(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2004-233955
(P2004-233955A)
(43)公開日　平成16年8月19日(2004.8.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
G03G 5/147	G03G	5/147	503	2H068
G03G 5/06	G03G	5/147	502	
G03G 5/07	G03G	5/147	504	
	G03G	5/06	312	
	G03G	5/06	313	

審査請求 未請求　請求項の数 25　ＯＬ　（全 51 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-157204(P2003-157204)
(22)出願日　平成15年6月2日(2003.6.2)
(31)優先権主張番号　特願2002-354204(P2002-354204)
(32)優先日　平成14年12月5日(2002.12.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

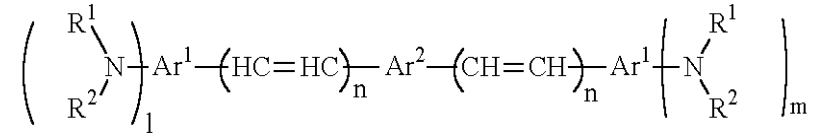
（特許庁注：以下のものは登録商標）
テフロン

(71)出願人　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100074505
弁理士　池浦　敏明
(72)発明者　池上　孝彰
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　島田　知幸
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　鈴木　康夫
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

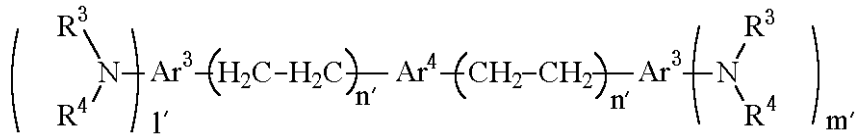
最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光体、及びそれを用いた画像形成方法、並びに画像形成装置、画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高耐久性を有し、かつ残留電位上昇、画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、長期間の繰り返し使用に対しても高画質画像が安定に得られる感光体、保存安定性の極めて優れた該感光体最表面層用塗工液、該塗工液を用いる感光体の製造方法、該感光体を用いる画像形成方法、画像形成装置、及び該装置用プロセスカートリッジを提供する。
【解決手段】導電性支持体上に形成された感光層の導電性支持体から最も離れた層にフィラーを含有する電子写真感光体であって、該感光体の最表面層に少なくとも酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物、及び下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

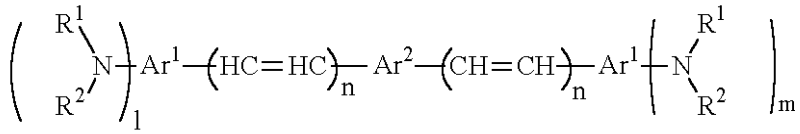


(1)

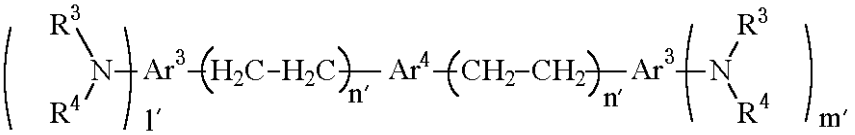


(2)

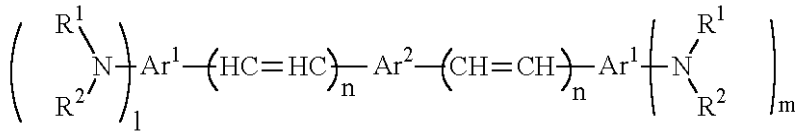
【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する感光体であって、該導電性支持体から最も離れた層が、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（１）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種とを含有することを特徴とする感光体。
【化１】



（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[1]、Ｒ[2]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。ｌ、ｍはそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ、ｍが同時に０となることはない。ｎは１～３の整数を表す。）
【請求項２】
導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する感光体であって、該導電性支持体から最も離れた層が、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種とを含有することを特徴とする感光体。
【化２】

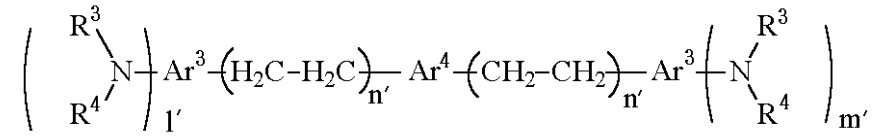


（式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[3]、Ｒ[4]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[3]、Ａｒ[4]は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。ｌ′、ｍ′はそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ′、ｍ′が同時に０となることはない。ｎ′は１～３の整数を表す。）
【請求項３】
導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する感光体であって、該導電性支持体から最も離れた層が、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（１）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種及び下記一般式（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする感光体。
【化３】



（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[1]、Ｒ[2]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。ｌ、ｍはそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ、ｍが同時に０となることはない。ｎは１～３の整数を表す。）

【化４】



（２）

（式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[3]、Ｒ[4]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[3]、Ａｒ[4]は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。ｌ′、ｍ′はそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ′、ｍ′が同時に０となることはない。ｎ′は１～３の整数を表す。）

【請求項４】
前記導電性支持体から最も離れた層が、感光層の最表面層であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の感光体。

【請求項５】
前記導電性支持体から最も離れた層が、感光層の上に形成された保護層であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の感光体。

【請求項６】
前記導電性支持体から最も離れた層が含有する酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物が、ポリカルボン酸であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の感光体。

【請求項７】
前記ポリカルボン酸が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂のいずれか、あるいはそれらの構造を含む共重合体、もしくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項６に記載の感光体。

【請求項８】
前記酸価が１０～７００（ｍｇ／ＫＯＨ）の有機化合物に少なくとも一種の有機脂肪酸が混合されていることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の感光体。

【請求項９】
前記導電性支持体から最も離れた層が含有するフィラーが、少なくとも一種の無機顔料であることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の感光体。

【請求項１０】
前記無機顔料が、金属酸化物であることを特徴とする請求項９に記載の感光体。

【請求項１１】
前記無機顔料のｐＨが、５以上であることを特徴とする請求項９又は１０に記載の電子写真感光体。

【請求項１２】
前記無機顔料の誘電率が、５以上であることを特徴とする請求項９～１１のいずれかに記載の感光体。

【請求項１３】
前記導電性支持体から最も離れた層が含有するフィラーの平均一次粒径が、０．０１～０．５μｍであることを特徴とする請求項１～１２のいずれかに記載の感光体。

【請求項１４】
前記導電性支持体から最も離れた層が、少なくとも一種の電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項１～１３のいずれかに記載の感光体。

【請求項１５】
前記電荷輸送物質が、高分子電荷輸送物質であることを特徴とする請求項１４に記載の感光体。

【請求項１６】
前記導電性支持体から最も離れた層が、ポリカーボネート樹脂又は／及びポリアリレート

樹脂を含有することを特徴とする請求項１～１５のいずれかに記載の感光体。
【請求項１７】
前記導電性支持体から最も離れた層用塗工液中に酸化防止剤を含有させることを特徴とする請求項１～１６のいずれかに記載の感光体の導電性支持体から最も離れた層用塗工液。
【請求項１８】
前記酸化防止剤がハイドロキノン系化合物であることを特徴とする請求項１７に記載の感光体の導電性支持体から最も離れた層用塗工液。
【請求項１９】
前記酸化防止剤がヒンダードアミン系化合物であることを特徴とする請求項１７に記載の感光体の導電性支持体から最も離れた層用塗工液。
【請求項２０】
請求項１～１６のいずれかに記載の感光体を製造する際に、請求項１７～１９のいずれかに記載の塗工液を用いて前記導電性支持体から最も離れた層を形成することを特徴とする感光体の製造方法。
【請求項２１】
感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写が繰り返し行われる電子写真方式の画像形成方法において、該感光体として、請求項１～１６のいずれかに記載の感光体を用いることを特徴とする電子写真方式の画像形成方法。
【請求項２２】
前記画像露光の際に、半導体レーザーあるいは発光ダイオードによって感光体上に静電潜像の書き込みが行われるデジタル方式によるものであることを特徴とする請求項２１に記載の画像形成方法。
【請求項２３】
少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および感光体を具備してなる電子写真方式の画像形成装置であって、該感光体が請求項１～１６に記載の感光体であることを特徴とする電子写真方式の画像形成装置。
【請求項２４】
前記画像露光手段が、半導体レーザーあるいは発光ダイオードを使用することによって感光体上に静電潜像の書き込みが行われるデジタル方式のものであることを特徴とする請求項２３に記載の画像形成装置。
【請求項２５】
少なくとも感光体を具備してなる電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジであって、該感光体が請求項１～１６に記載の感光体であることを特徴とする電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、高耐久性を有し、かつ高画質化を実現した電子写真方式における画像形成に用いる感光体に関する。また該感光体用の層形成用塗工液、該塗工液を用いる感光体の製造方法、該感光体を使用する電子写真方式の画像形成方法、及び電子写真方式の画像形成装置、電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展には目覚ましいものがある。特に、情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行うレーザープリンターやデジタル複写機は、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。さらに、それらは高速化技術との融合によりフルカラー印刷が可能なレーザープリンターあるいはデジタル複写機へと応用されてきている。そのような背景から、感光体に要求される機能としては、高画質化と高耐久化を両立させることが特に重要な課題となっている。
【０００３】

これらの電子写真方式のレーザープリンターやデジタル複写機等に使用される感光体としては、有機系の感光材料を用いたものが、コスト、生産性及び無公害性等の理由から一般に広く応用されている。有機系の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール（ＰＶＫ）に代表される光導電性樹脂、ＰＶＫ－ＴＮＦ（２，４，７－トリニトロフルオレノン）に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン－バインダーに代表される顔料分散型、そして電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせて用いる機能分離型の感光体などが知られている。

これらの各種の感光体の中でも、感度、耐久性に優れ、更に電荷発生物質、電荷輸送物質を個別に分子設計できる等の理由により機能分離型積層感光体が現在のＯＰＣ感光体における主流の層構成となっている。

【０００４】

機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質により吸収され電荷を生成する。それによって発生した電荷が電荷発生層及び電荷輸送層の界面で電荷輸送層に注入され、さらに電界によって電荷輸送層中を移動し、感光体の表面電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。

しかし、有機系の感光体は、繰り返し使用によって膜削れが発生しやすく、感光層の膜削れが進むと、感光体の帯電電位の低下や光感度の劣化、感光体表面のキズなどによる地汚れ、画像濃度低下あるいは画質劣化が促進される傾向が強くなる。したがって従来から有機感光体の耐摩耗性が大きな課題として挙げられていた。さらに、近年では電子写真装置の高速化あるいは装置の小型化に伴う感光体の小径化によって、感光体の高耐久化がより一層重要な課題となっている。

【０００５】

感光体の高耐久化を実現する方法としては、感光体の最表面に保護層を設け、その保護層に潤滑性を付与したり、硬化させたり、フィラーを含有させる方法が広く知られている。特に、保護層にフィラーを含有させる方法は、感光体の高耐久化に対して有効な方法の一つである。しかし、電気絶縁性の高いフィラーを含有させた場合には、抵抗が高くなり、残留電位の上昇が顕著に見られる。これらの残留電位上昇は、フィラーが含有されていることによって引き起こされる抵抗の増加や電荷トラップサイトの増加による影響が大きい。一方、導電性フィラーを用いた場合には、抵抗が低下し、残留電位の上昇の影響が比較的小さいが、画像の輪郭がぼやける、所謂画像ボケが発生し、画像品質への影響が強く現れるという問題がある。

【０００６】

従って、従来技術では、絶縁性の高いフィラーは使用しにくく、比較的残留電位の影響が少ない絶縁性の低いフィラーを用い、それによって発生する画像ボケに対しては、感光体を加熱するドラムヒーターを搭載する手段が用いられている。しかしながら感光体を加熱することによって画像ボケの発生は抑制できるものの、ドラムヒーターを搭載するには感光体の径が大きくなければならないため、電子写真装置の小型化に伴って、現在主流となりつつある小径感光体には適用できず、小径感光体の高耐久化が困難とされてきた。さらに、ドラムヒーターの搭載によって装置が大型にならざるを得ず、消費電力が顕著に増加する上、装置の立ち上げ時には多くの時間を要する等、多くの課題を残しているのが実状であった。

【０００７】

一方、絶縁性の高いフィラーを用いた場合に多く見られる残留電位の増加は、電子写真装置内では明部電位が高いことにつながり、画像濃度や階調性の低下を招くことになる。それを補うためには暗部電位を高くする必要があるが、暗部電位を高くすると電界強度が高くなり、地肌汚れ等の画像欠陥を生じさせるだけでなく、感光体の寿命をも低下させることにつながる。

【０００８】

従来技術において残留電位上昇を抑制させる方法としては、保護層を光導電層とする方法

（特公昭４４－８３４号公報、特公昭４３－１６１９８号公報、特公昭４９－１０２５８号公報）が開示されている。しかし、保護層による光の吸収によって感光層へ到達する光量が減少するため、感光体の感度が低下する問題が生じ、その効果はわずかであった。

【０００９】

それに対して、フィラーとして含有される金属あるいは金属酸化物の平均粒径を０．３μｍ以下にすることによって（特開昭５７－３０８４６号公報）、保護層が実質的に透明となり、残留電位蓄積を抑制する方法が開示されている。この方法は残留電位の増加を抑制する効果は認められるものの、その効果は不十分であり、課題を解決するには至っていないのが実状である。それは、フィラーを含有させた場合に引き起こされる残留電位の増加は、電荷発生効率よりもフィラーの存在による電荷トラップやフィラーの分散性に起因する可能性が高いことによる。フィラーの平均粒径が０．３μｍ以上であっても分散性を高めることによって透明性を得ることが可能であるし、平均粒径が０．３μｍ以下であってもフィラーがかなり凝集していれば膜の透明性は低下することになる。

【００１０】

また、保護層にフィラーとともに電荷輸送物質を含有させる方法（特開平４－２８１４６１号公報・・・特許文献１）により、機械的強度を備えつつ、残留電位増加を抑制させる方法が開示されている。この保護層への電荷輸送物質の添加は、電荷の移動度を向上させるのに効果を発揮し、残留電位を減少させるのに有効な方法である。しかし、フィラーが含有されたことによって引き起こされた残留電位の著しい増加は、フィラーの存在に起因する抵抗の増加あるいは電荷トラップサイトの増加によると考えられ、電荷の移動度を向上させて残留電位上昇を抑制させるには限界がある。従って、保護層の膜厚や、フィラーの含有量を少なくせざるを得ず、要求される耐久性を満足させるに至っていないのが実状であった。

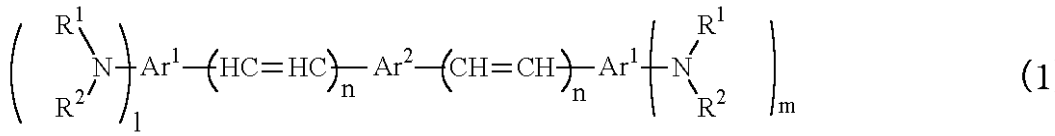
【００１１】

残留電位上昇を抑制する別の手段としては、保護層中にルイス酸等を添加する方法（特開昭５３－１３３４４４号公報）、保護層に有機プロトン酸を添加する方法（特開昭５５－１５７７４８号公報）、電子受容性物質を含有させる方法（特開平２－４２７５号公報）、酸価が５（ｍｇＫＯＨ／ｇ）以下のワックスを含有させる方法（特開２０００－６６４３４号公報・・・特許文献２）が開示されている。これらの方法は、保護層／電荷輸送層界面での電荷の注入性を向上させ、また保護層に低抵抗部分が形成されることにより、電荷が表面にまで到達しやすくなることに起因していると考えられている。この方法は、残留電位の低減効果が認められるが、それによって画像ボケを引き起こしやすくなり、画像への影響が顕著に現れる副作用を有する。また、有機酸を添加した場合にはフィラーの分散性の低下を引き起こしやすくなるため、その効果は十分ではなく、課題の解決に至っていないのが実状である。

【００１２】

高耐久化のためにフィラーを含有させた電子写真感光体において、高画質化を実現するためには、前述の画像ボケの発生や残留電位上昇を抑制させるだけでなく、電荷が保護層中のフィラーによって進行を妨げられることなく、感光体の表面まで電荷が直線的に到達することも重要である。それには保護層膜中のフィラーの分散性が大きく影響する。フィラーが凝集した状態では、電荷輸送層より保護層へ注入された電荷が表面へ移動する際、フィラーによって進行が妨げられやすくなり、結果的にトナーにより形成されたドットが散った状態となって解像度が大きく低下する。また、保護層を設けた場合に、フィラーによって書き込み光が散乱され光透過性が低下する場合も、同様に解像度に大きな悪影響を与えることになる。この光透過性に与える影響もまたフィラーの分散性と密接に関係している。さらに、フィラーの分散性は耐摩耗性に対しても大きく影響し、フィラーが強い凝集を起こし、分散性に乏しい状態では耐摩耗性が大きく低下する。従って、高耐久化のためにフィラーを含有させた保護層を形成した電子写真感光体において、同時に高画質化を実現するためには、画像ボケの発生や残留電位上昇を抑制させるだけでなく、保護層膜中のフィラーの分散性を高めることが重要である。

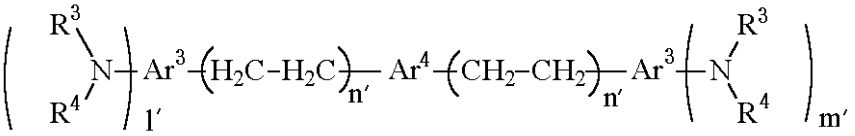
【００１３】
しかし、それらを同時に解決できる有効な手段は見出されておらず、高耐久化のために感光体の最表面層にフィラーを含有させた場合、画像ボケや残留電位上昇の影響が強く現れ、高画質化に対する課題が今もなお残されているのが実状である。さらに、それらの影響を軽減させるために、ドラムヒーターを搭載する必要があることから、最も耐久性が必要とされる小径感光体の高耐久化が実現されておらず、それに伴い装置の小型化や消費電力の低減に対しても大きな障害となっているのが実状であった。
【００１４】
そこで、本出願人は、電子写真感光体の最表面にフィラーとバインダー樹脂と酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有する層を形成させた電子写真感光体を提案した（欧州特許出願公開第１２０５８０８号明細書・・・特許文献３）。
しかし、フィラーを含有させることに起因する残留電位上昇の抑制、フィラーの分散性等は向上させることができるが、最表面の低抵抗化による画質の低下等改善すべき点がある。
【００１５】
【特許文献１】
特開平４－２８１４６１号公報
【特許文献２】
特開２０００－６６４３４号公報
【特許文献３】
欧州特許出願公開第１２０５８０８号明細書
【００１６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、高耐久性を有し、かつ残留電位上昇、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、長期間の繰り返し使用に対しても高画質画像が安定に得られる感光体を提供することにある。また、該感光体用の保存安定性に優れた層形成用塗工液、および該塗工液を用いる感光体の製造方法を提供することにある。さらに、該感光体を用いることにより、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷あるいは感光体の小径化に伴う装置の小型化を実現し、さらに繰り返し使用においても高画質画像が安定に得られる電子写真方式の画像形成方法、電子写真方式の画像形成装置、ならびに電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することにある。
【００１７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、保護層等の感光体の最表面に絶縁性の高いフィラーを含有させることによって画像ボケを抑制し、それによって引き起こされた残留電位上昇に対しては、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有させることにより抑制できることを見出した。
更に該有機化合物においては、その化学構造に由来して、使用条件により生じるオゾンやＮＯｘなどの酸化性ガスが吸着しやすく、場合によっては、最表面の低抵抗化を招き、画像流れ等の問題を引き起こす可能性があった。
【００１８】
本発明者らは更に検討を進めた結果、下記一般式（１）及び（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有させることで、この酸化性ガスに対する課題を解決できることを見いだした。
【化５】



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、ｌ、ｍ、ｎは前記定義と同じ。）

【化６】



（２）

（式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ａｒ[3]、Ａｒ[4]、ｌ′、ｍ′、ｎ′は前記定義と同じ。）

【００１９】

しかしながら、一般式（１）及び（２）で表される化合物においては、更に検討を進めた結果、その構造に由来し、本発明において他構成成分として含有される酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物との間で相互作用による塩を生成してしまい、塗工液の経時保存安定性に問題を有していることが判明した。

このことに鑑み、更に検討を進めた結果、本発明者らは、該塗工液中に酸化防止剤を含有することにより、上記経時保存安定性の問題が解決できることを見いだした。

【００２０】

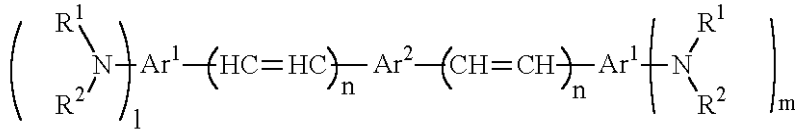
本発明においては、以下の構成用件を満足することにより、高耐久性と高画質化の両立を可能とし、繰り返し使用に対しても高画質画像を安定に得られる電子写真方式の感光体を提供することができ、また、保存安定性に優れた感光体用層形成用塗工液、および該塗工液を用いる感光体の製造方法を提供することができ、さらに、繰り返し使用においても高画質画像を安定に得られる電子写真方式の画像形成方法、電子写真方式の画像形成装置、ならびに電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することができることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【００２１】

すなわち、本発明によれば、

（１）導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する感光体であって、該導電性支持体から最も離れた層が、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（１）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種とを含有することを特徴とする感光体。

【化７】

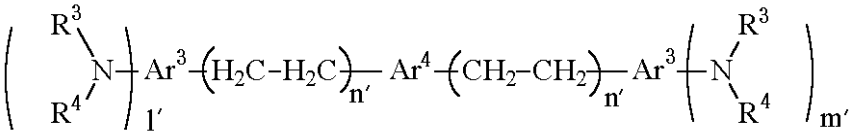


（１）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[1]、Ｒ[2]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。ｌ、ｍはそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ、ｍが同時に０となることはない。ｎは１～３の整数を表す。）

（２）導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する感光体であって、該導電性支持体から最も離れた層が、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種とを含有することを特徴とする感光体。

【化８】

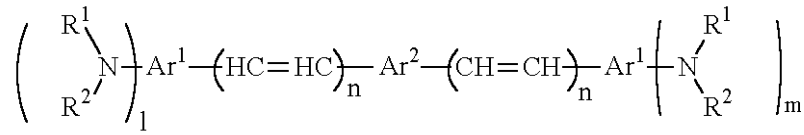


（２）

（式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[3]、Ｒ[4]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[3]、Ａｒ[4]は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。ｌ′、ｍ′はそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ′、ｍ′が同時に０となることはない。ｎ′は１～３の整数を表す。）

（３）導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する感光体であって、該導電性支持体から最も離れた層が、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（１）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種及び下記一般式（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする感光体。

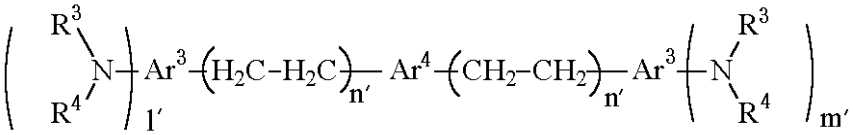
【化９】



（１）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[1]、Ｒ[2]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。ｌ、ｍはそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ、ｍが同時に０となることはない。ｎは１～３の整数を表す。）

【化１０】



（２）

（式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ｒ[3]、Ｒ[4]は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Ａｒ[3]、Ａｒ[4]は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。ｌ′、ｍ′はそれぞれ０～３の整数を表す。ただし、ｌ′、ｍ′が同時に０となることはない。ｎ′は１～３の整数を表す。）

（４）前記導電性支持体から最も離れた層が、感光層の最表面層であることを特徴とする前記（１）～（３）のいずれかに記載の感光体。

（５）前記導電性支持体から最も離れた層が、感光層の上に形成された保護層であることを特徴とする前記（１）～（３）のいずれかに記載の感光体。

（６）前記導電性支持体から最も離れた層が含有する酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物が、ポリカルボン酸であることを特徴とする前記（１）～（５）のいずれかに記載の感光体。

（７）前記ポリカルボン酸が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂のいずれか、あるいはそれらの構造を含む共重合体、もしくはそれらの混合物であることを特徴とする前記（６）に記載の感光体。

（８）前記酸価が１０～７００（ｍｇ／ＫＯＨ）の有機化合物に少なくとも一種の有機脂肪酸が混合されていることを特徴とする前記（１）～（７）のいずれかに記載の感光体。

（９）前記導電性支持体から最も離れた層が含有するフィラーが、少なくとも一種の無機

顔料であることを特徴とする前記（１）～（８）のいずれかに記載の感光体。
（１０）前記無機顔料が、金属酸化物であることを特徴とする前記（９）に記載の感光体。
（１１）前記無機顔料のｐＨが、５以上であることを特徴とする前記（９）又は（１０）に記載の電子写真感光体。
（１２）前記無機顔料の誘電率が、５以上であることを特徴とする前記（９）～（１１）のいずれかに記載の感光体。
（１３）前記導電性支持体から最も離れた層が含有するフィラーの平均一次粒径が、０．０１～０．５μｍであることを特徴とする前記（１）～（１２）のいずれかに記載の感光体。
（１４）前記導電性支持体から最も離れた層が、少なくとも一種の電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記（１）～（１３）のいずれかに記載の感光体。
（１５）前記電荷輸送物質が、高分子電荷輸送物質であることを特徴とする前記（１４）に記載の感光体。
（１６）前記導電性支持体から最も離れた層が、ポリカーボネート樹脂又は／及びポリアリレート樹脂を含有することを特徴とする前記（１）～（１５）のいずれかに記載の感光体。
【００２２】
（１７）前記導電性支持体から最も離れた層用塗工液中に酸化防止剤を含有させることを特徴とする前記（１）～（１６）のいずれかに記載の感光体の導電性支持体から最も離れた層用塗工液。
（１８）前記酸化防止剤がハイドロキノン系化合物であることを特徴とする前記（１７）に記載の感光体の導電性支持体から最も離れた層用塗工液。
（１９）前記酸化防止剤がヒンダードアミン系化合物であることを特徴とする前記（１７）に記載の感光体の導電性支持体から最も離れた層用塗工液。
（２０）前記（１）～（１６）のいずれかに記載の感光体を製造する際に、前記（１７）～（１９）のいずれかに記載の塗工液を用いて前記導電性支持体から最も離れた層を形成することを特徴とする感光体の製造方法。
（２１）感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写が繰り返し行われる電子写真方式の画像形成方法において、該感光体として、前記（１）～（１６）のいずれかに記載の感光体を用いることを特徴とする電子写真方式の画像形成方法。
（２２）前記画像露光の際に、半導体レーザーあるいは発光ダイオードによって感光体上に静電潜像の書き込みが行われるデジタル方式によるものであることを特徴とする前記（２１）に記載の画像形成方法。
（２３）少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および感光体を具備してなる電子写真方式の画像形成装置であって、該感光体が前記（１）～（１６）に記載の感光体であることを特徴とする電子写真方式の画像形成装置。
（２４）前記画像露光手段が、半導体レーザーあるいは発光ダイオードを使用することによって感光体上に静電潜像の書き込みが行われるデジタル方式のものであることを特徴とする前記（２３）に記載の画像形成装置。
（２５）少なくとも感光体を具備してなる電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジであって、該感光体が前記（１）～（１６）に記載の感光体であることを特徴とする電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジ。
が、提供される。
【００２３】
【発明の実施の形態】
電子写真感光体の高耐久化を実現するために、感光体の最表面層にフィラーを含有させた保護層を形成することは有効であることが知られているが、感光体の保護層にフィラーが含有された高耐久性を有する感光体は、副作用として画像ボケの発生、残留電位上昇、解像度の低下等、画質への影響が避けられず、高耐久化と高画質化を両立させることは困難

とされてきた。これは、画像ボケの発生を抑制するには抵抗が高い方が、残留電位上昇を抑制するには抵抗が低い方が適していることから、双方でトレードオフの関係になっていることが問題の解決を困難にしている。

【００２４】

本発明者らの検討により、フィラーを含有させることによって生じる残留電位の上昇は、酸価１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有させることにより、抑制できることを見い出したが、残留電位や画質に与える影響はフィラーの物性だけでなく、フィラーの分散性に大きく起因していることが確認された。すなわち、フィラーが脱凝集され、分散性が良好である場合には、保護層に注入された電荷が表面まで到達しやすくなるため、フィラーの分散性の向上は残留電位の上昇を抑制できるだけでなく、トナーにより形成されるドット再現性がより忠実となり高解像度で高画質の画像を得ることが可能となる。一方、フィラーが極度な凝集状態にある場合には、電荷はフィラーによって進行が妨げられ、電荷移動の直進性が低下することによって解像度が低下するだけでなく、電荷がトラップされやすくなり、結果的に残留電位を増加させる。

【００２５】

フィラーの凝集は、有機溶媒やバインダー樹脂等との親和性が低い無機（親水性）フィラーの方が起こり易い。本発明において見出された酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を添加することによって、無機フィラーと有機溶剤やバインダー樹脂等との親和性を高めることが可能となり、結果的にフィラーの分散性を高める効果を有する。また、酸の添加によって高くなりすぎた膜の抵抗を適度に低減させる効果をも有する。これらの相乗効果によって、感光体の残留電位を低減できるだけでなく、フィラーの分散性が向上したことにより、トナーにより形成されたドットの散りが少なくなり、より忠実なドット再現が可能な高画質画像を得ることが可能となる。

【００２６】

さらに、フィラーの分散性の向上は、保護層等の導電性支持体から最も離れた層の光透過性の向上や画像濃度ムラの抑制等、高画質化に与える効果が非常に多い上に、耐摩耗性の向上や塗膜欠陥の抑制等の多くの利点を有する。加えて、フィラーが経時で凝集することなく、高安定かつ長寿命な保護層等の層形成用塗工液を得ることができ、結果として高耐久化と高画質化を両立する感光体を長期に渡って安定に製造することが可能となる。

【００２７】

さらに、該有機化合物を用いた場合、その化学構造に由来して、使用条件により生じるオゾンやＮＯｘなどの酸化性ガスが吸着しやすく、最表面の低抵抗化を招き、画像流れ等の問題を引き起こす。

本発明においては、前記一般式（１）で表される化合物及び／又は前記一般式（２）で表される化合物を含有させることによってこのような問題を解決できる。

【００２８】

以下、本発明の感光体の１つである電子写真感光体を図面に沿って説明する。本発明の電子写真感光体においては、導電性支持体上に少なくとも感光層が形成されていると共に、導電性支持体から最も離れた層がフィラーを含有する。このフィラーを含有する導電性支持体から最も離れた層の構成については、二つの態様がある。本発明の第一の態様においては、感光層の最表面層が導電性支持体から最も離れた層となる。又、第二の態様においては、保護層が導電性支持体から最も離れた層となる。かかる第一の態様及び第二の態様について図１～５を用いて具体的に説明する。

【００２９】

図１は、本発明の電子写真感光体を表す断面図であり、導電性支持体３１上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層３３が設けられている。かかる構成は、上記第一の態様に属するものであり、導電性支持体から最も離れた層が感光層３３であって、該感光層３３がフィラー等を含有する。

図２は、導電性支持体３１上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層３５と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層３７とが、積層された構成をとっている。この構成は、

上記第一の態様に属するものであり、導電性支持体から最も離れた層が電荷輸送層３７（感光層の最表面層）であって、該電荷輸送層３７がフィラー等を含有する。
図３は、導電性支持体３１上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層３３が設けられ、更に感光層表面に保護層３９が設けられている。この構成は、上記第二の態様に属するものであり、導電性支持体から最も離れた層が保護層３９であって、該保護層３９がフィラー等を含有する。
【００３０】
図４は、導電性支持体３１上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層３５と電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層３７とが積層された構成をとっており、更に電荷輸送層上に保護層３９が設けられている。この構成は、上記第二の態様に属するものであり、導電性支持体から最も離れた層が保護層３９であって、該保護層３９がフィラー等を含有する。
図５は、導電性支持体３１上に、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層３７と電荷発生物質を主成分とする電荷発生層３５とが積層された構成をとっており、更に電荷発生層３５上に保護層３９が設けられている。この構成は、上記第二の態様に属するものであり、導電性支持体から最も離れた層が保護層３９であって、該保護層３９がフィラー等を含有する。
【００３１】
次に、本発明の感光体を構成する各層について説明する。
導電性支持体３１としては、体積抵抗10^{10}Ω・ｃｍ以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研摩などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭５２－３６０１６号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体３１として用いることができる。
【００３２】
この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明において導電性支持体３１として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ＩＴＯなどの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ－Ｎ－ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。
【００３３】
さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体３１として良好に用いることができる。
【００３４】
次に感光層について説明する。感光層は単層（図１、図３）でも積層（図２、図４、図５

）でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層３５と電荷輸送層３７の積層として構成される場合から説明する。

【００３５】

感光層を構成する電荷発生層３５は、電荷発生物質を主成分とする層である。該電荷発生層３５には、公知の電荷発生物質を用いることが可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。これら電荷発生物質は単独でも、２種以上混合してもよい。

【００３６】

電荷発生層３５は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。結着樹脂の添加は、分散前あるいは分散後どちらでも構わない。

【００３７】

必要に応じて電荷発生層３５に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ－Ｎ－ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

結着樹脂の量は、電荷発生物質１００重量部に対し、通常０～５００重量部、好ましくは１０～３００重量部が適当である。

【００３８】

電荷発生層３５の形成に用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても２種以上混合して用いてもよい。

【００３９】

電荷発生層３５は、電荷発生物質、溶媒及び結着樹脂を主成分とするが、その中には、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコーンオイル等のいかなる添加剤が含まれていても良い。

【００４０】

電荷発生層３５を形成するための塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。

電荷発生層３５の膜厚は、０．０１～５μｍ程度が適当であり、好ましくは０．１～２μｍである。

【００４１】

感光層を構成する電荷輸送層３７は、電荷輸送物質を主成分とする層である。該電荷輸送層３７は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により単独あるいは２種以上の可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【００４２】

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、２，４，７－トリニトロ－９－フルオレノン、２，４，５，７

－テトラニトロ－９－フルオレノン、２，４，５，７－テトラニトロキサントン、２，４，８－トリニトロチオキサントン、２，６，８－トリニトロ－４Ｈ－インデノ〔１，２－ｂ〕チオフェン－４－オン、１，３，７－トリニトロジベンゾチオフェン－５，５－ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【００４３】

正孔輸送物質としては、ポリ－Ｎ－ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ－γ－カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン－ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、α－フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、９－スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または２種以上混合して用いられる。

【００４４】

電荷輸送層３７を構成する結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ－Ｎ－ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【００４５】

電荷輸送物質の量は結着樹脂１００重量部に対し、通常２０～３００重量部、好ましくは４０～１５０重量部が適当である。

また、電荷輸送層３７の膜厚は解像度・応答性の点から、２５μｍ以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシステム（特に帯電電位等）に異なるが、５μｍ以上が好ましい。

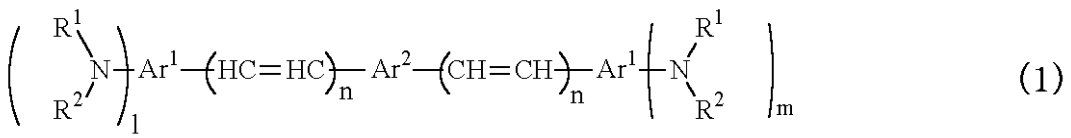
【００４６】

電荷輸送層３７の形成に用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。これらは単独で使用しても２種以上混合して使用しても良い。

【００４７】

更に、電荷輸送層３７が感光層の最表面層であって導電性支持体から最も離れた層となる場合、即ち前記図２に示す構成の場合には、電荷輸送層３７の表面部位には、耐摩耗性を向上させる目的でフィラーを含有させ、更に、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、下記一般式（１）及び（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有させる。

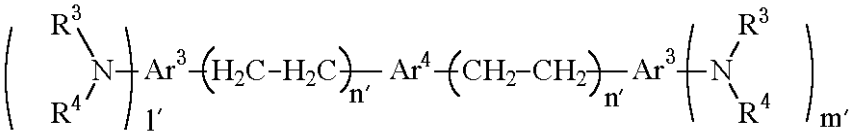
【化１１】



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、ｌ、ｍ、ｎは前記定義と同じ。）

【化１２】



（２）

（式中、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ａｒ^{3}、Ａｒ^{4}、ｌ′、ｍ′、ｎ′は前記定義と同じ。）次に、図２に示す構成において、電荷輸送層３７に含有させるフィラー、少なくとも酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物、一般式（１）及び（２）で表される化合物について順に説明する。

【００４８】

上記フィラーには、有機性フィラー材料と無機性フィラー材料がある。

有機性フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、ａ－カーボン粉末等が挙げられ、無機性フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドープした酸化錫、錫をドープした酸化インジウム等の金属酸化物、フッ化錫、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム等の金属フッ化物、チタン酸カリウム、窒化硼素などの無機材料が挙げられる。これらのフィラーの中で、フィラーの硬度の点から無機材料を用いることが耐摩耗性の向上に対し有利であり、特に金属酸化物が好ましい。

【００４９】

図２に示す構成において、電荷輸送層３７に上記フィラーを含有させると、感光体の高耐久化を実現することはできるが、残留電位の上昇や画像ボケの発生等、画質劣化を引き起こす副作用が発生する。本発明者らは、電荷輸送層３７に絶縁性の高いフィラーを含有させることによって画像ボケを抑制し、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種を含有させることによって残留電位上昇を抑制できることを見出した。残留電位の低減が可能となった要因として、一つには特定の酸価を有する材料が添加されたことが挙げられるが、他の要因としてはそれによってフィラーの分散性が向上されたことが挙げられる。また、フィラーの分散性の向上は、単に残留電位上昇を抑制する効果だけに留まらず、電荷輸送層３７の書き込み光の透過率低下や画像濃度ムラの発生を防止することによって一層の高画質化が実現でき、さらに耐摩耗性の向上や塗膜欠陥の発生を防止する等の多方面に渡る効果をも併せ持っている。

【００５０】

上記電気絶縁性が高いフィラーが好ましく、該フィラーとしてはフィラーのｐＨが５以上を示すものやフィラーの誘電率が５以上を示すものが特に有効であり、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が特に有効に使用できる。また、ｐＨが５以上のフィラーあるいは誘電率が５以上のフィラーを単独で使用することはもちろん、ｐＨが５以下のフィラーとｐＨが５以上のフィラーとを２種類以上を混合したり、誘電率が５以下のフィラーと誘電率が５以上のフィラーとを２種類以上混合したりして、異なった２種以上のフィラーを併用して用いることも可能である。また、これらのフィラーの中でも高い絶縁性を有し、熱安定性が高い上に、耐摩耗性が高い六方細密構造であるα型アルミナは、画像ボケの抑制や耐摩耗性の向上の点から特に有用である。

【００５１】

さらに、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。

【００５２】

表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤すべてを使用することができるが、

フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸等、あるいはこれらとシランカップリング剤との混合処理や、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、シリコーン、ステアリン酸アルミニウム等、あるいはそれらの混合処理がフィラーの分散性及び画像ボケの抑制の点からより好ましい。シランカップリング剤による処理は、画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を抑制できる場合がある。
表面処理量については、用いるフィラーの平均一次粒径によって異なるが、３～３０ｗｔ％が適しており、５～２０ｗｔ％がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。

【００５３】
また、フィラーの平均一次粒径は、０．０１～０．５μｍであることが電荷輸送層３７の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が０．０１μｍ未満の場合は、耐摩耗性の低下、分散性の低下等を引き起こし、０．５μｍを越える場合には、フィラーの沈降性が促進されたり、トナーのフィルミングが発生したりする可能性がある。

【００５４】
また、フィラーの含有量としては、５～５０ｗｔ％が好ましく、より好ましくは１０～４０ｗｔ％である。該含有量が５ｗｔ％未満であると耐摩耗性はあるものの十分ではなく、５０ｗｔ％を越えると電荷輸送層３７の透明性が損なわれる。

【００５５】
次に、図２に示す構成の電荷輸送層３７に含有させる、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物について説明する。
酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有させると、フィラーの添加によって発生した、残留電位上昇を抑制することができる。酸価とは、１ｇ中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数で定義される。

【００５６】
これらの酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物としては、一般に知られている有機脂肪酸や高酸価樹脂等、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物であればすべて使用することができる。しかし、非常に低分子のマレイン酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸等の有機酸やアクセプター等はフィラーの分散性を大幅に低下させてしまう可能性があるため、残留電位低減効果が十分に発揮されなくなる場合がある。従って、感光体の残留電位を低減させ、かつフィラーの分散性を高めるためには低分子量ポリマーや樹脂、共重合体等、さらにはそれらを混合させて使用することが好ましい。それらの有機化合物の構造としては、立体障害が少ないリニアの構造を有することがより好ましい。分散性を向上させるためにはフィラーと結着樹脂との双方に親和性を持たせることが必要であり、立体障害が大きな材料は、それらの親和性が低下することにより、分散性が低下し、前述のような多くの問題を発生させることにつながる。

【００５７】
かかる観点から、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物としては、ポリカルボン酸が好ましい。該ポリカルボン酸としては、カルボキシル基を２個以上有する有機化合物や、カルボン酸をポリマーあるいはコポリマー中に含む構造を有する化合物であって、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アクリル酸やメタクリル酸を用いた共重合体、スチレン－アクリル共重合体等、カルボン酸を含む有機化合物あるいはその誘導体はすべて使用することが可能である。また、これらの材料は２種以上混合して用いることが可能であり、かつ有用である。場合によっては、これら（ポリエステル樹脂等）の材料と有機脂肪酸とを混合させることによって、フィラーの分散性あるいはそれに伴う残留電位の低減効果が高まることがある。

【００５８】
本発明においては、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を用いるが、有機化合物の酸価としては、１０～４００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）が好ましく、さらに３０～４

００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）が好ましく、より好ましくは３０～２００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）が適している。酸価が必要以上に高いと抵抗が下がりすぎて画像ボケの影響が大きくなり、酸価が低すぎると添加量を多くする必要が生じる上、残留電位の低減効果が不十分となる。また、該有機化合物の酸価はその添加量とのバランスにより決めることが必要である。同じ添加量でも酸価が高ければ残留電位低減効果が高いというわけではなく、その効果はこれら酸価が１０～７００ｍｇＫＯＨ／ｇの有機化合物のフィラーへの吸着性にも大きく関係している。ただし、該有機化合物の酸価は残留電位低減効果に直接影響するものではなく、用いる有機化合物の構造あるいは分子量、フィラーの分散性等によって大きく影響される。

【００５９】

これらの酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の含有量は、その酸価とフィラーの含有量によって決められる。例えば、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を二種類用いる場合、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の一の有機化合物の含有量をＡ、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の他の有機化合物の酸価をＢ、前記フィラーの含有量をＣとしたときに、Ａ、Ｂ及びＣとの間に下記の関係式（ａ）を満たすことが好ましいが、該式（ａ）を満たす範囲内で必要最小量に設定することがより好ましい。

【数１】

０．１≦酸価当量（Ａ×Ｂ／Ｃ）≦２０　　（ａ）

酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の含有量を必要以上に多くすると逆に分散不良を引き起こしたり、画像ボケの影響が強く現れる場合があり、含有量が少なすぎると分散不良や残留電位低減効果が不十分となる場合がある。

これらの酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の添加量としては、通常、含有されるフィラーに対して０．０１～５０ｗｔ％が好ましく、より好ましくは０．１～２０ｗｔ％であるが、必要最小量に設定することがより好ましい。

【００６０】

また、これらの酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物は、電荷輸送層にフィラーが含有されない場合に対しても残留電位低減効果を狙って添加することが可能である。添加量は、添加する材料の酸価によるが、結着樹脂に対して０．０１～５０ｗｔ％が好ましく、０．１～２０ｗｔ％がより好ましい。ポリカルボン酸等の該有機化合物の添加によって残留電位の低減効果だけでなく、フィルミングが抑制されたり、膜の接着性が向上したりする場合もあり、有効かつ有用である。しかし、必要以上に添加すると、画像ボケが発生したり、耐摩耗性が低下したりする場合がある。

【００６１】

電荷輸送層３７に含有されるフィラー材料は、少なくとも有機溶剤、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物等とともにボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などの従来方法を用いて分散することができる。この中でも、フィラーと酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物との接触効率を高くすることができ、外界からの不純物の混入が少ないボールミルによる分散が分散性の点からより好ましい。使用されるメディアの材質については、従来使用されているジルコニア、アルミナ、メノウ等すべてのメディアを使用することができるが、フィラーの分散性及び残留電位低減効果の点から特にアルミナを使用することがより好ましい。ジルコニアは分散時のメディアの摩耗量が大きく、それらの混入によって残留電位が著しく増加する。さらに、その摩耗粉の混入によって分散性が大きく低下し、フィラーの沈降性が促進される。一方、メディアにアルミナを使用した場合には、分散時にメディアは摩耗されるものの、摩耗量は低く抑えられる上に、混入した摩耗粉が残留電位に与える影響が非常に小さい。また、摩耗粉が混入しても分散性に対して悪影響が少ない。従って、分散に使用するメディアにはアルミナを使用することがより好ましい。

【００６２】

また、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物は、フィラーや有機溶剤とと

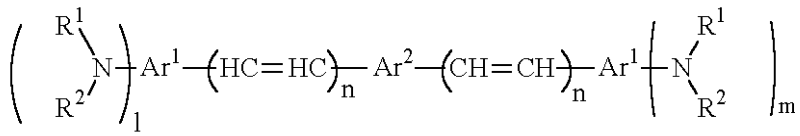
もに分散前より添加することによって、塗工液中のフィラーの凝集、さらにはフィラーの沈降性を抑制し、フィラーの分散性が著しく向上することから、分散前より添加することが好ましい。一方、結着樹脂や電荷輸送物質は、分散前に添加することも可能であるが、その場合分散性が若干低下する場合が見られる。従って、結着樹脂や電荷輸送物質は、有機溶剤に溶解された状態で分散後に添加することが好ましい。

【００６３】

次に、図２に示す構成の電荷輸送層３７に含有させる、前記一般式（１）及び（２）で表される化合物について説明する。

該一般式（１）及び（２）で表される化合物の添加は、前記酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有させることによる弊害を解決するためである。即ち、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物は、その化学構造に由来して、使用条件により生じるオゾンやＮＯｘなどの酸化性ガスが吸着しやすく、場合によっては、最表面の低抵抗化を招き、画像流れ等の問題を引き起こす可能性がある。この酸化性ガスによって引き起こされる課題を解決するためには、前記一般式（１）及び（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有させることが効果的である。その理由については、現時点では明らかになっていないが、該化合物の構造内に含まれる置換アミノ基が酸化性ガスに対して有効なラジカル物質生成抑制を行っているものと推測される。また、該一般式（１）～（２）で表される化合物は、電荷輸送能力も有しているため、それ自身が電荷担体のトラップとして働くことがなく、添加に伴う残留電位上昇等の電気的な特性劣化は殆どみられない。

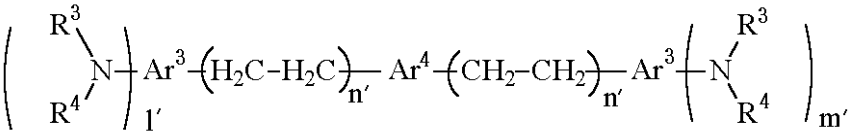
【化１３】



(1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、ｌ、ｍ、ｎは前記定義と同じ。）

【化１４】



(2)

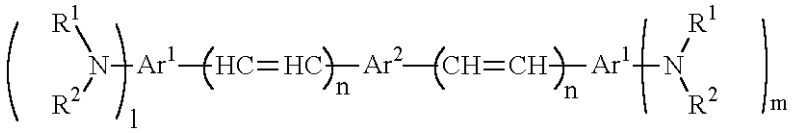
（式中、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ａｒ[3]、Ａｒ[4]、ｌ′、ｍ′、ｎ′は前記定義と同じ。）

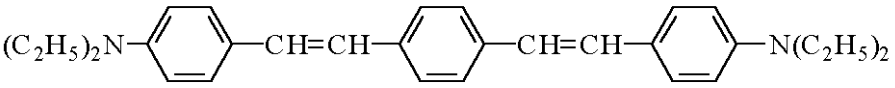
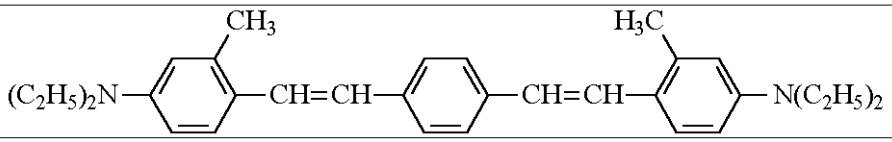
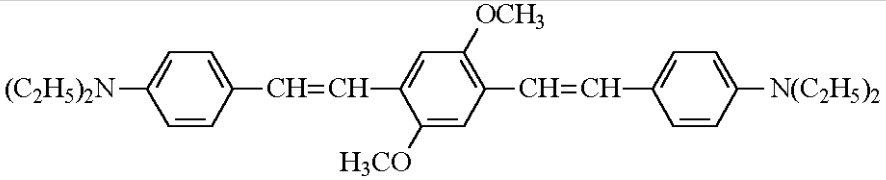
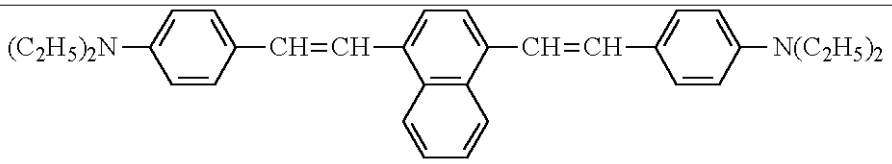
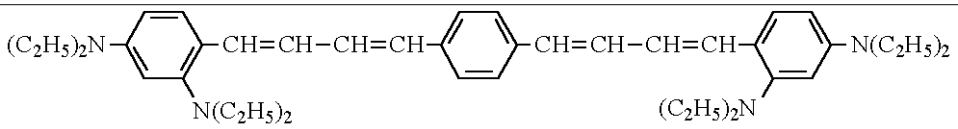
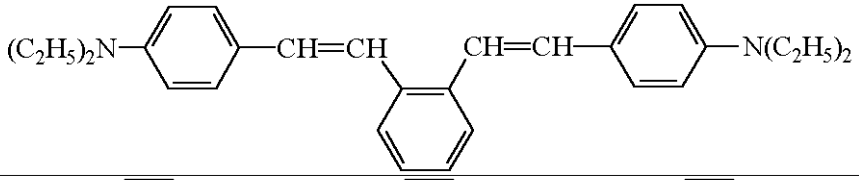
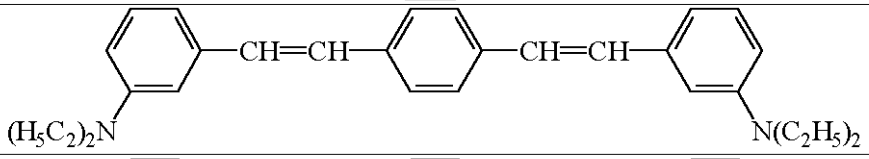
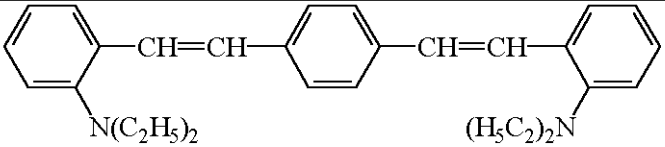
【００６４】

これら一般式（１）及び（２）の説明にある、Ｒ[1]～Ｒ[4]の芳香族炭化水素基の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、及びピレンなどの芳香族炭化水素環基を挙げることができ、Ｒ[1]～Ｒ[4]のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、及びウンデカニル基などを挙げることができ、炭素数１～４のアルキル基が好ましい。また、芳香環基としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、及びピレンなど芳香族炭化水素環の１価～６価の芳香族炭化水素基、並びにピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾールなど芳香族複素環の１価～６価の芳香族複素環基が挙げられる。また、これらの置換基としては、上記アルキル基の具体例で挙げたもの、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子、及び芳香環基などが挙げられる。更に、Ｒ[1]とＲ[2]、又はＲ[3]とＲ[4]が互いに結合し窒素原子を含む複素環基の具体例としてはピロリジニル基、ピペリジニル基、ピロリニル基等が挙げられる。その他、共同で窒素原子を含む複素環基としては、Ｎ－メチルカルバゾール、Ｎ－エチルカルバゾール、Ｎ－フェニルカルバゾール、インドール、キノリンの芳香族複素環基などを挙げることができる。

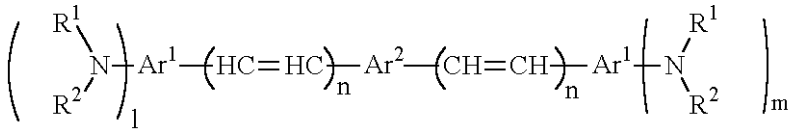
【００６５】
以下に、前記一般式（１）又は（２）で表される化合物の好ましい例を挙げる。但し、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。
尚、前記一般式（１）及び（２）で表される化合物には、特公昭５８－５７７３９号公報、特許第２５２９２９９号公報等に記載された化合物も含まれるが、該一般式（１）で表される化合物は、対応するホスホン酸エステル化合物又はトリフェニルホスホニウム塩化合物と、対応するアルデヒド化合物との反応による、所謂変性ウイッチヒ（Ｗｉｔｔｉｇ）反応又はウイッチヒ（Ｗｉｔｔｉｇ）反応により製造でき、さらに該一般式（２）で表される化合物は、該一般式（１）で表される化合物を還元することにより製造することができる。

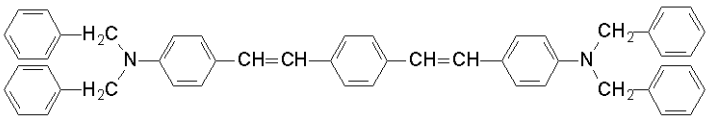
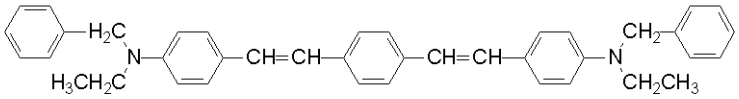
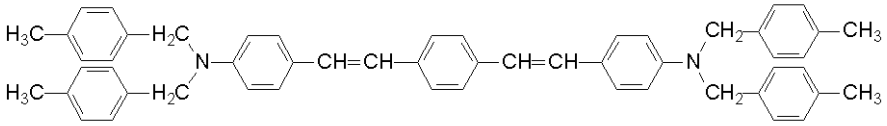
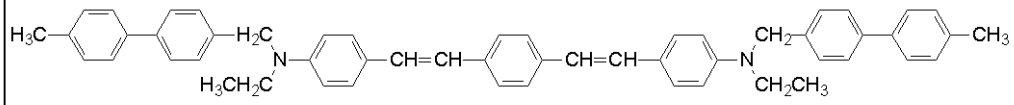
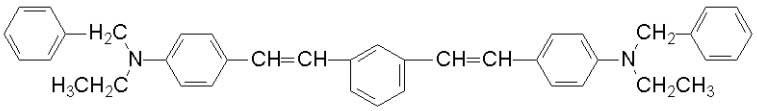
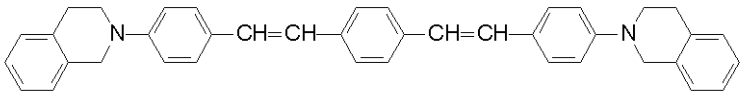
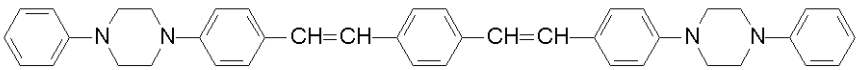
【００６６】
【表１】



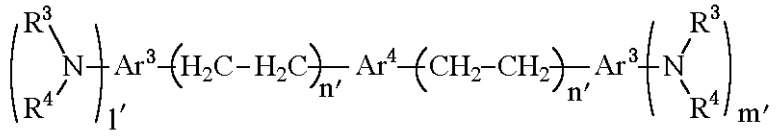
化合物Ｎｏ.	化学構造式
１－１	
１－２	
１－３	
１－４	
１－５	
１－６	
１－７	
１－８	

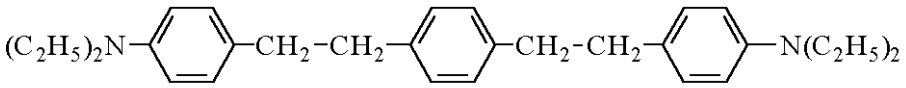
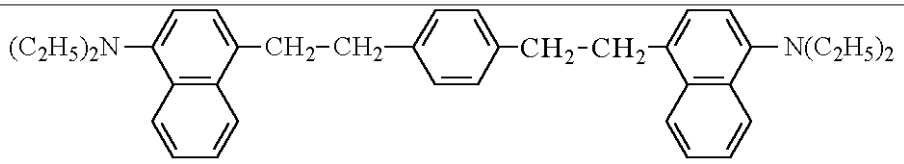
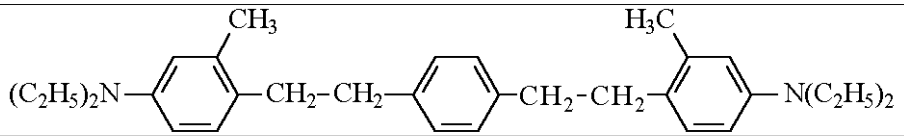
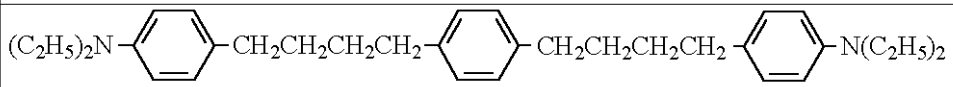
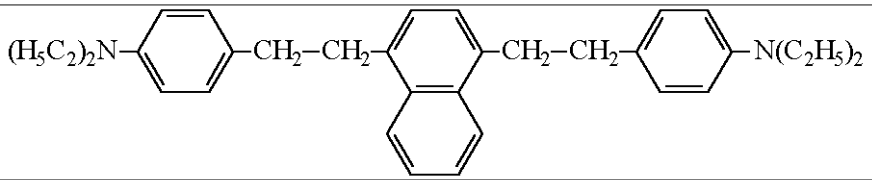
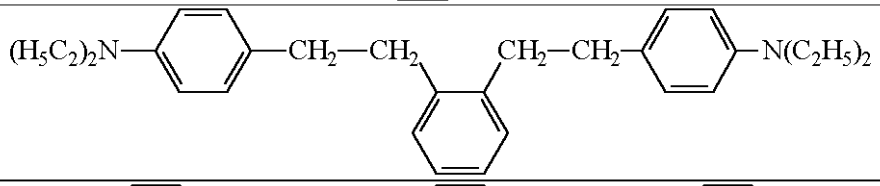
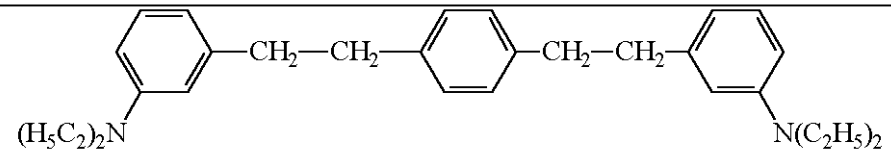
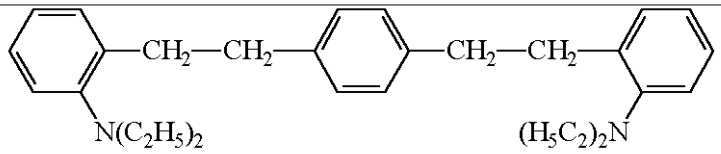
【００６７】
【表２】



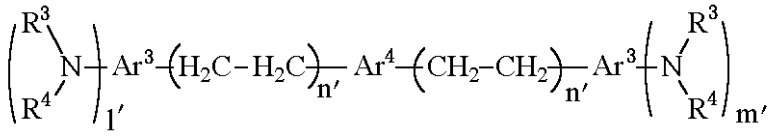
化合物Ｎｏ．	化学構造式
1-9	
1-10	
1-11	
1-12	
1-13	
1-14	
1-15	

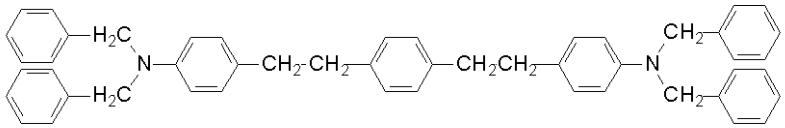
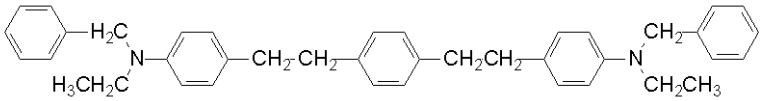
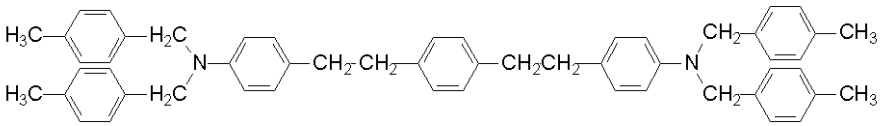
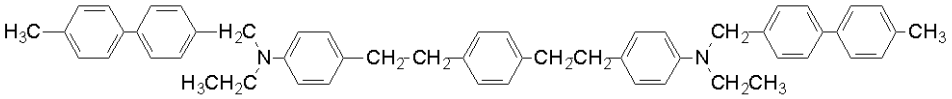
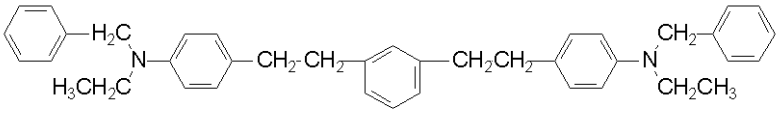
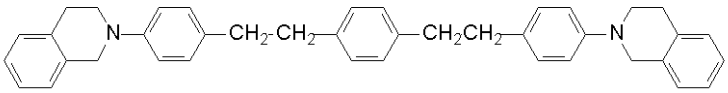
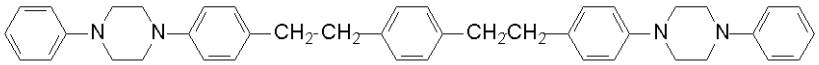
【００６８】
【表３】



化合物Ｎｏ．	化学構造式
２－１	
２－２	
２－３	
２－４	
２－５	
２－６	
２－７	
２－８	

【００６９】
【表４】



化合物Ｎｏ．	化学構造式
2-9	
2-10	
2-11	
2-12	
2-13	
2-14	
2-15	

【００７０】
前記一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物の含有量は、結着樹脂に対して０．０１～１５０ｗｔ％が好ましい。
該化合物の含有量がこれより少ないと酸化性ガスに対する耐性が不足し、これより多いと、膜強度が低下し、耐摩耗性が劣化する。
【００７１】
この一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物と酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物とを含有する、塗工液を保存する場合には、相互作用による塩の生成を抑制するために、酸化防止剤を含有させる必要がある。この塩が生成すると、塗工液の変色を引き起こすだけではなく、製造された感光体において、残留電位の上昇等の不具合を引き起こす。この塩の生成による塗工液の経時保存の不安定の原因は、該一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物の構造に由来するものであり、本発明者等は、後述する酸化防止剤を含有させることにより、経時保存の安定性の問題を解決できることを見出したものである。
【００７２】
塗工液に含有させる酸化防止剤としては、後述する一般の酸化防止剤が使用できるが、（ｃ）ハイドロキノン系、及び紫外線吸収剤として挙げた（ｆ）ヒンダードアミン系の化合物が特に効果的である。
但し、ここで用いられる酸化防止剤は、後述の目的と異なり、あくまでも該一般式（１）

及び／又は（２）で表される化合物の塗工液中での保護のために利用される。
このため、これらの酸化防止剤は、該一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物を含有させる前の工程で塗工液に含有させておくことが好ましく、添加量としては、含有される酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物に対して、０．１～２００ｗｔ％で十分な塗工液経時保存安定性を発揮できる。

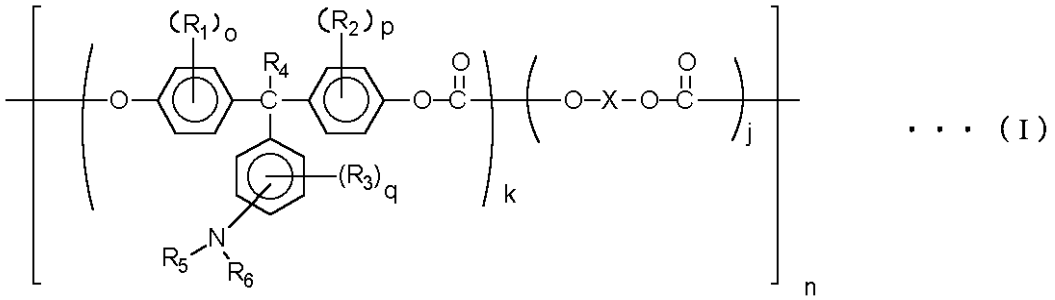
【００７３】

電荷輸送層３７には電荷輸送物質としての機能と結着樹脂としての機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これらの高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖及び／又は側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、（Ｉ）～（Ｘ）式で表される高分子電荷輸送物質が良好に用いられる。これらを以下に例示し、具体例を示す。

【００７４】

（Ｉ）式

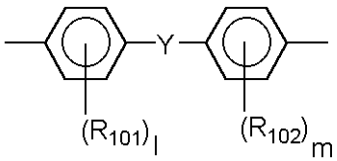
【化１５】



・・・（Ｉ）

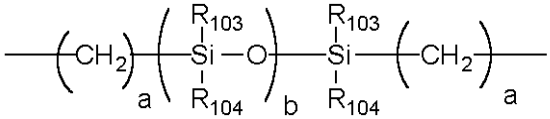
［式中、R_1、R_2、R_3はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、R_4は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、R_5、R_6は置換もしくは無置換のアリール基、ｏ、ｐ、ｑはそれぞれ独立して０～４の整数、ｋ、ｊは組成を表し、０．１≦ｋ≦１、０≦ｊ≦０．９、ｎは繰り返し単位数を表し５～５０００の整数である。Ｘは脂肪族の２価基、環状脂肪族の２価基、または下記一般式で表される２価基を表す。

【化１６】



{式中、R_{101}、R_{102}は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。ｌ、ｍは０～４の整数、Ｙは単結合、炭素原子数１～１２の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－Ｚ－Ｏ－ＣＯ－（式中Ｚは脂肪族の２価基を表す。）または、

【化１７】

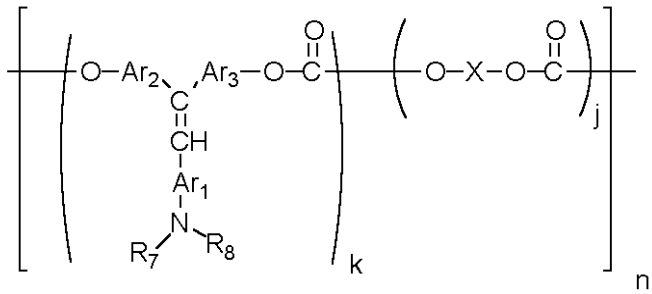


（式中、ａは１～２０の整数、ｂは１～２０００の整数、R_{103}、R_{104}は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。）を表す。ここで、R_{101}とR_{102}、R_{103}とR_{104}は、それぞれ同一でも異なってもよい。}］

【００７５】

（ＩＩ）式

【化１８】



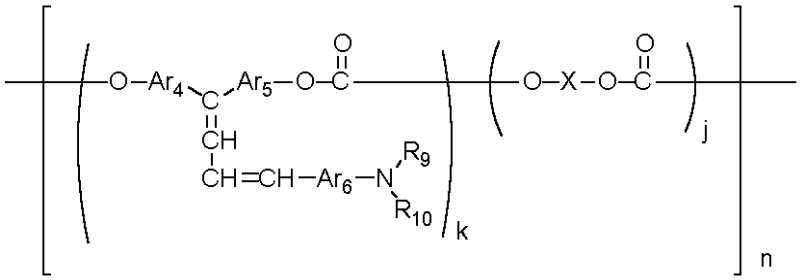
・・・（II）

（式中、R_7、R_8は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_1、Ar_2、Ar_3は同一あるいは異なるアリレン基を表す。Ｘ、ｋ、ｊおよびｎは、（Ｉ）式の場合と同じである。）

【００７６】

（ＩＩＩ）式

【化１９】



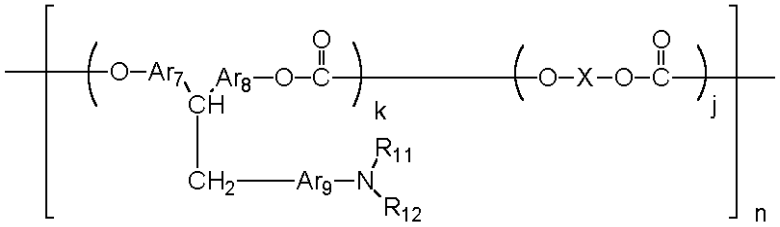
・・・（III）

（式中、R_9、R_{10}は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_4、Ar_5、Ar_6は同一あるいは異なるアリレン基を表す。Ｘ、ｋ、ｊおよびｎは、（Ｉ）式の場合と同じである。）

【００７７】

（ＩＶ）式

【化２０】



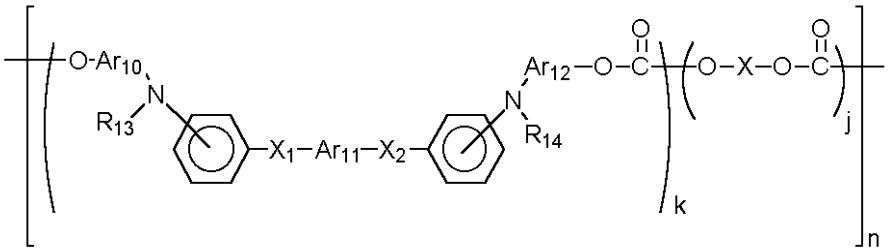
・・・（IV）

（式中、R_{11}、R_{12}は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_7、Ar_8、Ar_9は同一あるいは異なるアリレン基、ｐは１～５の整数を表す。Ｘ、ｋ、ｊおよびｎは、（Ｉ）式の場合と同じである。）

【００７８】

（Ｖ）式

【化２１】



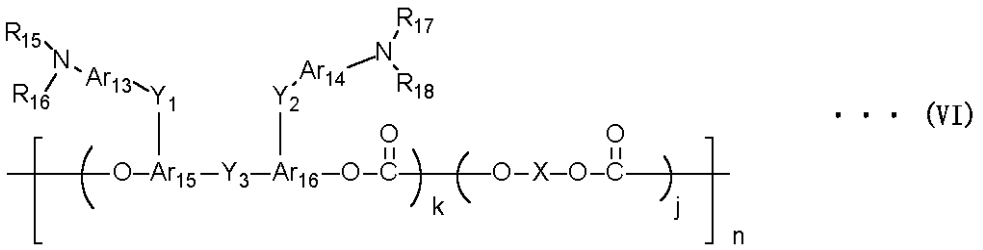
・・・（Ｖ）

（式中、Ｒ１３、Ｒ１４は置換もしくは無置換のアリール基、Ａｒ１０、Ａｒ１１、Ａｒ１２は同一あるいは異なるアリレン基、Ｘ１、Ｘ２は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表す。Ｘ、ｋ、ｊおよびｎは、（Ｉ）式の場合と同じである。）

【００７９】

（ＶＩ）式

【化２２】



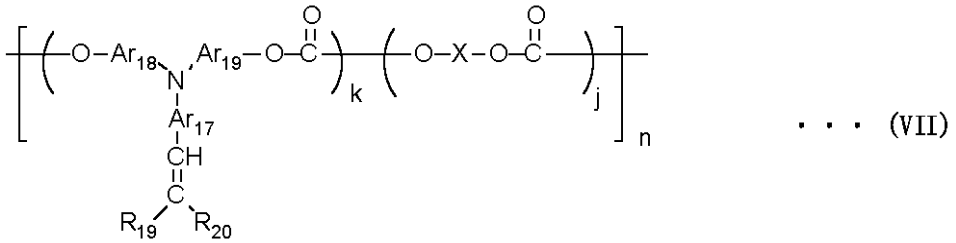
・・・（ＶＩ）

（式中、Ｒ１５、Ｒ１６、Ｒ１７、Ｒ１８は置換もしくは無置換のアリール基、Ａｒ１３、Ａｒ１４、Ａｒ１５、Ａｒ１６は同一あるいは異なるアリレン基、Ｙ１、Ｙ２、Ｙ３は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。Ｘ、ｋ、ｊおよびｎは、（Ｉ）式の場合と同じである。）

【００８０】

（ＶＩＩ）式

【化２３】



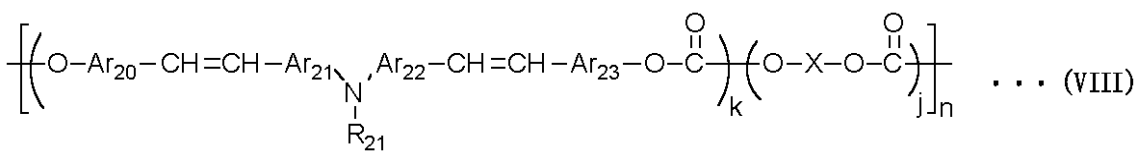
・・・（ＶＩＩ）

（式中、Ｒ１９、Ｒ２０は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ｒ１９とＲ２０は環を形成していてもよい。Ａｒ１７、Ａｒ１８、Ａｒ１９は同一あるいは異なるアリレン基を表す。Ｘ、ｋ、ｊおよびｎは、（Ｉ）式の場合と同じである。）

【００８１】

（ＶＩＩＩ）式

【化２４】



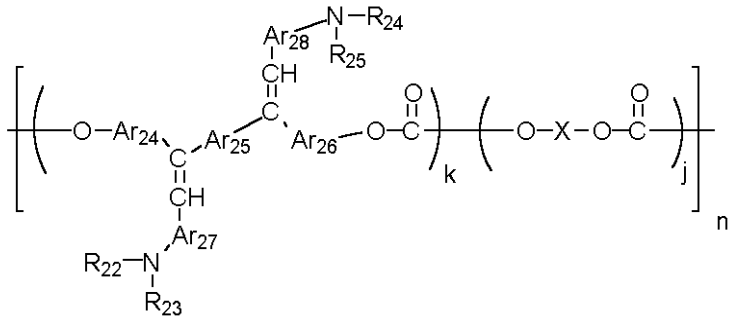
・・・（ＶＩＩＩ）

（式中、R_{21}は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_{20}、Ar_{21}、Ar_{22}、Ar_{23}は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、（I）式の場合と同じである。）

【００８２】

（ＩＸ）式

【化２５】



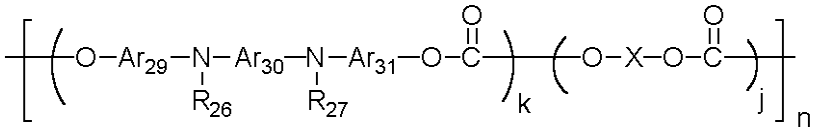
・・・ (IX)

（式中、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_{24}、Ar_{25}、Ar_{26}、Ar_{27}、Ar_{28}は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、（I）式の場合と同じである。）

【００８３】

（Ｘ）式

【化２６】



・・・ (X)

（式中、R_{26}、R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_{29}、Ar_{30}、Ar_{31}は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、（I）式の場合と同じである。）

【００８４】

図２に示す構成の電荷輸送層３７を形成するための塗工液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等、従来の塗工方法を用いることができる。感光層表面にフィラーを含有する場合には、感光層全体にフィラーを含有させることができるが、電荷輸送層３７の最表面側が最もフィラー濃度が高く、支持体側が低くなるようにフィラー濃度傾斜を設けたり、電荷輸送層３７を複数層にして、支持体側から表面側に向かい、フィラー濃度が順次高くしたりするような構成にすることが好ましい。

【００８５】

次に感光層が単層（図１、図３）として構成される場合について述べる。この単層構成の感光層３３は、少なくとも上述した電荷発生物質を結着樹脂中に分散した感光層である。該感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。電荷発生物質としては、前述した、積層の場合の電荷発生層３５に用いたものと同じものがあげられる。

【００８６】

結着樹脂としては、先に電荷輸送層３７で挙げた結着樹脂のほかに、電荷発生層３５で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。もちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結着樹脂１００重量部に対する電荷発生物質の量は５～４０重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は０～１９０重量部が好ましく、さらに好ましくは５０～１５０重量部である。感光層３３は、電荷発生物質、結着樹脂、或いはさらに電荷輸送物質とと

もにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコートなどで塗工して形成できる。感光層の膜厚は、５～２５μｍ程度が適当である。

【００８７】

感光層が最表面層になるような構成においては、耐摩耗性向上のため、少なくとも感光層表面にフィラーを含有する。この場合は、電荷輸送層３７に使用されるフィラーをすべて使用することが可能である。この場合にも、電荷輸送層の場合と同様に、感光層全体にフィラー含有することもできるが、フィラー濃度勾配を設けるか、複数層の感光層の構成とし、フィラー濃度を順次変えた構成にすることは有効な手段である。

【００８８】

本発明の単層型及び積層型感光体においては、前記感光体の第二の態様として感光層を保護するために保護層３９が感光層の上に設けられていることが好ましい（具体的には、図３、図４、図５に示す構成）。この場合は、導電性支持体から最も離れた層が保護層３９である。該保護層３９に使用される結着樹脂としてはＡＢＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、オレフィン－ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリール樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリアリレート、ＡＳ樹脂、ブタジエン－スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。フィラーの分散性、残留電位、塗膜欠陥の点から、特にポリカーボネートあるいはポリアリレートが有効かつ有用である。

【００８９】

尚、図４、図５に示すように、感光層を電荷発生層３５と電荷輸送層３７で構成する場合、電荷発生層３５は前記図２に示す感光体の電荷発生層３５と同様に構成することができ、電荷輸送層３７は前記図２に示す感光体の電荷輸送層３７と同様に構成することができる。また、図３に示すように、感光層を単層で構成する場合、感光層３３は前記図１に示す感光体の感光層３３と同様に構成することができる。

【００９０】

更に保護層３９には、耐摩耗性を向上する目的でフィラーを含有され、さらに酸価１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の少なくとも一種と、前記一般式（１）及び（２）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有させる。ここで用いられるフィラーとしては、前記図２に示す構成の電荷輸送層３７に含有されるフィラー材料をすべて使用することができる。その中でも、無機顔料が耐摩耗性の点から好ましく、特にｐＨが５以上あるいは誘電率が５以上の金属酸化物は画像ボケの抑制効果が高いことからより好ましい。このような絶縁性フィラーとして、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらのｐＨが５以上のフィラーや誘電率が５以上のフィラーを単独で使用することはもちろん、ｐＨが５以下のフィラーとｐＨが５以上のフィラーとを２種類以上を混合したり、誘電率が５以下のフィラーと誘電率が５以上のフィラーとを２種以上混合したりして、異なった２種以上のフィラーを併用して用いることも可能である。これらのフィラー材料の中で、特に有用に用いられるフィラーとしては、α型アルミナが挙げられる。これは、絶縁性や熱安定性が高く、硬度が高いことから耐摩耗性に優れており、さらに凝集しにくい等の理由から特に有用である。

【００９１】

また、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。表面処理剤については、前記図２に示す構成の電荷輸送層３７に適用されるものはすべて使用することが可能である。表面処理剤を単独で使用することはもちろん、２種以上混合させて処理することも可能である。表面処理量については、前記電荷輸送層３７で適用される量を用いることができる。

【００９２】
また、フィラーの平均一次粒径は、０．０１～０．５μｍであることが保護層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が０．０１μｍ未満の場合は、耐摩耗性の低下、分散性の低下等を引き起こし、０．５μｍを越える場合には、フィラーの沈降性が促進されたり、トナーのフィルミングが発生したりする可能性がある。
【００９３】
また、フィラーの含有量としては、０．１～５０ｗｔ％が好ましく、５～５０ｗｔ％がより好ましく、さらに好ましくは１０～４０ｗｔ％である。該含有量が０．１ｗｔ％未満であると耐摩耗性はあるものの十分ではなく、５０ｗｔ％を越えると保護層３９の透明性が損なわれる。
【００９４】
保護層３９に添加される酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物としては、前記図２に示す構成の電荷輸送層３７に含有される化合物をすべて使用することができるが、前記電荷輸送層３７の場合と同様に、ポリカルボン酸が好ましい。該ポリカルボン酸としては、少なくともカルボキシル基を２個以上含有する有機化合物あるいはその誘導体はすべて使用することが可能であり、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸等の有機酸や、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アクリル樹脂やメタクリル樹脂を用いた共重合体、スチレン－アクリル共重合体等がより有用である。これらの材料は２種以上混合して用いることが可能であり、また直鎖有機脂肪酸を単独あるいはポリエステル樹脂等のポリカルボン酸と混合させることも可能であり、そうすることでフィラーの分散性を高める効果が増加する場合がある。
【００９５】
保護層３９には酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有させるが、有機化合物の酸価としては、１０～４００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）が好ましく、さらに３０～４００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）が好ましく、より好ましくは３０～２００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）である。酸価が必要以上に高いと抵抗が下がりすぎて画像ボケの影響が大きくなり、酸価が低すぎると添加量を多くする必要が生じる上、残留電位の低減効果が不十分となる。有機化合物の酸価は、その添加量とのバランスにより決めることが必要である。同じ添加量でも酸価が高ければ残留電位低減効果が高いというわけではなく、その効果はこれら酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物のフィラーへの吸着性にも大きく関係している。ただし、該有機化合物の酸価は残留電位低減効果に直接影響するものではなく、用いる有機化合物の構造あるいは分子量、フィラーの分散性等によって大きく影響される。
【００９６】
これらの酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の含有量は、その酸価とフィラーの含有量によって決められる。例えば、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を二種類用いる場合、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の一の有機化合物の含有量をＡ、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の他の有機化合物の酸価をＢ、前記フィラーの含有量をＣとしたときに、Ａ、Ｂ及びＣとの間に下記の関係式（ｂ）を満たすことが好ましいが、（ｂ）式の範囲内で必要最小量に設定することがより好ましい。
【数２】
０．２≦（Ａ×Ｂ／Ｃ）≦２０　　（ｂ）
酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の添加量を必要以上に多くすると逆に分散不良を引き起こしたり、画像ボケの影響が強く現れる場合があり、添加量が少なすぎると分散不良や残留電位低減効果が不十分となる場合がある。
これらの酸価が１０～４００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の添加量としては、含有されるフィラーに対して０．０１～５０ｗｔ％が好ましく、より好ましくは０．１～２０ｗｔ％であるが、必要最小量に設定することがより好ましい。
【００９７】
耐酸化性ガス向上のために含有される前記一般式（１）及び（２）で表される化合物としては、前記図２に示す構成の電荷輸送層３７に含有されるものと同様のものを用いること

ができる。

【００９８】

保護層３９の形成に用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなど、電荷輸送層３７で使用されるすべての溶剤を使用することができる。但し、分散時には粘度が高い溶剤が好ましいが、塗工時には揮発性が高い溶剤が好ましい。これらの条件を満たす溶剤がない場合には、各々の物性を有する溶剤を２種以上混合させて使用することが可能であり、フィラーの分散性や残留電位に対して大きな効果を有する場合がある。

【００９９】

また、保護層３９に、前記図２に示す構成の電荷輸送層３７について挙げた低分子電荷輸送物質あるいは高分子電荷輸送物質を添加することは、残留電位の低減及び画質向上に対して有効かつ有用である。

【０１００】

保護層３９に含有されるフィラー材料は、少なくとも有機溶剤、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物等とともにボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などの従来方法を用いて分散することができる。この中でも、フィラーと酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物との接触効率を高くすることができ、外界からの不純物の混入が少ないボールミルによる分散が分散性の点からより好ましい。使用されるメディアの材質については、従来使用されているジルコニア、アルミナ、メノウ等すべてのメディアを使用することができるが、フィラーの分散性及び残留電位低減効果の点から特にアルミナを使用することがより好ましい。ジルコニアは分散時のメディアの摩耗量が大きく、それらの混入によって残留電位が著しく増加する。さらに、その摩耗粉の混入によって分散性が大きく低下し、フィラーの沈降性が促進される。一方、メディアにアルミナを使用した場合には、分散時に摩耗されるものの、摩耗量は低く抑えられる上に、混入した摩耗粉が残留電位に与える影響が非常に小さい。また、摩耗粉が混入しても分散性に対して悪影響が少ない。従って、分散に使用するメディアにはアルミナを使用することがより好ましい。

【０１０１】

保護層３９に含有される酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物は、フィラーや有機溶剤とともに分散前より添加することによって、塗工液中のフィラーの凝集、さらにはフィラーの沈降性を抑制し、フィラーの分散性が著しく向上することから、分散前より添加することがより好ましい。一方、結着樹脂や電荷輸送物質は、分散前に添加することも可能であるが、その場合分散性が若干低下する場合が見られる。従って、結着樹脂や電荷輸送物質は、有機溶剤に溶解された状態で分散後に添加することが好ましい。

【０１０２】

保護層の形成法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の従来方法を用いることができるが、特に塗膜の均一性の面からスプレーコートがより好ましい。さらに、保護層の必要膜厚を一度で塗工し、保護層を形成することも可能であるが、２回以上重ねて塗工し、保護層を多層にする方が膜中におけるフィラーの均一性の面からより好ましい。そうすることによって、残留電位の低減、解像度の向上、及び耐摩耗性の向上に対しより一層の効果が得られる。なお、保護層の厚さは０．１～１０μｍ程度が適当である。

【０１０３】

本発明において、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を添加することによって、残留電位が大幅に低減させることが可能となり、それによって保護層３９の膜厚を自由に設定することが可能である。しかし、保護層の膜厚が著しく増加すると、画質が若干劣化する傾向が認められるため、必要最小限度の膜厚に設定することが好ましい。

【０１０４】

本発明の感光体においては、導電性支持体３１と感光層との間に下引き層を設けることが

できる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド－メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【０１０５】

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、Al_2O_3を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物やSiO_2、SnO_2、TiO_2、ＩＴＯ、CeO_2等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は０～５μｍが適当である。

【０１０６】

また、本発明の感光体においては、感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般に結着樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは０．０５～２μｍ程度が適当である。

【０１０７】

本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、保護層、中間層等の各層に酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質およびレベリング剤を添加することが出来る。これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。

【０１０８】

本発明の感光体を構成する各層に添加できる酸化防止剤として、例えば下記のものが挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

（ａ）フェノール系化合物

２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ｎ－オクタデシル－３－（４′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２′－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２′－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４′－チオビス－（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４′－ブチリデンビス－（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－［メチレン－３－（３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、ビス［３，３′－ビス（４′－ヒドロキシ－３′－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアッシド］クリコールエステル、トコフェロール類など。

【０１０９】

（ｂ）パラフェニレンジアミン類

Ｎ－フェニル－Ｎ′－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジ－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ジメチル

－Ｎ，Ｎ′－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミンなど。
【０１１０】
（ｃ）　ハイドロキノン類
２，５－ジ－ｔ－オクチルハイドロキノン、２，６－ジドデシルハイドロキノン、２－ドデシルハイドロキノン、２－ドデシル－５－クロロハイドロキノン、２－ｔ－オクチル－５－メチルハイドロキノン、２－（２－オクタデセニル）－５－メチルハイドロキノンなど。
【０１１１】
（ｄ）有機硫黄化合物類
ジラウリル－３，３′－チオジプロピオネート、ジステアリル－３，３′－チオジプロピオネート、ジテトラデシル－３，３′－チオジプロピオネートなど。
【０１１２】
（ｅ）有機燐化合物類
トリフェニルホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、トリ（ジノニルフェニル）ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ（２，４－ジブチルフェノキシ）ホスフィンなど。
【０１１３】
本発明の感光体を構成する各層に添加できる可塑剤として、例えば下記のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
（ａ）リン酸エステル系可塑剤
リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ－２－エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。
【０１１４】
（ｂ）フタル酸エステル系可塑剤
フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ－ｎ－オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチルなど。
【０１１５】
（ｃ）芳香族カルボン酸エステル系可塑剤
トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ－ｎ－オクチル、オキシ安息香酸オクチルなど。
【０１１６】
（ｄ）脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤
アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ－ｎ－ヘキシル、アジピン酸ジ－２－エチルヘキシル、アジピン酸ジ－ｎ－オクチル、アジピン酸－ｎ－オクチル－ｎ－デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ－２－エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ－ｎ－オクチル、セバシン酸ジ－２－エチルヘキシル、セバシン酸ジ－２－エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジ－ｎ－オクチルなど。
【０１１７】
（ｅ）脂肪酸エステル誘導体
オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。
【０１１８】

（ｆ）オキシ酸エステル系可塑剤
アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。
【０１１９】
（ｇ）エポキシ可塑剤
エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。
【０１２０】
（ｈ）二価アルコールエステル系可塑剤
ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ－２－エチルブチラートなど。
【０１２１】
（ｉ）含塩素可塑剤
塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。
【０１２２】
（ｊ）ポリエステル系可塑剤
ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。
【０１２３】
（ｋ）スルホン酸誘導体
ｐ－トルエンスルホンアミド、ｏ－トルエンスルホンアミド、ｐ－トルエンスルホンエチルアミド、ｏ－トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン－Ｎ－エチルアミド、ｐ－トルエンスルホン－Ｎ－シクロヘキシルアミドなど。
【０１２４】
（ｌ）クエン酸誘導体
クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ－２－エチルヘキシル、アセチルクエン酸－ｎ－オクチルデシルなど。
【０１２５】
（ｍ）その他
ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、２－ニトロジフェニル、ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。
【０１２６】
本発明の感光体を構成する各層に添加できる滑剤としては、例えば下記のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
（ａ）炭化水素系化合物
流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレンなど。
【０１２７】
（ｂ）脂肪酸系化合物
ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸など。
【０１２８】
（ｃ）脂肪酸アミド系化合物
ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレインアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなど。
【０１２９】
（ｄ）エステル系化合物
脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコ

ールエステルなど。
【０１３０】
（ｅ）アルコール系化合物
セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロールなど。
【０１３１】
（ｆ）金属石けん
ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなど。
【０１３２】
（ｇ）天然ワックス
カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンロウなど。
【０１３３】
（ｈ）その他
シリコーン化合物、フッ素化合物など。
【０１３４】
本発明の感光体を構成する各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば下記のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。
（ａ）ベンゾフェノン系
２－ヒドロキシベンゾフェノン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２′，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，２′，４，４′－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノンなど。
【０１３５】
（ｂ）サルシレート系
フェニルサルシレート、２，４ジ－ｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔ－ブチル４ヒドロキシベンゾエートなど。
【０１３６】
（ｃ）ベンゾトリアゾール系
（２′－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、（２′－ヒドロキシ－３′－ターシャリブチル－５′－メチルフェニル）５－クロロベンゾトリアゾール
【０１３７】
（ｄ）シアノアクリレート系
エチル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート、メチル－２－カルボメトキシ－３－（パラメトキシ）アクリレートなど。
【０１３８】
（ｅ）クエンチャー（金属錯塩系）
ニッケル（２，２′－チオビス（４－ｔ－オクチル）フェノレート）ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェートなど。
【０１３９】
（ｆ）ＨＡＬＳ（ヒンダードアミン）
ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、１－［２－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル］－４－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕－２，２，６，６－テトラメチルピリジン、８－ベンジル－７，７，９，９－テトラメチル－３－オクチル－１，３，８－トリアザスピロ〔４，５〕ウンデカン－２，４－ジオン、４－ベンゾイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジンなど。
【０１４０】

次に図面を用いて本発明の電子写真方式の画像形成方法ならびに画像形成装置を詳しく説明する。
図６は、本発明の電子写真方式の画像形成方法及び画像形成装置を説明するための概略図であり、下記のような例も本発明の範疇に属するものである。
図６において、感光体１は少なくとも感光層が設けられ、導電性支持体から最も離れた層にフィラーを含有してなる。感光体１はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電チャージャー３、転写前チャージャー７、転写チャージャー１０、分離チャージャー１１、クリーニング前チャージャー１３には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帯電ローラ等が用いられ、公知の手段がすべて使用可能である。

【０１４１】
転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図６に示されるように転写チャージャー１０と分離チャージャー１１を併用したものが効果的である。
また、画像露光部５、除電ランプ２等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（ＬＥＤ）、半導体レーザー（ＬＤ）、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【０１４２】
光源等は、図６に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。
さて、現像ユニット６により感光体１上に現像されたトナー画像は、転写紙９に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体１上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ１４およびブレード１５により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファーブラシを始めとする公知のものが用いられる。

【０１４３】
感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行うと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。
かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【０１４４】
図７には、本発明による電子写真方式の画像形成方法及び画像形成装置の別の例を示す。
感光体２１は少なくとも感光層を有し、さらに導電性支持体から最も離れた層にフィラーを含有しており、駆動ローラ２２ａ、２２ｂにより駆動され、帯電チャージャー２３による帯電、光源２４による像露光、現像（図示せず）、転写チャージャー２５を用いる転写、光源２６によるクリーニング前露光、ブラシ２７によるクリーニング、光源２８による除電が繰返し行なわれる。図７においては、感光体２１（勿論この場合は支持体が透光性である）に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【０１４５】
以上の図示した電子写真方式の画像形成方法及び画像形成装置は、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図７において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。
一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行うこともできる。

【０１４６】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ１つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図８に示すものが挙げられる。感光体１６は、導電性支持体上に、少なくとも感光層を有し、かつ導電性支持体から最も離れた層にフィラーを含有してなる。

【０１４７】

【実施例】

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

【０１４８】

実施例１

アルミニウムシリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、浸漬塗工によって順次塗布、乾燥し、３．５μｍの下引き層、０．２μｍの電荷発生層、２３μｍの電荷輸送層を形成した。

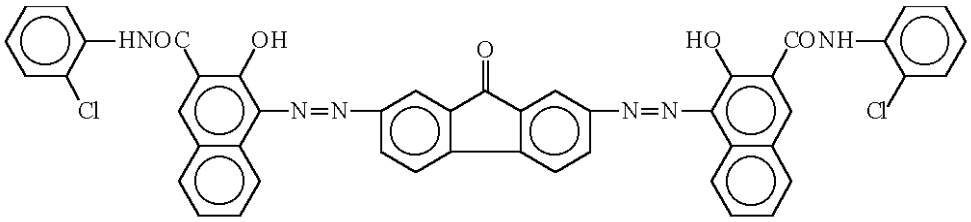
◎下引き層塗工液

二酸化チタン粉末：	４００部
メラミン樹脂：	６５部
アルキッド樹脂：	１２０部
２－ブタノン：	４００部

◎電荷発生層塗工液

下記構造式のビスアゾ顔料：	１２部

【化２７】

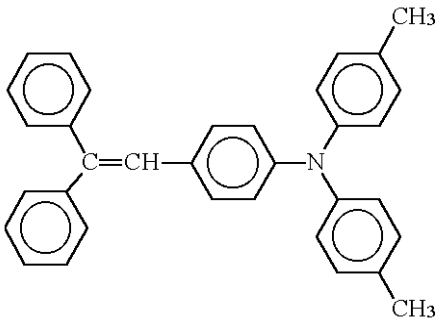


ポリビニルブチラール：	５部
２－ブタノン：	２００部
シクロヘキサノン：	４００部

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：	１０部
下記構造式の電荷輸送物質：	１０部

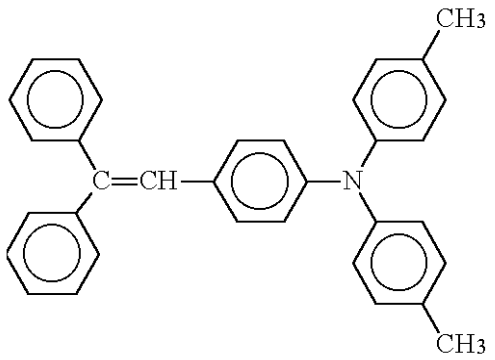
【化２８】



テトラヒドロフラン：	１００部

電荷輸送層上にさらに、下記組成の保護層をスプレー塗工によって約４μｍの保護層を形成し、電子写真感光体１を作製した。

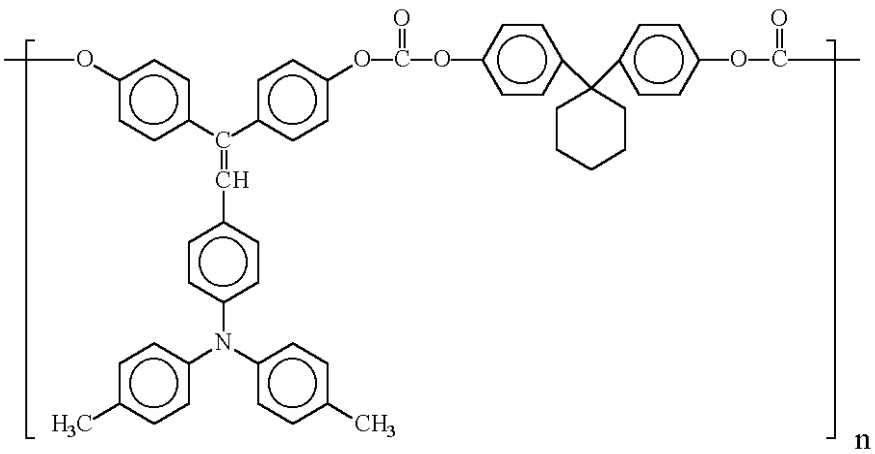
◎保護層塗工液
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、
スミコランダムＡＡ－０３　住友化学工業製）：　２部
例示化合物１－１で表される化合物：　０．５部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液（酸価１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ、
固形分５０％、ＢＹＫ－Ｐ１０４　ＢＹＫケミー製）：　０．０２部
下記構造式の電荷輸送物質：　３．５部
【化２９】



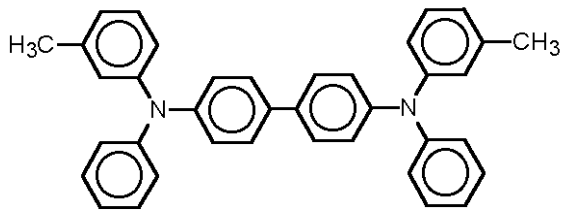
ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部
【０１４９】
実施例２
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体２を作製した。
不飽和ポリカルボン酸ポリマー（酸価３６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、
ＢＹＫ－Ｐ１０５　ＢＹＫケミー製）：　０．０２部
【０１５０】
実施例３
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体３を作製した。
ポリエステル樹脂（酸価３５ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．２部
【０１５１】
実施例４
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体４を作製した。
ポリエステル樹脂（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．２部
【０１５２】
実施例５
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体５を作製した。
アクリル樹脂（酸価６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、
ダイヤナールＢＲ－６０５　三菱レイヨン製）：　０．１部
【０１５３】
実施例６
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体６を作製した。
アクリル酸／ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体
（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．１部

【０１５４】
実施例７
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体７を作製した。
マレイン酸モノアルキル／スチレン／ブチルアクリレート
（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．１部
【０１５５】
実施例８
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体８を作製した。
スチレン／アクリル共重合体（酸価２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、
ＦＢ－１５２２　三菱レイヨン製）：　０．１部
【０１５６】
実施例９
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体９を作製した。
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液
（酸価６５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、藤沢薬品製）：　０．０２部
【０１５７】
実施例１０
実施例２において、保護層に含有されるポリカルボン酸の添加量を下記の添加量に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体１０を作製した。
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液（酸価３６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、
ＢＹＫ－Ｐ１０５　ＢＹＫケミー製）：　０．００１部
【０１５８】
実施例１１
実施例２において、保護層に含有されるポリカルボン酸の添加量を下記の添加量に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体１１を作製した。
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液（酸価３６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、
ＢＹＫ－Ｐ１０５　ＢＹＫケミー製）：　０．１部
【０１５９】
実施例１２
実施例５において、保護層に含有されるアクリル樹脂の添加量を下記の添加量に変更した以外は、すべて実施例５と同様にして、電子写真感光体１２を作製した。
アクリル樹脂（酸価６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、
ダイヤナールＢＲ－６０５　三菱レイヨン製）：　０．５部
【０１６０】
実施例１３
実施例１において、保護層に含有されるフィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして電子写真感光体１３を作製した。
酸化チタン（平均一次粒径０．３μｍ、ＣＲ－９７　石原産業製）：２部
【０１６１】
実施例１４
実施例１において、保護層に含有されるフィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして電子写真感光体１４を作製した。
シランカップリング処理酸化チタン（平均一次粒径０．０１５μｍ、
処理量２０％、ＭＴ１００ＳＡ　テイカ製）：　２部
【０１６２】
実施例１５
実施例１において、保護層に含有されるフィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて

実施例１と同様にして、電子写真感光体１５を製した。
シリカ
（平均粒径０．１μｍ、ＫＭＰＸ１００　信越シリコーン製）：２部
【０１６３】
実施例１６
実施例１において、保護層に含有される電荷輸送物質及びバインダー樹脂を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体１６を作製した。
下記構造式の高分子電荷輸送物質：　２０部
【化３０】

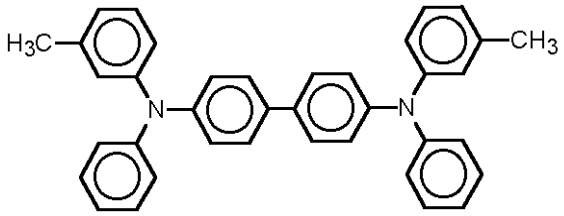


【０１６４】
実施例１７
実施例１において、保護層に含有される結着樹脂を下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体１７を作製した。
ポリアリレート樹脂（Ｕポリマー Ｕ６０００、ユニチカ製）：　１０部
【０１６５】
実施例１８
実施例１において、電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液及び保護層塗工液を下記のものに変更した以外は、実施例１と同様にして、電子写真感光体１８を作製した。
◎電荷発生層塗工液
図９に示すＸＤスペクトルを有するチタニルフタロシアニン：　８部
ポリビニルブチラール：　５部
２－ブタノン：　４００部
◎電荷輸送層塗工液
Ｃ型ポリカーボネート：　１０部
下記構造式の電荷輸送物質：　８部
【化３１】

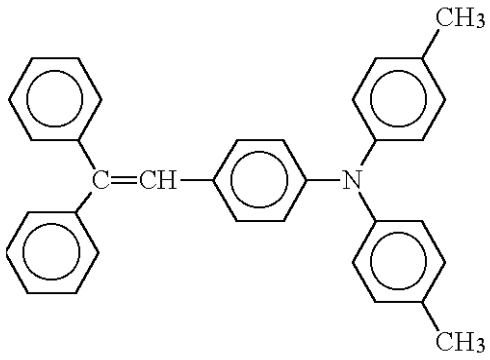


トルエン：　７０部
◎保護層塗工液
アルミナ処理酸化チタン
（平均一次粒径０．０３５μｍ、テイカ製）：　１．５部

例示化合物１－１で表される化合物：　０．５部
メタクリル酸／メチルメタクリレート共重合体
（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．５部
Ｃ型ポリカーボネート（帝人化成製）：　５．５部
下記構造式の電荷輸送物質：　４部
【化３２】

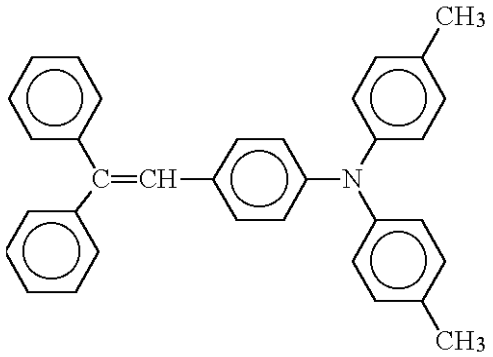


テトラヒドロフラン：　２５０部
シクロヘキサノン：　５０部
【０１６６】
実施例１９
実施例１において、保護層に含有されるポリカルボン酸の添加量を下記の添加量に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体１９を作製した。
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液
（酸価３６５ｍｇＫＯＨ／ｇ、ＢＹＫケミー製）：　０．００２部
【０１６７】
実施例２０
実施例１において、保護層に含有されるフィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体２０を作製した。
シリカ（平均粒径０．０１５μｍ、信越シリコーン製）：　２部
【０１６８】
比較例１
実施例１において、保護層形成用塗工液を下記の組成に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、比較の電子写真感光体１を作製した（酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物が無添加）。
◎保護層塗工液
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、
スミコランダムＡＡ－０３　住友化学工業製）：　２部
例示化合物１－１で表される化合物：　０．５部
下記構造式の電荷輸送物質：　４部
【化３３】

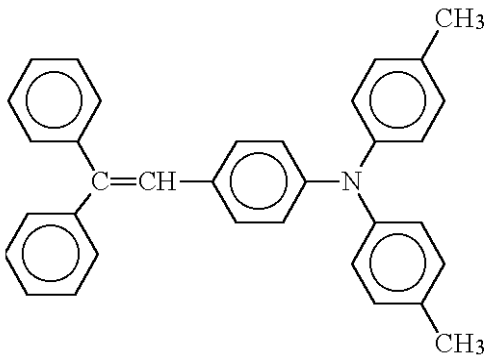


ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部

【０１６９】
比較例２
実施例３において、保護層形成用塗工液を下記の組成に変更した以外は、すべて実施例３と同様にして、比較の電子写真感光体２を作製した（含有する有機化合物の酸価が１０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）未満）。
◎保護層塗工液
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、
スミコランダムＡＡ－０３　住友化学工業製）：　２部
例示化合物１－１で表される化合物：　０．５部
ポリエステル樹脂（酸価７ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．２部
下記構造式の電荷輸送物質：　４部
【化３４】



ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部
【０１７０】
比較例３
実施例１において、保護層形成用塗工液を下記の組成に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、比較の電子写真感光体３を作製した（前記一般式（１）、（２）で表される化合物が無添加）。
◎保護層塗工液
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、住友化学工業製）：　２部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液
（酸価１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ、ＢＹＫケミー製）：　０．０２部
下記構造式の電荷輸送物質：　４部
【化３５】

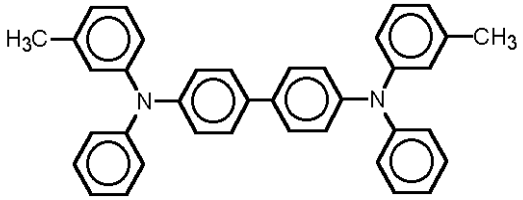


ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部
【０１７１】

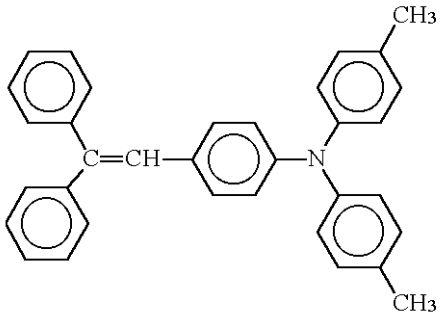
実施例２１～３８、比較例４～５
実施例１～１８、及び比較例１～２において、保護層に含有された例示化合物１－１で表される化合物を例示化合物２－１の化合物に変更した以外は、すべて実施例、比較例と同様にして、電子写真感光体２１～３８、及び比較の電子写真感光体４～５を作製した。
【０１７２】
実施例３９～４８
実施例１において、保護層に含有された例示化合物１－１で表される化合物を表７に示した化合物に変更した以外は、すべて実施例１と同様にして、電子写真感光体３９～４８を作製した。
【０１７３】
実施例４９
実施例２１において、保護層に含有されるポリカルボン酸の添加量を実施例１９の添加量に変更した以外は、すべて同様にして、電子写真感光体４９を作製した。
【０１７４】
実施例５０
実施例２１において、保護層に含有されるフィラーを実施例１３のものに変更した以外は、すべて同様にして電子写真感光体５０を作製した。
【０１７５】
実施例５１
実施例２１において、保護層に含有されるフィラーを実施例１４のものに変更した以外は、すべて同様にして電子写真感光体５１を作製した。
【０１７６】
実施例５２
実施例２１において、保護層に含有されるフィラーを実施例２０のものに変更した以外は、すべて同様にして、電子写真感光体５２を作製した。
【０１７７】
実施例５３
実施例２１において、保護層に含有される電荷輸送物質及び結着樹脂を実施例１６のものに変更した以外は、すべて同様にして、電子写真感光体５３を作製した。
【０１７８】
実施例５４
実施例２１において、保護層に含有される結着樹脂を実施例１７のものに変更した以外は、すべて同様にして、電子写真感光体５４を作製した。
【０１７９】
実施例５５
実施例２１において、電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液を実施例１８のものに変更し、かつ保護層塗工液を下記の組成に変更した以外は、すべて同様にして、電子写真感光体５５を作製した。
◎保護層塗工液

アルミナ処理酸化チタン（平均一次粒径０．０３５μｍ、テイカ製）：	１．５部
例示化合物２－１で表される化合物：	０．５部
メタクリル酸／メチルメタクリレート共重合体（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）：	０．５部
Ｃ型ポリカーボネート（帝人化成製）：	５．５部
下記構造式の電荷輸送物質：	４部

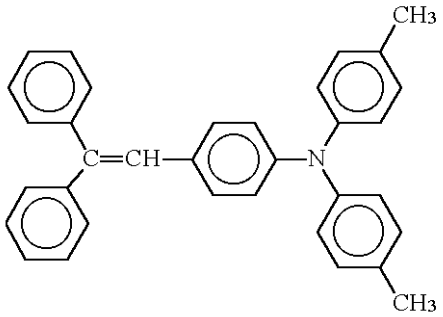
【化３６】



テトラヒドロフラン：　２５０部
シクロヘキサノン：　５０部
【０１８０】
比較例６
実施例２１において、保護層形成用塗工液を下記の組成に変更した以外は、すべて同様にして、比較の電子写真感光体６を作製した（酸価が１０～４００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物が無添加）。
◎保護層塗工液
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、住友化学工業製）：　２部
例示化合物３－２で表される化合物：　０．５部
下記構造式の電荷輸送物質：　４部
【化３７】



ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部
【０１８１】
比較例７
実施例２３において、保護層形成用塗工液を下記の組成に変更した以外は、すべて同様にして、比較の電子写真感光体７を作製した（含有する有機化合物の酸価が１０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）未満）。
◎保護層塗工液
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、住友化学工業製）：　２部
例示化合物２－１で表される化合物：　０．５部
ポリエステル樹脂（酸価７ｍｇＫＯＨ／ｇ）：　０．２部
下記構造式の電荷輸送物質：　４部
【化３８】



ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部

【０１８２】

以上のように作製した電子写真感光体１～５５、及び比較の電子感光体１～７を、電子写真プロセス用カートリッジに装着し、帯電方式をコロナ帯電方式（スコロトロン型）、画像露光光源を６５５ｎｍの半導体レーザーを用いたリコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ２２００改造機にて暗部電位９００（－Ｖ）に設定した後、連続してトータル５万枚の印刷を行い、その際初期画像及び５万枚印刷後の画像について評価を行った。また、初期及び５万枚印刷後の明部電位を測定した。さらに、初期及び５万枚印刷後での膜厚差より摩耗量の評価を行った。

【０１８３】

【表５】

実施例／比較例	感光体No.	例示化合物	初期		5万枚印刷後		
			明部電位(-V)	画像品質	明部電位(-V)	画像品質	摩耗量(μm)
実施例1	1	1-1	120	良好	155	良好	0.50
実施例2	2	1-1	115	良好	155	良好	0.50
実施例3	3	1-1	165	良好	225	良好	0.51
実施例4	4	1-1	145	良好	220	良好	0.51
実施例5	5	1-1	150	良好	205	良好	0.50
実施例6	6	1-1	120	良好	175	良好	0.51
実施例7	7	1-1	120	良好	170	良好	0.50
実施例8	8	1-1	125	良好	180	良好	0.52
実施例9	9	1-1	115	良好	150	良好	0.50
実施例10	10	1-1	215	良好	305	画像濃度低下中	0.57
実施例11	11	1-1	130	良好	170	良好	0.52
実施例12	12	1-1	125	良好	195	良好	0.54
実施例13	13	1-1	140	良好	190	良好	0.55
実施例14	14	1-1	130	良好	175	良好	0.71
実施例15	15	1-1	120	良好	170	良好	0.80
実施例16	16	1-1	120	良好	175	良好	0.53
実施例17	17	1-1	140	良好	190	良好	0.49
実施例18	18	1-1	130	良好	185	良好	0.45
実施例19	19	1-1	130	良好	170	良好	0.55
実施例20	20	1-1	120	良好	170	良好	0.80
比較例1	比較1	1-1	275	画像濃度低下小	405	画像濃度低下大、判別不可	1.01
比較例2	比較2	1-1	255	画像濃度低下小	370	画像濃度低下大、判別不可	0.94
比較例3	比較3	1-1	125	良好	160	解像度低下大	0.52

【０１８４】
【表６】

実施例／比較例	感光体No.	例示化合物	初期		5万枚印刷後		
			明部電位(-V)	画像品質	明部電位(-V)	画像品質	摩耗量(μm)
実施例21	21	2-1	110	良好	145	良好	0.49
実施例22	22	2-1	105	良好	150	良好	0.50
実施例23	23	2-1	155	良好	210	良好	0.50
実施例24	24	2-1	135	良好	200	良好	0.52
実施例25	25	2-1	140	良好	190	良好	0.51
実施例26	26	2-1	115	良好	165	良好	0.52
実施例27	27	2-1	110	良好	155	良好	0.50
実施例28	28	2-1	145	良好	200	良好	0.55
実施例29	29	2-1	105	良好	145	良好	0.51
実施例30	30	2-1	200	良好	300	画像濃度低下中	0.54
実施例31	31	2-1	105	良好	145	良好	0.51
実施例32	32	2-1	120	良好	180	良好	0.59
実施例33	33	2-1	130	良好	180	良好	0.57
実施例34	34	2-1	120	良好	165	良好	0.72
実施例35	35	2-1	110	良好	160	良好	0.79
実施例36	36	2-1	110	良好	160	良好	0.52
実施例37	37	2-1	130	良好	170	良好	0.49
実施例38	38	2-1	125	良好	170	良好	0.44
比較例4	比較4	2-1	265	画像濃度低	380	画像濃度低下大、判別不可	1.02
比較例5	比較5	2-1	240	画像濃度低	350	画像濃度低下大、判別不可	0.93

【０１８５】
【表７】

実施例／比較例	感光体No.	例示化合物	初期		5万枚印刷後		
			明部電位(-V)	画像品質	明部電位(-V)	画像品質	摩耗量(μm)
実施例39	39	1-2	110	良好	150	良好	0.50
実施例40	40	1-5	120	良好	150	良好	0.51
実施例41	41	1-8	105	良好	155	良好	0.50
実施例42	42	1-11	110	良好	155	良好	0.51
実施例43	43	1-15	130	良好	170	良好	0.51
実施例44	44	2-4	115	良好	140	良好	0.51
実施例45	45	2-6	120	良好	145	良好	0.51
実施例46	46	2-7	120	良好	135	良好	0.51
実施例47	47	2-9	115	良好	140	良好	0.50
実施例48	48	2-14	130	良好	160	良好	0.51

【０１８６】

【表８】

実施例／比較例	感光体No.	例示化合物	初期		5万枚印刷後		
			明部電位(-V)	画像品質	明部電位(-V)	画像品質	摩耗量(μm)
実施例49	49	2-1	120	良好	160	良好	0.52
実施例50	50	2-1	130	良好	180	良好	0.57
実施例51	51	2-1	120	良好	165	良好	0.72
実施例52	52	2-1	110	良好	160	良好	0.79
実施例53	53	2-1	110	良好	160	良好	0.52
実施例54	54	2-1	130	良好	170	良好	0.49
実施例55	55	2-1	125	良好	170	良好	0.44
比較例6	比較6	2-1	265	画像濃度低	380	画像濃度低下大、判別不可	1.02
比較例7	比較7	2-1	240	画像濃度低	350	画像濃度低下大、判別不可	0.93

【０１８７】

表５～８の評価結果より、感光体の導電性支持体から最も離れた層に酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を添加することによって、明部電位を大幅に低減することが可能となった。さらに、５万枚印刷後においても明部電位上昇は少なく、前記一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物を添加した感光体では高画質画像が安定に得られることが確認された。また、それと同時に摩耗量についても抑制されており、耐摩耗性が大幅に向上していることが確認された。一方、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物が無添加の感光体や酸価が１０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）未満の感光体は、明部電位が初期から非常に高く、画像濃度の低下や解像度の低下を引き起こしており、５万枚印刷後では階調性が著しく低下したことによって画像の判別が不可能であった。さらに、これらの感光体は、印刷後の摩耗量が著しく増加しており、耐摩耗性の低下が顕著に見られた。

【０１８８】

また、電子写真感光体１、１１、２１、３１、３９～４８、及び電子写真感光体３についてを５０ｐｐｍの窒素酸化物ガス濃度に調整されたデシケータ中に４日間放置し、前後に

おける画像（解像度）評価を行った。

【０１８９】

【表９】

感光体 No.	初期画像品質 解像度(本/mm)	放置後画像品質 解像度(本/mm)
1	8.0	8.0
11	8.0	7.2
比較3	8.0	2.8
21	8.0	8.0
31	8.0	7.2
39	8.0	8.0
40	8.0	8.0
41	8.0	8.0
42	8.0	8.0
43	8.0	8.0
44	8.0	8.0
45	8.0	8.0
46	8.0	8.0
47	8.0	8.0
48	8.0	8.0

【０１９０】

表９の評価結果より、感光体の導電性支持体から最も離れた層に前記一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物を含有させることによって、酸化性ガスに対する耐性が大幅に向上することがわかる。また、酸価当量の多い感光体１１、３２において、実使用上問題ないレベルであるが、僅かながら解像度が低下する傾向がみられた。

【０１９１】

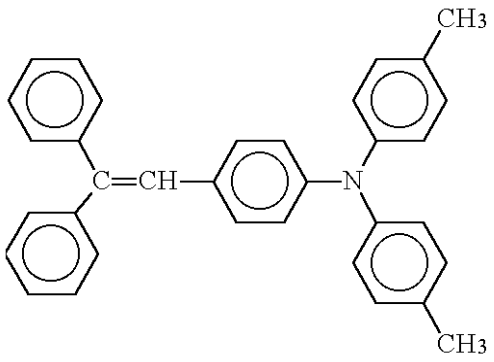
実施例５６

下記の組成の電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂを作製した。

◎保護層塗工液

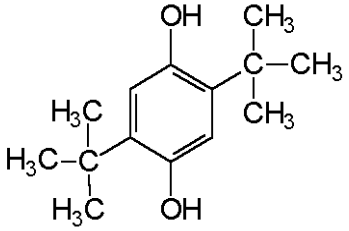
アルミナ（平均一次粒径：０．３μｍ、
スミコランダムＡＡ－０３　住友化学工業製）：　２部
例示化合物１－１で表される化合物：　０．５部
不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液（酸価１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ、
固形分５０％、ＢＹＫ－Ｐ１０４　ＢＹＫケミー製）：　０．０２部
下記構造式の電荷輸送物質：　３．５部

【化３９】



ポリカーボネート（Ｚポリカ、帝人化成製）：　６部
下記構造式のハイドロキノン系化合物：　０．００５部

【化４０】



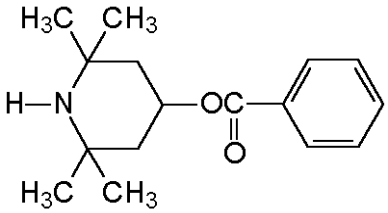
テトラヒドロフラン：　２２０部
シクロヘキサノン：　８０部

【０１９２】

実施例５７

実施例５６において、電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂに含まれるハイドロキノン系化合物を下記構造式のヒンダードアミン系化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｃを作製した。

【化４１】

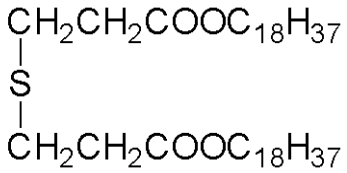


【０１９３】

実施例５８

実施例５６において、電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂに含まれるハイドロキノン系化合物を下記構造式の有機硫黄系化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｄを作製した。

【化４２】

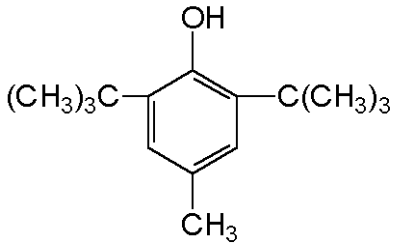


【０１９４】

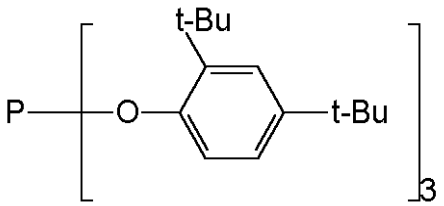
実施例５９

実施例５６において、電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂに含まれるハイドロキノン系化合物を下記構造式のヒンダードフェノール系化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｅを作製した。

【化４３】



【０１９５】
実施例６０
実施例５６において、電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂに含まれるハイドロキノン系化合物を下記構造式の有機燐系化合物に変更した以外は、同様にして電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｆを作製した。
【化４４】



【０１９６】
実施例６１～６５
実施例５６～６０において、電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂ～Ｆに含まれる例示化合物１－１で表される化合物を例示化合物２－１に変更した以外は、すべて同様にして電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｈ～Ｌを作製した。
【０１９７】
以上のようにして作製された実施例１（電子写真感光体保護層形成用塗工液Ａ）、実施例２１（電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｇ）、実施例５６～６５における電子写真感光体保護層形成用塗工液Ｂ～Ｆ、Ｈ～Ｌについて、室温環境下、暗所にて１週間静置保存し、塗工液の分光吸収特性変化を確認した。
【０１９８】
【表１０】

	６６５ｎｍにおける吸光度変化率
塗工液Ａ	１．１８
塗工液Ｂ	１．０１
塗工液Ｃ	１．０１
塗工液Ｄ	１．０７
塗工液Ｅ	１．０９
塗工液Ｆ	１．１１
塗工液Ｇ	１．１５
塗工液Ｈ	１．０１
塗工液Ｉ	１．０１
塗工液Ｊ	１．０５
塗工液Ｋ	１．０７
塗工液Ｌ	１．０８

（吸光度変化率）＝
（保存後における塗工液の吸光度）／（塗工液作製直後の吸光度）
【０１９９】
表１０の結果により、酸化防止剤を添加することによって、塩の生成が抑制され、電子写真感光体保護層形成用塗工液の保存安定性が大幅に向上し、特にハイドロキノン系化合物、及びヒンダードアミン系化合物において、その改善効果が顕著であることがわかる。
【０２００】
【発明の効果】
本発明によれば、高耐久化のために感光体の導電性支持体から最も離れた層にフィラーを含有させ、それによって発生しやすくなる画像ボケは、フィラーに絶縁性の高いフィラー

を使用することによって回避することができる。さらに、それによって顕著に起こる残留電位上昇に対しては、酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物を含有させることによって、抑制できる。酸価が１０～７００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）の有機化合物の添加効果は、残留電位の抑制だけに留まらず、フィラーの分散性を向上させ、同時に沈降抑制効果が得られたことにより、膜の透明性が向上し画像濃度ムラのない高解像度を有する画像を得ることが可能である。同時に前記一般式（１）及び／又は（２）で表される化合物を含有することにより、酸化性ガスなどに対する環境耐性が大幅に向上し、さらに、耐摩耗性の向上や塗膜欠陥の抑制が実現された上、塗工液の高寿命化が実現されたことにより、高耐久性を有し、かつ高解像度の画質が得られる感光体を安定に得ることが可能である。

即ち、本発明によって、電子写真方式の感光体の高耐久化と高画質化の両立が実現され、高画質画像が長期に渡って安定に得られる電子写真方式の感光体が提供される。

また本発明によって、長期に渡って保存安定性の極めて優れた感光体最表面層用塗工液、及び該塗工液を用いる感光体の製造方法が提供される。

さらにまた、本発明によって、上記感光体を用いることにより、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷、画像形成装置の小型化が可能であり、繰り返し使用においても高画質画像が安定に得られる画像形成方法、画像形成装置、及び該装置用プロセスカートリッジが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の単層型感光体の層構成を表す図である。

【図２】本発明の積層型感光体の層構成を表す図である。

【図３】本発明の単層型感光体の別の層構成を表す図である。

【図４】本発明の積層型感光体の別の層構成を表す図である。

【図５】本発明の積層型感光体のさらに別の層構成を表す図である。

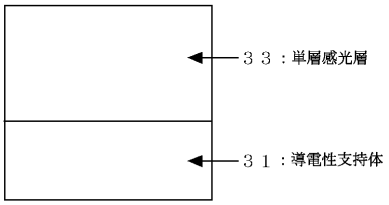
【図６】本発明の電子写真方式の画像形成方法、及び画像形成装置を説明するための図である。

【図７】本発明の別の電子写真方式の画像形成方法、及び画像形成装置を説明するための図である。

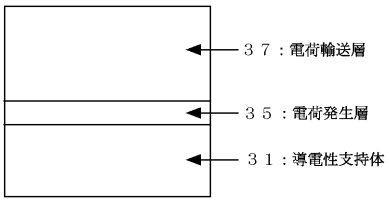
【図８】本発明の電子写真方式の画像形成装置用プロセスカートリッジを説明するための図である。

【図９】実施例１８で用いたチタニルフタロシアニンのＸＤスペクトルを表した図である。

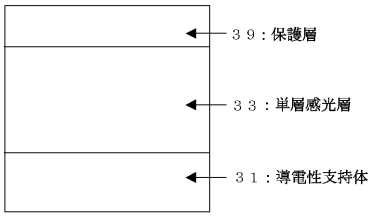
【図１】



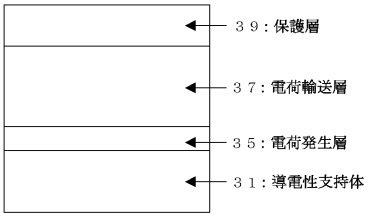
【図２】



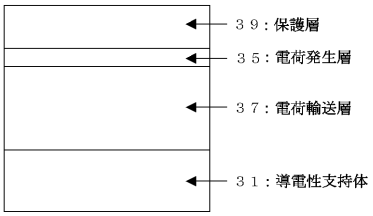
【図３】



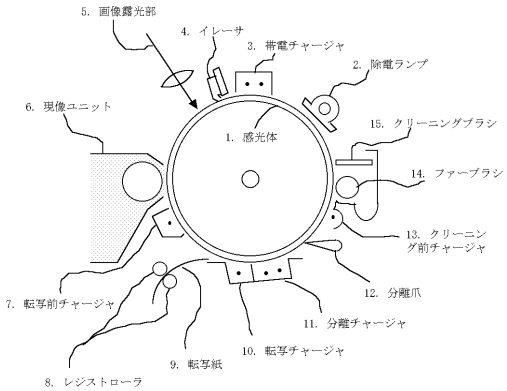
【図４】



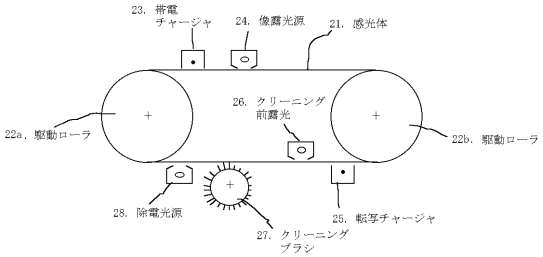
【図５】



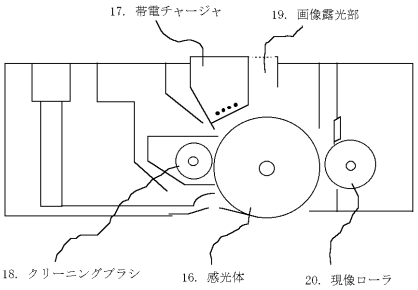
【図６】



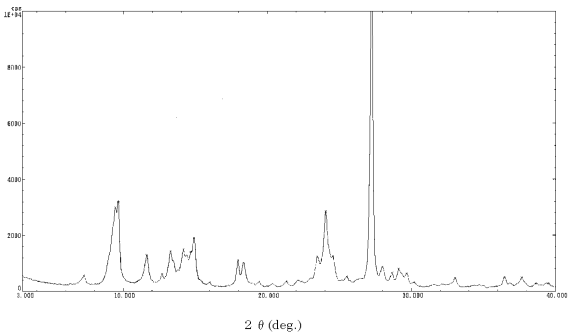
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
	G03G 5/07 103	

(72)発明者 田元 望
東京都大田区中馬込１丁目３番６号 株式会社リコー内
(72)発明者 紙 英利
東京都大田区中馬込１丁目３番６号 株式会社リコー内

Ｆターム(参考) 2H068 AA02 AA03 AA04 AA05 AA20 BA05 BA12 BA13 BB06 BB23
BB27 BB49 CA06 CA29 CA33 FA27 FB07

【要約の続き】
【選択図】なし