(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113703295 B
(45)授权公告日 2024.12.06

(21)申请号 202110548191.5
(22)申请日 2021.05.19
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113703295 A
(43)申请公布日 2021.11.26
(30)优先权数据
2020-089710 2020.05.22 JP
(73)专利权人 夏普株式会社
地址 日本国大阪府堺市堺区匠町1番地
(72)发明人 木原彰子 仓内敬广
(74)专利代理机构 深圳市赛恩倍吉知识产权代理有限公司 44334
专利代理师 汪飞亚
(51)Int.Cl.
G03G 5/04(2006.01)
G03G 5/06(2006.01)
(56)对比文件
JP H02256059 A,1990.10.16
审查员 陈雪红

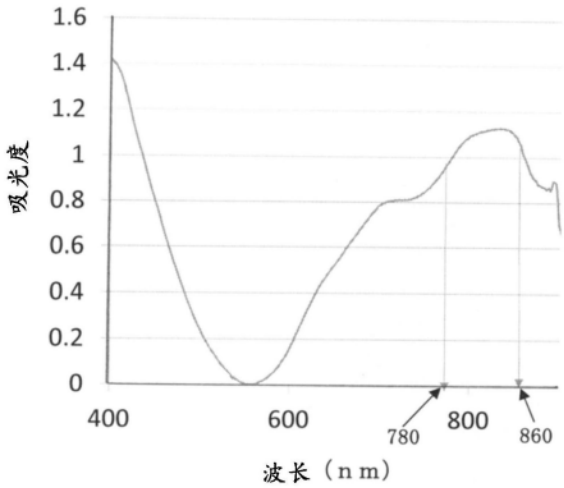
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

电子照相感光体以及具备电子照相感光体的图像形成装置

(57)摘要

提供一种电子照相感光体及具备该电子照相感光体的图像形成装置,该电子照相感光体的耐光性优异,在寿命里在长期的反复通电疲劳中也不会降低灵敏度,能够长期维持稳定的图像特性。通过具有下述特征的电子照相感光体解决上述课题:至少具备层叠型感光层,所述层叠型感光层在基体上依次层叠有含有电荷产生物质的电荷产生层和含有电荷传输物质的电荷传输层,所述电荷产生物质是在X射线衍射光谱中在布拉格角为7.3°、9.4°、11.6°、24.2°和27.3°处至少具有衍射峰的氧钛酞菁,所述层叠型感光层的特征在于,在分光吸收光谱中,在波长800～850nm具有最大吸收,且将波长400～800nm中最小吸光度作为0进行校正时的波长780nm的峰强度与波长860nm的峰强度的比率为0.6以上且1.2以下。



CN 113703295 B

1.一种电子照相感光体,其特征在于,

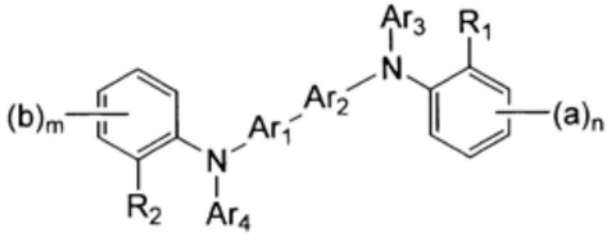
所述电子照相感光体至少具备层叠型感光层,所述层叠型感光层在基体上依次层叠有含有电荷产生物质的电荷产生层和含有电荷传输物质的电荷传输层,

所述电荷产生物质是在使用CuKα射线的X射线衍射光谱中在布拉格角2θ±0.2°为7.3°、9.4°、11.6°、24.2°和27.3°处至少具有衍射峰的氧钛酞菁,

所述层叠型感光层在分光吸收光谱中,在波长800～850nm具有最大吸收λ_{max},且将波长400～800nm中最小吸光度作为0进行校正时的波长780nm的吸光度Abs_{780nm}与波长860nm的吸光度Abs_{860nm}的比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.6以上且1.2以下,

所述电荷传输物质是由通式(1)表示的三烯胺二聚体化合物:

[化1]

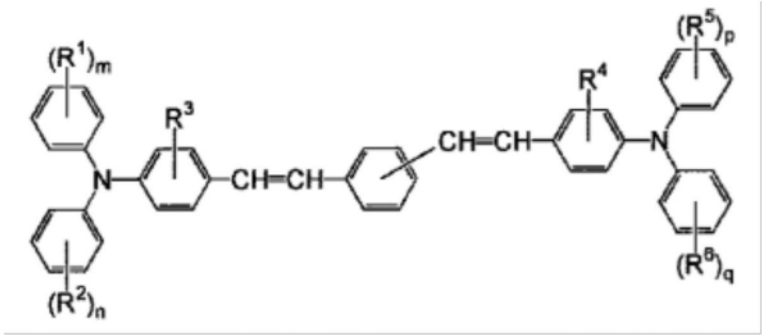


〔1〕

式中,Ar_1和Ar_2是相同或不同且能够具有取代基的炔基或能够具有取代基的杂环衍生的2价基团,Ar_3和Ar_4是相同或不同且能够具有取代基的芳基或能够具有取代基的杂环基,R_1和R_2相同或不同,且是氢原子或烷基,m和n是1～4的整数,a和b相同或不同,且是氢原子、卤原子、烷基、氟烷基、烷氧基或能够具有取代基的氨基,另外,在m或n为2以上的情况下,与相邻的位置键合的两个a或b相互合在一起形成亚甲基二氧基、亚乙二氧基、四亚甲基或丁二烯基,

所述电荷传输物质或者是由通式(2)表示的芪衍生物:

[化2]



〔2〕

式中,R^1、R^2、R^5和R^6相同或不同,且为烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或卤素原子,m、n、p和q相同或不同,且为0～3的整数,其中,R^1和R^2为相同的基团时,m和n为不同的整数,另外,R^5和R^6为相同的基团时,p和q为不同的整数,R^3和R^4相同或不同,且为氢原子或烷基。

2.根据权利要求1所述的电子照相感光体,其特征在于,

所述比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.75以上且1以下。

3.根据权利要求1所述的电子照相感光体,其特征在于,

所述氧钛酞菁具有0.15至0.3μm的平均粒径D50%。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的电子照相感光体,其特征在于,在所述基体与所

述层叠型感光层之间具有底涂层。

5.一种图像形成装置,其特征在于,至少包括:权利要求1至4中任一项所述的电子照相感光体;使所述电子照相感光体带电的带电单元;对带电的所述电子照相感光体进行曝光形成静电潜像的曝光单元;对通过曝光形成的所述静电潜像进行显影形成调色剂图像的显影单元;将通过显影形成的所述调色剂图像转印到记录介质上的转印单元;将转印后的所述调色剂图像定影在所述记录介质上形成图像的定影单元;除去并回收残留于所述电子照相感光体的调色剂的清洁单元;对残留于所述电子照相感光体的表面电荷进行除电的除电单元。

电子照相感光体以及具备电子照相感光体的图像形成装置

技术领域

[0001] 本发明关于电子照相感光体以及具备该电子照相感光体的图像形成装置。更详细而言,本发明涉及一种电子照相感光体以及具备该电子照相感光体的图像形成装置,该电子照相感光体具备感光层,该感光层含有作为电荷产生物质的具有特定的X射线衍射图案的氧钛酞菁,且该感光层具有特殊的分光吸收光谱。

背景技术

[0002] 使用电子照相技术形成图像的电子照相方式的图像形成装置多用于复印机、打印机、传真装置等。

[0003] 用于电子照相工艺的电子照相感光体(以下也称为“感光体”)通过在基体上层叠含有光导电性材料的感光层而构成。

[0004] 目前,正在进行具备以有机系光导电性材料为主要成分的感光层的感光体(也称为“有机系感光体”)的研究开发,目前占感光体的主流。

[0005] 作为有机系感光体,提出了在基体(也称为“导电性支撑体”)上具备使电荷产生物质及电荷传输物质(也称为“电荷移动物质”)分散于粘合剂树脂(也称为“粘结树脂”、“粘结剂树脂”)而得到的单层型感光层的构成、以及具备将电荷产生物质分散于粘结剂树脂中而得到的电荷产生层和使电荷传输物质分散于粘合剂树脂中而得到的电荷传输层依次层叠而成的层叠型感光层的构成。其中,后者的功能分离型的感光体的电子照相特性和耐久性优异,材料选择的自由度高,容易设计出各种感光体特性,被广泛地应用。

[0006] 其中,关于由电荷产生层和电荷传输层构成的有机感光体,提出了很多方案,所述电荷产生层是使特定的晶型的氧钛酞菁作为电荷产生物质分散于蒸镀膜、树脂中的层,所述电荷传输层是使低分子的有机化合物作为电荷传输物质分散于树脂中的层。

[0007] 虽然有机系感光体对长波长光具有高灵敏度、残留电位低、带电性高、静电特性优异,但因反复的电疲劳而无法维持这些优点成为课题。

[0008] 近年来,复印机等图像形成装置的高速化和小型化的要求不断提高。

[0009] 例如,作为高速化的手段,对黄色、品红色、青色、黑色用的图像形成要素,广泛采用排列有感光体、带电、曝光、显影、清洁、除电等的图像形成单元的串联方式。

[0010] 因此,为了实现装置的小型化,需要使各图像形成单元本身紧凑化,要求感光体的小径化。以往,为了延长感光体的维护周期,要求感光体的大径化,但通过采用串联方式,感光体的小径化是必要的。在感光体的小径化中,反复的电疲劳比以往更加严重,在延长感光体寿命(寿命)的方面存在很多技术问题。这样的劣化的原因是由各种材料的复合劣化导致的结果,虽然还未能查明,但作为原因之一,可以列举感光体的耐光性不充分。

[0011] 感光体在通常的使用中暴露于光下的情况不仅是复印机内部的光源。在对周边部件等进行更换部件的维护时、在机内卡纸时,感光体会暴露于外部光。由这些外部光引起的光疲劳与机内的电疲劳相比,损伤更大,成为引起图像劣化的原因。此外,在生产工序中,考虑到感光体对光的劣化,在短波长切割的荧光灯下需要细致地注意,也有可能降低生产率。

[0012] 针对这些课题,提出了各种技术。

[0013] 日本特开平10-048856号公报(专利文献1)及日本特开平11-184108号公报(专利文献2)中提出了将在380～480nm具有最大吸收波长的紫外线吸收剂添加到感光层的技术。

[0014] 日本特开2010-164639号公报(专利文献3)中提出了添加电子传输材料(电子传输物质)的技术,所述电子传输材料具有300～370nm的最大吸收波长,具有在730～800nm没有吸收波长的特定结构。

[0015] 然而,尽管均是向感光层中添加添加剂的方法,影响的大小有所不同,但捕获电荷传输的作用没有变化。

[0016] 此外,通过在感光层中添加低分子化合物,即使是少量也会带来耐印性降低的问题。

[0017] 如此,现状是复印机等图像形成装置对于高速化、小型化、感光体的小径化、长寿命的要求仍有不足。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开10-048856号公报

[0021] 专利文献2:日本特开11-184108号公报

[0022] 专利文献3:日本特开2010-164639号公报

发明内容

[0023] 本发明所要解决的技术问题

[0024] 因此,本发明的课题在于,提供一种电子照相感光体及具备该电子照相感光体的图像形成装置,该电子照相感光体使用了公知的晶型的氧钛酞菁作为电荷产生物质,其耐光性优异,在寿命期间在长期的反复通电疲劳中也不会降低灵敏度,能够长期维持稳定的图像特性,而对于高速化、小型化、感光体的小径化,也不会降低感光层的耐印刷性,在长期的使用中稳定地形成图像。

[0025] 用于解决技术问题的技术方案

[0026] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现:在使用具有特定的X射线衍射光谱的氧钛酞菁作为电荷产生物质的感光体中,感光层具有特定的分光吸收光谱,由此,即使在感光层中不添加紫外性吸收剂、或者降低其添加量,感光体的耐光性也显著提高,能够长期维持稳定的图像特性,从而完成了本发明。

[0027] 如此,根据本发明,至少具备层叠型感光层,所述层叠型感光层在基体上依次层叠有含有电荷产生物质的电荷产生层和含有电荷传输物质的电荷传输层,

[0028] 所述电荷产生物质是在使用CuKα射线的X射线衍射光谱中在布拉格角(2θ±0.2°)7.3°、9.4°、11.6°、24.2°和27.3°处至少具有衍射峰的氧钛酞菁,

[0029] 所述层叠型感光层的特征在于,在分光吸收光谱中,在波长800～850nm具有最大吸收,且将波长400～800nm中最小吸光度作为0进行校正时的波长780nm的吸光度(Abs_{780nm})与波长860nm的吸光度(Abs_{860nm})的比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.6以上且1.2以下。

[0030] 此外,根据本发明,提供了一种图像形成装置,其特征在于,至少包括:上述的电子照相感光体;使所述电子照相感光体带电的带电单元;对带电的所述电子照相感光体进行

曝光而形成静电潜像的曝光单元;对通过曝光形成的所述静电潜像进行显影而形成调色剂图像的显影单元;将通过显影形成的所述调色剂图像转印到记录介质上的转印单元;将转印后的所述调色剂图像定影在所述记录介质上而形成图像的定影单元;除去并回收残留于所述电子照相感光体的调色剂的清洁单元;对残留于所述电子照相感光体的表面电荷进行除电的除电单元。

[0031] 有益效果

[0032] 根据本发明,能够提供一种电子照相感光体及具备该电子照相感光体的图像形成装置,该电子照相感光体使用了公知的晶型的氧钛酞菁作为电荷产生物质,其耐光性优异,在寿命里在长期的反复通电疲劳中也不会降低灵敏度,能够长期维持稳定的图像特性,而对于高速化、小型化、感光体的小径化,也不会降低感光层的耐印刷性,在长期的使用中稳定地形成图像。

[0033] 在满足以下条件(1)至(4)中的任一条件的情况下,本发明的感光体发挥上述效果。

[0034] (1)比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.75以上且1以下。

[0035] (2)氧钛酞菁具有0.15~0.3μm的平均粒径D(50%)。

[0036] (3)电荷传输物质为通式(1)(“电荷传输层”的项中详细叙述)所示的三烯胺二聚体化合物或通式(2)(“电荷传输层”的项中详细叙述)所表示的芪衍生物。

[0037] (4)在基体与层叠型感光层之间具有底涂层。

附图说明

[0038] 图1是表示本发明的感光体(实施例1)的感光层的分光吸收光谱的图。

[0039] 图2是表示本发明的感光体(层叠型感光体)F01的主要部分的构成的概略剖视图。

[0040] 图3是表示本发明的图像形成装置100的主要部分的构成的示意侧视图。

[0041] 图4为表示制造例1的氧钛酞菁的X射线衍射光谱图案的图。

具体实施方式

[0042] (1)感光体

[0043] 本发明的感光体至少具备层叠型感光层,所述层叠型感光层在基体上依次层叠有含有电荷产生物质的电荷产生层和含有电荷传输物质的电荷传输层,

[0044] 所述电荷产生物质是在使用CuKα射线的X射线衍射光谱中在布拉格角(2θ±0.2°)7.3°、9.4°、11.6°、24.2°和27.3°处至少具有衍射峰的氧钛酞菁,

[0045] 所述层叠型感光层的特征在于,在分光吸收光谱中,在波长800~850nm具有最大吸收(λ_{max}),且将波长400~800nm中最小吸光度作为0进行校正时的波长780nm的吸光度(Abs_{780nm})与波长860nm的吸光度(Abs_{860nm})的比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.6以上且1.2以下。

[0046] 本发明的感光体的感光层具有上述的分光吸收光谱时,酞菁染料的λmax在长波长侧具有强吸收,这表明酞菁染料的分子间相互作用强。

[0047] 当感光层暴露于外部光时,与吸收的光能相当的量,被活性化成为激发状态,该激发状态越稳定,对图像造成的影响越大。因此,考虑了如何能够形成可从该激发状态迅速失活为基态的结构,但会影响感光层的耐光性。

[0048] 本发明的感光体推测为,由于感光层具有上述的分光吸收光谱,暴露于外部光且成为激发状态的电荷在酞菁染料的π-π键之间移动,容易快速地在基态失活,结果形成耐光性良好的感光层。

[0049] 即,本发明的感光体的特征在于,基体上具备的、含有特定的氧钛酞菁作为电荷产生物质的层叠型感光层具有特定的分光吸收光谱。

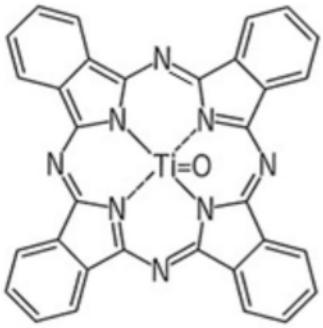
[0050] 首先,对氧钛酞菁以及层叠型感光层(以下也称为“感光层”)进行说明,之后对感光体和具备该感光体的图像形成装置进行说明。

[0051] <氧钛酞菁>

[0052] 在本发明中,用作电荷产生物质的氧钛酞菁在使用CuKα线的X射线衍射光谱中,在布拉格角(2θ±0.2°)7.3°、9.4°、11.6°、24.2°及27.3°处至少具有衍射峰。

[0053] 该氧钛酞菁由下式(A)表示。

[0054] [化1]

[0055] 

(A)

[0056] 由式(A)表示的氧钛酞菁可以通过例如日本特开平6-293769号公报、日本特开2003-18534号公报、日本特开平7-271073号公报以及Frank H,Moser及Arthur L.Thomas著,“PhthalocyanineCompound”,Reinhold Publishing Corporation(New York)于1963年记载的公知的合成方法来制造。

[0057] 公知的合成方法有使用卤化钛作为起始原料的情况和不使用的情况,但本发明人等确认,只要是具有上述X射线衍射光谱特征的氧钛酞菁,则与合成的起始原料及其方法无关,均能得到本发明的优异效果。但是,如后所述,含有氧钛酞菁中的氯之类的卤素有时会对感光体的带电性能造成不良影响,氧钛酞菁优选为来自不含氯等卤素的原料。

[0058] 以下例示合成方法。但是,以下的合成途径为一例,并不限于此。

[0059] 使苯二甲腈和四丁氧基钛等的钛醇盐在尿素的存在下,使温度维持在150℃,同时搅拌反应至少5小时以上。反应结束后过滤得到生成的氧钛酞菁。利用例如甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇等醇类;二氯乙烷、氯仿等氯系烃;二甲醚、二乙醚、四氢呋喃等醚类;丙酮、甲乙酮等酮类等溶剂对得到的产物进行洗涤,得到氧钛酞菁。由于氧钛酞菁不溶解于这些溶剂,附着于氧钛酞菁的杂质溶解,因此通过重复洗涤,能够将杂质的残留减少至极限。

[0060] 此外,将邻苯二甲腈和四氯化钛加热融解或者在α-氯萘等适当的溶剂中进行加热反应,合成二氯钛酞菁后,用碱或水进行水解,由此得到氧钛酞菁。

[0061] 再者,通过使异吲哚啉和四丁氧基钛等的四烷醇钛在N-甲基吡咯烷酮等适当的溶剂中进行加热反应,得到氧钛酞菁。该氧钛酞菁可以含有酞菁衍生物,其中酞菁衍生物的苯环的氢原子被氯、氟、硝基、氰基和磺基等取代基来取代。

[0062] 通过将这样得到的氧钛酞菁在水的存在下用二氯乙烷等与水不混溶的有机溶剂

进行处理,从而可以得到在本发明中作为电荷产生物质使用的结晶型的氧钛酞菁。

[0063] 作为其处理方法(晶体转换方法),可列举例如:使氧钛酞菁在水中溶胀并用有机溶剂进行处理的方法、不进行溶胀处理而将水添加至有机溶剂中并在其中投入氧钛酞菁粉末的方法等。

[0064] 作为使氧钛酞菁在水中溶胀的方法,例如,使氧钛酞菁溶解在10~30倍的浓硫酸中,当出现不溶物时,通过过滤等除去,使其在冷却后的水中析出。接着,用离子交换水等过滤得到的氧钛酞菁而除去酸,重复洗涤操作直至中性,得到湿滤饼(也称为“湿糊”)。

[0065] 使氧钛酞菁在水中溶胀时,可以使用均质混合机、涂料混合机、球磨机以及砂磨机等公知的搅拌、分散装置。

[0066] 这样,可以将无定形氧钛酞菁(低结晶性氧钛酞菁)转换为具有特定的衍射峰的氧钛酞菁晶体。

[0067] 更详细而言,对氧钛酞菁的晶体转换方法进行说明。

[0068] 具体而言,不干燥上述湿滤饼状的无定形氧钛酞菁(低结晶性钛氧基酞菁),通过在水和有机溶剂的存在下进行混合、搅拌,能够得到目标晶型。

[0069] 这里使用的有机溶剂可以单独是四氢呋喃,只要能得到期望的晶型,也可以是与甲苯、二氯甲烷、二硫化碳、邻二氯苯以及从1,1,2-三氯乙烷中选择的一种的混合溶剂。

[0070] 此外,通过将湿滤饼的不定形氧钛酞菁以充分的时间的搅拌或以机械应变力进行研磨,也能够得到本发明的氧钛酞菁。

[0071] 作为用于该处理的装置,除了一般的搅拌装置之外,还可以列举出匀质混合器、分散混合器、分散器、搅拌器、球磨机、砂磨机、超微磨碎机、超声波分散装置等。在处理后,通过公知的方法过滤,使用甲醇、乙醇或水等进行洗涤并分离即可。

[0072] 在本发明中,用作电荷产生物质的氧钛酞菁优选具有0.15~0.3μm的平均粒径D(50%)。

[0073] 例如,在分散后述的电荷产生层形成用涂布液时,氧钛酞菁被粉碎(破碎),其平均粒径小于0.15μm时,载体的产生效率降低,感光体的灵敏度有恶化趋势,另外,由于分散时染料的占有比率过高,在成膜时容易产生涂布缺陷,在长期使用时难以产生稳定的电荷。另一方面,如果平均粒径超过0.3μm,则在长期保管中的粒度分布趋于恶化,电荷产生层的成膜时容易产生涂布缺陷。

[0074] 更优选的氧钛酞菁的平均粒径为0.18~0.28μm。

[0075] 关于平均粒径的测量方法,在实施例中进行详述。

[0076] <感光层>

[0077] 本发明的感光体的感光层,在分光吸收光谱中,在波长800~850nm具有最大吸收(λ_{max}),且将波长400~800nm下的最小吸光度作为0进行校正时的波长780nm的吸光度(Abs_{780nm})与波长860nm的吸光度(Abs_{860nm})的比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.6以上且1.2以下。

[0078] 当最大吸收(λmax)小于波长800nm时,会有耐光性、重复使用导致的带电降低变差的情况。另一方面,即使最大吸收(λmax)超过850nm,耐光性也有时降低,因此最好落入本发明的规定范围内。

[0079] 优选的最大吸收的波长为800~830nm。

[0080] 此外,如果吸光度的比率小于0.6,则耐光性特别差,需要将紫外性吸收剂导入电

荷传输层(CTL)。认为这是因为,由于最大吸收(λmax)向低波长偏离,吸光度比率变小,因此氧钛酞菁间的相互作用减弱,另外,在暴露于强的外光时,在暴露于反复的电疲劳时在电荷产生层内生成的剩余载体不会失活而留下。与此相反,如果吸光度的比率超过1.2,则最大吸收(λmax)向低波长偏移,重复的VL(表面电位)上升会变大。

[0081] 优选的吸光度的比率为0.75以上且1以下。

[0082] 这样的感光层的分光吸收光谱(吸光度)的控制能够通过调整电荷产生物质的合成、电荷产生层形成用涂布液的分散时的分配条件(分散方法、分散时间、介质直径、介质量、介质的材质)来进行。

[0083] 在电荷产生物质的合成路径中,尽可能减少杂质是重要的。例如,脱酸工序的洗涤状态更接近pH7.0且降低硫酸离子浓度是重要的,在该工序中残留杂质时,吸收光谱的最大吸收(λmax)难以调整至长波长侧。由于杂质的存在,成为酞菁间的相互作用弱的晶体结构,因此在长期使用中对于维持稳定的电特性是重要的。

[0084] 此外,通过氧钛酞菁的结晶工序中的结晶条件、结晶溶剂的选定,能够降低杂质的残留量。结晶溶剂通过投入甲苯,能够强化杂质的清洗,但通过投入高沸点溶剂,晶体内残留溶剂变多,有时会影响其特性。优选抑制合成工序中的杂质,减少残留溶剂。

[0085] 另一方面,也可以进行基于分散的分配条件的调整。

[0086] 使用具备介质直径为0.1～3.0mm,优选为0.1～2.0mm的球形介质的粉碎装置进行分配。在介质直径大于2.0mm的情况下,存在粉碎效率降低的倾向。因此,不能在本发明的规定范围内调整最大吸收(λmax),或者因延长分散时间而使酞菁的占有比例过大,不会产生特性恶化、粒径变小,凝聚体生成的主要原因等弊端。

[0087] 此外,粉碎效率也因介质的材质而改变,最佳条件受酞菁染料影响,因此,需要根据各种材料选定最佳的分散条件。只要最大吸收波长在本发明的规定范围内,则来自合成工序的调整、来自分配条件的调整等不作特别限定,能够维持本发明所记载的效果。

[0088] <电子照相感光体>

[0089] 本发明的感光体至少具备层叠型感光层,所述层叠型感光层在基体上依次层叠有含有电荷产生物质的电荷产生层和含有电荷传输物质的电荷传输层。

[0090] 以下使用附图说明本发明的感光体,但本发明并不限定于此。

[0091] 图2是表示本发明的感光体(层叠型感光体)F01的主要部分的构成的概略剖视图。

[0092] 层叠型感光体F01具备感光层,该感光层在基体F1上依次层叠有底涂层F21、含有电荷产生物质的电荷产生层F22和含有电荷传输物质的电荷传输层F23。图中,Fa表示感光体表面。

[0093] <基体F1>

[0094] 基体(也称为“导电性基体”或“导电性支撑体”)具有作为感光体的电极的功能和作为支撑构件的功能,其构成材料只要是在该技术领域中使用的材料则没有特别限定。

[0095] 具体而言,可举出铝、铝合金、铜、锌、不锈钢及钛等金属材料;以及在表面进行了金属箔层压、金属蒸镀处理、或蒸镀或涂布导电性高分子、氧化锡、氧化铟等导电性化合物的层的聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙及聚苯乙烯等高分子材料、硬质纸及玻璃等。其中,从加工的容易性的方面考虑,优选铝,特别优选JIS3003系、JIS5000系及JIS6000系等的铝合金。

[0096] 导电性支撑体的形状并不限定于图3所示那样的圆筒状(鼓状),也可以是片状、圆

柱状、环形带状等。

[0097] 此外,在导电性支承体的表面,根据需要,也可以在不影响画质的范围内,为了防止激光引起的干涉条纹,实施阳极氧化膜处理、利用药品或热水等的表面处理、着色处理或对表面进行粗糙化等漫反射处理。

[0098] <底涂层F21>

[0099] 本发明的感光体优选在基体与层叠型感光层之间具备底涂层(也称为“中间层”)。

[0100] 通常,底涂层包覆基体的表面的凹凸而均匀,提高层叠型感光层的成膜性,抑制感光层从导电性支承体的剥离,提高基体与感光层的粘接性。具体而言,能够防止电荷从基体向感光层的注入,防止感光层的带电性降低,能够防止图像的灰雾(所谓的发黑)。

[0101] 底涂层例如可通过使粘合剂树脂溶解或分散于适当的溶剂中来调制底涂层用涂布液,将该涂布液涂布于基体的表面,通过干燥除去有机溶剂而形成。

[0102] 作为粘合剂树脂,可举出缩醛树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、黑色素树脂、聚氨酯树脂等。粘合剂树脂要求如下特性:不会对在底涂层上形成感光体层时使用的溶剂产生溶解、溶胀等;与导电性支撑体的粘接性优异;具有可挠性等,因此,在上述粘合剂树脂中,优选聚酰胺树脂,特别优选含有醇可溶性尼龙树脂和哌嗪系化合物的聚酰胺树脂。

[0103] 作为醇可溶性尼龙树脂,例如可举出如尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙11和尼龙12等的均聚或共聚尼龙、N-烷氧基甲基改性尼龙那样使尼龙化学改性的类型等。

[0104] 此外,也可以使用使粘合剂树脂交联的固化剂,作为固化膜。作为固化剂,从涂液的保存稳定性、电特性的观点出发,优选封端异氰酸酯。

[0105] 作为溶剂,例如可列举水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、异丁醇等低级醇类;丙酮、环己酮、2-丁酮等酮类;四氢呋喃、二噁烷、乙二醇、二乙醚等醚类;二氯甲烷、氯乙烯等卤化烃类。这些溶剂可以从粘合剂树脂的溶解性、底涂层的表面平滑性等中选择适当的溶剂,单独一种或者组合两种以上使用。

[0106] 在这些溶剂中,出于对地球环境的考虑,也可以适宜地使用非卤素系有机溶剂。

[0107] 底涂层形成用涂布液可以含有金属氧化物粒子。金属氧化物粒子能够容易地调节底涂层的体积电阻值,能够进一步抑制电荷向电荷产生层的注入,并且能够在各种环境下维持感光体的电特性。

[0108] 作为能够用于金属氧化物粒子的材料,例如可列举氧化钛、氧化铝、氢氧化铝以及氧化锡等。

[0109] 作为底涂层形成用涂布液中的粘合剂树脂和金属氧化物粒子的合计质量A与溶剂的质量B的比率(A/B),例如优选为1/99~30/70左右,特别优选为2/98~40/60左右。

[0110] 此外,作为粘合剂树脂的质量C与金属氧化物粒子的质量D的比率(C/D),例如优选为90/10~1/99左右,特别优选为70/30~5/95左右。

[0111] 底涂层用涂布液的涂布方法只要考虑涂布液的物性和生产率等而适当选择最佳的方法即可,例如可列举喷涂法、棒涂法、辊涂法、刮刀涂布法、环涂法和浸渍涂布法等。

[0112] 其中,浸渍涂布法是将基体浸渍在充满了涂布液的涂布槽之后,以恒定速度或者逐次变化的速度提起,因而在基体的表面形成层的方法比较简单,优点在于生产率以及成本的方面,因此能够适用于感光体的制造。在用于浸渍涂布法的装置中,为了使涂布液的分

散性稳定,也可以设置以超声波产生装置为代表的涂布液分散装置。

[0113] 可以通过自然干燥除去涂膜中的溶剂,也可以通过加热强制性地除去涂膜中的溶剂。

[0114] 这样的干燥工序中的温度只要是能够除去所使用的溶剂的温度即可,并不特别限定,但50～140℃左右是适合的,特别优选80～130℃左右。

[0115] 当干燥温度低于50℃时,干燥时间会变长,此外,会有溶剂不能充分蒸发而残留在感光体层中的情况。此外,如果干燥温度超过约140℃,则感光体的重复使用时的电特性变差,所得到的图像会劣化。

[0116] 这样的温度条件不仅在底涂层上,而且在后述的感光层等的层形成或其他处理中也是通用的。

[0117] 底涂层的膜厚没有特别限定,优选为0.01～20μm,更优选为0.05～10μm。

[0118] 当底涂层的膜厚小于0.01μm时,有时无法得到来自导电性基体侧的电子注入的阻滞性、以及对于由光散射引起的干涉条纹的对策的充分的效果。另一方面,若底涂层的膜厚超过20μm,则连续印字时的灵敏度变化变大,进而图像浓度的变化变大。

[0119] <电荷产生层F22>

[0120] 电荷产生层在图像形成装置等电子照相装置中,具有通过吸收半导体激光那样的光束等光发射装置照射的光而产生电荷的功能,以电荷产生物质为主要成分,根据需要可含有粘合剂树脂或添加剂。

[0121] 作为电荷产生物质,使用上述氧钛酞菁,在其效果不受阻碍的范围内,可以并用在该技术领域中公知的其它电荷产生物质,本发明的感光体由于因应氧钛酞菁的含量而使特性得到改善,所以其含量越多越好,优选至少含有80％以上。

[0122] 作为电荷产生层的形成方法,优选将电荷产生物质利用以往公知的方法分散于将粘合剂树脂混合到溶剂中而得到的粘合剂树脂溶液中,将电荷产生层用涂布液涂布在底涂层上的方法。以下,对该方法进行说明。

[0123] 作为其它电荷产生物质,可列举出与上述氧钛酞菁在晶型上不同的α型、β型、Y型、无定形的氧钛酞菁或镓等其它金属酞菁类、单偶氮系染料、双偶氮系染料及三偶氮系染料等偶氮系染料、靛蓝及硫靛蓝等靛系染料、苝酰亚胺及苝酸酐等苝系染料、蒽醌及芘醌等多环醌系染料、氧钛酞菁等金属酞菁及无金属酞菁等酞菁系染料、方酸菁色素、吡喃鎓盐类、噻喃(Thiopyrylium)鎓盐类、三苯基甲烷系色素等有机导电性材料、以及硒和非晶硅等无机光导电性材料等,可以适当选择使用具有适当曝光灵敏度的物质。

[0124] 作为粘合剂树脂,没有特别限定,可以使用在该技术领域中使用的具有粘结性的树脂和在上述底涂层中例示的粘合剂树脂,优选与电荷产生物质的相容性优异的粘合剂树脂。

[0125] 具体而言,可举出聚酯、聚苯乙烯、聚氨酯、酚醛树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚芳酯、苯氧基树脂、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯醇缩甲醛、以及包含构成这些树脂的重复单元中的两个以上重复单元的共聚物树脂等。作为共聚物树脂,例如可列举氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂、氯乙烯-醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物树脂以及丙烯腈-苯乙烯共聚物树脂等绝缘性树脂等。这些粘合剂树脂可以单独使用一种或者组合两种以上使用。

[0126] 在本发明中,优选在上述粘合剂树脂中,是通过2种以上的醛和聚乙烯醇的缩醛化反应得到的树脂,其重均分子量为6万以上且20万以下。

[0127] 重均分子量若低于6万,则本发明的氧钛酞菁的分散性会变差,容易产生成膜性的不良,长期保管中的分散稳定性会发生问题。另一方面,如果重均分子量超过20万,则由于分散涂液的粘度上升,氧钛酞菁的结晶体系会崩溃。

[0128] 更优选的重均分子量的范围为8万以上且12万以下。

[0129] 重均分子量可以通过公知的方法来测量。

[0130] 作为溶剂,例如可列举:二氯甲烷、二氯乙烷等卤化烃类;丙酮、甲基乙基酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;四氢呋喃(THF)、二噁烷等醚类;1,2-二甲氧基乙烷等乙二醇的烷基醚类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等非质子性极性溶剂等。这些溶剂可以单独使用一种或者组合两种以上使用。

[0131] 在这些溶剂中,出于对地球环境的考虑,也可以适宜地使用非卤素系有机溶剂。

[0132] 与底涂层同样地,为了使电荷产生物质溶解或分散于粘合剂树脂溶液中,可以使用涂料搅拌器、球磨机以及砂磨机等分散机。此时,优选为,适当设定分散条件,使得从容器和构成分散机的构件因磨损等而产生杂质,不会混入到涂布液中。

[0133] 作为电荷产生物质的质量E与粘合剂树脂的质量F的比率(E/F),例如优选为80/20～55/45左右。

[0134] 如果比率(E/F)超过80/20、即电荷产生物质的质量E变大,则电荷产生物质过多,在粘合剂树脂中的分散稳定性变差。另一方面,如果比率(E/F)小于55/45、即电荷产生物质的质量E变小,则电荷产生效率降低且灵敏度恶化。

[0135] 更优选的比率为60/40～70/30左右。

[0136] 电荷产生层的膜厚没有特别限定,优选为0.05～5μm,更优选为0.1～1μm。

[0137] 电荷产生层的膜厚小于0.05μm时,光吸收的效率降低,感光体的灵敏度降低。另一方面,若电荷产生层的膜厚超过5μm,则在电荷产生层内部的电荷移动成为消除感光层表面的电荷的过程的限速阶段,感光体的灵敏度降低。

[0138] <电荷传输层F23>

[0139] 电荷传输层具有接受由电荷产生物质产生的电荷并传输至感光体的表面(图2中的Fa)的功能,含有电荷传输物质和粘合剂树脂,并根据需要含有添加剂。

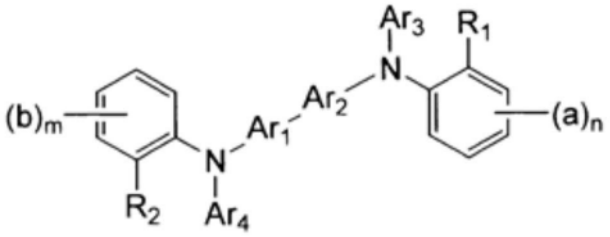
[0140] 作为电荷传输物质,没有特别限定,可以使用在该技术领域中使用的化合物。

[0141] 具体而言,可列举出咔唑衍生物、芘衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、噻唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、咪唑啉酮衍生物、咪唑啉衍生物、双咪唑啉衍生物、苯乙烯基化合物、腙化合物、多环芳香族化合物、吲哚衍生物、吡唑啉衍生物、噁唑啉酮衍生物、苯并咪唑衍生物、喹唑啉衍生物、苯并呋喃衍生物、吖啶衍生物、吩嗪衍生物、氨基芪衍生物、三芳基胺衍生物、苯二胺衍生物、芪衍生物、二苯胺衍生物、二苯并噻衍生物、在主链或侧链上具有由这些化合物衍生的基团的聚合物(聚-N-乙烯基咔唑、聚-1-乙烯基芘、乙基咔唑-甲醛树脂、三苯甲烷聚合物、聚-9-乙烯基蒽聚合物)、聚硅烷等。这些电荷传输物质可以单独使用一种或组合两种以上而使用。

[0142] 在这些电荷传输物质中,特别优选以下说明的通式(1)所示的三烯胺二聚体化合物和通式(2)所示的芪衍生物。

[0143] 三烯胺二聚体化合物由通式(1)表示：

[0144] [化2]

[0145] 

〔1〕

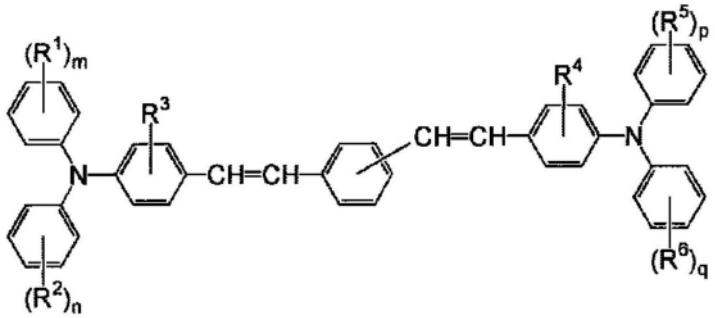
[0146] 式中，Ar_1和Ar_2是相同或不同、可具有取代基的炔基或可具有取代基的杂环衍生的2价基团，Ar_3和Ar_4是相同或不同、可具有取代基的芳基或可具有取代基的杂环基，R_1和R_2相同或不同，是烷基，m和n是1～4的整数，a和b相同或不同，是氢原子、卤原子、烷基、氟烷基、烷氧基或可具有取代基的氨基，另外，在m或n为2以上的情况下，与相邻的位置键合的两个a或b相互合在一起形成亚甲基二氧基、亚乙二氧基、四亚甲基或丁二烯基。

[0147] 作为通式(1)的三烯胺二聚体化合物，例如可列举出日本专利第4604083号公报中记载的化合物，可以通过该公报中记载的方法合成。

[0148] 具体而言，可以举出实施例中使用的、Ar_1和Ar_2为对亚苯基、Ar_3和Ar_4为苯基、R_1和R_2为氢原子、a和b为甲基、原子个数n和m为1的结构式(a)的三烯胺二聚体化合物(三烯胺系化合物)。

[0149] 芪衍生物用通式(2)表示：

[0150] [化3]

[0151] 

(2)

[0152] 式中，R^1、R^2、R^5和R^6相同或不同，为烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或卤素原子，m、n、p和q相同或不同，为0～3的整数，其中，R^1和R^2为相同的基团时，m和n为不同的整数，另外，R^5和R^6为相同的基团时，p和q为不同的整数，R^3和R^4相同或不同，为氢原子或烷基。

[0153] 通式(2)的芪衍生物例如可列举日本专利第3272257号公报中记载的化合物，可以通过该公报中记载的方法合成。

[0154] 具体而言，可以举出实施例中使用的R^1、R^2、R^5和R^6为甲基、R^3和R^4为氢原子、原子个数n和p为1、原子个数m和q为1的结构式(b)的芪衍生物(芪类化合物)。

[0155] 对通式(2)的取代基R^1、R^2、R^5和R^6进行说明。

[0156] 作为烷基，例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等碳原子数为1～6的烷基。

[0157] 作为烷氧基，例如可以列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等碳数为1～6的烷氧基。

[0158] 作为芳基，例如可列举出苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、联苯基、邻三联苯等芳基。

[0159] 作为芳烷基,例如可举出苄基、苯乙基、二苯甲基、三苯甲基等芳烷基。

[0160] 作为卤素原子,可以列举出氟、氯、溴、碘等。

[0161] 取代基R^1、R^2、R^5和R^6的原子个数m、n、p及q为2以上时,各取代基可以互不相同,例如取代基R^1的原子个数m为2时,同一苯环上也可以取代有甲基与乙基、甲基与乙氧基这样的不同的基团。

[0162] 作为通式(1)的取代基R^3和R^4的烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基等碳原子数为1～3的烷基。

[0163] 作为电荷传输层的形成方法,优选利用以往公知的方法将电荷传输物质分散于将粘合剂树脂混合于溶剂中而得到的粘合剂树脂溶液中,并将电荷传输层用涂布液涂布于电荷产生层上的方法。以下对该方法进行说明。

[0164] 作为粘合剂树脂,没有特别限定,可以使用在该技术领域中使用的具有粘合性的树脂,优选与电荷传输物质的相容性优异的树脂。

[0165] 具体而言,可举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等乙烯基聚合物树脂及它们的共聚物树脂、以及聚碳酸酯、聚酯、聚酯碳酸酯、聚砜、苯氧基树脂、环氧树脂、硅酮树脂、聚芳酯、聚酰胺、聚醚、聚氨酯、聚丙烯酰胺、酚醛树脂、聚苯醚等树脂、将这些树脂部分地交联而成的热固化性树脂等。这些粘合剂树脂可以单独使用一种或组合两种以上使用。

[0166] 其中,聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯及聚苯醚的体积电阻值为$10^{13}\Omega$以上,电绝缘性优异,并且成膜性、电位特性等也优异,因而优选,特别优选聚碳酸酯。

[0167] 作为溶剂,例如可列举:苯、甲苯、二甲苯和一氯代苯等芳香族烃;二氯甲烷和二氯乙烷等卤化烃;四氢呋喃、二噁烷和二甲氧基甲基醚等醚类;以及N,N-二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂等。另外,也可以根据需要进一步添加醇类、乙腈或甲乙酮等溶剂来使用。这些溶剂可以单独使用一种或者组合两种以上使用。

[0168] 在这些溶剂中,出于对地球环境的考虑,也可以适宜地使用非卤素系有机溶剂。

[0169] 在不妨碍本发明的效果的范围内,电荷传输层可以含有添加剂。

[0170] 作为添加剂,例如可列举出用于提高耐光性的紫外线吸收剂,具体而言,可列举出实施例中使用的紫环酮系染料。

[0171] 但是,向电荷传输层添加添加剂会形成电荷传输的阱,对感光体的特性造成不良影响,其添加量相对于电荷传输物质为1～10质量份左右。

[0172] 作为电荷传输物质的质量G与粘合剂树脂的质量H的比例(G/H),例如优选为10/12～10/30左右。

[0173] 电荷传输层的膜厚没有特别限定,优选为5～50μm,更优选为10～40μm左右。

[0174] 若电荷传输层的膜厚小于5μm,则感光体表面的带电保持能力会降低。另一方面,电荷传输层的膜厚超过50μm时,感光体的分辨率会降低。

[0175] (2)图像形成装置100

[0176] 本发明的图像形成装置至少包括:本发明的感光体;使感光体带电的带电单元;对带电的感光体进行曝光而形成静电潜像的曝光单元;对通过曝光形成的静电潜像进行显影而形成调色剂图像(可视化)的显影单元;将通过显影形成的调色剂图像转印到记录介质上的转印单元;将转印后的调色剂图像定影在记录介质上而形成图像的定影单元;除去并回收残留于感光体的调色剂的清洁单元;对残留于感光体的表面电荷进行除电的除电单元。

[0177] 以下,基于附图对本发明的图像形成装置及其动作进行说明,但并不限定于以下的记载内容。

[0178] 图3是表示本发明的图像形成装置100的主要部分的构成的示意侧视图。

[0179] 图3的图像形成装置(激光打印机)100包括本发明的感光体1(相当于图2的F01)、曝光单元(半导体激光器)31、带电单元(带电器)32、显影单元(显影器)33、转印单元(转印带电器)34、传输带(未图示)、定影单元(定影器)35、清洁单元(清洁器)36构成。符号51表示记录介质(记录纸或转印纸)。

[0180] 感光体1被旋转自如地支承于图像形成装置100主体,被未图示的驱动单元驱动并绕旋转轴线44沿箭头41方向旋转。驱动单元包括例如电动机和减速齿轮构成,将其驱动力传递到构成感光体1的芯体的导电性支撑体,从而以规定的圆周速度驱动感光体1旋转。带电单元(带电器)32、曝光单元31、显影单元(显影器)33、转印单元(转印带电器)34以及清洁单元(清洁器)36以该顺序沿着感光体1的外周面从由箭头标记41表示的感光体1的旋转方向上游侧朝向下游侧设置。

[0181] 带电器32是使感光体1的外周面(相当于图2的感光体F01)以规定电位均匀地带电的带电单元。作为带电单元,例如可以列举出带电充电器的电晕带电方式那样的非接触带电方式,以及例如带电辊或者带电刷的接触带电方式。

[0182] 曝光单元31具备半导体激光器作为光源,通过将从光源输出的激光束照射到带电器32与显影器33之间的感光体1的表面,对带电的感光体1的外周面实施与图像信息对应的曝光。光沿作为主扫描方向的感光体1的旋转轴线44的延伸方向进行重复扫描,使其成像并在感光体1的表面依次形成静电潜像。即,通过带电器32均匀地带电的感光体1的带电量因激光束的照射和非照射而产生差异,从而形成静电潜像。

[0183] 显影器33是利用显影剂(调色剂)对通过曝光形成于感光体1的表面的静电潜像进行显影的显影单元,且具备:显影辊33a,面向感光体1设置,向感光体1的外周面供给调色剂;以及壳体33b,将显影辊33a支承为能够绕着与感光体1的旋转轴线44平行的旋转轴线旋转,并且在其内部空间收容包含调色剂的显影剂。

[0184] 转印带电器34是转印单元,其将通过显影在感光体1的外周面形成的作为可视图像的调色剂图像,通过未图示的传输单元,从箭头42方向转印到作为在感光体1与转印带电器34之间提供的的记录介质,即转印纸51上。转印带电器34例如为接触式的转印单元,其具备带电单元,通过向转印纸51提供与调色剂相反极性的电荷而使调色剂图像转印至转印纸51上。

[0185] 清洁器36是在转印带电器34进行的转印动作后除去并回收残留于感光体1的外周面的调色剂的清扫单元,且清洁器36具备剥离残留于感光体1的外周面的调色剂的清洁刮板36a、以及收容被清洁刮板36a剥离的调色剂的回收用壳体36b。此外,该清洁器36与未图示的除电灯一起设置。

[0186] 此外,在图像形成装置100中,在通过感光体1与转印带电器34之间的转印纸51传输的下游侧,设置有定影器35,该定影器35是使转印的图像定影的定影单元。定影器35具备:加热辊35a,具有未图示的加热单元;以及加压辊35b,与加压辊35a相对设置,且被按压于加热辊35a而形成抵接部。

[0187] 标号37表示将转印纸和感光体分离的分离单元,标号38表示收纳图像形成装置的

上述各单元的机壳。

[0188] 以如下方式进行由该图像形成装置100的图像形成动作。

[0189] 首先,当感光体1被驱动单元沿箭头41方向旋转驱动时,通过设置在比曝光单元31的光的成像点更靠感光体1的旋转方向上游侧的带电器32,使感光体1的表面均匀带电为正的规定电位。

[0190] 接着,从曝光单元31对感光体1的表面照射与图像信息对应的光。感光体1通过该曝光,被光照射的部分的表面电荷被除去,被光照射的部分的表面电位与未被光照射的部分的表面电位产生差异,形成静电潜像。

[0191] 从显影器33向形成有静电潜像的感光体1的表面供给调色剂,使静电潜像显影并形成调色剂图像,该显影器33设置在比曝光单元31的光的成像点更靠感光体1的旋转方向下游侧的位置。

[0192] 与对感光体1的曝光同步地,向感光体1与转印带电器34之间供给转印纸51。通过转印带电器34对所供给的转印纸51提供与调色剂极性相反的电荷,将形成在感光体1的表面的调色剂图像转印在转印纸51上。

[0193] 转印有调色剂图像的转印纸51由传输单元传输至定影器35,在通过定影器35的加热辊35a与加压辊35b的抵接部时被加热和加压,调色剂图像定影于转印纸51成为稳固的图像。这样形成了图像的转印纸51通过传输单元向图像形成装置100的外部排出。

[0194] 另一方面,在转印带电器34进行色调剂图像的转印后,残留在感光体1的表面上的调色剂被清洁器36从感光体1的表面剥离并回收。这样去除了调色剂的感光体1的表面的电荷被来自除电灯的光除去,感光体1的表面上的静电潜像消失。然后,感光体1被进一步旋转驱动,反复进行再次从带电开始的一系列动作,从而连续地形成图像。

[0195] 上述的图像形成装置100是黑白的图像形成装置(打印机),例如,也可以是能够形成彩色图像的中间转印方式的彩色图像形成装置。具体而言,也可以是将分别形成有调色剂图像的多个电子照相感光体沿规定方向(例如水平方向H或大致水平方向H)并列设置的构成,即所谓的串联式的全彩色图像形成装置。此外,图像形成装置100也可以是其他彩色图像形成装置、复印机、复合机或传真装置。

[0196] [实施例]

[0197] 以下,通过制造例、比较制造例、实施例以及比较例对本发明进行具体说明,但本发明只要不超出其主旨,并不限定于以下的实施例。

[0198] 如以下所述,在实施例1～6、8～10和比较例1～6中,作为电荷产生物质,分别制作在制造例1～6和比较制造例1～3中制造的电荷产生涂液,在基体上依次涂布底涂层形成用涂布液、电荷产生层形成用涂布液和电荷传输层形成用涂布液,制作在基体F1上依次层叠底涂层F21、电荷产生层F22以及电荷传输层F23而成的图2的层叠型感光体F01。

[0199] 此外,在实施例7中,除了未形成底涂层F21以外,与实施例1同样地制作层叠型感光体。

[0200] <氧钛酞菁的合成>

[0201] (制造例1)

[0202] 将30份1,3-二亚氨基异吲哚啉与210份环丁砜混合,在氮气流下180℃加热搅拌,滴加21份四丁醇钛。滴下结束后,保持180℃并搅拌6小时使其反应。反应结束后,放冷后,过

滤析出物,将得到的析出物的粉体用氯仿洗涤,接着,用甲醇进行细心洗涤,再用85℃的热水进行数次洗涤后,干燥得到粗氧钛酞菁。

[0203] 将所得到的进行了热水洗涤处理的粗氧钛酞菁中的5份在100份硫酸中,3～5℃下搅拌,使其慢慢溶解并过滤。反应温度超过5℃时,存在酞菁分解的可能性,因此将温度管理贯彻到5℃以下。

[0204] 将得到的硫酸溶液在3500份冰水中搅拌并每次少量滴下。在此期间,将冰水的温度始终控制在5℃以下。将析出的晶体过滤,接着用清洗液反复进行悬浮洗涤,得到作为目标的氧钛酞菁的湿滤饼。由洗涤液的pH测量的结果6.8能够确定完成了脱酸洗涤。

[0205] 在得到的湿滤饼中加入150份四氢呋喃,在室温下通过均质混合机以转速2200rpm进行搅拌,1小时后,立即进行减压过滤。用四氢呋喃清洗在过滤装置上得到的晶体,得到9份四氢呋喃的湿滤饼。将其在减压下(5mmHg)、70℃下干燥两天,得到8份氧钛酞菁晶体。进而,将所得到的3g氧钛酞菁晶体通过四氢呋喃再次进行第二次的结晶处理,减压干燥,得到制造例1的氧钛酞菁晶体。

[0206] 作为电荷产生物质,将所得到的3质量份氧钛酞菁、以及作为粘合剂树脂使用2质量份聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂(积水化学工业株式会社制,商品名:BX-1)加入至32质量份环己酮、128质量份甲乙酮,作为介质使用玻璃珠(As-one株式会社制,商品名:BZ-1,珠直径:1mm),利用涂料搅拌机进行0.5小时分散处理,制备20g电荷产生层形成用涂布液。

[0207] 使用下述装置,在下述的条件下测定得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱。另外,涂布液的干固物的X射线衍射光谱相当于含有的氧钛酞菁的X射线衍射光谱。

[0208] X射线衍射装置:株式会社理学制,型号:ATX-G(薄膜结构评价用)

[0209] X射线源:CuKα=1.541Å

[0210] 电压:50kV

[0211] 电流:300mA

[0212] 启动角度:5.0度

[0213] 停止角度:30.0度

[0214] 步进角度:0.02度

[0215] 测量时间:5度/min

[0216] 测量方法:θ/2θ扫描法

[0217] 图4是表示制造例1的氧钛酞菁的X射线衍射光谱图案的图,由该图确认在布拉格角7.3°、9.4°、11.6°、24.2°及27.3°处具有衍射峰。以下也同样地测量氧钛酞菁的X射线衍射光谱图案。

[0218] 此外,使用激光衍射式粒度分布测量装置(日机装株式会社(现:Microtrac-BEL株式会社)制、型号:Microtrac MT-3000II)对得到的电荷产生层形成用涂布液测定氧钛酞菁的平均粒径D(50%)。

[0219] 结果可知,制造例1的氧钛酞菁的平均粒径D(50%)为0.26μm。以下也同样地测定氧钛酞菁的平均粒径D(50%)。

[0220] (制造例2)

[0221] 将40g邻苯二甲腈和18g四氯化钛、500mlα-氯萘在氮气气氛下以200～250℃加热

搅拌3小时,放冷到100～130℃后,趁热过滤,用加热到100℃的α-氯萘200ml洗涤,得到二氯钛酞菁粗产物。将得到的粗产物在室温下用200mlα-氯萘,然后用200ml甲醇洗涤后,进一步在甲醇500ml中悬浮洗涤5次,再用热水洗涤数次后,使其干燥,得到粗氧钛酞菁。

[0222] 将所得到的进行了热水洗涤处理的粗氧钛酞菁中的5份在100份硫酸中,3～5℃下搅拌,使其慢慢溶解、过滤。反应温度超过5℃时,存在酞菁分解的可能性,因此将温度管理贯彻到5℃以下。

[0223] 将得到的硫酸溶液在3500份冰水中搅拌并每次少量滴下。在此期间,将冰水的温度始终控制在5℃以下。将析出的晶体过滤,接着用清洗液反复进行悬浮洗涤,得到作为目标的氧钛酞菁的湿滤饼。由洗涤液的pH测量的结果6.9能够确定完成了脱酸洗涤。

[0224] 向得到的湿滤饼中加入作为结晶溶剂的四氢呋喃,在室温下,通过均质混合机以转速2200rpm进行搅拌1小时后过滤。用甲醇洗涤后,得到氧钛酞菁。进而,利用THF:甲苯＝5:5的混合溶剂,再次进行第二次的结晶处理,减压干燥,得到制造例2的氧钛酞菁晶体。

[0225] 除了使用制造例2的氧钛酞菁晶体代替制造例1的氧钛酞菁晶体以外,与制造例1同样地调制制造例2的电荷产生层形成用涂布液。

[0226] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0227] (制造例3)

[0228] 在制造例2中,在制备电荷产生层形成用涂布液时,除了使用玻璃珠(As-one株式会社制,商品名:BZ-01,珠直径:0.1mm)作为分散介质,利用涂料搅拌器分散0.75小时以外,与制造例2同样地制备电荷产生层形成用涂布液20g。

[0229] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0230] (制造例4)

[0231] 在制造例1中,在制备电荷产生层形成用涂布液时,除了使用玻璃珠(As-one株式会社制,商品名:BZ-01,珠直径:0.1mm)分散以外,与制造例1同样地制备电荷产生层形成用涂布液20g。

[0232] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0233] (制造例5)

[0234] 在制造例2中,在制备电荷产生层形成用涂布液时,使用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂(积水化学工业株式会社制,商品名:BM-2)作为粘合剂树脂,除通过涂料搅拌器分散0.5小时以外,与制造例2同样地制备电荷产生层形成用涂布液20g。

[0235] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0236] (制造例6)

[0237] 在制造例1中,在制备电荷产生层形成用涂布液时,除了使用玻璃珠(As-one株式会社制,商品名:BZ-1,珠直径:0.1mm)作为分散介质,利用涂料搅拌器分散0.75小时以外,与制造例1同样地制备电荷产生层形成用涂布液20g。

[0238] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光

谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0239] (比较制造例1)

[0240] 将40g邻苯二甲腈和18g四氯化钛、500mlα-氯萘在氮气气氛下以200～250℃加热搅拌3小时,放冷到100～130℃后,趁热过滤,用加热到100℃的α-氯萘200ml洗涤,得到二氯钛酞菁粗产物。将得到的粗产物在室温下用200mlα-氯萘,然后用200ml甲醇洗涤后,进一步在甲醇500ml中悬浮洗涤5次,再用热水洗涤数次后,使其干燥,得到粗氧钛酞菁。

[0241] 将所得到的进行了热水洗涤处理的粗氧钛酞菁中的5份在100份硫酸中,3～5℃下搅拌,使其慢慢溶解、过滤。反应温度超过5℃时,存在酞菁分解的可能性,因此将温度管理贯彻到5℃以下。

[0242] 将得到的硫酸溶液在3500份冰水中搅拌并每次少量滴下。在此期间,将冰水的温度始终控制在5℃以下。将析出的晶体过滤,接着用清洗液反复进行悬浮洗涤,得到作为目标的氧钛酞菁的湿滤饼。由洗涤液的pH测量的结果6.2能够确定完成了脱酸洗涤。

[0243] 向得到的湿滤饼中加入作为结晶溶剂的四氢呋喃,在室温下,通过均质混合机以转速2200rpm进行搅拌1小时后过滤。用甲醇洗涤后,得到氧钛酞菁。进而,利用THF:甲苯＝9:1的混合溶剂再次进行第二次的结晶化处理,进行减压干燥,得到比较制造例1的氧钛酞菁结晶。

[0244] 除了使用比较制造例1的氧钛酞菁结晶来代替制造例1的氧钛酞菁结晶以外,与制造例1同样地调制了比较制造例1的电荷产生层形成用涂布液。

[0245] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0246] (比较制造例2)

[0247] 在比较制造例1中,在制备电荷产生层形成用涂布液时,除了使用玻璃珠(As-one株式会社制,商品名:BZ-1,珠直径:0.1mm)分散以外,与比较制造例1同样地制备电荷产生层形成用涂布液20g。

[0248] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0249] (比较制造例3)

[0250] 在制造例5中,在制备电荷产生层形成用涂布液时,除了使用玻璃珠(As-one株式会社制,商品名:BZ-2,珠直径:0.2mm)作为分散介质,利用涂料搅拌器分散1.0小时以外,与制造例5同样地制备电荷产生层形成用涂布液20g。

[0251] 与制造例1同样地测量得到的电荷产生层形成用涂布液的干固物的X射线衍射光谱,确认具有本发明的规定的衍射峰。

[0252] (实施例1)

[0253] (底涂层的形成)

[0254] 将3质量份氧化钛(昭和电工株式会社制,商品名:TS-043)和2质量份共聚聚酰胺(尼龙)(东丽株式会社制,商品名:CM8000)加入25质量份甲醇,用涂料搅拌器(分散机)进行8小时分散处理,制备3kg底涂层形成用涂布液。接着,通过浸渍涂布法,具体而言,将得到的涂布液充满涂布槽,将直径30mm、长度357mm的铝制的鼓状基体浸渍在涂布液中后,提起、干燥,形成膜厚1.0μm的底涂层。

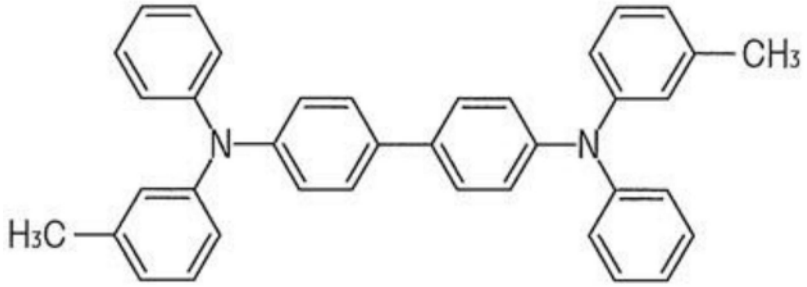
[0255] (电荷产生层的形成)

[0256] 与底涂层形成同样地,将通过浸渍涂布法在底涂层的表面涂布由制造例1得到的电荷产生层形成用涂布液。具体而言,将得到的电荷产生层形成用涂布液充满涂布槽,将形成有底涂层的鼓状基体浸渍在涂布液中后,提起、自然干燥,形成膜厚0.2μm的电荷产生层。

[0257] (电荷传输层的形成)

[0258] 作为电荷传输物质,在10质量份由下述结构式(a)表示的三苯胺系化合物(TPD)(东京化成工业株式会社制,商品名:D2448)、[化4]

[0259]



(a)

[0260] 以及作为粘合剂树脂的20质量份Z型聚碳酸酯(帝人化成株式会社制,商品名:TS2020)中加入104质量份四氢呋喃进行搅拌、混合,调制3kg电荷传输层形成用涂布液。

[0261] 接着,与底涂层形成同样地,通过浸渍涂布法将电荷传输层形成用涂布液涂布在电荷产生层的表面。具体而言,将得到的电荷传输层形成用的涂布液填满涂布槽,将形成有电荷产生层的鼓状基体浸渍在涂布液中后,提起,在130℃下干燥1小时,形成膜厚25μm的电荷传输层。

[0262] 如此,制作了图2所示的感光体F1。

[0263] 剥离所得到的感光体的感光层,使用紫外可见分光光度计(株式会社岛津制作所制,UV-VIS SPECTROPHOTOMETER,型号:UV-2450),在波长区域400～900nm内测定其光吸收光谱。

[0264] 将所得到的分光吸收光谱示于图1。

[0265] 根据分光吸收光谱,在波长833nm具有最大吸收,且将波长400～800nm中最小吸光度作为0校正时的波长780nm的吸光度与波长860nm的吸光度的比率为0.99。

[0266] (实施例2～6)

[0267] 除了分别使用制造例2～6中得到的电荷产生层形成用涂布液作为电荷产生层形成用涂布液以外,与实施例1同样地制作了实施例2～6的感光体F1。

[0268] (实施例7)

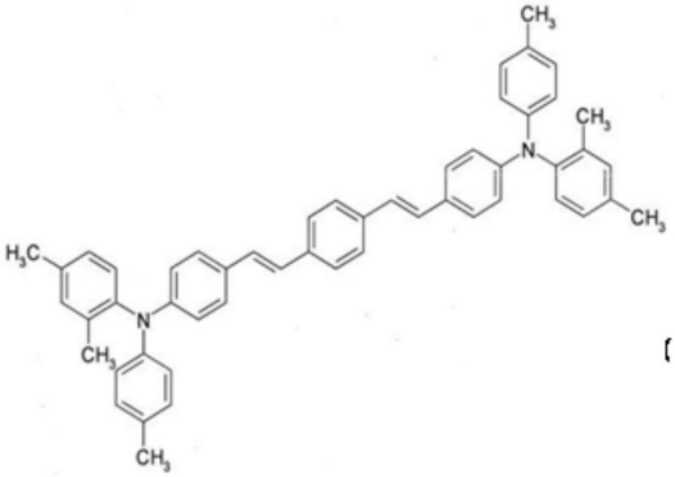
[0269] 除了在铝制的鼓状基体上不形成底涂层以外,与实施例1同样,制作了实施例7的感光体F1。

[0270] (实施例8)

[0271] 除了向电荷传输层形成用涂布液中添加1质量份紫外线吸收剂(紫环酮系染料,C.I.solvent Orange,纪和化学工业股份有限公司生产,产品名:Orange HG)以外,与实施例4相同,制作实施例8的感光体F1。

[0272] (实施例9)

[0273] 作为电荷传输层的电荷传输物质,除了使用下述结构式(b):[化5]

[0274] 

(b)

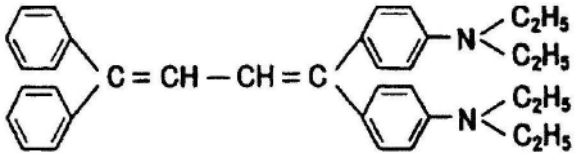
[0275] 表示的芪类化合物以外,与实施例2相同地制作实施例9的感光体F1。

[0276] 式(b)所示的化合物预先通过日本专利第3272257号公报中记载的方法合成。

[0277] (实施例10)

[0278] 作为电荷传输层的电荷传输物质,除使用下述结构式(c):

[0279] [化6]

[0280] 

(c)

[0281] 表示的丁二烯系化合物(1,1-双(对-二乙基苯基)-4,4-联苯-1,3-丁二烯,株式会社高砂化学制,产品名:T-405)以外,与实施例2相同地制作了实施例10的感光体F1。

[0282] (比较例1～2)

[0283] 除了分别使用在比较制造例1～2中得到的电荷产生层形成用涂布液作为电荷产生层形成用涂布液以外,与实施例1同样地制作比较例1～2的感光体F1。

[0284] (比较例3)

[0285] 除了向电荷传输层形成用涂布液中添加1质量份紫外线吸收剂(紫环酮系染料,C.I.solvent Orange,纪和化学工业股份有限公司生产,产品名:Orange HG)以外,与比较例1相同地制作比较例3的感光体F1。

[0286] (比较例4)

[0287] 除了向电荷传输层形成用涂布液中添加3质量份紫外线吸收剂(紫环酮系染料、C.I.solventOrange、纪和化学工业股份有限公司生产,产品名:OrangeHG)以外,与比较例1同样地制作比较例4的感光体F1。

[0288] (比较例5)

[0289] 作为电荷传输层的电荷传输物质,除了使用由结构式(c)表示的丁二烯系化合物(株式会社高砂化学制品,产品名:T-405)以外,与比较例1同样地制作比较例5的感光体F1。

[0290] (比较例6)

[0291] 除了将在比较制造例3中得到的电荷产生层形成用涂布液用于电荷产生层形成用涂布液以外,与实施例1同样地制作比较例6的感光体F1。

[0292] [评价]

[0293] 使用改造了数字复印机(夏普株式会社制,商品名:MX-2600)的试验用复印机,评价在下述项目中以实施例1～10和比较例1～5制作的感光体F01。

[0294] [评价1]

[0295] 将评价对象的感光体(鼓)包在遮光纸中,在遮光纸上开设10mm×30mm的窗口,在照度400Lux的荧光灯下暴露0.5小时,然后用试验用复印机进行半色调的印字。与光暴露前的打印结果一起对光暴露前后的图像进行比较评价。

[0296] 按照下述基准对得到的结果进行目视判定。

[0297] VG:未能确认对图像造成的影响。

[0298] G:仅曝露部的ID(Image Density,图像浓度)稍微上升,但影响轻微,在实际使用上没有问题

[0299] B:由曝露部带来的影响明确,不能实际使用

[0300] [评价2]

[0301] 在试验用复印机内设置评价对象的感光体(鼓),在低湿(NL)环境下(温度25℃/相对湿度10%),反复进行600,000次仅带电、曝光、除电的工序,测量初始的带电电位及通电疲劳后的带电电位,将这些差分ΔV_0作为低湿环境下的带电降低的指标。

[0302] 按照下述的基准判定得到的结果。

[0303] VG:非常好($0 \leqslant \Delta V_0 < 60$)

[0304] G:良好($60 \leqslant \Delta V_0 < 80$)

[0305] NB:稍好($80 \leqslant \Delta V_0 < 100$)

[0306] B:不好($100 \leqslant \Delta V_0$)

[0307] [评价3]

[0308] 在试验用复印机内设置评价对象的感光体(鼓),在高湿(NH)环境下(温度25℃/相对湿度85%),反复进行600,000次仅带电、曝光、除电的工序,测量初始的灵敏度电位及通电疲劳后的灵敏度电位,测量表面电位差ΔVL。

[0309] 按照下述的基准判定得到的结果。

[0310] VG:非常好($0 \leqslant |\Delta VL| < 30$)

[0311] G:良好($30 \leqslant |\Delta VL| < 60$)

[0312] NB:稍好($60 \leqslant |\Delta VL| < 75$)

[0313] B:不好($75 \leqslant |\Delta VL|$)

[0314] [综合评价]

[0315] 基于评价1～4的判定结果,按照下述的基准进行了综合判定。

[0316] VG:评价1～4的判定全部VG

[0317] G:在评价1～4的判定中没有判定B

[0318] B:在评价1～4的判定中有判定B

[0319] 将所得的评价结果与感光体的主要构成材料及其物性一起在表1中示出。

[0320] [表1]

[0321]

	感光体											评价						
	电荷产生层			电荷传输层				层叠型感光层			底涂层	评价1	评价2		评价3			综合评价
	电荷产生物质			电荷传输物质		添加剂**		最大吸收 λ_{max} (nm)	吸光度比率 Abs_{860nm}/Abs_{780nm}		有无	判定	ΔV_0	判定	ΔVL	判定		
	制造	原材料	平均粒径 D (μm)	材料	有无以及有的情况的添加量													
实施例1	制造例1	TTB*	0.26	结构式(a)	无			833	0.99		有	VG	40	VG	25	VG		VG
实施例2	制造例2	四氯化钛	0.26	结构式(a)	无			846	1.09		有	G	55	VG	26	VG		G
实施例3	制造例3	四氯化钛	0.22	结构式(a)	无			808	0.93		有	VG	55	VG	26	VG		VG
实施例4	制造例4	TTB*	0.17	结构式(a)	无			800	0.65		有	G	40	VG	25	VG		G
实施例5	制造例5	四氯化钛	0.33	结构式(a)	无			849	1.20		有	G	53	VG	38	G		G
实施例6	制造例6	TTB*	0.15	结构式(a)	无			803	0.71		有	VG	40	VG	32	G		G
实施例7	制造例1	TTB*	0.26	结构式(a)	无			833	0.99		无	VG	78	G	23	VG		G
实施例8	制造例4	TTB*	0.17	结构式(a)	1质量份			800	0.65		有	VG	61	G	61	NB		G
实施例9	制造例2	四氯化钛	0.26	结构式(b)	无			846	1.09		有	G	53	VG	12	VG		G
实施例10	制造例2	四氯化钛	0.26	结构式(c)	无			846	1.09		有	VG	60	G	71	NB		G
比较例1	比较制造例1	四氯化钛	0.21	结构式(a)	无			804	0.49		有	B	83	NB	26	VG		B
比较例2	比较制造例2	四氯化钛	0.17	结构式(a)	无			794	0.37		有	B	102	B	26	VG		B
比较例3	比较制造例1	四氯化钛	0.21	结构式(a)	1质量份			804	0.49		有	B	92	NB	59	G		B
比较例4	比较制造例1	四氯化钛	0.21	结构式(a)	3质量份			804	0.49		有	G	98	NB	82	B		B
比较例5	比较制造例1	四氯化钛	0.21	结构式(c)	无			804	0.49		有	B	82	NB	72	NB		B
比较例6	比较制造例3	四氯化钛	0.40	结构式(a)	无			855	1.22		有	B	79	G	42	G		B

[0322] *:四丁醇钛

[0323] **:紫外线吸收剂(添加量为对电荷传输物质的质量比例)

[0324] 从表1可知如下。

[0325] (1)根据评价1的结果,从现有的感光体(比较例1~6)来看,具有电荷产生层的感

光体(实施例1至10)的感光体的耐光性显著提高,该电荷产生层含有满足本发明的分光吸收光谱的要件的氧钛酞菁作为电荷产生物质

[0326] (2)此外,满足氧钛酞菁的分光吸收光谱的吸光度比率Abs_{860nm}/Abs_{780nm}为0.75以上且1以下的要件的感光体(实施例1、3以及6)与不满足该要件的感光体(实施例2、4以及5)相比,感光体的耐光性进一步提高

[0327] (3)根据评价2的结果,与在铝基体和电荷产生层之间具有底涂层的感光体(实施例1)与不具有底涂层的感光体(实施例7)相比,能够更有效地降低在低湿环境下的ΔV_0

[0328] (4)根据评价3的结果,满足氧钛酞菁的平均粒径D(50%)为0.15~0.3μm的要件的感光体(实施例1)与不满足该要件的感光体(实施例5和6)相比,能够抑制高湿环境下的ΔVL

[0329] (5)即使是不满足氧钛酞菁的分光吸收光谱的吸光度比Abs_{860nm}/Abs_{780nm}在0.75以上且1以下的要件的感光体(实施例4),通过在电荷传输层中并用提高耐光性的添加剂(紫外线吸收剂),也能够提高耐光性(实施例8)

[0330] 但是,由于在电荷传输层中添加添加剂,形成电荷传输的阱,高湿环境下的ΔVL恶化,因此满足上述的分光吸收光谱的吸光度比率的要件的一方更能长期维持稳定的图像特性(6)作为电荷传输物质,使用通式(1)表示的三烯胺二聚体化合物的感光体(实施例2)和使用通式(2)的芪衍生物的感光体(实施例9),与使用作为通常的电荷传输物质的化合物的感光体(实施例10)相比,在低湿环境下的ΔV0的降低效果和高湿环境下的ΔVL的抑制效果优异,可看到耐光性稍差的倾向(该倾向在比较例1与比较例5的对比中也能够确认)

[0331] 但是,如上述(5)那样,通过使用分光吸收光谱的吸光度在更优选的范围的氧钛酞菁,能够提供耐光性得到充分改善、ΔV_0和ΔVL极其良好、长期具有稳定的图像特性的感光体

[0332] 本发明并不限定于以上说明了的实施方式,能够以其他的各种方式来实施。因此,所涉及的实施方式在所有方面仅是示例,不应限定性地理解。本发明的范围是由权利要求所示的范围,在说明书的正文中,没有任何限制。进一步地,属于权利要求的等同范围的变形及变更均在本发明的范围内。

[0333] 附图标记说明

[0334] F01层叠型电子照相感光体

[0335] F1基体(导电性支撑体)

[0336] F21底涂层(中间层)

[0337] F22 电荷产生层

[0338] F23 电荷传输层

[0339] Fa 感光体表面

[0340] 31曝光单元(半导体激光器)

[0341] 32带电单元(带电器)

[0342] 33显影单元(显影器)

[0343] 33a 显影辊

[0344] 33b 壳体

[0345] 34转印单元(转印带电器)

[0346] 35定影单元(定影器)

[0347] 35a 加热辊

[0348] 35b加压辊

[0349] 36清洁单元(清洁器)

[0350] 36a 清洁刮板

[0351] 36b 回收用壳体

[0352] 37 分离单元

[0353] 38 机壳

[0354] 41、42 箭头

[0355] 44 旋转轴线

[0356] 51记录介质(记录纸或转印纸)

[0357] 100图像形成装置(激光打印机)

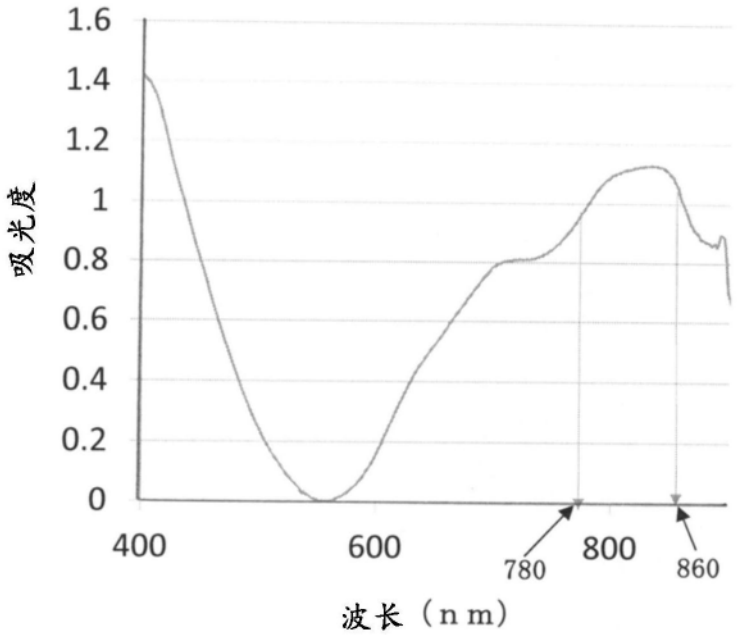

1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
吸光度
400
600
780
800
860
波长（nm）

图1

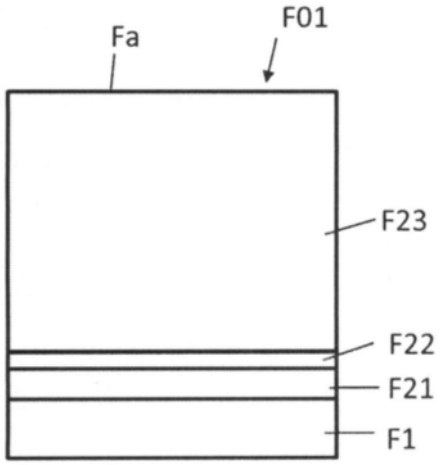

Fa
F01
F23
F22
F21
F1

图2

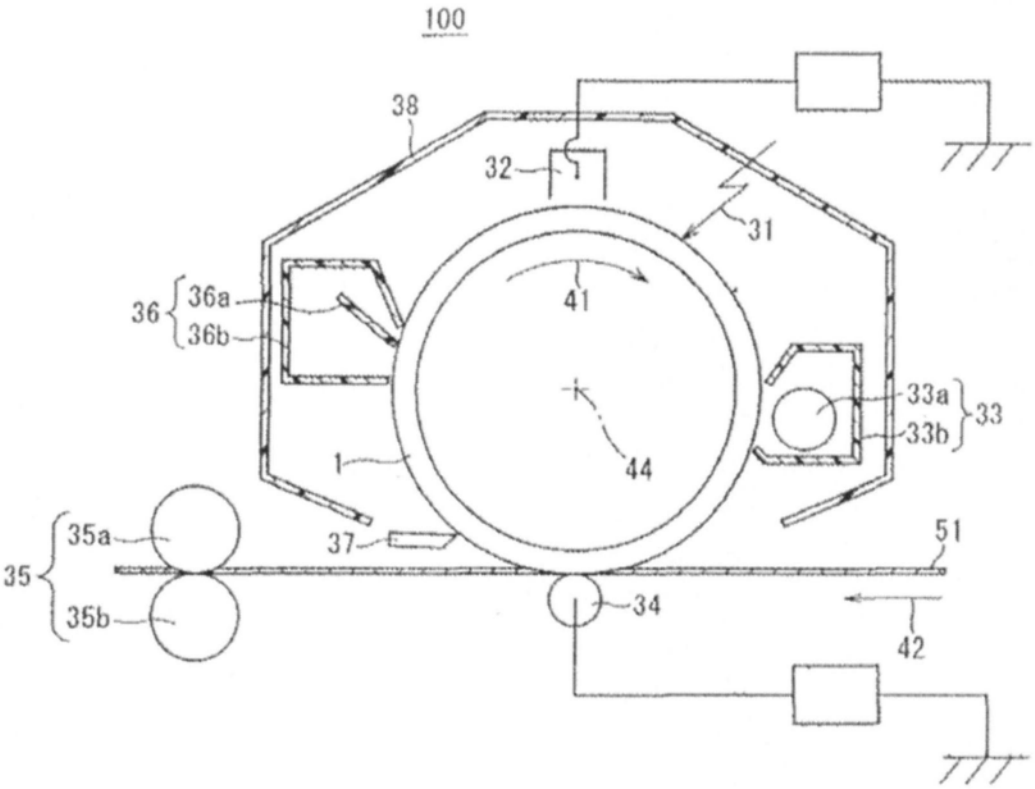

100
38
32
31
41
36
36a
36b
33a
33
33b
1
44
35a
37
51
35
35b
34
42

图3

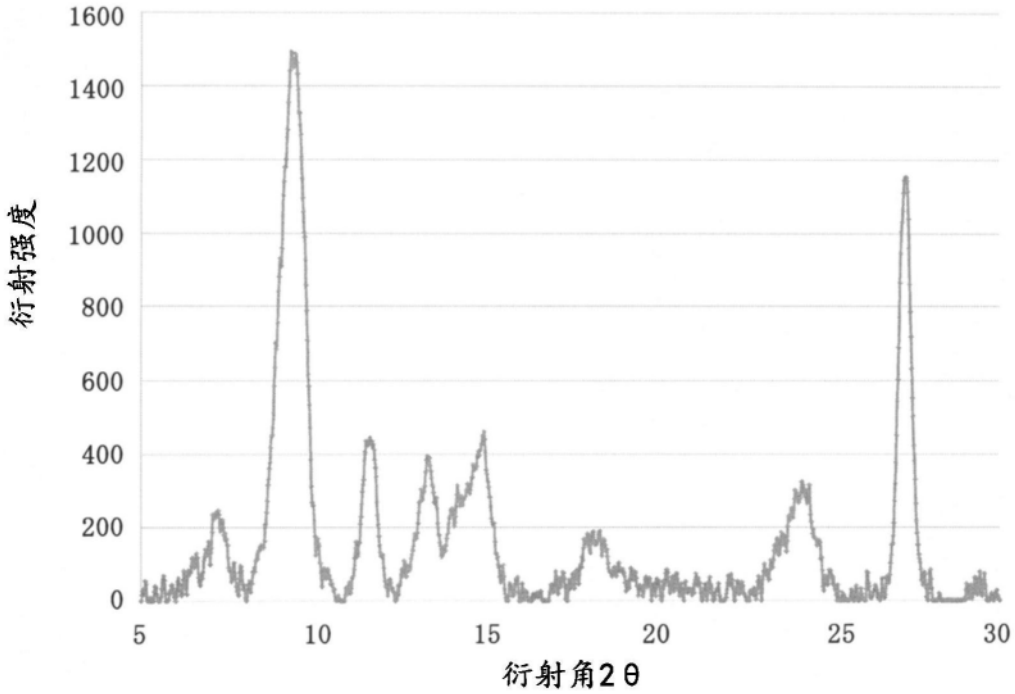

1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
衍射强度
5
10
15
20
25
30
衍射角2θ

图4