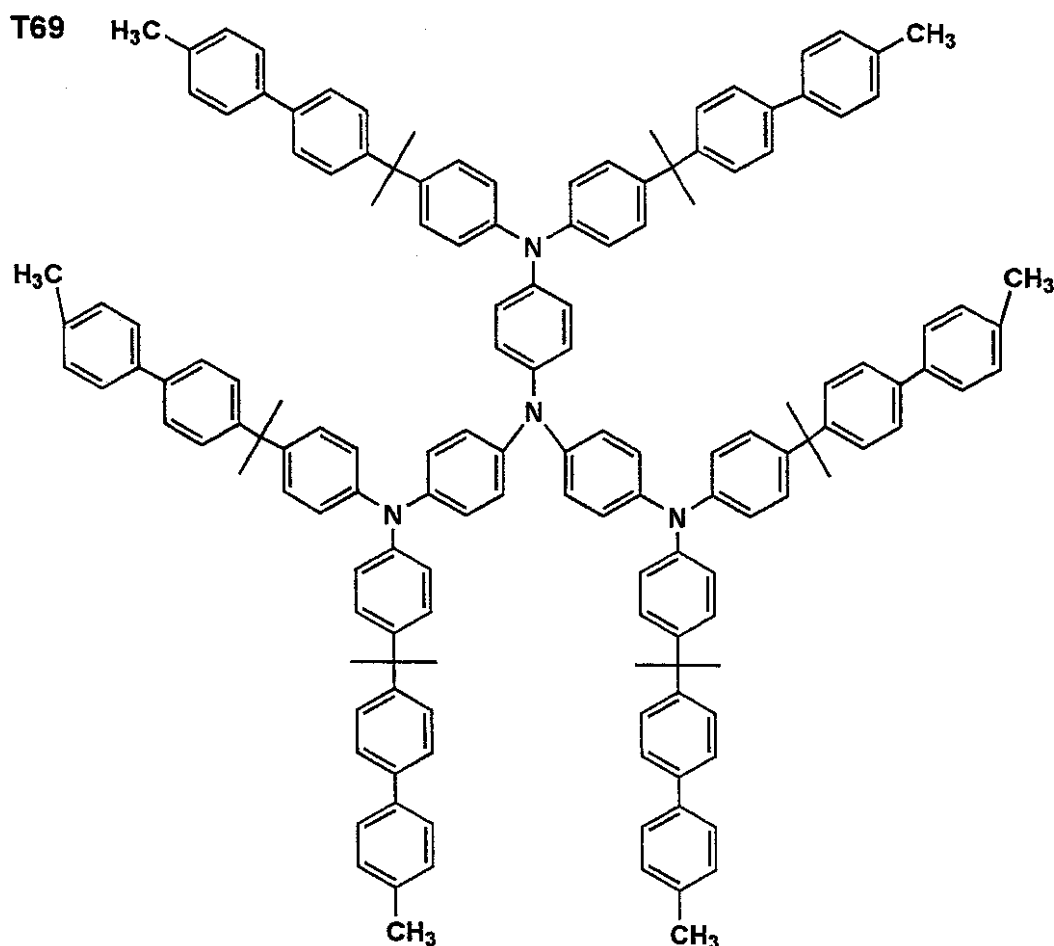
T68

10

20

【 0 1 0 8 】

【 化 3 4 】



10

20

【0109】

電荷輸送層はは少なくとも1層以上で構成することが好ましい。即ち、前記した電荷発生層の上に合計膜厚が10～40μm、より好ましくは10～30μm、最も好ましくは15～25μmの電荷輸送層を設けることにより、本発明の目的を良好に達成することができる。

30

【0110】

上記電荷発生層上の合計膜厚が10～40μmの電荷輸送層の構造は、単層でもよく、複数の電荷輸送層から構成されていてもよい。

【0111】

本発明の電荷輸送層には、分散性、結着性や耐候性を向上させる目的でカップリング剤や酸化防止剤等の添加剤を加えてもよい。

【0112】

以下、上記以外の本発明に適用される電子写真感光体の構成について記載する。

【0113】

本発明において、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機感光体を全て含有する。

40

【0114】

本発明の電荷輸送層とは、光露光により電荷発生層で発生した電荷キャリアを電子写真感光体の表面に輸送する機能を有する層を意味し、該電荷輸送機能の具体的な検出は、電荷発生層と電荷輸送層を導電性支持体上に積層し、光導伝性を検知することにより確認することができる。

50

【0115】

本発明の電子写真感光体の層構成は、基本的には導電性支持体上に前記した中間層及び感光層から構成される。最も好ましい構成としては、感光層を電荷発生層と電荷輸送層で構成する。

【0116】

以下に本発明に用いられる具体的な感光体の構成について記載する。

導電性支持体

本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状或いは円筒状の導電性支持体が用いられる。

【0117】

本発明の円筒状の導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるに必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真直度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0118】

導電性支持体の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \text{cm}$ 以下が好ましい。

【0119】

本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100～200g/l、アルミニウムイオン濃度は1～10g/l、液温は20℃前後、印加電圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常20μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0120】

中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、前記したバリヤー機能を備えた前記した中間層を設けることが好ましい。

【0121】

又、本発明の電子写真感光体は、前記P型顔料及びN型顔料の電荷発生物質を含有する感光層（特に電荷発生層）と共に、導電性支持体上にN型半導性粒子を含有する中間層を設けが好ましい。このような電荷発生層と中間層を併用することにより、帯電時間や露光工程から現像工程迄の感光体の移動時間が短い高速の画像形成プロセスで用いた時、発生しやすい帯電電位の不安定さを解消し、高速プロセスでのカブリの発生、残留電位の上昇、画像濃度の低下を防止し、同時に周期性の画像欠陥の発生を防止した、鮮鋭性が良好な電子写真画像を得ることができる。

【0122】

ここで、N型半導性粒子とは、主たる導電性キャリアを電子とする性質をもつ微粒子を示す。すなわち、導電性キャリアを電子とする性質とは、該N型半導性粒子を絶縁性バインダーに含有させることにより、基体からのホール注入を効率的にブロックし、また、感光層からの電子に対してはブロッキング性を示さない性質を有するものをいう。

【0123】

ここで、N型半導性粒子の判別方法について説明する。

導電性支持体上に膜厚5μmの中間層（中間層を構成するバインダー樹脂中に粒子を50質量%分散させた分散液を用いて中間層を形成する）を形成する。該中間層に負極性に帯電させて、光減衰特性を評価する。又、正極性に帯電させて同様に光減衰特性を評価する。

10

20

30

40

50

【0124】

N型半導性粒子とは、上記評価で、負極性に帯電させた時の光減衰が正極性に帯電させた時の光減衰よりも大きい場合に、中間層に分散された粒子をN型半導性粒子という。

【0125】

前記N型半導性粒子は、具体的には酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)等の微粒子が挙げられるが、本発明では、特に酸化チタンが好ましく用いられる。

【0126】

本発明に用いられるN型半導性粒子の平均粒径は、数平均一次粒径において10nm以上500nm以下の範囲のものが好ましく、より好ましくは10nm~200nm、特に好ましくは、15nm~50nmである。 10

【0127】

数平均一次粒径の値が前記範囲内にあるN型半導性粒子を用いた中間層は層内での分散を緻密なものとすることができ、十分な電位安定性、及び黒ポチ発生防止機能を有する。

【0128】

前記N型半導性粒子の数平均一次粒径は、例えば酸化チタンの場合、透過型電子顕微鏡観察によって10000倍に拡大し、ランダムに100個の粒子を一次粒子として観察し、画像解析によりフェレ径の数平均径として測定される。

【0129】

本発明に用いられるN型半導性粒子の形状は、樹枝状、針状および粒状等の形状があり、このような形状のN型半導性粒子は、例えば酸化チタン粒子では、結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型及びアモルファス型等があるが、いずれの結晶型のものを用いてもよく、また2種以上の結晶型を混合して用いてもよい。その中でもルチル型のものが最も良い。 20

【0130】

N型半導性粒子に行われる疎水化表面処理の1つは、複数回の表面処理を行い、かつ該複数回の表面処理の中で、最後の表面処理が反応性有機ケイ素化合物による表面処理を行うものである。また、該複数回の表面処理の中で、少なくとも1回の表面処理がアルミナ、シリカ、及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種類以上の表面処理であり、最後に反応性有機ケイ素化合物の表面処理を行うことが好ましい。 30

【0131】

尚、アルミナ処理、シリカ処理、ジルコニア処理とはN型半導性粒子表面にアルミナ、シリカ、或いはジルコニアを析出させる処理を云い、これらの表面に析出したアルミナ、シリカ、ジルコニアにはアルミナ、シリカ、ジルコニアの水和物も含まれる。又、反応性有機ケイ素化合物の表面処理とは、処理液に反応性有機ケイ素化合物を用いることを意味する。

【0132】

この様に、酸化チタン粒子の様なN型半導性粒子の表面処理を少なくとも2回以上行うことにより、N型半導性粒子表面が均一に表面被覆(処理)され、該表面処理されたN型半導性粒子を中間層に用いると、中間層内における酸化チタン粒子等のN型半導性粒子の分散性が良好で、かつ黒ポチ等の画像欠陥を発生させない良好な感光体を得ることができるのである。 40

【0133】

又、本発明に用いられる中間層は前記半導性粒子をバインダー樹脂中に分散し中間層を形成することが好ましい。該中間層のバインダー樹脂としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引き樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、前記半導性粒子の平均粒径は0.01~1μmが好ましい。このような中間層の膜厚は、0.5~20μmが好ましい。

【0134】

本発明に用いられる酸化チタン粒子の形状は、樹枝状、針状および粒状等の形状があり、このような形状の酸化チタン粒子は、例えば酸化チタン粒子では、結晶型としては、アナターゼ型、ルチル型及びアモルファス型等があるが、いずれの結晶型のものを用いてもよく、また2種以上の結晶型を混合して用いてもよい。その中でもルチル型で且つ粒状のものが最も良い。

【0135】

本発明の酸化チタン粒子は表面処理されていることが好ましく、表面処理の1つは、複数回の表面処理を行い、かつ該複数回の表面処理の中で、最後の表面処理が反応性有機ケイ素化合物を用いた表面処理を行うものである。また、該複数回の表面処理の中で、少なくとも1回の表面処理がアルミナ、シリカ、及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種類以上の表面処理を行い、最後に反応性有機ケイ素化合物を用いた表面処理を行うことが好ましい。

10

【0136】

尚、アルミナ処理、シリカ処理、ジルコニア処理とは酸化チタン粒子表面にアルミナ、シリカ、或いはジルコニアを析出させる処理を云い、これらの表面に析出したアルミナ、シリカ、ジルコニアにはアルミナ、シリカ、ジルコニアの水和物も含まれる。又、反応性有機ケイ素化合物の表面処理とは、処理液に反応性有機ケイ素化合物を用いることを意味する。

【0137】

この様に、酸化チタン粒子の様な酸化チタン粒子の表面処理を少なくとも2回以上行うことにより、酸化チタン粒子表面が均一に表面被覆（処理）され、該表面処理された酸化チタン粒子を中間層に用いると、中間層内における酸化チタン粒子等の酸化チタン粒子の分散性が良好で、かつ黒ポチ等の画像欠陥を発生させない良好な感光体を得ることができるのである。

20

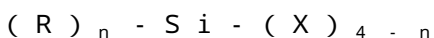
【0138】

上記反応性有機ケイ素化合物としては下記一般式（8）で表される化合物が挙げられるが、酸化チタン表面の水酸基等の反応性基と縮合反応をする化合物であれば、下記化合物に限定されない。

【0139】

一般式（8）

30



（式中、Siはケイ素原子、Rは該ケイ素原子に炭素が直接結合した形の有機基を表し、Xは加水分解性基を表し、nは0～3の整数を表す。）

一般式（8）で表される有機ケイ素化合物において、Rで示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、γ-グリシドキシプロピル、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル等の含エポキシ基、γ-アクリロキシプロピル、γ-メタアクリロキシプロピルの含(メタ)アクリロイル基、γ-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロベニル等の含ビニル基、γ-メルカプトプロピル等の含メルカプト基、γ-アミノプロピル、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピル等の含アミノ基、γ-クロロプロピル、1,1,1-トリフロロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基を挙げられる。また、Xの加水分解性基としてはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ハロゲン基、アシルオキシ基が挙げられる。

40

【0140】

また、一般式（8）で表される有機ケイ素化合物は、単独でも良いし、2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0141】

また、一般式（8）で表される有機ケイ素化合物の具体的化合物で、nが2以上の場合、

50

複数の R は同一でも異なっても良い。同様に、n が 2 以下の場合、複数の X は同一でも異なっても良い。又、一般式 (8) で表される有機ケイ素化合物を 2 種以上を用いるとき、R 及び X はそれぞれの化合物間で同一でも良く、異なっても良い。

【 0 1 4 2 】

又、表面処理に用いる好ましい反応性有機ケイ素化合物としてはポリシロキサン化合物が挙げられる。該ポリシロキサン化合物の分子量は 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 のものが一般に入手しやすく、又、黒ポチ発生防止機能も良好である。

【 0 1 4 3 】

特にメチルヒドロジェンポリシロキサンを最後の表面処理に用いると良好な効果が得られる。

10

【 0 1 4 4 】

感光層 (電荷発生層及び電荷輸送層)

電荷発生層

電荷発生層の電荷発生物質 (C G M) は前記した P 型顔料と N 型顔料を含有する。

【 0 1 4 5 】

電荷発生層に C G M の分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対し 2 0 ~ 6 0 0 質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。

20

【 0 1 4 6 】

電荷輸送層

本発明で電荷輸送層とは、電荷発生物質等で発生した電荷キャリア (電子又はホール) を輸送する機能を有する層を意味する。

【 0 1 4 7 】

表面層は、電荷輸送層の機能を有し且つ電荷輸送物質 (C T M) として分子量が 5 5 0 ~ 2 0 0 0 を用い、C T M を分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【 0 1 4 8 】

電荷輸送物質 (C T M) としては前記した電荷輸送物質の他に公知の電荷輸送物質を併用して用いることもできる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを併用して、用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。

30

【 0 1 4 9 】

電荷輸送層 (C T L) に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの 2 つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ - N - ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

40

【 0 1 5 0 】

これら C T L のバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂は C T M の分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。又電荷輸送層が表面層となる感光体の場合は、機械的摩耗に強いポリカーボネートが好ましく、このようなポリカーボネートとしては平均分子量が 4 0 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 のポリカーボネートが好ましい。ここで平均分子量は数平均分子量、重量平均分子量、及び粘度平均分子量のいずれのものでもよい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対し 1 0 ~ 2 0 0 質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は 1 0 ~ 4 0 μ m が好ましい。

50

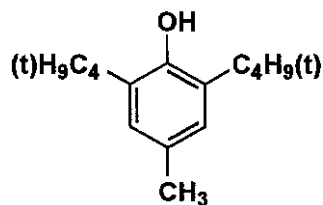
【 0 1 5 1 】

又、電荷輸送層には酸化防止剤を含有させることが好ましい。該酸化防止剤とは、その代表的なものは電子写真感光体中ないしは電子写真感光体表面に存在する自動酸化性物質に対して、光、熱、放電等の条件下で酸素の作用を防止ないし、抑制する性質を有する物質である。代表的には下記の化合物群が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

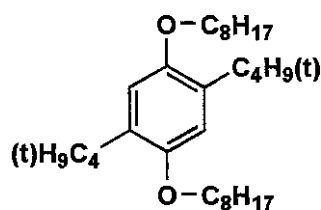
【 化 3 5 】

1-1



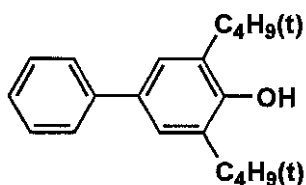
10

1-2

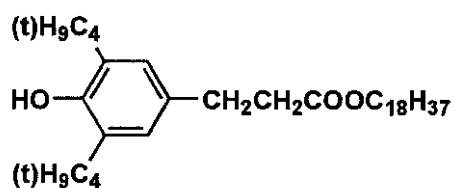


20

1-3

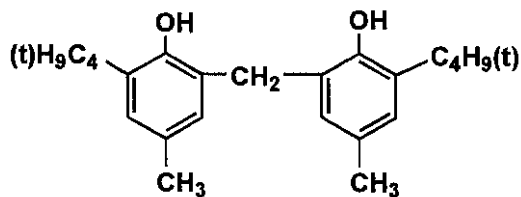


1-4



30

1-5

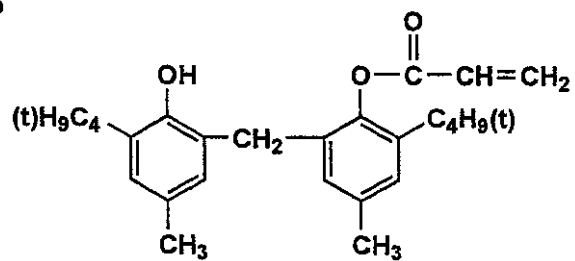


40

【 0 1 5 3 】

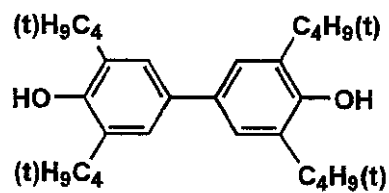
【 化 3 6 】

1-6



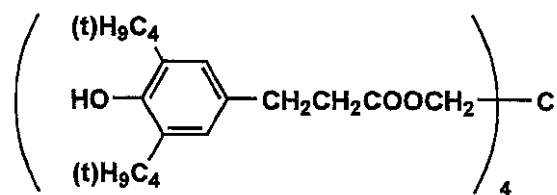
1-7

10



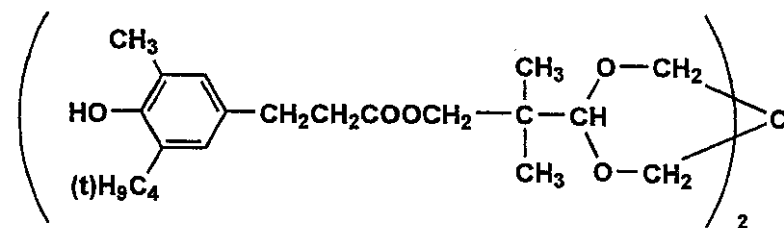
1-8

20



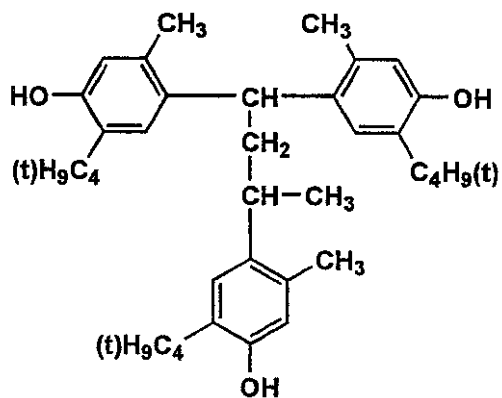
1-9

30



1-10

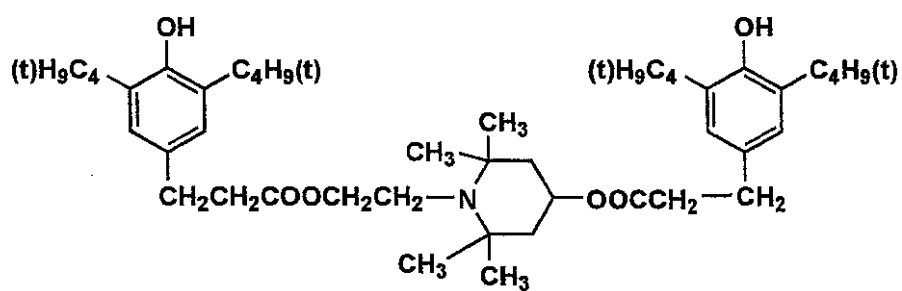
40



【 0 1 5 4 】

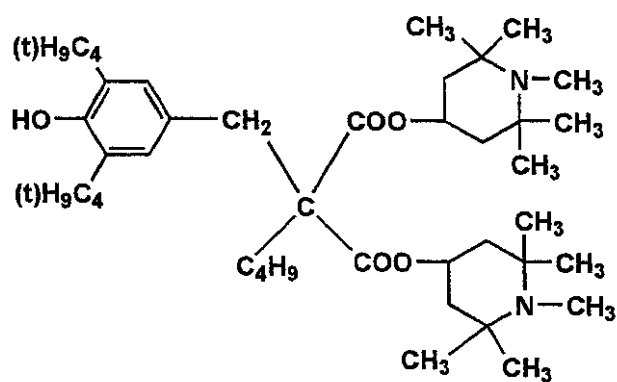
【 化 3 7 】

2-1



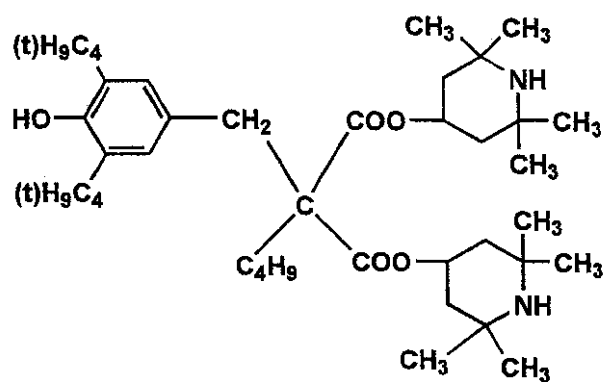
10

2-2



20

2-3



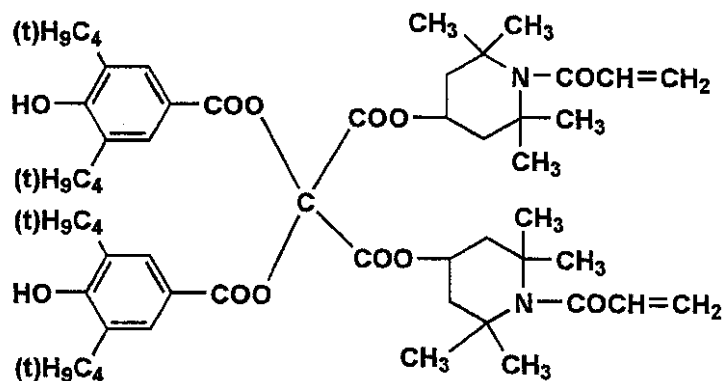
30

【 0 1 5 5 】

【 化 3 8 】

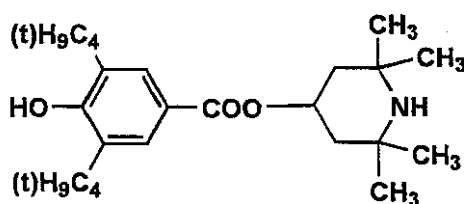
40

2-4



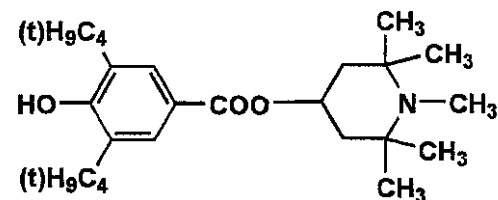
10

2-5



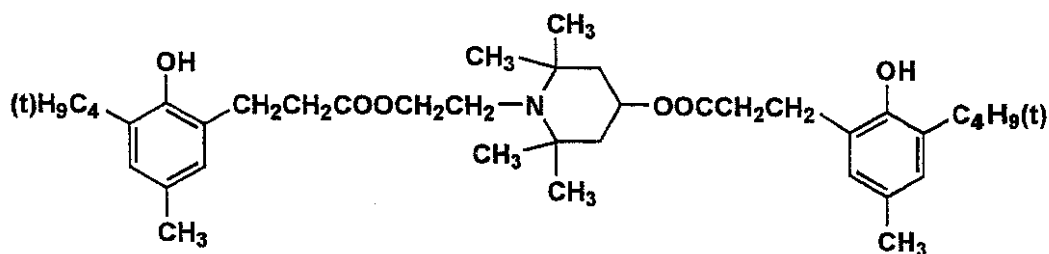
20

2-6



30

2-7



40

【0156】

電荷輸送層は2層以上の層構成にしてもよい。この場合は表面の電荷輸送層が本発明の構成を満たせばよい。

【0157】

中間層、電荷発生層、電荷輸送層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタ

50

ノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0158】

次に電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

10

【0159】

次に、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置について説明する。

図2は本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置の断面概略図である。

【0160】

図2に示す画像形成装置1は、デジタル方式による画像形成装置であって、画像読取り部A、画像処理部B、画像形成部C、転写紙搬送手段としての転写紙搬送部Dから構成されている。

【0161】

画像読取り部Aの上部には原稿を自動搬送する自動原稿送り手段が設けられていて、原稿載置台11上に載置された原稿は原稿搬送ローラ12によって1枚宛分離搬送され読み取り位置13aにて画像の読み取りが行われる。原稿読み取りが終了した原稿は原稿搬送ローラ12によって原稿排紙皿14上に排出される。

20

【0162】

一方、プラテンガラス13上に置かれた場合の原稿の画像は走査光学系を構成する照明ランプ及び第1ミラーから成る第1ミラーユニット15の速度 v による読み取り動作と、V字状に位置した第2ミラー及び第3ミラーから成る第2ミラーユニット16の同方向への速度 $v/2$ による移動によって読み取られる。

【0163】

読み取られた画像は、投影レンズ17を通してラインセンサである撮像素子CCDの受光面に結像される。撮像素子CCD上に結像されたライン状の光学像は順次電気信号（輝度信号）に光電変換されたのちA/D変換を行い、画像処理部Bにおいて濃度変換、フィルタ処理などの処理が施された後、画像データは一旦メモリに記憶される。

30

【0164】

画像形成部Cでは、画像形成ユニットとして、像担持体であるドラム状の感光体21と、その外周に、該感光体21を帯電させる帯電手段（帯電工程）22、帯電した感光体の表面電位を検出する電位検出手段220、現像手段（現像工程）23、転写手段（転写工程）である転写搬送ベルト装置45、前記感光体21のクリーニング装置（クリーニング工程）26及び光除電手段（光所電荷発生工程）としてのPCL（プレチャージランプ）27が各々動作順に配置されている。また、現像手段23の下流側には感光体21上に現像されたパッチ像の反射濃度を測定する反射濃度検出手段222が設けられている。感光体21には、本発明の電子写真感光体を使用し、図示の時計方向に駆動回転される。

40

【0165】

回転する感光体21へは帯電手段22による一様帯電がなされた後、像露光手段（像露光工程）としての露光光学系30により画像処理部Bのメモリから呼び出された画像信号に基づいた像露光が行われる。書き込み手段である像露光手段としての露光光学系30は図示しないレーザダイオードを発光光源とし、回転するポリゴンミラー31、 $f\theta$ レンズ34、シリンドリカルレンズ35を経て反射ミラー32により光路が曲げられ主走査がなされるもので、感光体21に対してA ϕ の位置において像露光が行われ、感光体21の回転

50

(副走査)によって静電潜像が形成される。本実施の形態の一例では文字部に対して露光を行い静電潜像を形成する。

【0166】

本発明の画像形成方法においては、感光体上に静電潜像を形成するに際し、像露光をスポット面積が $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ 以下の露光ビームを用いて行うことが好ましい。このような小径のビーム露光を行っても、本発明の電子写真感光体は、該スポット面積に対応した画像を忠実に形成することができる。より好ましいスポット面積は、 $0.01 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ である。その結果 400 dpi (dpi: 2.54 cm 当たりのドット数) 以上で、256 階調を実現するところのきわめて優れた画像品質を達成することができる。

10

【0167】

前記露光ビームのスポット面積とは該ビーム光の強度がピーク強度の $1/e^2$ 以上の光強度に対応する面積で表される。

【0168】

用いられる露光ビームとしては半導体レーザを用いた走査光学系、及び LED や液晶シャッター等の固体スキャナ等があり、光強度分布についてもガウス分布及びローレンツ分布等があるがそれぞれのピーク強度の $1/e^2$ までの部分をスポット面積とする。

【0169】

感光体 21 上の静電潜像は現像手段 23 によって反転現像が行われ、感光体 21 の表面に可視像のトナー像が形成される。本発明の電子写真感光体は、画像形成のプロセススピードが速く、例えば、感光体のラインスピードが 350 mm/秒以上、或いは露光工程から現像工程迄の移動時間が 110 m 秒以下のような高速のラインスピードで、電子写真画像を形成する場合に、特に効果が顕著に表れる。

20

【0170】

像露光工程から現像工程迄の感光体の移動時間 (Td) は高速のプロセススピードでは短くなり、高速適応性が不十分な電子写真感光体は、現像工程に達した時にも像露光による電位低下が完了しない。本発明の電子写真感光体は像露光工程から現像工程迄の移動時間 (Td) が 110 m 秒以下の高速のプロセスに適用しても、現像工程で、十分な電位低下を完了しており、繰り返し、使用による高速性の劣化も小さく、更に低温低湿環境下でも、十分な高速適応性を有している。

30

【0171】

本発明の像露光工程から現像工程迄の移動時間 (Td) は、感光体上に照射される像露光の完了時の位置 (感光体上の位置 A) と現像によりトナーが付着し始める位置 (感光体上の位置 B) の間の感光体上の距離 (|A ~ B|) を画像形成動作時の感光体の線速 (感光体の表面線速) で除すことにより算出できる。

【0172】

又、本発明の画像形成方法では、該現像手段に用いられる現像剤には重合トナーを用いることが好ましい。形状や粒度分布が均一な重合トナーを本発明の電子写真感光体と併用することにより、より鮮鋭性が良好な電子写真画像を得ることができる。

【0173】

ここで、重合トナーとは、トナー用バインダーの樹脂の生成とトナー形状がバインダー樹脂の原料モノマーの重合、及びその後の化学的処理により形成されて得られるトナーを意味する。より具体的には懸濁重合、乳化重合等の重合反応と必要により、その後に行われる粒子同士の融着工程を経て得られるトナーを意味する。

40

【0174】

重合トナーは原料モノマーを水系で均一に分散した後に重合させトナーを製造することから、トナーの粒度分布、及び形状が均一なトナーが得られる。

【0175】

重合トナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合粒子を製造し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で

50

製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や着色剤などの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などがあげられる。ここで会合とは樹脂粒子および着色剤粒子が複数個融着することを示す。

【0176】

即ち、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することでトナーを調製する。

10

【0177】

また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、トナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

20

【0178】

なお、本発明で用いられる形状係数等の均一なトナーを作製するための材料や製造方法、重合トナーの反応装置等については特開2000-214629に詳細に記載されている。

30

【0179】

転写紙搬送部Dでは、画像形成ユニットの下方に異なるサイズの転写紙Pが収納された転写紙収納手段としての給紙ユニット41(A)、41(B)、41(C)が設けられ、また側方には手差し給紙を行う手差し給紙ユニット42が設けられていて、それらの何れから選択された転写紙Pは案内ローラ43によって搬送路40に沿って給紙され、給紙される転写紙Pの傾きと偏りの修正を行うレジストローラ対44によって転写紙Pは一時停止を行ったのち再給紙が行われ、搬送路40、転写前ローラ43a、給紙経路46及び進入ガイド板47に案内され、感光体21上のトナー画像が転写位置Boにおいて転写極24及び分離極25によって転写搬送ベルト装置45の転写搬送ベルト454に載置搬送されながら転写紙Pに転写され、該転写紙Pは感光体21面より分離し、転写搬送ベルト装置45により定着手段50に搬送される。

40

【0180】

定着手段50は定着ローラ51と加圧ローラ52とを有しており、転写紙Pを定着ローラ51と加圧ローラ52との間を通過させることにより、加熱、加圧によってトナーを定着させる。トナー画像の定着を終えた転写紙Pは排紙トレイ64上に排出される。

【0181】

以上は転写紙の片側への画像形成を行う状態を説明したものであるが、両面複写の場合は排紙切換部材170が切り替わり、転写紙案内部177が開放され、転写紙Pは破線矢印の方向に搬送される。

【0182】

50

更に、搬送機構 178 により転写紙 P は下方に搬送され、転写紙反転部 179 によりスイッチバックさせられ、転写紙 P の後端部は先端部となって両面複写用給紙ユニット 130 内に搬送される。

【0183】

転写紙 P は両面複写用給紙ユニット 130 に設けられた搬送ガイド 131 を給紙方向に移動し、給紙ローラ 132 で転写紙 P を再給紙し、転写紙 P を搬送路 40 に案内する。

【0184】

再び、上述したように感光体 21 方向に転写紙 P を搬送し、転写紙 P の裏面にトナー画像を転写し、定着手段 50 で定着した後、排紙トレイ 64 に排紙する。

【0185】

本発明の画像形成装置としては、上述の感光体と、現像器、クリーニング器等の構成要素をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。又、帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器の少なくとも 1 つを感光体とともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としても良い。(25558M)

次に、本発明の画像形成方法に用いられるトナーについて説明する。

【0186】

本発明の画像形成方法を用いてトナー像の形成の為に用いられるトナーは、

▲1▼トナー粒子の形状係数が $1.2 \sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が 65 個数 % 以上、

▲2▼角がないトナー粒子の割合が 50 個数 % 以上、

▲3▼トナー粒子の粒径を $D(\mu m)$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M)。即ち、本発明の画像形成方法では、前記した電子写真感光体に加え、現像剤のトナーとして、上記 ▲1▼～▲3▼の少なくとも 1 つ以上の条件を満たしたトナーを含有した現像剤を用いることにより、トナー等による電子写真感光体の表面の汚染を防止し、反転現像における白ヌケや黒ボチ等の画像欠陥の発生を防止し、良好な電子写真画像を得ることができる。

【0187】

即ち、トナー自体の形状分布を均一化することにより、トナーの搬送性を向上させ、現像剤搬送部材などとの摩擦帯電を均一化させ、結果として現像領域での帯電量分布を狭くすることができ、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

【0188】

又、本発明者等は鋭意検討した結果、角がないトナー粒子ではその表面の平滑性により、現像剤搬送部材などのトナーが接触する部位に対するストレスにより発生する微細な粒子の発生を抑制することができることと、その平滑な表面性により、摩擦帯電での過度な帯電性の蓄積が無いことから、電子写真感光体への過度の付着力の増加が防止され、本発明の感光体と併用することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

【0189】

又、トナー自体の粒度分布をシャープにすることにより、トナーの搬送性を向上させ、現像剤搬送部材などとの摩擦帯電を均一化させ、結果として現像領域での帯電量分布を狭くすることができ、本発明の感光体と併用することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真

10

20

30

40

50

画像を提供できる。

【0190】

本発明者等は、現像工程や転写工程或いはクリーニング工程では、画像形成を繰り返した場合には、形が不揃いなトナー粒子、角となる部分を有するトナー粒子、粒径が特に大きい或いは小さいトナーが問題となりやすい傾向となった。この理由については明確ではないが、トナー粒子の形が不揃いである場合にはトナーが現像装置内部、或いは転写工程、クリーニング工程で、攪拌や摩擦等による機械的ストレスを受けやすく、過大なストレスが加わる部分が発生することによって、トナーが破壊され、電子写真感光体表面に付着し、クリーニング不良が発生させやすい微粉碎トナーが発生する為と考えられる。又、このようなストレスの加わり方の違いは、トナー粒子の粒径によっても異なり、粒子径の小さいものの方が、ストレスを受けた場合に問題があり、トナー粒子径が大きいものでは、このような問題は発生しにくくなるが、解像度等の画質が低下する問題が発生する。

10

【0191】

又、上記▲1▼～▲3▼の全ての条件を満たしたトナーと前記した電子写真感光体、即ち、中間層にN型半導性粒子を含有し、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に電荷輸送層を有する電子写真感光体と併用することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

【0192】

又、上記▲1▼～▲3▼の条件以外に、下記の▲4▼、▲5▼の条件、形状係数のバラツキ、個数粒度分布のバラツキを小さくしたトナーを用いることが、より好ましい。

20

▲4▼トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、

▲5▼トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下、

以下、上記▲1▼～▲5▼のトナーについて説明する。

【0193】

トナーの形状係数(=トナー粒子の形状係数)

トナー粒子の形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0194】

形状係数 = $((\text{最大径} / 2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$

30

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0195】

本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0196】

本発明のトナーは、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上であり、好ましくは、70個数%以上である。

40

【0197】

本発明ではN型半導性粒子を有する中間層、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に電荷輸送層を有する電子写真感光体上に形成された潜像をこの形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上含有する現像剤により現像することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

50

【0198】

この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、トナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、トナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.2～1.6にしたトナー粒子を調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調製する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調製する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.2～1.6に調製したトナー粒子を同様に通常のトナーへ添加して調製する方法がある。

【0199】

上記方法の中では重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉碎トナーに比較して表面の均一性に優れる点等で好ましい。該重合法トナー（重合トナーとも云う）とはトナー用バインダーの樹脂の生成とトナー形状がバインダー樹脂の原料モノマーの重合と、必要により、その後の化学的処理により形成されるトナーを意味する。より具体的には懸濁重合、乳化重合等の重合反応と、必要により、その後に行われる粒子同士の融着工程を経て得られるトナーを意味する。

10

【0200】

重合トナーは原料モノマーを水系で均一に分散した後に重合させトナーを製造することから、トナーの粒度分布、及び形状が均一なトナーが得られる。

【0201】

トナーの形状係数の変動係数（＝トナー粒子の形状係数の変動係数）

20

トナー粒子の「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

【0202】

変動係数＝ $[S / K] \times 100$ （％）

〔式中、 S は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、 K は形状係数の平均値を示す。〕

本発明のトナーは、この形状係数の変動係数が16％以下であり、好ましくは14％以下である。

【0203】

本発明ではN型半導性粒子を有する中間層、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に電荷輸送層を有する電子写真感光体上に形成された潜像をこの形状係数の変動係数が16％以下であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

30

【0204】

このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、トナーを構成する樹脂粒子（重合体粒子）を調製（重合）、当該樹脂粒子を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

【0205】

モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

40

【0206】

モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定すること

50

を行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0207】

トナーの個数変動係数（＝トナー粒子の個数変動係数）

トナー粒子の個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンターTA-IIあるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100 μ mのものをを用いて、2 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナー粒子の「個数粒度分布における個数変動係数」は下記式から算出される。

10

【0208】

個数変動係数＝ $[S/D_n] \times 100$ （％）

〔式中、 S_2 は個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径（ μ m）を示す。〕

本発明のトナー粒子の個数変動係数は27％以下が好ましく、より好ましくは25％以下である。

【0209】

本発明ではN型半導性粒子を有する中間層、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層を有する電子写真感光体上に形成された潜像をトナー粒子の個数変動係数は27％以下であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

20

【0210】

本発明のトナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

30

【0211】

特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を27％以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。すなわち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモミキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

40

【0212】

角がないトナー粒子の割合

本発明のトナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数％以上であることが必要とされ、この割合が70個数％以上であることが好ましい。

【0213】

本発明のトナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数％以上であることが好ましく、更に好ましくは70個数％以上とされる。

【0214】

本発明ではN型半導性粒子を有する中間層、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に電荷輸送層を有する電子写真感光体上に形成された

50

潜像を角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

【0215】

ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図3(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとすると、半径($L/10$)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図3(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

10

【0216】

角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

20

【0217】

角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0218】

また、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌翼の回転数および攪拌時間等の条件を適当なものとすることによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

30

【0219】

トナー粒子の粒径

本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で3.0~8.5 μm のものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【0220】

個数平均粒径が3.0~8.5 μm であることにより、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

40

【0221】

本発明のトナーは、トナー粒子の粒径をD(μm)とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーである。

【0222】

本発明ではN型半導性粒子を有する中間層、N型顔料及びP型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層及び該電荷発生層上に電荷輸送層を有する電子写真感光体上に形成された

50

潜像を相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が 70 % 以上であるトナーを用いた現像剤により現像することにより、高速のラインスピードでトナー像を形成しても、トナーの現像性や転写性を向上させ、カブリの発生や画像濃度の低下を防止し、且つ白ヌケや筋状の周期性の画質欠陥の発生を防止し、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供できる。

【0223】

本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を 0.23 間隔で複数の階級 (0 ~ 0.23 : 0.23 ~ 0.46 : 0.46 ~ 0.69 : 0.69 ~ 0.92 : 0.92 ~ 1.15 : 1.15 ~ 1.38 : 1.38 ~ 1.61 : 1.61 ~ 1.84 : 1.84 ~ 2.07 : 2.07 ~ 2.30 : 2.30 ~ 2.53 : 2.53 ~ 2.76 ...) に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/O ユニットの介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作製されたものである。

〔測定条件〕

(1) アパーチャー : 100 μm

(2) サンプル調製法 : 電解液 [ISOTON R-11 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)] 50 ~ 100 ml に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 10 ~ 20 mg を加える。この系を超音波分散機にて 1 分間分散処理することにより調製する。

【0224】

トナーの製造方法

本発明のトナーは、少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られる重合トナーであることが好ましく、また、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させて得られる重合トナーであることが好ましい。以下、本発明の重合トナー (以後、単にトナーとも云う) を製造する方法について詳細に説明する。

【0225】

重合トナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中 (水系媒体中) にて単量体を乳化重合して微粒の重合体粒子 (樹脂粒子) を調製し、その後に、有機溶媒、凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を会合する方法で製造することができる。ここで「会合」とは、前記樹脂粒子が複数個融着することをいい、当該樹脂粒子と他の粒子 (例えば着色剤粒子) とが融着する場合も含むものとする。

【0226】

尚、本発明で重合トナーとは、トナー用バインダーの樹脂の生成とトナー形状がバインダー樹脂の原料モノマーの重合と、必要によりその後の化学的処理により形成されるトナーを意味する。より具体的には懸濁重合、乳化重合等の重合反応と、必要によりその後に行われる粒子同士の融着工程を経て形成されるトナーを意味する。

【0227】

重合トナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグライNDER、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置 (攪拌装置) へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで重合トナーを調製する。

【0228】

なお、本発明でいうところの「水系媒体」とは、少なくとも水が 50 質量 % 以上含有されたものを示す。

【0229】

また、重合トナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

10

【0230】

樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

20

30

【0231】

また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

40

【0232】

さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレ

50

ート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0233】

これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油性重合開始剤を用いることができる。この油性重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、1, 1' - アゾビス(シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンペルオキサイド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキサイド、t - ブチルヒドロペルオキサイド、ジ - t - ブチルペルオキサイド、ジクミルペルオキサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルペルオキサイド、ラウロイルペルオキサイド、2, 2 - ビス - (4, 4 - t - ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス - (t - ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げるることができる。

10

【0234】

また、乳化重合法を用いる場合には水性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げるることができる。

20

【0235】

分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げるることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0236】

本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20 ~ 90 のものが好ましく、軟化点が80 ~ 220 のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000 ~ 100000、重量平均分子量(Mw)で2000 ~ 100000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw / Mnが1.5 ~ 100、特に1.8 ~ 70のものが好ましい。

30

【0237】

前記樹脂粒子を水系媒体中で会合させる際に使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等が挙げられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げるることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

40

【0238】

これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17、601(1960)日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手

50

法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ （ゼータ）電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0239】

凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、さらに好ましくは、1.5倍以上添加することがよい。

【0240】

凝集剤と共に使用される「水に対して無限溶解する溶媒」としては、形成される樹脂を溶解させないものを選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

10

【0241】

この水に対して無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1~100体積%が好ましい。

【0242】

なお、粒子形状を均一化させるためには、着色粒子を調製し、濾過した後に粒子に対して10質量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ましいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して、存在している水が多少膨潤する効果を発揮するために、形状の均一化が特に図られやすいからであると考えられる。

20

【0243】

本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹脂と着色剤を主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0244】

本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

30

【0245】

染料としてはC.I.ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C.I.ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C.I.ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC.I.ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C.I.ピグメントオレンジ31、同43、C.I.ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10~200nm程度が好ましい。

40

【0246】

着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、着色粒子とする方法等を使用することができ、なお、着色剤は重合体

50

を調製する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0247】

さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量 = 1500 ~ 9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0248】

荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

10

【0249】

なお、これら荷電制御剤や定着性改良剤の粒子は、分散した状態で数平均一次粒子径が10 ~ 500 nm程度とすることが好ましい。

【0250】

本発明のトナーでは、外添剤として無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加して使用することでより効果を発揮することができる。この理由としては、外添剤の埋没や脱離を効果的に抑制することができるため、その効果が顕著にでるものと推定される。

【0251】

この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェッタビリティとして40 ~ 95のものが好ましい。メタノールウェッタビリティとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200 mlのビーカー中に入れた蒸留水50 mlに、測定対象の無機微粒子を0.2 g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているビュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa (ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

20

【0252】

疎水化度 = $(a / (a + 50)) \times 100$

30

この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1 ~ 5.0質量%、好ましくは0.5 ~ 4.0質量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0253】

いわゆる重合性単量体中に着色剤などのトナー構成成分を分散あるいは溶解したものを水系媒体中に懸濁し、ついで重合せしめてトナーを得る懸濁重合法トナーでは、重合反応を行う反応容器中での媒体の流れを制御することによりトナー粒子の形状を制御することができる。すなわち、形状係数が1.2以上の形状を有するトナー粒子を多く形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを乱流とし、重合が進行して懸濁状態で水系媒体中に存在している油滴が次第に高分子化することで油滴が柔らかい粒子となった時点で、粒子の衝突を行うことで粒子の合一を促進させ、形状が不定形となった粒子が得られる。また、形状係数が1.2より小さいほぼ球形のトナー粒子を形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを層流として、粒子の衝突を避けることによりほぼ球形の粒子が得られる。この方法により、トナー形状の分布を本発明の範囲内に制御できるものである。

40

【0254】

次に、重合トナーの製造に好ましく用いられる反応装置について説明する。図4および図5は、それぞれ、重合トナー反応装置の一例を示す斜視図および断面図である。図4および図5に示す反応装置において、熱交換用のジャケット1jを外周部に装着した縦型円筒状の攪拌槽2j内の中心部に回転軸3jを垂設し、該回転軸3jに攪拌槽2jの底面に近接させて配設された下段の攪拌翼40jと、より上段に配設された攪拌翼50jとが設けられている。上段の攪拌翼50jは、下段に位置する攪拌翼40jに対して回転方向に先

50

行した交差角 α をもって配設されている。本発明のトナーを製造する場合において、交差角 α は90度(°)未満であることが好ましい。この交差角 α の下限は特に限定されるものではないが、5°程度以上であることが好ましく、更に、好ましくは10°以上である。なお、三段構成の攪拌翼を設ける場合には、それぞれ隣接している攪拌翼間で交差角 α が90度未満であることが好ましい。

【0255】

このような構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼50jによりまず媒体が攪拌され、下側への流れが形成される。ついで、下段に配設された攪拌翼40jにより、上段の攪拌翼50jで形成された流れがさらに下方へ加速されるとともにこの攪拌翼50j自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。この結果、乱流として形成された大きなズリ応力を有する流域が形成されるために、得られるトナー粒子の形状を制御できるものと推定される。

10

【0256】

なお、図4および図5中、矢印は回転方向を示し、7jは上部材料投入口、8jは下部材料投入口、9jは攪拌を有効にするための乱流形成部材である。

【0257】

ここにおいて攪拌翼の形状については、特に限定はないが、方形板状のもの、翼の一部に切り欠きのあるもの、中央部に一つ以上の中孔部分、いわゆるスリットがあるものなどを使用することができる。これらの具体例を図6に記載する。図6(a)に示す攪拌翼5aは中孔部のないもの、同図(b)に示す攪拌翼5bは中央に大きな中孔部6bがあるもの、同図(c)に示す攪拌翼5cは横長の中孔部6c(スリット)があるもの、同図(d)に示す攪拌翼5dは縦長の中孔部6d(スリット)があるものである。また、三段構成の攪拌翼を設ける場合において、上段の攪拌翼に形成される中孔部と、下段の攪拌翼に形成される中孔部とは異なるものであっても、同一のものであってもよい。

20

【0258】

なお、上記の構成を有する上段と下段の攪拌翼の間隙は特に限定されるものではないが、少なくとも攪拌翼の間に間隙を有していることが好ましい。この理由としては明確ではないが、その間隙を通じて媒体の流れが形成されるため、攪拌効率が向上するものと考えられる。但し、間隙としては、静置状態での液面高さに対して0.5~50%の幅、好ましくは1~30%の幅である。

30

【0259】

さらに、攪拌翼の大きさは特に限定されるものではないが、全攪拌翼の高さの総和が静置状態での液面高さの50%~100%、好ましくは60%~95%である。

【0260】

一方、樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させる重合法トナーでは、融着段階での反応容器内の媒体の流れおよび温度分布を制御することで、さらには融着後の形状制御工程において加熱温度、攪拌回転数、時間を制御することで、トナー全体の形状分布および形状を任意に変化させることができる。

【0261】

すなわち、樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーでは、反応装置内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化することができる攪拌翼および攪拌槽を使用して、融着工程および形状制御工程での温度、回転数、時間を制御することにより、所期の形状係数および均一な形状分布を有するトナーを形成することができる。この理由は、層流を形成させた場で融着させると、凝集および融着が進行している粒子(会合あるいは凝集粒子)に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、融着粒子の形状分布が均一になるからであると推定される。さらに、その後の形状制御工程での加熱、攪拌により融着粒子は徐々に球形化し、トナー粒子の形状を任意に制御できる。

40

【0262】

樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーを製造する際に使用される攪拌槽として

50

は、前述の懸濁重合法と同様のものが使用できる。この場合、攪拌槽内には乱流を形成させるような邪魔板等の障害物を設けないことが必要である。

【0263】

この攪拌翼の形状についても、層流を形成させ、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、図6(c)に示した方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

【0264】

本発明のトナーは、例えば磁性体を含有させて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合等が考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用することが好ましい。

10

【0265】

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機、レーザプリンター、LEDプリンター及び液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適応するが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用することができる。

【0266】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。尚、下記文中「部」とは「質量部」を表す。

20

【0267】

感光体1の作製

下記の様に感光体1を作製した。

【0268】

円筒形アルミニウム支持体の表面を切削加工し、表面粗さ $R_z = 1.5 (\mu m)$ の導電性支持体を用意した。

中間層

下記中間層分散液を同じ混合溶媒にて二倍に希釈し、一夜静置後に濾過（フィルター；日本ボール社製リジメッシュ $5 \mu m$ フィルター）し、中間層塗布液を作製した。

【0269】

30

ポリアミド樹脂CM8000（東レ社製）

1部

無機粒子：酸化チタン（数平均粒径 $35 nm$ ：シリカ・アルミナ処理及びメチ

ルハイドロジェンポリシロキサン処理の酸化チタン）

3部

メタノール

10部

を混合し、分散機としてサンドミルを用い、バッチ式で10時間の分散を行い、中間層分散液を作製した。

【0270】

上記塗布液を用いて前記支持体上に乾燥膜厚 $1.0 \mu m$ となるよう塗布した。

40

〈電荷発生層：CGL〉

電荷発生物質（CGM）

P型顔料：チタニルフタロシアニン顔料（F：Cu-K α 特性X線の回折角度：ブラッグ角 2θ で、 7.5° 及び 28.6° に顕著なピークを有するチタニルフタロシアニン顔料） 30部

N型顔料：ペリレン顔料（A） 30部

ポリビニルブチラル樹脂（BL-S：積水化学社製） 700部

2-ブタノン 2000部

10

を混合し、サンドミルを用いて30時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

電荷輸送層

電荷輸送物質：例示化合物T65（分子量：1044） 150g

ビスフェノールZ型ポリカーボネート

（ユーピロンZ300：三菱ガス化学社製） 300g

酸化防止剤（サノールLS2626：三共社製） 1.7g

20

テトラヒドロフラン（沸点： 64.5°C ） 2200g

上記成分を混合溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、110～40分間乾燥して、膜厚 $25\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し感光体1を作製した。

【0271】

感光体2～25の作製

感光体1の作製において、中間層中の無機粒子、電荷発生層（CGL）中のP型顔料とN型顔料の種類及び量、膜厚、電荷輸送層（CTL）の電荷輸送物質（CTM）の種類、及びその量、溶媒、電荷輸送層塗布後の乾燥条件、膜厚を表1のように変化させた以外は感光体1と同様にして感光体2～25を作製した。

30

【0272】

【表1】

感光体 No.	中間層の 無機粒子 の種類	電荷発生層			電荷輸送層							備考	
		P型 顔料の 種類 と量	N型 顔料の 種類 と量	P型/ N型 の比	膜厚 (μm)	電荷 輸送 物質	分子量	CTM量 (g)	CTM mol数	CTM／バインダー (mol／g)(10^{-4})	溶媒(b. P. ($^{\circ}\text{C}$))		乾燥条件
1	H	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明内
2	H	P1：60	N1：6	10/1	0.5	T65	1044	100	0.096	3.2	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明内
3	H	P1：50	N1：10	5/1	0.5	T65	1044	200	0.192	6.4	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 80分	本発明内
4	H	P1：30	N1：40	1/1.3	0.5	T65	1044	250	0.239	8.0	テトラヒドロフラン(64.5)	100 $^{\circ}\text{C}$ 50分	本発明内
5	H	P1：30	N1：45	1/1.5	0.5	T65	1044	290	0.278	9.3	テトラヒドロフラン(64.5)	100 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明内
6	I	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T66	1454	150	0.103	3.4	1,3-ジオキソラン(78)	115 $^{\circ}\text{C}$ 50分	本発明内
7	I	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T66	1454	100	0.069	2.3	1,3-ジオキソラン(78)	120 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明内
8	I	P1：30	N1：30	1/1	1.0	T66	1454	200	0.138	4.6	1,3-ジオキソラン(78)	105 $^{\circ}\text{C}$ 90分	本発明内
9	I	P1：30	N1：30	1/1	0.3	T66	1454	250	0.172	5.7	1,3-ジオキソラン(78)	105 $^{\circ}\text{C}$ 70分	本発明内
10	I	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T66	1454	300	0.206	6.9	1,3-ジオキソラン(78)	105 $^{\circ}\text{C}$ 50分	本発明内
11	I	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T68	1910	150	0.079	2.6	トルエン(110)	130 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明内
12	J	P2：30	N1：30	1/1	0.5	T68	1910	200	0.105	3.5	トルエン(110)	115 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明内
13	J	P2：60	N1：6	10/1	0.5	T61	876	150	0.171	5.7	1,3-ジオキソラン(78)	120 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明内
14	J	P2：50	N1：10	5/1	0.5	T61	876	100	0.114	3.8	1,3-ジオキソラン(78)	105 $^{\circ}\text{C}$ 90分	本発明内
15	K	P2：30	N1：40	1/1.3	0.5	T61	876	200	0.228	7.6	1,3-ジオキソラン(78)	105 $^{\circ}\text{C}$ 70分	本発明内
16	K	P2：30	N1：45	1/1.5	0.5	T31	561	80	0.143	4.8	1,3-ジオキソラン(78)	120 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明内
17	K	P1：30	N2：30	1/1	0.5	T31	561	150	0.267	8.9	1,3-ジオキソラン(78)	115 $^{\circ}\text{C}$ 45分	本発明内
18	K	P1：30	N3：30	1/1	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明内
19	K	P3：30	N1：30	1/1	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明内
20	H	P1：60	—	1/0	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明外
21	H	P2：60	—	1/0	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明外
22	H	P3：60	—	1/0	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明外
23	H	—	N1	0/1	0.5	T65	1044	150	0.144	4.8	テトラヒドロフラン(64.5)	110 $^{\circ}\text{C}$ 40分	本発明外
24	H	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T70	533	150	0.281	9.4	1,3-ジオキソラン(78)	105 $^{\circ}\text{C}$ 45分	本発明外
25	H	P1：30	N1：30	1/1	0.5	T71	2366	200	0.085	2.8	トルエン(110)	120 $^{\circ}\text{C}$ 60分	本発明外

10

20

30

40

【0273】

表1中、

H:シリカ・アルミナ処理及びメチルヒドロジェンポリシロキサン処理の表面処理をした酸化チタン(数平均粒径35nm)のN型半導性無機粒子

I:シリカ・アルミナ処理及びオクチルトリメトキシシラン処理の表面処理をした酸化チタン(数平均粒径35nm)のN型半導性無機粒子

J:シリカ・ジルコニア処理及びメチルトリメトキシシラン処理の表面処理をした酸化チ

50

タン（数平均粒径 35 nm）の N 型半導性無機粒子

K：シリカ・アルミナ処理及びオクチルトリメトキシシラン処理の表面処理をした酸化亜鉛（数平均粒径 180 nm）の N 型半導性無機粒子

P1：Cu - K α 特性 X 線の回折角度：ブラッグ角 2 θ で、27.3° に最大なピークを有するチタニルフタロシアニン顔料

P2：(2R, 3R) - 2, 3 - ブタンジオールを付加したチタニルフタロシアニン顔料とチタニルフタロシアニン顔料の混晶

P3：(2S, 3S) - 2, 3 - ブタンジオールを付加したチタニルフタロシアニン顔料とチタニルフタロシアニン顔料の混晶

N1：例示化合物 (3) - 1 と (3) - 2 の混晶

10

N2：例示化合物 (3) - 4

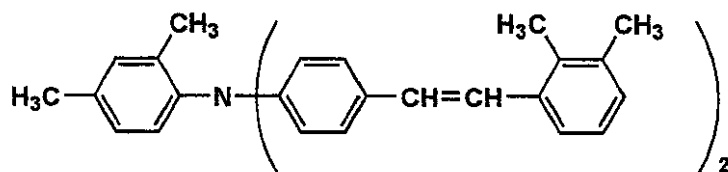
N3：例示化合物 (3) - 16

又、T70、T71 の化学構造を下記に示す。

【0274】

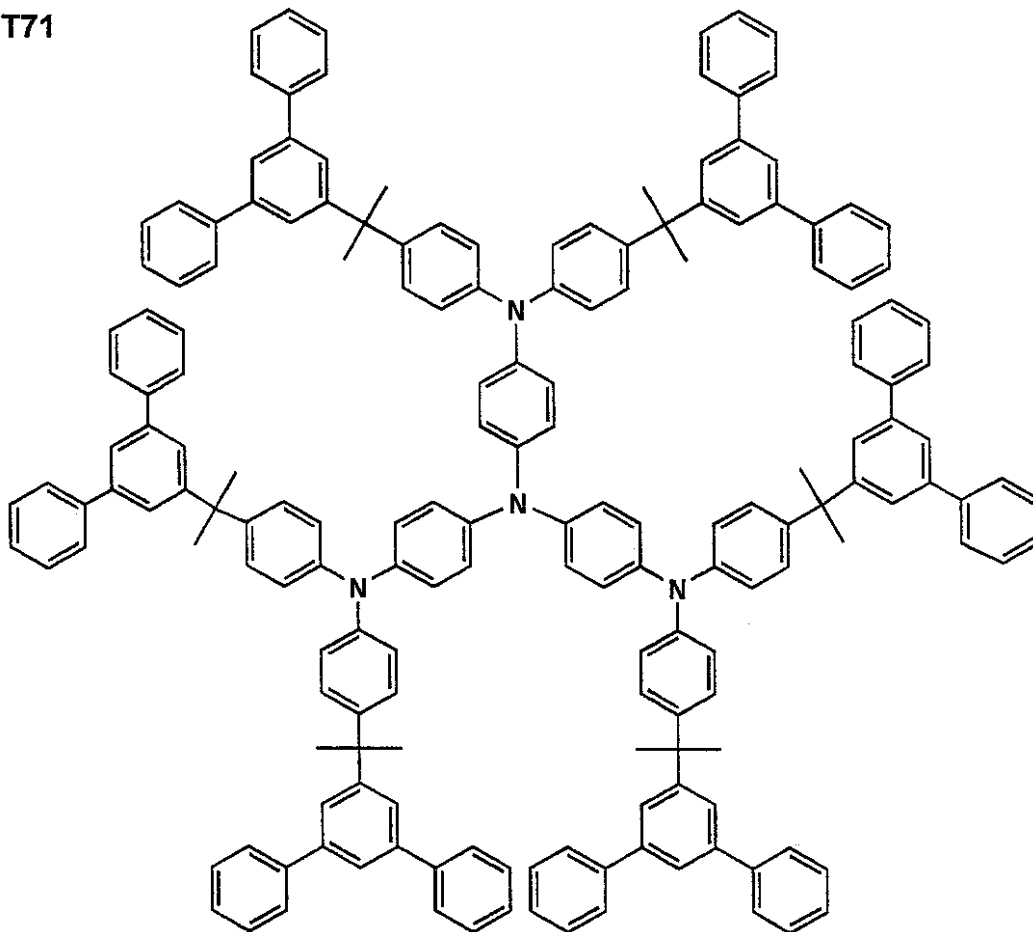
【化39】

T70



20

T71



30

40

【0275】

現像剤の作製

トナー及び現像剤の作製

50

(トナー製造例 1 : 乳化重合会合法の例)

n - ドデシル硫酸ナトリウム 0 . 9 0 k g と純水 1 0 . 0 リットルを入れ攪拌溶解した。この溶液に、リーガル 3 3 0 R (キャボット社製カーボンブラック) 1 . 2 0 k g を徐々に加え、1 時間よく攪拌した後に、サンドグラインダー (媒体型分散機) を用いて、2 0 時間連続分散した。このものを「着色剤分散液 1」とする。

【 0 2 7 6 】

また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 0 5 5 k g とイオン交換水 4 . 0 リットルとからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液 A」とする。

【 0 2 7 7 】

ノニルフェノールポリエチレンオキサイド 1 0 モル付加物 0 . 0 1 4 k g とイオン交換水 4 . 0 リットルとからなる溶液を「ノニオン界面活性剤溶液 B」とする。 10

【 0 2 7 8 】

過硫酸カリウム 2 2 3 . 8 g をイオン交換水 1 2 . 0 リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液 C」とする。

【 0 2 7 9 】

温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた容積 1 0 0 リットルの G L (グラスライニング) 反応釜に、W A X エマルジョン (数平均分子量 3 0 0 0 のポリプロピレンエマルジョン : 数平均一次粒子径 = 1 2 0 n m / 固形分濃度 = 2 9 . 9 %) 3 . 4 1 k g と「アニオン界面活性剤溶液 A」全量と「ノニオン界面活性剤溶液 B」全量とを入れ、攪拌を開始した。次いで、イオン交換水 4 4 . 0 リットルを加えた。 20

【 0 2 8 0 】

加熱を開始し、液温度が 7 5 になったところで、「開始剤溶液 C」全量を滴下して加えた。その後、液温度を 7 5 ± 1 に制御しながら、スチレン 1 2 . 1 k g とアクリル酸 n - ブチル 2 . 8 8 k g とメタクリル酸 1 . 0 4 k g と t - ドデシルメルカプタン 5 4 8 g とを滴下しながら投入した。滴下終了後、液温度を 8 0 ± 1 に上げて、6 時間加熱攪拌を行った。ついで、液温度を 4 0 以下に冷却し攪拌を停止し、ポールフィルターで濾過してラテックスを得た。これを「ラテックス - A」とする。

【 0 2 8 1 】

なお、ラテックス - A 中の樹脂粒子のガラス転移温度は 5 7 、軟化点は 1 2 1 、分子量分布は、重量平均分子量 = 1 . 2 7 万、重量平均粒径は 1 2 0 n m であった。 30

【 0 2 8 2 】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0 . 0 5 5 k g をイオン交換純水 4 . 0 リットルに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液 D」とする。

【 0 2 8 3 】

また、ノニルフェノールポリエチレンオキサイド 1 0 モル付加物 0 . 0 1 4 k g をイオン交換水 4 . 0 リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液 E」とする。

【 0 2 8 4 】

過硫酸カリウム (関東化学社製) 2 0 0 . 7 g をイオン交換水 1 2 . 0 リットルに溶解した溶液を「開始剤溶液 F」とする。

【 0 2 8 5 】

温度センサー、冷却管、窒素導入装置、櫛形バッフルを付けた 1 0 0 リットルの G L 反応釜に、W A X エマルジョン (数平均分子量 3 0 0 0 のポリプロピレンエマルジョン : 数平均一次粒子径 = 1 2 0 n m / 固形分濃度 = 2 9 . 9 %) 3 . 4 1 k g と「アニオン界面活性剤溶液 D」全量と「ノニオン界面活性剤溶液 E」全量とを入れ、攪拌を開始した。 40

【 0 2 8 6 】

次いで、イオン交換水 4 4 . 0 リットルを投入した。加熱を開始し、液温度が 7 0 になったところで、「開始剤溶液 F」を添加した。ついで、スチレン 1 1 . 0 k g とアクリル酸 n - ブチル 4 . 0 0 k g とメタクリル酸 1 . 0 4 k g と t - ドデシルメルカプタン 9 . 0 2 g とをあらかじめ混合した溶液を滴下した。滴下終了後、液温度を 7 2 ± 2 に制御して、6 時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を 8 0 ± 2 に上げて、1 2 時間加 50

熱攪拌を行った。液温度を40以下に冷却し攪拌を停止した。ポールフィルターで濾過し、この濾液を「ラテックス-B」とする。

【0287】

なお、ラテックス-B中の樹脂粒子のガラス転移温度は58、軟化点は132、分子量分布は、重量平均分子量=24.5万、重量平均粒径は110nmであった。

【0288】

塩析剤としての塩化ナトリウム5.36kgをイオン交換水20.0リットルに溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液G」とする。

【0289】

フッ素系ノニオン界面活性剤1.00gをイオン交換水1.00リットルに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液H」とする。 10

【0290】

温度センサー、冷却管、窒素導入装置、粒径および形状のモニタリング装置を付けた100リットルのSUS反応釜(図4に示した構成の反応装置、交差角 α は25°)に、上記で作製したラテックス-A=20.0kgとラテックス-B=5.2kgと着色剤分散液1=0.4kgとイオン交換水20.0kgとを入れ攪拌した。ついで、40に加温し、塩化ナトリウム溶液G、イソプロパノール(関東化学社製)6.00kg、ノニオン界面活性剤溶液Hをこの順に添加した。その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85まで60分で昇温し、85±2にて0.5~3時間加熱攪拌して塩析/融着させながら粒径成長させた(塩析/融着工程)。次に純水2.1リットルを添加して粒径成長を停止させ、融着粒子分散液を作製した。 20

【0291】

温度センサー、冷却管、粒径および形状のモニタリング装置を付けた5リットルの反応容器(図4に示した構成の反応装置、交差角 α は20°)に、上記で作製した融着粒子分散液5.0kgを入れ、液温度85±2にて、0.5~1.5時間加熱攪拌して形状制御した(形状制御工程)。その後、40以下に冷却し攪拌を停止した。次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、目開き45 μ mの篩いで濾過し、この濾液を会合液とする。ついで、ヌッチェを用いて、会合液よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。この非球形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60の温度で乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して乳化重合会合法によるトナーを得た。 30

【0292】

前記塩析/融着工程および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調製して、表2に示す形状特性および粒度分布特性を有するトナー粒子からなるトナー1~10を得た。

【0293】

【表2】

トナー No.	形状係数1.2~1.6 のトナー粒子の割合 (%)	トナー粒子の 形状係数の変動係数 (%)	角がない トナー粒子の割合 (%)	トナー粒子の 個数平均粒径 (μm)	トナー粒子の 個数変動係数	$M(m_1+m_2)$ (%)
1	68.3	15.2	88.0	5.6	25.9	80.7
2	73.2	12.2	94.0	8.1	20.7	82.3
3	65.1	14.1	52.0	4.1	26.6	71.4
4	63.4	15.7	51.0	5.3	26.1	70.5
5	67.7	15.2	46.0	5.6	25.9	80.7
6	65.1	15.0	51.0	5.6	25.6	67.4
7	65.1	16.7	49.3	6.2	25.7	65.3
8	62.5	17.2	53.0	8.2	25.8	67.8
9	64.2	17.0	48.0	7.6	26.3	71.0
10	62.5	17.2	48.0	7.3	26.3	67.8

10

20

30

40

【0294】

〔現像剤の製造〕

トナー1～10の各々10質量部と、スチレン-メタクリレート共重合体で被覆した45 μm フェライトキャリア100質量部とを混合することにより、評価用の現像剤1～10を製造した。

【0295】

評価1（感光体1～25の評価）

以上のようにして得た感光体1～25と現像剤1を表3のように組み合わせ、各組み合わせをコニカ（株）製の反転現像方式デジタル複写機「Konica 7085」改造機（ス

50

コロトロン帯電器、半導体レーザ像露光器（波長 680 nm）、反転現像手段を有する A4 紙 85 枚 / 分機）に搭載し、下記評価項目について評価した。評価は、評価項目毎に、環境条件（温湿度条件）を変えて行なった。評価は、基本的に画素率が 7 % の文字画像、ハーフトーン画像、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ 1 / 4 等分にあるオリジナル画像を A4 で 1 枚間欠モードにて 1 万枚の複写を行い、評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0296】

評価条件

感光体のラインスピード；420 mm / 秒

像露光工程から現像工程までの移動時間；0.108 秒

帯電条件

帯電器；スコロトロン帯電器（負帯電）

帯電電位；-650 V ~ -750 V

露光条件

ベタ黒画像電位を -50 V にする露光量に設定。

【0297】

露光ビーム：半導体レーザで、ドット密度 400 dpi の像露光を行った。

現像条件

現像剤は、現像剤 1 現像剤を使用した。

【0298】

転写条件：静電転写

クリーニング条件：クリーニングブレードを使用

評価項目及び評価方法

低温低湿（10 20 % RH）環境下での高速応答性（ベタ黒画像部の電位変化）

低温低湿（10 20 % RH）環境下で、画素率が 7 % の文字画像、ハーフトーン画像、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ 1 / 4 等分にあるオリジナル画像を A4 で 1 枚間欠モードにて 1 万枚の複写を行い、初期と 1 万枚後の現像位置でのベタ黒画像部の電位変化（ $|\Delta V|$ ）を評価した。 $|\Delta V|$ が小さい方が低温低湿（10 20 % RH）環境下での高速応答性が優れている。

【0299】

；ベタ黒画像部の電位変化 $|\Delta V|$ が 50 V 未満（良好）

○；ベタ黒画像部の電位変化 $|\Delta V|$ が 50 V ~ 150 V（実用上問題なし）

×；ベタ黒画像部の電位変化 $|\Delta V|$ が 150 V より大きい（実用上問題有り）

文字細り（低温低湿（10 20 % RH）の環境下）

0.1 mm、0.2 mm 幅の線画像が印刷されたオリジナル画像を複写し、評価した。

【0300】

；複写画像の線幅がオリジナル画像の線幅の 75 % 以上で再現されている（良好）

○；複写画像の線幅がオリジナル画像の線幅の 40 % ~ 74 % で再現されている（実用上問題ないレベル）

×；複写画像の線幅がオリジナル画像の線幅の 39 % 以下、又は線幅が切断されている（実用上問題となるレベル）

ブラックスポット（高温高湿（30 80 % RH））

ハーフトーン画像上のブラックスポット（莓状のスポット画像）の発生状況を下記の基準で判定した。

【0301】

；感光体上にブラックスポットの発生核がみられず、ハーフトーン画像にも

ブラックスポットの発生なし（良好）

○；感光体上にブラックスポットの発生核がみられるが、ハーフトーン画像にはブラックスポットの発生なし（実用上問題なし）

×；感光体上にブラックスポットの発生核がみられ、ハーフトーン画像にもブラックスポットが発生している（実用上問題有り）

10

20

30

40

50

周期性の画像欠陥（高温高湿（30 80%RH））

周期性が感光体の周期と一致し、目視できる白ヌケ、黒ボチ、筋状の画像欠陥が、A4サイズ当たり何個あるかで判定した。

【0302】

；0.4mm以上の画像欠陥の頻度：全ての複写画像が5個/A4以下（良好）

○；0.4mm以上の画像欠陥の頻度：6個/A4以上、10個/A4以下が1枚以上発生（実用上問題なし）

×；0.4mm以上の画像欠陥の頻度：11個/A4以上が1枚以上発生（実用上問題有り）

画像濃度（低温低湿（10 20%RH））

10

画像濃度はべた黒部をマクベス社製RD-918を使用し反射濃度で測定した。該反射濃度は相対濃度（複写していないA4紙の濃度を0.00とする）で評価した。

【0303】

；1.2以上（良好）

○；1.2未満、0.8以上（実用上問題ないレベル）

×；0.8未満（実用上問題となるレベル）

カブリ（低温低湿（10 20%RH））

カブリ濃度はべた白部をマクベス社製RD-918を使用し反射濃度で測定した。該反射濃度は相対濃度（複写していないA4紙の濃度を0.000とする）で評価した。

【0304】

20

；濃度が0.010未満（良好）

○；0.010～0.020（実用上問題ないレベル）

×；0.020より大（実用上問題となるレベル）

鮮鋭性

画像の鮮鋭性は、低温低湿（10 20%RH）、高温高湿（30 80%RH）の両環境において画像を出し評価した。3ポイント、5ポイントの文字画像を形成し、下記の判断基準で評価した。

【0305】

；3ポイント、5ポイントとも明瞭であり、容易に判読可能

○；3ポイントは一部判読不能、5ポイントは明瞭であり、容易に判読可能

30

×；3ポイントは殆ど判読不能、5ポイントも一部あるいは全部が判読不能

【0306】

【表3】

感光体 No.	低温低湿 (10°C 20%RH) 環境下での高速応答性	文字細り	ブラック スポット	周期性の 画像欠陥	カブリ	画像濃度	鮮鋭性	備考
1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
2	○	○	◎	◎	◎	◎	○	本発明内
3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
5	○	◎	○	◎	◎	○	○	本発明内
6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
11	○	○	◎	◎	◎	◎	○	本発明内
12	○	○	◎	◎	◎	◎	○	本発明内
13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	本発明内
14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
16	○	○	○	○	◎	○	○	本発明内
17	○	○	○	○	◎	○	○	本発明内
18	○	○	◎	◎	◎	○	○	本発明内
19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
20	×	×	◎	○	○	○	×	本発明外
21	×	×	◎	○	×	○	×	本発明外
22	×	×	◎	○	×	○	×	本発明外
23	×	×	○	○	○	○	×	本発明外
24	×	×	×	×	×	○	×	本発明外
25	◎	◎	◎	×	×	×	×	本発明外

10

20

30

40

50

【0307】

表3から明らかなように、本発明の電子写真感光体は感光体のラインスピードが420 mm / 秒の高速の画像形成条件での評価においても本発明の電子写真感光体1～19（導電性支持体上にN型半導性粒子を含有する中間層、P型顔料及びN型顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層を有する感光体）は、低温低湿（10～20%RH）環境下での高速応答性（べた黒画像部の電位変化）が優れ、このため低温低湿下の文字細りもなく、しかも、ブラックスポット、周期性画像欠陥の発生もなく、画像濃度、カブリ、鮮鋭性に優れた特性を示している。中でも、P型顔料とN型顔料の比率が5/1～1/1.3の範囲にあり、N型顔料が一般式（3）のペリレン顔料で、且つ電荷輸送物質の分子量が800～1500の範囲にある感光体1、3、4、6、7、8、9、10、14、15、19は改

善効果が著しい。一方、本発明外の電荷発生物質を用いた感光体 20 ~ 23 では、低温低湿（10 ~ 20 % RH）環境下での高速応答性が劣り、文字細りが発生している他に、感光体 21、22 ではカブリも発生している。一方、電荷輸送物質の分子量が 550 未満の感光体 24 は低温低湿（10 ~ 20 % RH）環境下での高速応答性が劣り、文字細りが発生し、ブラックスポット、周期性の画像欠陥の発生が著しく、電荷輸送物質の分子量が 2000 より大きい感光体 25 は電荷輸送物質の分散性が劣り、高速応答性が劣り、文字細り、周期性の画像欠陥も発生し、いずれも鮮鋭性が低下している。

【0308】

感光体 26 の作製

前記感光体 1 の作製において、電荷発生層を下記の 2 層に分離構成した以外は同様にして感光体 26 を作製した。 10

電荷発生層 1 : CGL

電荷発生物質 (CGM)

N 型顔料 : ペリレン顔料 (A)

30 部

ポリビニルブチラル樹脂 (BL-S : 積水化学社製)

700 部

2-ブタノン

2000 部

を混合し、サンドミルを用いて 30 時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚 0.3 μm の電荷発生層 1 を形成した。

〈電荷発生層 2 : CGL〉

20

電荷発生物質 (CGM)

P 型顔料 : チタニルフタロシアニン顔料 (F : Cu-Kα 特性 X 線の回折角度

: ブラッグ角 2θ で、7.5° 及び 28.6° に顕著なピークを有するチタニルフタロシアニン顔料)

60 部

ポリビニルブチラル樹脂 (BL-S : 積水化学社製)

700 部

2-ブタノン

2000 部

30

を混合し、サンドミルを用いて 30 時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層 1 の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚 0.3 μm の電荷発生層 2 を形成した。

【0309】

評価 2 (感光体 26 の評価)

上記感光体 26 を評価 1 で、感光体 1 を評価したのと同じ方法で評価した結果、全ての評価項目において、感光体 1 と同じ評価結果を得られた。

【0310】

評価 3 (現像剤の変化)

前記感光体 1 及び 6 と現像剤 2 ~ 10 を表 4 のように組み合わせ、各組み合わせ (組み合わせ No. 1 ~ 18) をコニカ (株) 製の反転現像方式デジタル複写機「Konica 7085」改造機 (スコロトロン帯電器、半導体レーザ像露光器 (波長 680 nm)、反転現像手段を有する A4 紙 85 枚 / 分機) に搭載し、前記評価 1 と同様の評価を行なった。評価結果を表 4 に示す。 40

【0311】

【表 4】

組み合わせ No.	感光体 No.	現像剤No. (トナーNo.)	低温低湿 (10°C 20%RH) 環境下での高速応答性	文字 細り	ブラック スポット	周期性の 画像欠陥	カブリ	画像 濃度	鮮鋭性	備考
1	1	2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
2	1	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
3	1	4	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
4	1	5	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
5	1	6	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
6	1	7	◎	○	◎	○	○	○	○	本発明内
7	1	8	◎	○	◎	○	○	○	○	本発明内
8	1	9	◎	○	◎	○	○	○	○	本発明内
9	1	10	○	×	○	×	○	○	×	本発明外
10	6	2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
11	6	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
12	6	4	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
13	6	5	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
14	6	6	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
15	6	7	◎	○	◎	◎	○	○	○	本発明内
16	6	8	◎	○	◎	○	○	○	○	本発明内
17	6	9	◎	○	◎	○	○	○	○	本発明内
18	6	10	○	×	○	×	○	○	×	本発明外

10

20

30

40

【0312】

表4から明らかなように、本発明の電子写真感光体とトナーを用いた組み合わせ1～8及び10～17は、低温低湿(10～20%RH)環境下での高速応答性(べた黒画像部の電位変化)が優れ、このため低温低湿下の文字細りもなく、しかも、ブラックスポット、周期性画像欠陥等の発生もなく、画像濃度、カブリ、鮮鋭性に優れた特性を示している。一方、感光体は本発明内の感光体であっても、現像剤が本発明外の組み合わせ、即ち、下記▲1▼～▲3▼の条件を1つも満たしていない組み合わせ9、18は、文字細り、周期性の画像欠陥等が発生し、鮮鋭性を劣化させている。

50

【 0 3 1 3 】

▲ 1 ▼ トナー粒子の形状係数が 1 . 2 ~ 1 . 6 の範囲にあるトナー粒子の割合が 6 5 個数 % 以上、

▲ 2 ▼ 角がないトナー粒子の割合が 5 0 個数 % 以上、

▲ 3 ▼ トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0 . 2 3 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 7 0 % 以上。

【 0 3 1 4 】

【 発明の効果 】

本発明の電子写真感光体、及び該電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ、画像形成方法及び画像形成装置を用いることにより、低温低湿環境で発生しやすい高速適応性等の感度不良に伴う画像不良と高温高湿で発生しやすい画像欠陥を防止し、画像濃度、鮮鋭性が良好な電子写真画像を提供することができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 $Cu - K\alpha$ 特性 X 線のスペクトルで、ブラッグ角 2θ が 27.3° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料の図である。

【 図 2 】 本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置の断面概略図である。

【 図 3 】 (a) は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b) および (c) は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

20

【 図 4 】 重合トナー反応装置の一例を示す斜視図である。

【 図 5 】 重合トナー反応装置の一例を示す断面図である。

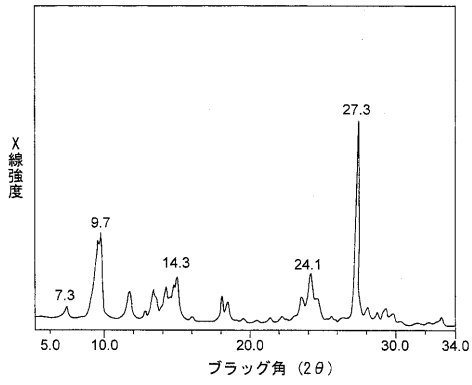
【 図 6 】 攪拌翼の形状の具体例を示す概略図である。

【 符号の説明 】

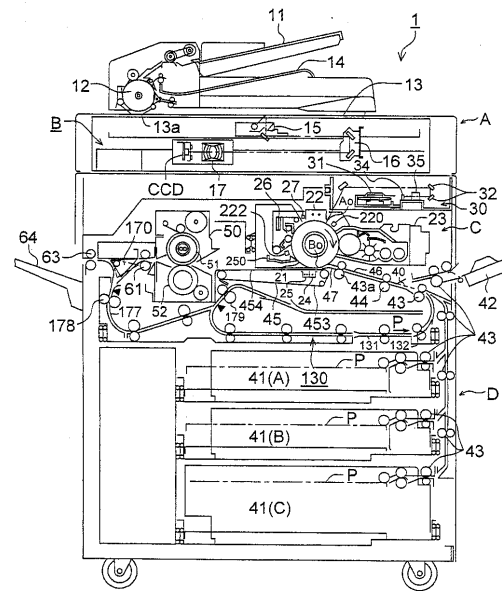
- 1 画像形成装置
- 2 1 感光体
- 2 2 帯電手段
- 2 3 現像手段
- 2 4 転写極
- 2 5 分離極
- 2 6 クリーニング装置
- 3 0 露光光学系
- 4 5 転写搬送ベルト装置
- 5 0 定着手段
- 2 5 0 分離爪ユニット

30

【図 1】

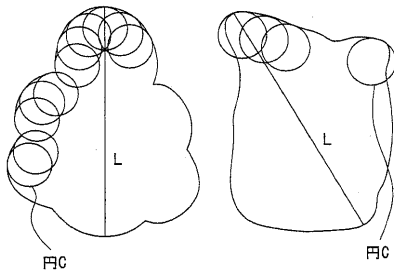


【図 2】

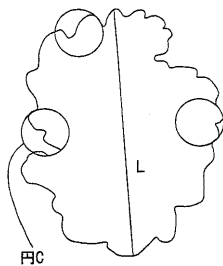


【図 3】

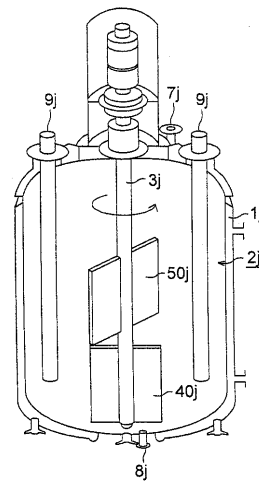
(a) 角がないトナー粒子 (b) 角があるトナー粒子



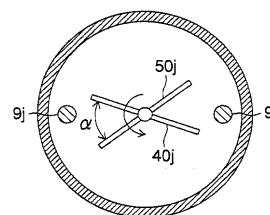
(c) 角があるトナー粒子



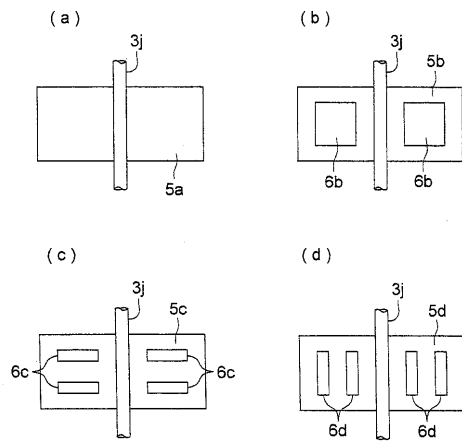
【図 4】



【図 5】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08