(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3907112号

(P3907112)

(45)発行日　平成19年4月18日(2007.4.18)　(24)登録日　平成19年1月26日(2007.1.26)

(51)Int.Cl.		F I		
G03G 5/06	(2006.01)	G03G	5/06	371
G03G 5/00	(2006.01)	G03G	5/00	101
G03G 5/10	(2006.01)	G03G	5/10	B
G03G 15/02	(2006.01)	G03G	15/02	101
		G03G	15/02	102

請求項の数 8　(全 40 頁)

(21)出願番号　特願2003-78695(P2003-78695)
(22)出願日　平成15年3月20日(2003.3.20)
(65)公開番号　特開2004-199018(P2004-199018A)
(43)公開日　平成16年7月15日(2004.7.15)
審査請求日　平成16年2月24日(2004.2.24)
(31)優先権主張番号　特願2002-191290(P2002-191290)
(32)優先日　平成14年6月28日(2002.6.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2002-306757(P2002-306757)
(32)優先日　平成14年10月22日(2002.10.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　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　100105681
弁理士　武井　秀彦
(72)発明者　戸田　直博
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　新美　達也
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

審査官　前田　佳与子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法及び画像形成装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中にポリビニルアセタール樹脂、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θの２７．２±０．２°に最大ピークと最低角７．３±０．２°にピークを有し、７．４～９．４°の範囲にピークを有さず、更に２６．３°にピークを有さないチタニルフタロシアニンを含有し、該チタニルフタロシアニンが、ＣｕＫαの特性Ｘ線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θの回折ピーク（±０．２°）として、少なくとも７．０～７．５°に最大回折ピークを有し、その回折ピークの半値巾が１°以上である一次粒子の平均サイズが０．１μｍ以下の不定形チタニルフタロシアニンもしくは低結晶性チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により結晶変換を行ない、結晶変換後の一次粒子の平均サイズが０．２μｍよりも大きく成長する前に、結晶変換後のチタニルフタロシアニンを有機溶媒より分別、濾過したものであって、更に平均粒径が前記中間層の表面粗さの２／３以下であり、かつ０．０５μｍ以上０．２μｍ以下のチタニルフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項２】

前記中間層は、無機顔料を含有し且つ電荷発生層と接していることを特徴とする請求項１に記載の電子写真感光体。

【請求項３】

少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる画像形成要素が搭載されてなる画像形成装置であって、該電子写真感光体が請求項１または２に記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項４】

露光手段として発光ダイオードあるいは半導体レーザーを用いることを特徴とする請求項３に記載の画像形成装置。

【請求項５】

帯電手段として非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする請求項３又は４に記載の画像形成装置。

【請求項６】

前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が２００μｍ以下であることを特徴とする請求項５に記載の画像形成装置。

【請求項７】

帯電手段として交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする請求項５又は６の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項８】

少なくとも電子写真感光体を具備し、該電子写真感光体が請求項１に記載のものであることを特徴とする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、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体ならびにそれを用いた画像形成装置、および画像形成装置用プロセスカートリッジに関し、詳しくは、ハロゲンを含まない塗布溶媒を用いた際にも、感度変動が小さく、かつ帯電性に優れた電子写真感光体ならびにそれを用いた画像形成装置、および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なう光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術は、プリンターのみならず通常の複写機にも応用され、いわゆるデジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため、今後その需要性が益々高まっていくと予想される。さらに、パーソナルコンピュータの普及、及び性能の向上にともない、画像及びドキュメントのカラー出力を行なうためのデジタルカラープリンターの進歩も急激に進んでいる。

【０００３】

これらの画像形成装置に用いる電子写真感光体は光導電性素材として、従来用いられたＳｅ、ＣｄＳ、ＺｎＯ等の無機材料に対し、感度、熱安定性、毒性等に優位性を有する有機光導電性材料を用いた電子写真感光体が主流になっている。この有機光導電性材料を用いた電子写真感光体の感光層を形成する場合、電荷発生層上に電荷輸送層を積層した機能分離型のものが感度、耐久性に優れるため一般に用いられている。

【０００４】

電荷発生層に含まれる電荷発生材料としては、各種アゾ顔料、多環キノン系顔料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン顔料等多くの電荷発生材料が開発されている。それらの内、フタロシアニン顔料は６００～８００ｎｍの長波長光に対して高感度を示すため、光源がＬＥＤやＬＤである電子写真プリンターやデジタル複写機用の感光体用材料として極めて重要かつ有用である。

一方、電荷輸送層は電荷輸送材料と結着樹脂を主体としており、これらの材料を溶媒に溶解または分散した塗工液を塗布することで形成するのが一般的であるが、この溶媒として

は溶解性や塗工性に優れた特性を示すことから、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒が主に利用されている。

【０００５】

近年、環境問題への意識が高まり、人体や環境への負荷が小さい非ハロゲン系溶媒を用いた感光体の開発が望まれている。しかしながら、この非ハロゲン系溶媒を用いた電荷輸送層用塗工液を使用して感光体を作製した場合、帯電性の向上が見られるものの、初期又は繰り返し使用の際に感光体の光感度低下が発生するという問題がある。

【０００６】

感度の低下を防ぐ方法としては、ミリング処理によってフタロシアニンの粒径を小さくすることによって、光感度を高くする方法が開示されている（例えば、特許文献１、非特許文献１参照。）。

また、塩素化チタニルフタロシアニンが無置換チタニルフタロシアニンに対し特定の割合で存在するチタニルフタロシアニンやさらに粒径が１μｍ以下であるチタニルフタロシアニンが記載されている（例えば、特許文献２参照。）。

しかしながら、これらの方法を用いることにより、光感度の向上が見られるものの、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合、光感度の低下が顕著に起こる、又は初期特性としては優れた感度を示すものの、繰り返し使用にともない感度の悪化が顕著になる等の問題が発生してしまっていた。

【０００７】

また、非ハロゲン系溶媒を用いる方法としても、種々の検討がなされており、例えば、ハロゲンを含まない有機溶媒としてジオキソラン化合物を溶媒として用いる方法が記載されている。さらに、テトラヒドロフラン等の環状エーテル溶媒は放置すると過酸化物が発生するため、この溶媒を用いた電荷輸送層用塗工液中に特定の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定化剤を添加する方法が記載されている（例えば、特許文献３、４参照。）。

しかしながら、これらの方法を用いても、上記欠点に対する効果が充分でなかったり、あるいは添加剤の影響により感度特性が逆に悪化してしまう等の問題があった。

したがって、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期の光感度、及び繰り返し使用の際に光感度低下のない電子写真感光体、及びそれを用いた画像形成装置及び該装置用プロセスカートリッジの完成が望まれていた。

【０００８】

【特許文献１】

特開平４－３１８５５７号公報（第３頁左欄第５行目～第３３行目）

【特許文献２】

特開２００１－１１５０５４号公報（請求項１、請求項３、第３頁右欄第１０行目～第２０行目）

【特許文献３】

特開平１０－３２６０２３号公報（請求項１、第３頁左欄第１５行目～第２１行目）

【特許文献４】

特開２００１－３５６５０６号公報（請求項１、第５頁右欄第４１行目～第４５行目）

【非特許文献１】

Ｊｏｕｒａｌ ｏｆ ｉｍａｇｉｎｇ Ｓｃｉｅｎｃｅ（３５巻第４号第２３５頁，１９９１年）

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際に感度低下がなく、かつ帯電性に優れた電子写真感光体とその製造方法、前記電子写真感光体を用いた画像形成装置及び電子写真用プロセスカートリッジを提供することにある。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記非ハロゲン系溶媒を用いた場合に感度低下が発生する問題に関して鋭意検討を行ない、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は、本発明の（１）「導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中にポリビニルアセタール樹脂、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θの２７．２±０．２°に最大ピークと最低角７．３±０．２°にピークを有し、７．４～９．４°の範囲にピークを有さず、更に２６．３°にピークを有さないチタニルフタロシアニンを含有し、該チタニルフタロシアニンが、ＣｕＫαの特性Ｘ線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θの回折ピーク（±０．２°）として、少なくとも７．０～７．５°に最大回折ピークを有し、その回折ピークの半値巾が１°以上である一次粒子の平均サイズが０．１μｍ以下の不定形チタニルフタロシアニンもしくは低結晶性チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により結晶変換を行ない、結晶変換後の一次粒子の平均サイズが０．２μｍよりも大きく成長する前に、結晶変換後のチタニルフタロシアニンを有機溶媒より分別、濾過したものであって、更に平均粒径が前記中間層の表面粗さの２／３以下であり、かつ０．０５μｍ以上０．２μｍ以下のチタニルフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体」、（２）「前記中間層は、無機顔料を含有し且つ電荷発生層と接していることを特徴とする前記第（１）項に記載の電子写真感光体」によって解決される。

【００１１】

また、上記課題は、本発明の（３）「少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備してなる画像形成要素が搭載されてなる画像形成装置であって、該電子写真感光体が前記第（１）項または第（２）項に記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置」、（４）「露光手段として発光ダイオードあるいは半導体レーザーを用いることを特徴とする前記第（３）項に記載の画像形成装置」、（５）「帯電手段として非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする前記第（３）項又は第（４）項に記載の画像形成装置」、（６）「前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が２００μｍ以下であることを特徴とする前記第（５）項に記載の画像形成装置」、（７）「帯電手段として交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする前記第（５）項又は第（６）項の何れかに記載の画像形成装置」によって解決される。

【００１２】

また、上記課題は、本発明の（８）「少なくとも電子写真感光体を具備し、該電子写真感光体が前記第（１）項に記載のものであることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」によって解決される。

【００１４】

本発明の電荷輸送層形成に用いられる非ハロゲン系溶媒としては、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、アセトン、エタノール、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、ジメチルエーテル、アニソール等が挙げられ、特にテトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体が好ましい。

また、本発明における表面粗さとは十点平均粗さであり、具体的にはＪＩＳＢ０６０１に基づく基準長さ間の５つの山頂の平均高さと５つの谷底の平均高さの差で表わされる。前記十点平均粗さは例えば、表面粗さ形状測定器サーコム１４００Ａ（東京精密社製）等を用いることで測定することができる。

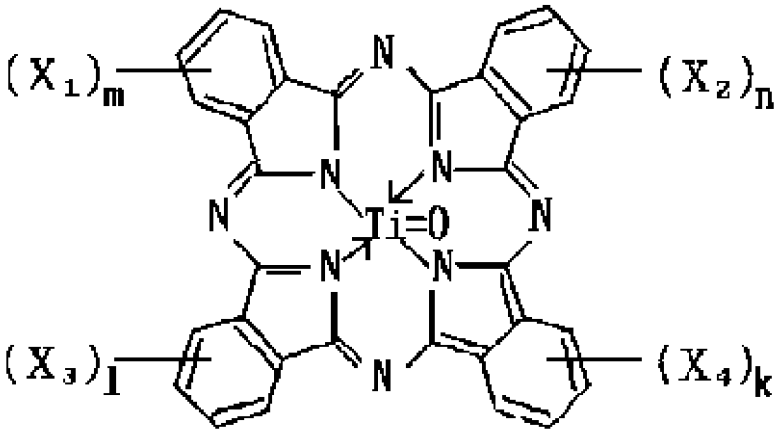
【００１５】

本発明で用いられる電荷発生材料としては、カルバゾール骨格、トリフェニルアミン骨格、ジフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、フルオレノン骨格、オキサジアゾール骨格、ビススチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格、ジスチリルカルバゾール骨格等を有するアゾ顔料や、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、ペリレン系顔料、

アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などの有機顔料が挙げられ、これらの有機顔料は単独、あるいは２種類以上の混合物として用いることが可能である。これらのうち、金属フタロシアニン顔料であって、中心金属にチタンを有するチタニルフタロシアニン（以下ＴｉＯＰｃ）は、特に感度が高く優れた特性を示しており、より望ましい。

【００１６】

【化１】



…（１）

式中、X_1、X_2、X_3、X_4は各々独立に各種ハロゲン原子を表わし、ｎ、ｍ、ｌ、ｋは各々独立的に０～４の数字を表わす。

【００１７】

ＴｉＯＰｃの合成法や電子写真特性に関する文献としては、例えば特開昭５７－１４８７４５号公報、特開昭５９－３６２５４号公報、特開昭５９－４４０５４号公報、特開昭５９－３１９６５号公報、特開昭６１－２３９２４８号公報、特開昭６２－６７０９４号公報などが挙げられる。また、ＴｉＯＰｃには種々の結晶系が知られており、特開昭５９－４９５４４号公報、特開昭５９－４１６１６９５９号公報、特開昭６１－２３９２４８号公報、特開昭６２－６７０９４号公報、特開昭６３－３６６号公報、特開昭６３－１１６１５８号公報、特開昭６３－１９６０６７号公報、特開昭６４－１７０６６号公報、特開２００１－１９８７１号公報等に各々結晶形の異なるＴｉＯＰｃが記載されている。

これらの結晶形のうち、ブラッグ角２θの２７．２°に最大回折ピークを有するＴｉＯＰｃが特に優れた感度特性を示し、良好に使用される。特に、特開２００１－１９８７１号公報に記載されている２７．２°に最大回析ピークを有し、かつ最も低角側の回析ピークとして７．３°にピークを有し、７．４～９．４°の範囲にピークを有さないＴｉＯＰｃを用いることによって、高感度を失うことなく、繰り返し使用しても帯電性の低下を生じない安定した電子写真感光体を得ることができる。更に、上記結晶型のうち、２６．３°にピークを有さない結晶型を使用すると、本発明の効果を一層顕著なものにすることができる。

【００１８】

また、ＴｉＯＰｃクルードの合成方法として、特開平６－２９３７６９号公報においては、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が記載されている。この方法の最大のメリットは、合成されたＴｉＯＰｃクルードがハロゲン化フリーであることである。ＴｉＯＰｃは不純物としてのハロゲン化ＴｉＯＰｃを含むと、これを用いた感光体の静電特性において光感度の低下や、帯電性の低下といった悪影響を及ぼす場合が多い（Ｊａｐａｎ　Ｈａｒｄｃｏｐｙ‘８９　論文集ｐ．１０３　１９８９年）。本発明においても、特開２００１－１９８７１号公報に記載されているようなハロゲン化フリーＴｉＯＰｃをメインに対象

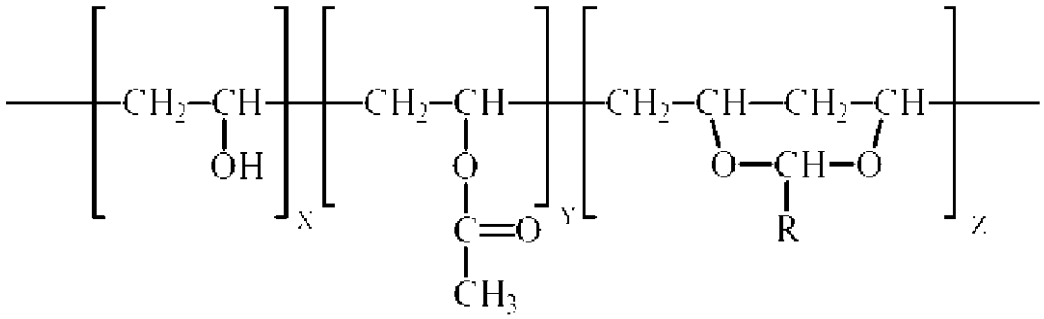
にしているものであり、これらの材料が有効に使用される。この点においては、特開２００１－１１５０５４号公報等で議論されているハロゲン化ＴｉＯＰｃを含む技術とは構成・効果発現の点で異なるものである。

【００１９】

本発明の電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂が挙げられる。また、ポリビニルアセタール樹脂は重合度、アセタール化度、水酸基、アセチル基の割合により異なる特性を示すが、重合度５００～５０００、水酸基２５～４０ｍｏｌ％の構造のものが良好な特性を示し、さらには重合度１０００～３０００、水酸基３０～３６ｍｏｌ％の次の構造のものがより好ましい。

【００２０】

【化２】



式中、Ｒは水素原子、又はアルキル基であり、Ｘ、Ｙ、Ｚは組成比（Ｘ＋Ｙ＋Ｚ＝１）を表わし、０．２５≦Ｘ≦０．４０、０≦Ｙ≦０．１、０．６０≦Ｚ≦０．７５である。

【００２１】

本発明においては、前記電荷発生材料の平均粒径を求める方法としては、分散液を塗布し塗膜を形成したものを電子顕微鏡で観察することで求めることができる。なお電荷発生材料の粒子形状は、米粒形状、針状形状等種々の形態を有し、いずれの形態もとりうる。したがって、直接観察の際は複数個の粒子（少なくとも１０個以上）の長軸方向の長さを測定し、算術平均を求めることにより平均粒径を求めることができる。

【００２２】

本発明において、電荷輸送層用塗工液に上述のような非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期感度、及び繰り返し使用の際に感度低下がなく、帯電性に優れた電子写真感光体が得られる理由は明らかでないが、以下のように推察される。

すなわち、平滑（十点平均粗さ０．１μｍ未満）なＡｌ蒸着ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に参考例１に記載の電荷発生層用塗工液を用いて電荷発生層を形成した後、電荷発生層表面にハロゲン系溶媒（ジクロロメタン）と非ハロゲン系溶媒（テトラヒドロフラン）を塗布し、その後の表面を電子顕微鏡で観察した。

【００２３】

図１に溶媒塗布前の電荷発生層の顕微鏡写真を示す。図２にはハロゲン系溶媒を塗布した後の電荷発生層の顕微鏡写真、図３には非ハロゲン系溶媒を塗布した後の電荷発生層の顕微鏡写真を示す。

図２に示すようにハロゲン系溶媒を塗布した場合においては、塗布しない場合（図１）と比較してほぼ同じ状態を保っており、特別に電荷発生材料の凝集は認められない。一方、図３に示すように非ハロゲン系溶媒を塗布したものにおいては、電荷発生材料の凝集が発生し、粒径が増大しているのが確認された。このことから、非ハロゲン系溶媒を電荷輸送層塗工液の溶媒として用いた場合には、下層である電荷発生層の存在形態を変えてしまう可能性があることが示された。

【００２４】

すなわち、一旦電荷発生層として形成されるものの、非ハロゲン系溶媒を用いて電荷輸送層を積層することにより、電荷発生層中の電荷発生材料を凝集させてしまうというもので

ある。電荷輸送層を積層する前の状態においては、電荷発生層を形成するための塗工液中に、電荷発生材料を適度に分散させ、小粒径を維持していたとしても、上述のように非ハロゲン系溶媒を用いて電荷輸送層を積層することにより電荷発生材料粒子を凝集させてしまい、結果として粒子が粗大化された状態で積層感光体（電荷発生層）が形成されてしまう。このように電荷発生材料が電荷発生層中に凝集状態で存在した場合には、次の２つの点で光キャリア発生において不利になる。

１つは、凝集に伴い、キャリア発生サイトである電荷発生材料粒子の内部（中心付近）からキャリア注入（電荷発生材料から電荷輸送材料への電荷の受け渡し）サイトである粒子表面までの移動距離が長くなり、電荷発生材料粒子内部で生成された光キャリアの多くは、粒子表面のキャリア注入サイトに到達する前に失活する可能性が高くなること（光キャリア発生効率の低下）、いま１つは、粒子の粗大化に伴い表面積の低下が起こり、電荷発生材料粒子表面を取り巻く電荷輸送材料との接触量の減少に基づく光キャリア注入効率の低下である。いずれにせよ、ｏｖｅｒａｌｌの光キャリア発生に対して不利な方向に働き、結果として光感度の低下や残留電位上昇といった不具合を生じることになる。

【００２５】

このような電荷発生材料の凝集の課題に対し、表面に凹凸を有する粗面上に形成した電荷発生層の表面に同様の塗布及び観察を行なった場合の顕微鏡観察結果を図４（ハロゲン系溶媒を塗布）、図５（非ハロゲン系溶媒を塗布）に示す。いずれの場合にも、溶媒塗布前（図示せず）と同じ塗膜状態であり、電荷発生材料の凝集は観察されなかった。上述のような凝集の有無がいかなる要因によって発生するかは定かでないが、電荷発生層の下層（導電性支持体あるいは中間層）表面が凹凸を有する場合、凹部に存在する電荷発生材料は周囲への移動が起こりにくいためであると考えられる。このことより、電荷発生層に使用する電荷発生材料の平均粒径を、電荷発生層の下層の表面粗さより小さくすることで、粒子の動き（凝集）が妨げられるものと考えられる。

【００２６】

また、非ハロゲン系溶媒を用いて電荷輸送層を積層した感光体において帯電性が良好になる理由については、ハロゲン系溶媒中に含まれる塩素イオンの影響を受けない等の要因が考えられる。

さらに上記電荷発生材料の凝集は、電荷発生層中の樹脂にも大きく起因している。特に重合度５００～５０００、水酸基２５～４０ｍｏｌ％の構造のポリビニルアセタール樹脂で良好な特性を示し、さらには重合度１０００～３０００、水酸基３０～３６ｍｏｌ％の構造のポリビニルアセタール樹脂がより良好な特性を示した。凝集が樹脂に大きく起因する要因としては、電荷発生層の下層（導電性支持体あるいは中間層）との接着性や電荷発生材料と樹脂の分散性が影響しているものと予想される。

【００２７】

特開平４－３１８５５７号公報等に記載されたフタロシアニン粒子径を小さくする技術、特開２００１－１１５０５４号公報に記載の特定量のハロゲン化チタニルフタロシアニンを含み、特定の粒径のチタニルフタロシアニンを使用する技術、特開平１０－３２６０２３号公報等に記載の特定の非ハロゲン系有機溶媒を使用する技術、特開２００１－３５６５０６号公報等に記載の特定の非ハロゲン系有機溶媒に特定の添加剤を使用する技術では、解決し得ない問題があった場合は、上述のような電荷発生層中に分散された顔料粒子の電荷輸送層積層の際の再凝集に起因するものではないかと推測される。

以上のことから、電荷発生材料の凝集は感度特性の低下、更に画像濃度の低下や地かぶり等の異常画像の要因になると考えられ、本発明のような手法を用いて、電荷発生材料の凝集を防ぐことにより、感度特性、及び帯電特性に優れた電子写真感光体を得ることができるものと思われる。

さらに、本発明において電荷発生材料の平均粒径が０．３μｍ以下であり、かつ電荷発生層を積層する面の十点平均粗さの２／３以下であることにより、作製された電子写真感光体中で電荷発生材料を平均０．３μｍ以下に保持することができ、そのため特に上記効果がより顕著に現われ、優れた感度特性、及び帯電特性を示したものと推測される。

また、本発明における電荷発生材料の平均粒径の下限としては、分散安定性及び結晶安定性の点から０．０５μｍ～０．２μｍが好ましい。

【００２８】

ここで、本発明で用いる電荷発生材料の平均粒径を０．３μｍ以下にする有効な手段について述べる。大別すると２つの方法が挙げられる。

１つは、電荷発生層を形成する分散液を作製する際に、所定のサイズまで分散を行なった後、特定のフィルターにて分散液を濾過することにより、微量の粗大粒子を取り除く方法である。

もう１つは、電荷発生材料そのものを合成する際に、その一次粒子サイズを所定サイズ以下にコントロールする（所定サイズ以上に結晶成長する前に結晶変換を停止してしまう）ことにより、これを用いた分散液中の電荷発生材料粒子サイズをコントロールしてしまう方法である。以下、両者の詳細について記載する。

【００２９】

いずれにおいても、本発明において有効に使用される電荷発生材料であるＣｕ－Ｋα線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θの２７．２±０．２°に最大ピークを有するチタニルフタロシアニンの分散における結晶転移の容易性に対する手段である。すなわち、前記チタニルフタロシアニンは、類い希なる光感度を示す反面、熱的・機械的ストレスにより結晶転移を起こしやすいという欠点を有している。

分散時に結晶の一部が結晶転移を起こすと、通常は２６．３°にピークを有する結晶になる。この結晶型は２７．２°にピークを有する結晶型に比べ、光感度が低いという特性を有しており、感光体の低感度化あるいは異常画像の発生という問題を引き起こす。

一方、この結晶型の転移を防ぐべく、分散条件をマイルドな条件に設定すると、分散液中に粗大粒子が残存してしまう。この粗大粒子は、ネガ・ポジ現像における黒ポチを誘発し、画像上非常に大きな問題となる。したがって、上記チタニルフタロシアニンを用いる際には、上述のような粒子の微細化と結晶型の安定というトレード・オフの関係を解消する必要がある。

【００３０】

このような状況下において、分散条件をできる限り最適化することにより、結晶型が安定な範囲でできる限り細かい粒子を形成しようという試みがなされる。

しかしながら、通常の分散機においては、メディア同士あるいはメディアと分散室の内壁との間のチタニルフタロシアニンが分散に供されるため、統計的な分散がなされる。このため、分散されたチタニルフタロシアニンは正規分布の様な形状の粒度分布を有する。また、どの様に改良された分散装置でもわずかなデッド・スペース（どこかに粒子が溜まるような空間）が存在し、微量な粗大粒子の存在を除去することはできない。

通常は分散時間を長く取り、このような確率を極力小さなものにすることにより、粗大粒子の存在を低減している。このような努力により、粗大粒子は低減されるが、分散過多の場合には結晶型の転移の問題を抱える。

【００３１】

この点に鑑み、本発明における前者の方法は、分散液の粗大粒子を確実に除去することである。その方法は、分散装置および分散条件によっても異なるが、通常の方法で２７．２°にピークを有するチタニルフタロシアニンを合成すると、その一次粒子サイズは０．２～０．５μｍ程度になる。この一次粒子サイズを超えて（以下に）分散を押し進めることは、昨今の分散機では不可能ではないが、結晶型を転移させる原動力になる。

したがって、概ね一次粒子サイズまで分散を行ない、所定サイズ以上の粗大粒子を取り除いてしまうという方法が考えられる。粗大粒子を取り除く方法では数々の方法が考えられるが、一番適当な方法としては、フィルターによる分散液の濾過である。

分散液を濾過するフィルターに関しては、除去したい粗大粒子のサイズによって異なるものであるが、本発明者等の検討によれば、６００ｄｐｉ程度の解像度を必要とする画像形成装置で使用される感光体としては、最低でも３μｍ以上の粗大粒子の存在は画像に対して影響を及ぼす。したがって、有効孔径が３μｍ以下のフィルターを使用すべきである。

より好ましくは１μｍ以下の有効孔径を有するフィルターを使用することである。
この有効孔径に関しては、細かいほど粗大粒子の除去に効果があるものであるが、あまり細かすぎると、必要な顔料粒子そのものも濾過されてしまうため、適切なサイズが存在する。また、細かすぎた場合には、濾過に時間がかかる、フィルターが目詰まりを起こす、ポンプ等を使用して送液する場合には負荷がかかりすぎる等の問題を生じる。

【００３２】

なお、ここで使用されるフィルターの材質は、当然のことながら濾過する分散液に使用される溶媒に対して耐性のあるものが使用される。また、濾過操作を有効にするためには、顔料粒子の平均粒径だけでなく、その分布が重要である。粒度分布が広い場合には、平均粒径がいくら小さくても濾過の効率が落ちたり、必要な顔料粒子を除去してしまうという問題を発生させる。

【００３３】

もう１つの方法（後者）は、チタニルフタロシアニンそのものの一次粒子を合成時点より微細なものとし、分散液作製における分散時でのストレスを低減するものである。既に述べたように、通常のチタニルフタロシアニンの合成方法では、一次粒子サイズが０．３～０．４μｍ程度の結晶が合成される。本発明においては、合成方法を見直すことにより、一次粒子サイズをより細かなものにする。２７．２°にピークを有するチタニルフタロシアニンの一般的な合成方法は、公知の合成法によりチタニルフタロシアニンクルード（合成粗品）を合成し、次いでこれをアシッド・ペースト法により再析出させ、不定形チタニルフタロシアニンを得る。この不定形チタニルフタロシアニンを水の存在下で適当な有機溶媒と共に処理することにより、所望の結晶型を得るものである。

【００３４】

チタニルフタロシアニン結晶の粒子サイズをより細かくするために、本発明者らが観察したところによれば、結晶変換の操作において、前述の不定形チタニルフタロシアニン（低結晶性チタニルフタロシアニン）は、一次粒径が０．１μｍ以下（そのほとんどが０．０１～０．０５μｍ程度）であるが、結晶変換の際に、結晶成長と共に結晶が変換されることが判った。
通常、この種の結晶変換においては、原料の残存を恐れて充分な結晶変換時間を確保し、結晶変換が十二分に行なわれた後に、濾過を行ない、所望の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶を得るものである。
このため、原料として充分に小さな一次粒子を有する原料を用いているにもかかわらず、結晶変換後の結晶としては一次粒子の大きな結晶（概ね０．３～０．４μｍ）を得ているものである。

【００３５】

したがって、この結晶変換工程において、結晶成長が起こる前に結晶変換を完了することが１つのポイントである。このために、結晶変換溶媒に適正なものを選択し、結晶変換効率を高めつつ、結晶変換を短時間に完了させるために、溶媒と不定形チタニルフタロシアニンを充分に接触させるために強い撹拌を用いる様な手法は有効である。
具体的には、撹拌力の非常に強いプロペラを用いた撹拌、ホモジナイザー（ホモミキサー）のような強烈な撹拌（分散）手段を用いるなどの手法によって、短時間での結晶変換を実現させるものである。これらの条件により、原料が残存することなく、結晶変換が充分に行なわれ、かつ結晶成長が起こらない状態のチタニルフタロシアニン結晶を得ることができる。

【００３６】

また、上述のように結晶粒子サイズと結晶変換時間は比例関係にあるため、所定の反応（結晶変換）が完了したら、反応を直ちに停止させる方法も有効な手段である。上述のように結晶変換を行なった後、直ちに結晶変換の起こりにくい溶媒を大量に添加することが前記手段として挙げられる。結晶変換の起こりにくい溶媒としては、アルコール系、エステル系などの溶媒が挙げられる。
これらの溶媒を結晶変換溶媒に対して、１０倍程度加えることにより、結晶変換を停止す

ることができる。このような結晶変換方法を採用することにより、一次粒子サイズの小さな（０．３μｍ以下）チタニルフタロシアニン結晶を得ることができる。
特開２００１－１９８７１号公報に記載された技術に加えて、必要に応じて上述のような技術（微細なチタニルフタロシアニン結晶を得るための結晶変換方法）を併用することは、本発明の効果を高めるために有効な手段である。

【００３７】

続いて、結晶変換されたチタニルフタロシアニン結晶は直ちに濾過されることにより、結晶変換溶媒と分別される。この濾過に際しては、適当なサイズのフィルターを用いることにより行なわれる。この際、減圧濾過を用いることが最も適当である。
その後、分別されたチタニルフタロシアニン結晶は、必要に応じて加熱乾燥される。加熱乾燥に使用する乾燥機は、公知のものがいずれも使用可能であるが、大気下で行なう場合には送風型の乾燥機が好ましい。更に、乾燥速度を早め、本発明の効果をより顕著に発現させるために減圧下の乾燥も非常に有効な手段である。特に、高温で分解する、あるいは結晶型が変化する様な材料に対しては有効な手段である。特に１０ｍｍＨｇよりも真空度が高い状態で乾燥することが有効である。

【００３８】

このように合成されたチタニルフタロシアニンの一次粒子は、従来のチタニルフタロシアニン比べて小さなものであるから、分散条件を適正化することにより、結晶転移のない細かい粒度分布を有する分散液を作製することができる。この場合にも、非常に微量な粗大粒子が存在する可能性があり、前述のような濾過操作を更に併用することは効果を増大させるものである。
以上の何れかの方法により作製した分散液を用いることにより、本発明の効果はより一層顕著なものとなる。

【００３９】

本発明の電子写真感光体を得るためには、電荷発生層を積層する面を粗面化処理することが必要である。その方法として、導電性支持体の表面を切削加工で刃具により連続した粗さを形成する方法、液体ホーニング、超仕上げ、湿式又は乾式ブラスト、あるいは陽極酸化皮膜の形成等により粗面化する方法等が挙げられる。粗面化しない場合には本発明の効果が得られないものであるが、過剰に粗面化しすぎても電荷発生層の形成を著しく阻害する場合があるので、支持体表面の粗さとしては、０．１～２μｍ、好ましくは０．３～１．５μｍ程度が適当である。

【００４０】

さらに、電荷発生層の接着性、電荷発生層の塗工性、感光体の帯電性等を改良するため、前記導電性支持体と電荷発生層との間に中間層を形成する方法も有効な手段である。更には中間層に無機顔料、特に白色顔料を分散した顔料分散系中間層を用いることで、入射光を散乱させ、干渉縞の発生を防ぐ等の有用な効果を得ることができる。また、厚膜の中間層を形成した場合、表面の平滑化をもたらす場合がある。その場合は、中間層塗工時に人工的な力を作用させ、中間層の表面粗さを増大させる方法も有用である。具体的には、浸漬塗布法を用い塗工液面を振動させると同時に、導電性支持体を引き上げることによって、中間層の表面を粗面化することができる。塗工液面を振動させる方法としては、超音波洗浄機や攪拌装置等がある。

【００４１】

また、その他の方法として、導電性支持体をモーター等で振動させる方法や、中間層を塗布直後にエアーを吹き付けることで表面を粗面化する方法を用いることもできる。
更に、中間層塗膜にベナードセル（ｂｅｎａｒｄ　ｃｅｌｌ）構造を形成して、表面粗さを粗くする方法も用いられる。ベナードセル構造は塗膜表面にゆず肌と呼ばれるような表面性の粗い状態を形成するものである。ベナードセル構造を有する塗膜上に薄膜を形成するような場合には、上層の塗工性を損ない、塗膜品質を劣化させる場合があるので、通常は形成されないような手段が講じられるものである。しかしながら本発明においては、これを積極的に利用しようというものである。ベナードセルの形成は、基本的には湿式塗膜

内部と表面における物性の違いにより対流が起こり、その結果、乾燥塗膜表面に幾何学的な模様ができるものである。この対流が起こりやすい条件としては、以下の条件等が挙げられる。

１、塗膜の形成に使用される塗工液の溶媒の蒸発速度が大きいこと
２、塗膜の形成に使用される塗工液中に分散された粒子の粒度分布が広いこと
３、塗工された塗膜のｗｅｔ（湿潤）状態での膜厚が大きいこと
４、塗工された塗膜の粘度が低いこと
５、塗工された塗膜の表面張力が大きいこと
６、塗工雰囲気の溶媒蒸気濃度が低いこと
７、塗工雰囲気の温度が高いこと

【００４２】

このような条件下で中間層を形成することにより、所望の表面粗さを得ることも可能であり、簡便的で有効な手段である。

導電性支持体の場合と同様に、中間層の表面を粗面化しない場合には本発明の効果が得られないものであるが、過剰に粗面化しすぎても電荷発生層の形成を著しく阻害する場合があるので、中間層表面の粗さとしては、０．１～２μｍ、好ましくは０．３～１．５μｍ程度が適当である。

【００４３】

【発明の実施の形態】

続いて、本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明する。

図６は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体（３１）上に、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層（３５）と、電荷輸送材料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。

また図７は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体（３１）上に、中間層（３３）、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層（３５）と、電荷輸送材料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。

更に図８は、本発明に用いられる電子写真感光体の更に別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体（３１）上に、電荷発生層（３５）と電荷輸送層（３７）を設け、その上に保護層（３９）が積層された構成をとっている。

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したもの、特開昭５２－３６０１６号公報に記載の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等が挙げられ、これらのものを前記粗面化処理を実施することで用いることができる。

【００４４】

また、これらの中でも陽極酸化皮膜処理を簡便に行なうことのできるアルミニウムからなる円筒状支持体が最も良好に使用できる。ここでいうアルミニウムとは、純アルミ系あるいはアルミニウム合金のいずれをも含むものである。具体的には、ＪＩＳ１０００番台、３０００番台、６０００番台のアルミニウムあるいはアルミニウム合金が最も適している。

陽極酸化皮膜は各種金属、各種合金を電解質溶液中において陽極酸化処理したものであるが、中でもアルミニウムもしくはアルミニウム合金を電解質溶液中で陽極酸化処理を行なったアルマイトと呼ばれる被膜が本発明に用いる感光体には最も適している。特に、反転現像（ネガ・ポジ現像）に用いた際に発生する点欠陥（黒ポチ、地汚れ）を防止する点で優れている。

陽極酸化処理は、クロム酸、硫酸、蓚酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸などの酸性浴中

において行なわれる。このうち、硫酸浴による処理が最も適している。一例を挙げると、硫酸濃度：１０～２０％、浴温：５～２５℃、電流密度：１～４Ａ／ｄｍ^2、電解電圧：５～３０Ｖ、処理時間：５～６０分程度の範囲で処理が行なわれるが、これに限定するものではない。この際、先の粗面化処理にて形成した感光体の表面性を著しく変化させてしまう条件は適切でなく、あくまでも陽極酸化処理後での感光体表面粗さが前述の範囲（０．１～２μｍ、好ましくは０．３～１．５μｍ程度）に入っていることが重要である。

【００４５】

このように作製される陽極酸化皮膜は、多孔質であり、また絶縁性が高いため、表面が非常に不安定な状況である。このため、作製後の経時変化が存在し、陽極酸化皮膜の物性値が変化しやすい。これを回避するため、陽極酸化皮膜を更に封孔処理することが望ましい。封孔処理には、フッ化ニッケルや酢酸ニッケルを含有する水溶液に陽極酸化皮膜を浸漬する方法、陽極酸化皮膜を沸騰水に浸漬する方法、加圧水蒸気により処理する方法などがある。このうち、酢酸ニッケルを含有する水溶液に浸漬する方法が最も好ましい。

【００４６】

封孔処理に引き続き、陽極酸化皮膜の洗浄処理が行なわれる。これは、封孔処理により付着した金属塩等の過剰なものを除去することが主な目的である。これが支持体（陽極酸化皮膜）表面に過剰に残存すると、この上に形成する塗膜の品質に悪影響を与えるだけでなく、一般的に低抵抗成分が残ってしまうため、逆に地汚れの発生原因にもなってしまう。洗浄は純水１回の洗浄でも構わないが、通常は他段階の洗浄を行なう。この際、最終の洗浄液が可能な限りきれいな（脱イオンされた）ものであることが好ましい。また、他段階の洗浄工程のうち１工程に接触部材による物理的なこすり洗浄を施すことが望ましい。以上のようにして形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、５～１５μｍ程度が望ましい。これより薄すぎる場合には陽極酸化皮膜としてのバリア性の効果が充分でなく、これより厚すぎる場合には電極としての時定数が大きくなりすぎて、残留電位の発生や感光体のレスポンスが低下する場合がある。

【００４７】

本発明の電子写真感光体には、導電性支持体（３１）と電荷発生層との間に中間層を設けることができる。中間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電荷発生層を溶媒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、アルキッドーメラミン樹脂、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、中間層にはモアレ防止、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。

【００４８】

これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。また前述のように、中間層の表面を粗面化するため、中間層の形成の際に機械的な振動を与えたり、ベナードセルが形成されるような条件下で形成することは本発明において有効な手段である。更に本発明の中間層として、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、本発明の中間層には、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。中間層の膜厚は０～５μｍが適当である。

【００４９】

次に感光層について説明する。

感光層は前述のように、電荷発生層（３５）と電荷輸送層（３７）で構成される積層型が

感度、耐久性において優れた特性を示し、良好に使用される。電荷発生層（３５）は、電荷発生材料として前述の有機顔料を主成分とする層である。上述したように、有機顔料を前述のポリビニルアセタール樹脂とともに適当な溶媒中に分散し、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。
ここで用いられる溶媒としては、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、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等の非ハロゲン系溶媒が望ましいが、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。
塗布液の分散法としては、分散溶媒の存在下に前述の顔料粗粉末をボールミル、振動ミル、円盤振動ミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ジェットミル、超音波分散法など、顔料に圧縮、せん断、摩砕、摩擦、延伸、衝撃、振動などの機械的エネルギーを与える粉砕手段による微粒化処理を行なう方法が挙げられる。
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。特に本発明の感光体は、０．２μｍ以下の膜厚においても高感度な特徴を有することから、帯電性にも良好な特性が得られるという利点を有する。
電荷輸送層（３７）は、電荷輸送材料および結着樹脂を前述したように、非ハロゲン系溶媒、好ましくはテトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体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。

【００５０】

電荷輸送材料には、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。

【００５１】

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。これらの電荷輸送材料は単独、または２種以上混合して用いられる。

【００５２】

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、ポリアレート、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、特にポリカーボネートは電気特性や対摩耗性において優れた特性を示す。

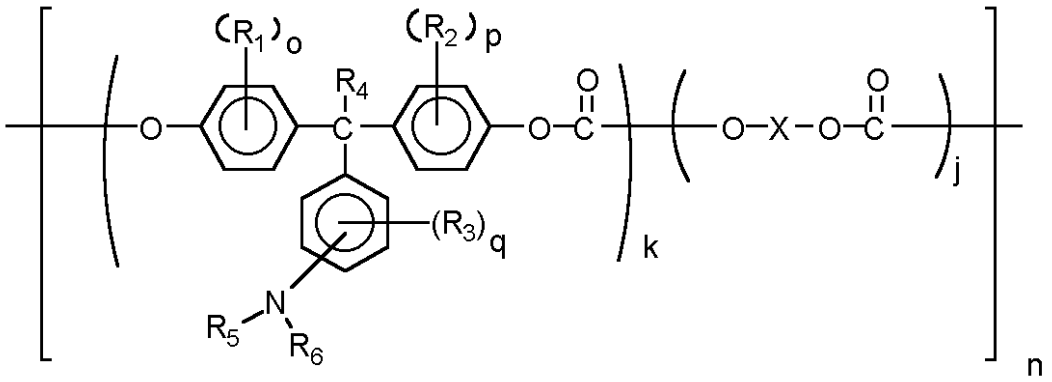
電荷輸送材料の量は結着樹脂１００重量部に対し、２０～３００重量部、好ましくは４０～１５０重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は５～１００μｍ程度とすることが好ましい。

【００５３】

また、電荷輸送層には電荷輸送材料としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送材料も良好に使用される。これら高分子電荷輸送材料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。耐摩耗性を向上させることは、繰り返し使用における感光体にかかる電界強度の上昇を低減し、本発明の効果をより一層顕著にするものである。高分子電荷輸送材料としては、公知の材料が使用できるが、下記構造式に示すようなトリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートは良好に用いられる。

【００５４】

【化３】

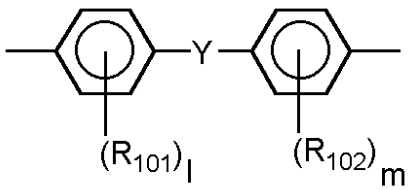


（２）

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は組成を表わし、０．１≦ｋ≦１、０≦ｊ≦０．９、ｎは繰り返し単位数を表わし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わされる２価基を表わす。

【００５５】

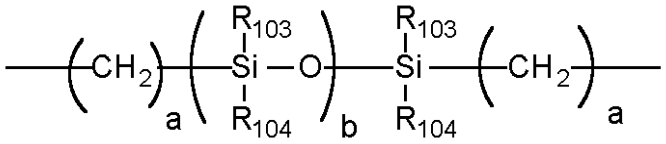
【化４】



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わす。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価基を表わす。）または、

【００５６】

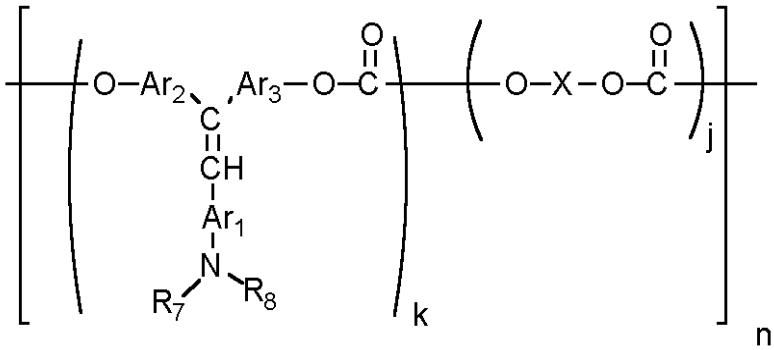
【化５】



（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わす。）を表わす。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。

【００５７】

【化６】

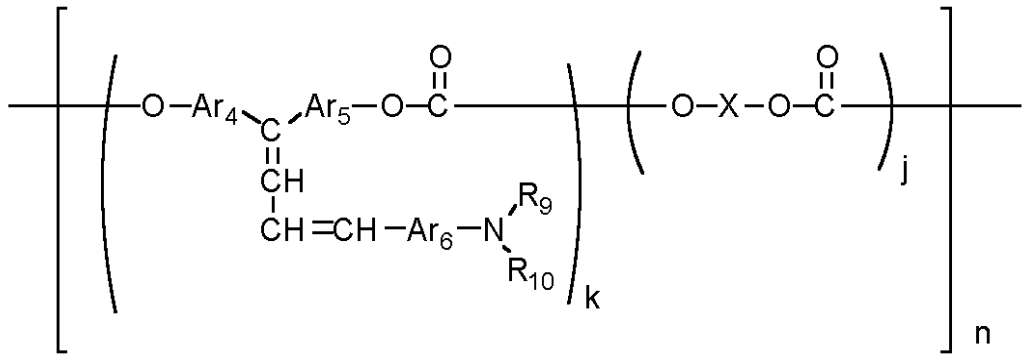


（３）

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は同一又は異なるアリレン基を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００５８】

【化７】

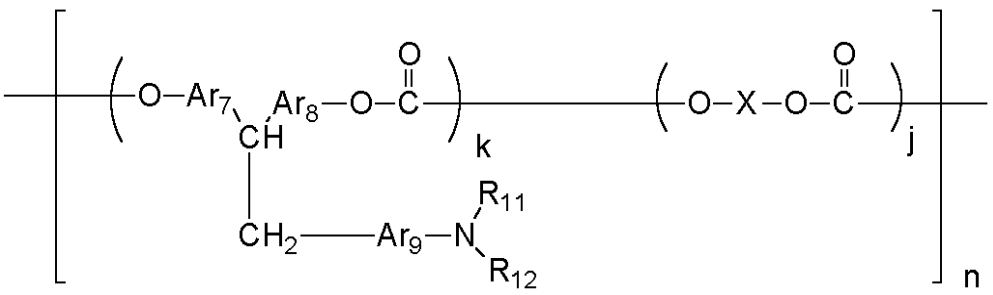


（４）

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は同一又は異なるアリレン基を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００５９】

【化８】



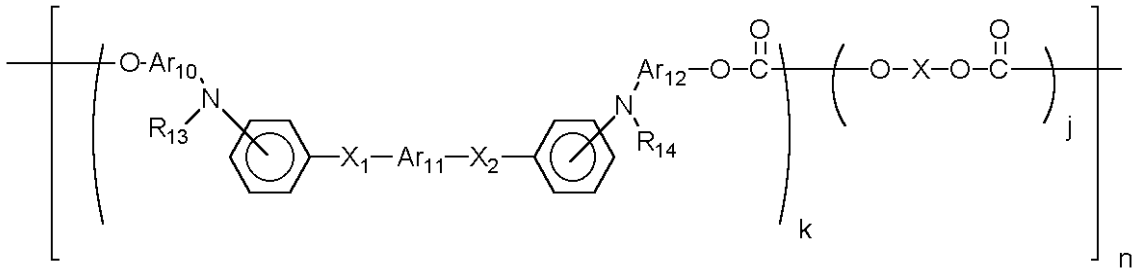
（５）

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

一又は異なるアリレン基、ｐは１～５の整数を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６０】

【化９】

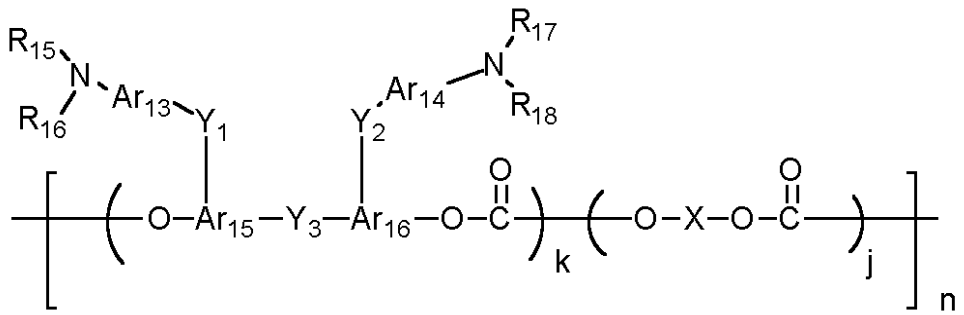


（６）

式中、R_{13}，R_{14}は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_{10}，Ar_{11}，Ar_{12}は同一又は異なるアリレン基、X_1，X_2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わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６１】

【化１０】

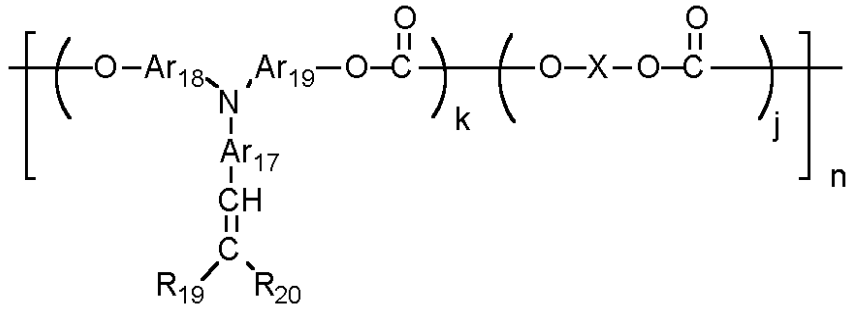


（７）

式中、R_{15}，R_{16}，R_{17}，R_{18}は置換もしくは無置換のアリール基、Ar_{13}，Ar_{14}，Ar_{15}，Ar_{16}は同一又は異なるアリレン基、Y_1，Y_2，Y_3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、ビニレン基を表わし同一であっても異なってもよい。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６２】

【化１１】

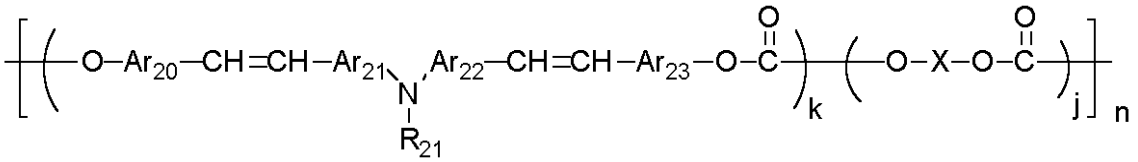


（８）

式中、R_{19}，R_{20}は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、R_{19}とR_{20}は環を形成していてもよい。Ar_{17}，Ar_{18}，Ar_{19}は同一又は異なるアリレン基を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６３】

【化１２】

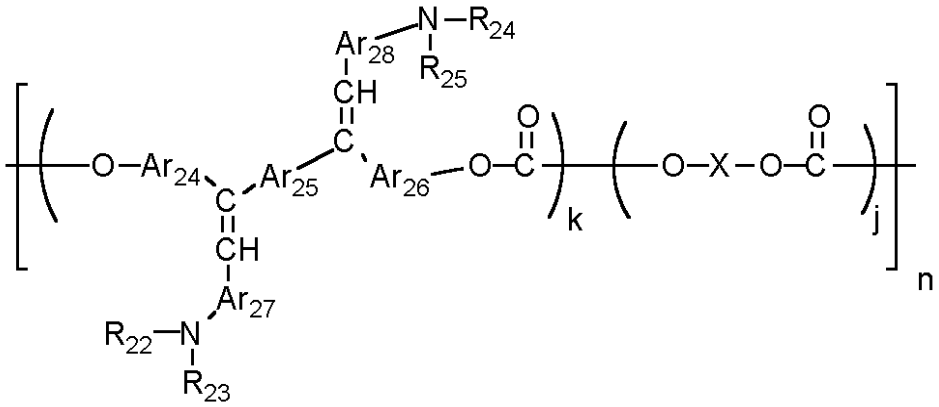


（９）

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}は同一又は異なるアリレン基を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６４】

【化１３】

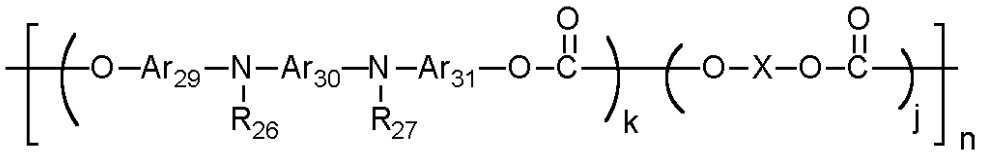


（１０）

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}は同一又は異なるアリレン基を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６５】

【化１４】



（１１）

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}は同一又は異なるアリレン基を表わす。Ｘ，ｋ，ｊおよびｎは、式（２）の場合と同じである。

【００６６】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送材料として、上述の高分子電荷輸送材料の他に、電荷輸送層の成膜時には電子供与性基を有するモノマーあるいはオリゴマーの状態で、成膜後に硬化反応あるいは架橋反応をさせることで、最終的に２次元あるいは３次元の架橋構造を有する重合体も含むものである。

これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層、あるいは架橋構造を有する重合体は耐摩耗性に優れたものである。通常、電子写真プロセスにおいては、帯電電位（未露光部電位）は一定であるため、繰り返し使用することにより感光体の表面層が摩耗すると、その分だけ感光体にかかる電界強度が高くなってしまう。

この電界強度の上昇に伴い、地汚れの発生頻度が高くなるため、感光体の耐摩耗性が高いことは、地汚れに対して有利である。これら電子供与性基を有する重合体から構成される

電荷輸送層は、自身が高分子化合物であるため成膜性に優れ、低分子分散型高分子からなる電荷輸送層に比べ、電荷輸送部位を高密度に構成することが可能で電荷輸送能に優れたものである。このため、高分子電荷輸送材料を用いた電荷輸送層を有する感光体には高速応答性が期待できる。

【００６７】

その他の電子供与性基を有する重合体としては、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平３－１０９４０６号公報、特開２０００－２０６７２３号公報、特開２００１－３４００１号公報等に記載されているような電子供与性基を有する架橋重合体などを用いることも可能である。

【００６８】

本発明において電荷輸送層（３７）中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して０～３０重量％程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、０～１重量％が適当である。

【００６９】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層（３９）が感光層の上に設けられることもある。近年、日常的にコンピュータが使用されるようになり、プリンターによる高速出力とともに、装置の小型化も望まれている。したがって、保護層を設け、耐久性を向上させることによって、本発明の高感度で異常欠陥のない感光体を有用に用いることができる。

保護層（３９）に使用される材料としては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、ポリアリレート、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、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や、ポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。又これらの樹脂に酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム、シリカ及びそれらの表面処理品等の無機材料を分散したものを用いることができる。

【００７０】

また、感光体の保護層に用いられるフィラー材料のうち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、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、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、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。特に、フィラーの硬度の点からは、この中でも無機材料を用いることが有利である。特に、シリカ、酸化チタン、アルミナが有効に使用できる。更に、この中でも六方ちょう密構造を有するα－アルミナが最も有効に使用できる。

【００７１】

保護層中のフィラー濃度は使用するフィラー種により、また感光体を使用する電子写真プロセス条件によっても異なるが、保護層の最表層側において全固形分に対するフィラーの比で５重量％以上、好ましくは１０重量％以上、５０重量％以下、好ましくは３０重量％以下程度が良好である。

また、使用するフィラーの体積平均粒径は、０．１μｍ～２μｍの範囲が良好に使用され

、好ましくは０．３μｍ～１μｍの範囲である。この場合、平均粒径が小さすぎると耐摩耗性が充分に発揮されず、大きすぎると塗膜の表面性が悪くなったり、塗膜そのものが形成できなかったりするからである。

【００７２】

なお、本発明におけるフィラーの平均粒径とは、特別な記載のない限り体積平均粒径であり、超遠心式自動粒度分布測定装置：ＣＡＰＡ－７００（堀場製作所製）により求めたものである。この際、累積分布の５０％に相当する粒子径（Ｍｅｄｉａｎ系）として算出されたものである。また、同時に測定される各々の粒子の標準偏差が１μｍ以下であることが重要である。これ以上の標準偏差の値である場合には、粒度分布が広すぎて、本発明の効果が顕著に得られなくなってしまう場合がある。

【００７３】

また、本発明で使用するフィラーのｐＨも解像度やフィラーの分散性に大きく影響する。その理由の一つとしては、フィラー、特に金属酸化物は製造時に塩酸等が残存することが考えられる。その残存量が多い場合には、画像ボケの発生は避けられず、またそれは残存量によってはフィラーの分散性にも影響を及ぼす場合がある。

もう一つの理由としては、フィラー、特に金属酸化物の表面における帯電性の違いによるものである。通常、液体中に分散している粒子はプラスあるいはマイナスに帯電しており、それを電気的に中性に保とうとして反対の電荷を持つイオンが集まり、そこで電気二重層が形成されることによって粒子の分散状態は安定化している。粒子から遠ざかるにしたがい、その電位（ゼータ電位）は徐々に低くなり、粒子から充分に離れて電気的に中性である領域の電位はゼロとなる。したがって、ゼータ電位の絶対値の増加によって粒子の反発力が高くなることによって安定性は高くなり、ゼロに近づくに従い凝集しやすく不安定になる。一方、系のｐＨ値によってゼータ電位は大きく変動し、あるｐＨ値において電位はゼロとなり等電点を持つことになる。したがって、系の等電点からできるだけ遠ざけて、ゼータ電位の絶対値を高めることによって分散系の安定化が図られることになる。

【００７４】

本発明の構成においては、フィラーとしては前述の等電点におけるｐＨが、少なくとも５以上を示すものが画像ボケ抑制の点から好ましく、より塩基性を示すフィラーであるほどその効果が高くなる傾向があることが確認された。等電点におけるｐＨが高い塩基性を示すフィラーは、系が酸性であった方がゼータ電位はより高くなることにより、分散性及びその安定性は向上することになる。

ここで、本発明におけるフィラーのｐＨは、ゼータ電位から等電点におけるｐＨ値を記載した。この際、ゼータ電位の測定は、大塚電子（株）製レーザーゼータ電位計にて測定した。

【００７５】

更に、画像ボケが発生しにくいフィラーとしては、電気絶縁性が高いフィラー（比抵抗が10^{10}Ω・ｃｍ以上）が好ましく、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。

【００７６】

本発明において使用するフィラーの比抵抗は以下のように定義される。フィラーのような粉体は、充填率によりその比抵抗値が異なるので、一定の条件下で測定する必要がある。本発明においては、特開平５－９４０４９号公報の図１に示される装置、特開平５－１１３６８８号公報の図１に示される測定装置と同様の構成の装置を用いて、フィラーの比抵抗値を測定し、この値を用いた。測定装置において、電極面積は４．０ｃｍ^{2}である。測

定前に片側の電極に４ｋｇの荷重を１分間かけ、電極間距離が４ｍｍになるように試料量を調節する。
測定の際には、上部電極の重量（１ｋｇ）の荷重状態で測定を行ない、印加電圧は１００Ｖにて測定する。10^6 Ω・ｃｍ以上の領域は、ＨＩＧＨ　ＲＥＳＩＳＴＡＮＣＥＭＥＴＥＲ（横河ヒューレットパッカード製）、それ以下の領域についてはデジタルマルチメーター（フルーク製）により測定した。これにより得られた比抵抗値を本発明の云うところの比抵抗値と定義するものである。
フィラーの誘電率は以下のように測定した。上述のような比抵抗の測定と同様なセルを用い、荷重をかけた後に、静電容量を測定し、これより誘電率を求めた。静電容量の測定は、誘電体損測定器（安藤電気製）を使用した。

【００７７】
更に、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。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤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。

【００７８】
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点からより好ましい。

【００７９】
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。これらフィラー材料は単独もしくは２種類以上混合して用いられる。フィラーの表面処理量に関しては、上述のようにフィラー量に対する使用する表面処理剤の重量比で定義される。
これらフィラー材料は、適当な分散機を用いることにより分散できる。また、保護層の透過率の点から使用するフィラーは１次粒子レベルまで分散され、凝集体が少ない方が好ましい。

【００８０】
また、高速応答性や残留電位低減のために保護層に電荷輸送材料を加えることができ、有効な手段である。保護層に用いることのできる電荷輸送材料は、前述の電荷輸送層の説明で記載した電荷輸送材料や高分子電荷輸送材料が使用される。

【００８１】
電荷輸送材料として、低分子電荷輸送材料を用いる場合には、保護層中における濃度傾斜を設けても構わない。耐摩耗性向上のため、表面側を低濃度にすることは有効な手段である。ここで云う濃度とは、保護層を構成する全材料の総重量に対する低分子電荷輸送材料の重量の比を表わし、濃度傾斜とは上記重量比において表面側において濃度が低くなるような傾斜を設けることを示す。

【００８２】
また、高分子電荷輸送材料を用いることは、感光体の耐久性を高める点で非常に有利である。保護層のフィラー以外の成分を高分子だけで構成することにより、機械的な耐摩耗性を向上させるだけでなく、化学的な安定性を高めることもできる。高分子は低分子に比べて化学的な反応性に乏しく、帯電部材から発生する酸化性ガスへの耐性、あるいは放電によるスパッタリング効果に対する耐性も高い。保護層のように耐摩耗性の高い膜を表面に有する場合、繰り返し使用での画像ボケの問題が非常に顕著になる。これは、感光体表面

に、酸化性ガスの吸着や低抵抗物質の付着（吸着）が起こるためであると考えられるが、上述のようにフィラー及び高分子成分だけから構成される保護層を採用した場合には、吸着サイトが減少することになり、画像ボケに対して高い効果を示すものである。
保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは０．１～１０μｍ程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したａ－Ｃ、ａ－ＳｉＣなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【００８３】

次に、本発明の新規な電子写真感光体が搭載された画像形成装置について詳しく説明する。
図９は、本発明の電子写真プロセスおよび画像形成装置を説明するための概略図であり、下記に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。
図９において、感光体（１）は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなる。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。帯電ローラ（３）、転写前チャージャ（７）、転写チャージャ（１０）、分離チャージャ（１１）、クリーニング前チャージャ（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、転写ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【００８４】

これらの帯電方式のうち、特に接触帯電方式、あるいは非接触の近接配置方式が望ましい。接触帯電方式においては帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能である等のメリットを有する。
ここでいう接触方式の帯電部材とは、感光体表面に帯電部材の表面が接触するタイプのものであり、帯電ローラ、帯電ブレード、帯電ブラシの形状がある。中でも帯電ローラや帯電ブラシが良好に使用される。

【００８５】

また、近接配置した帯電部材とは、感光体表面と帯電部材表面の間に２００μｍ以下の空隙（ギャップ）を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。空隙の距離から、コロトロン、スコロトロンに代表される公知の帯電器とは区別されるものである。本発明において使用される近接配置された帯電部材は、感光体表面との空隙を適切に制御できる機構のものであればいかなる形状のものでも良い。例えば、感光体の回転軸と帯電部材の回転軸を機械的に固定して、適正ギャップを有するような配置にすればよい。
中でも、帯電ローラの形状の帯電部材を用い、帯電部材の非画像形成部両端にギャップ形成部材を配置して、この部分のみを感光体表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させる、あるいは感光体非画像形成部両端ギャップ形成部材を配置して、この部分のみを帯電部材表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させるような方法が、簡便な方法でギャップを安定して維持できる方法である。特に特開２００２－１４８９０４号公報、特開２００２－１４８９０５号公報に記載された方法は良好に使用できる。帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を図１０に示す。
前記方式を用いることで、帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能、さらには、トナー等による汚れが生じない、接触による機械的摩耗が発生しない等の利点を有していることから良好に使用される。

【００８６】

さらに印加方式としては、交流重畳を用いることでより帯電ムラが生じにくい等の利点を有し、良好に使用できる。
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。
また、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。

【００８７】
これらの光源のうち、発光ダイオード、及び半導体レーザーは照射エネルギーが高く、また６００～８００ｎｍの長波長光を有するため、前述の電荷発生材料であるフタロシアニン顔料が高感度を示すことから良好に使用される。
かかる光源等は、図９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。

【００８８】
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。
電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、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、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。

【００８９】
次に、本発明の新規な電子写真感光体が搭載された画像形成要素について、説明する。
画像形成要素は、電子写真感光体と、その周りに少なくとも帯電部材、現像部材およびクリーニング部材が配置されたユニットとして構成され、複数色のトナーが用いられるカラー画像形成装置の場合には、その色の数に応じた数の画像形成要素が搭載され、また各画像形成要素は画像形成装置に固定しても、また個別に差し替え使用可能とすることもできる。

【００９０】
図１１は、画像形成要素を複数具備してなる画像形成装置（一般的には、タンデム方式のフルカラー画像形成装置と呼ばれる）を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。
図１１において、符号（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）はドラム状の感光体であり、この感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）は図中の矢印方向に回転し、その周りに少なくとも回転順に帯電部材（２Ｃ，２Ｍ，２Ｙ，２Ｋ）、現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）、クリーニング部材（５Ｃ，５Ｍ，５Ｙ，５Ｋ）が配置されている。帯電部材（２Ｃ，２Ｍ，２Ｙ，２Ｋ）は、感光体表面を均一に帯電するための帯電装置を構成する帯電部材である。

【００９１】
この帯電部材（２Ｃ，２Ｍ，２Ｙ，２Ｋ）と現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）の間の感光体裏面側より、図示しない露光部材からのレーザー光（３Ｃ，３Ｍ，３Ｙ，３Ｋ）が照射され、感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）に静電潜像が形成されるようになっている。そして、このような感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）を中心とした４つの画像形成要素（６Ｃ，６Ｍ，６Ｙ，６Ｋ）が、転写材搬送手段である転写搬送ベルト（１０）に沿って並置されている。転写搬送ベルト（１０）は各画像形成ユニット（６Ｃ，６Ｍ，６Ｙ，６Ｋ）の現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）とクリーニング部材（５Ｃ，５Ｍ，５Ｙ，５Ｋ）の間で感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）に当接しており、転写搬送ベルト（１０）の感光体側の裏側に当たる面（裏面）には転写バイアスを印加するための転写ブラシ（１１Ｃ，１１Ｍ，１１Ｙ，１１Ｋ）が配置されている。各画像形成要素（６Ｃ，６Ｍ，６Ｙ，６Ｋ）は現像装置内部のトナーの色が異なることであり、その他は全て同様の構成となっている。

【００９２】
図１１に示す構成のカラー画像形成装置において、画像形成動作は次のようにして行なわ

れる。まず、各画像形成要素（６Ｃ，６Ｍ，６Ｙ，６Ｋ）において、感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）が矢印方向（感光体と連れ周り方向）に回転する帯電部材（２Ｃ，２Ｍ，２Ｙ，２Ｋ）により帯電され、次に感光体の内側に配置された露光部（図示しない）でレーザー光（３Ｃ，３Ｍ，３Ｙ，３Ｋ）により、作成する各色の画像に対応した静電潜像が形成される。

【００９３】

次に現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）により潜像を現像してトナー像が形成される。現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）は、それぞれＣ（シアン），Ｍ（マゼンタ），Ｙ（イエロー），Ｋ（ブラック）のトナーで現像を行なう現像部材で、４つの感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）上で作られた各色のトナー像は転写紙上で重ねられる。

転写紙（７）は給紙コロ（８）によりトレイから送り出され、一対のレジストローラ（９）で一旦停止し、上記感光体上への画像形成とタイミングを合わせて転写搬送ベルト（１０）に送られる。転写搬送ベルト（１０）上に保持された転写紙（７）は搬送されて、各感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）との当接位置（転写部）で各色トナー像の転写が行なわれる。

感光体上のトナー像は、転写ブラシ（１１Ｃ，１１Ｍ，１１Ｙ，１１Ｋ）に印加された転写バイアスと感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）との電位差から形成される電界により、転写紙（７）上に転写される。そして４つの転写部を通過して４色のトナー像が重ねられた記録紙（７）は定着装置（１２）に搬送され、トナーが定着されて、図示しない排紙部に排紙される。また、転写部で転写されずに各感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）上に残った残留トナーは、クリーニング装置（５Ｃ，５Ｍ，５Ｙ，５Ｋ）で回収される。

【００９４】

なお、図１１の例では画像形成要素は、転写紙搬送方向上流側から下流側に向けて、Ｃ（シアン），Ｍ（マゼンタ），Ｙ（イエロー），Ｋ（ブラック）の色の順で並んでいるが、この順番に限るものではなく、色順は任意に設定されるものである。

また、黒色のみの原稿を作成する際には、黒色以外の画像形成要素（６Ｃ，６Ｍ，６Ｙ）が停止するような機構を設けることは本発明に特に有効に利用できる。更に、図１１において帯電部材は感光体と当接しているが、両者の間に適当なギャップ（１０～２００μｍ程度）を設けることにより、両者の摩耗量が低減できると共に、帯電部材へのトナーフィルミングが少なくて済み良好に使用できる。

【００９５】

以上説明した画像形成要素は、複写機、ファクシミリあるいはプリンター等の画像形成装置内に固定して組み込まれていても良いが、プロセスカートリッジの形でそれら装置に脱着自在の構成にして組み込まれてもよい。

また、このプロセスカートリッジとしては、フルカラー画像形成装置に用いられる前記の画像形成要素と言う意味でなく、１色のみの画像形成用のモノカラー画像形成装置に脱着自在の構成であって、本発明の電子写真感光体を内蔵し、さらに他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段および除電手段等の少なくとも１つを具備するものについても、本発明に包含される。なお、前記の各画像形成手段のうち、プロセスカートリッジに具備されないものは、画像形成装置側に具備される。

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１２に示すものが挙げられる。

【００９６】

【実施例】

以下、本発明を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。

まず、本発明に用いた電荷発生材料の合成例について述べる。

＜合成例１＞

１，３－ジイミノイソインドリン２９．２ｇとスルホラン２００ｍｌを混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド２０．４ｇを滴下する。滴下終了後、徐々に１８０℃ま

で昇温し、反応温度を１７０℃～１８０℃の間に保ちながら５時間撹拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに８０℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを２０倍量の濃硫酸に溶解し、１００倍量の氷水に撹拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗いを繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。得られたこのウェットケーキ２ｇをテトラヒドロフラン２０ｇに投入し、４時間攪拌を行なった。

これにメタノール１００ｇを追加して、１時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、本発明のチタニルフタロシアニン粉末を得た。得られたチタニルフタロシアニン粉末を、下記の条件によりＸ線回折スペクトル測定したところ、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θが２７．２±０．２°に最大ピークと最低角７．３±０．２°にピークを有し、かつ７．４～９．４°の範囲にピークを有さず、かつ２６．３°にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果を図１３に示す。

【００９７】

（Ｘ線回折スペクトル測定条件）

Ｘ線管球：Ｃｕ

電圧：５０ｋＶ

電流：３０ｍＡ

走査速度：２°／分

走査範囲：３°～４０°

時定数：２秒

【００９８】

（合成例２）

特開平１－２９９８７４号（特許第２５１２０８１号）公報、実施例１に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の合成例１で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物１ｇをポリエチレングリコール５０ｇに加え、１００ｇのガラスビーズと共に、サンドミルを行なった。結晶転移後、希硫酸、水酸化アンモニウム水溶液で順次洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【００９９】

（合成例３）

特開平３－２６９０６４号（特許第２５８４６８２号）公報、製造例１に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の合成例１で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物１ｇをイオン交換水１０ｇとモノクロルベンゼン１ｇの混合溶媒中で１時間撹拌（５０℃）した後、メタノールとイオン交換水で洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【０１００】

（合成例４）

特開平２－８２５６号（特公平７－９１４８６号）公報の製造例に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、フタロジニトリル９．８ｇと１－クロロナフタレン７５ｍｌを撹拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン２．２ｍｌを滴下する。滴下終了後、徐々に２００℃まで昇温し、反応温度を２００℃～２２０℃の間に保ちながら３時間撹拌して反応を行なった。反応終了後、放冷し１３０℃になったところ熱時ろ過し、次いで１－クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、次にメタノールで数回洗浄し、さらに８０℃の熱水で数回洗浄した後、乾燥し顔料を得た。

【０１０１】

（合成例５）

特開昭６４－１７０６６号（特公平７－９７２２１号）公報、合成例１に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、α型ＴｉＯＰｃ５部を食塩１０ｇおよびアセトフェノン５ｇと共にサンドグラインダーにて１００℃にて１０時間結晶変換処理を行なった。これをイオン交換水及びメタノールで洗浄し、希硫酸水溶液で精製し、イオン交換水で酸分

がなくなるまで洗浄した後、乾燥して顔料を得た。

【０１０２】

（合成例６）

特開平１１－５９１９号（特許第３００３６６４号）公報、実施例１に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、Ｏ－フタロジニトリル２０．４部、四塩化チタン部７．６部をキノリン５０部中で２００℃にて２時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、２％塩化水溶液、続いて２％水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、チタニルフタロシアニンを得た。

このチタニルフタロシアニン２部を５℃の９８％硫酸４０部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約１時間、５℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した４００部の氷水中に、ゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残量しなくなるまで蒸留水で洗浄し、ウエットケーキを得る。そのケーキをＴＨＦ１００部中で約５時間攪拌を行ない、ろ過、ＴＨＦによる洗浄を行ない乾燥後、顔料を得た。

【０１０３】

（合成例７）

特開平３－２５５４５６号（特許第３００５０５２号）公報、合成例２に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、左記の合成例１で作製したウェットケーキ１０部を塩化ナトリウム１５部とジエチレングリコール７部に混合し、８０℃の加熱下で自動乳鉢により６０時間ミリング処理を行なった。次に、この処理品に含まれる塩化ナトリウムとジエチレングリコールを完全に除去するために充分な水洗を行なった。これを減圧乾燥した後にシクロヘキサノン２００部と直径１ｍｍのガラスビーズを加えて、３０分間サンドミルにより処理を行ない、顔料を得た。

【０１０４】

以上の合成例２～７で作製した顔料は、先程と同様の方法でＸ線回折スペクトルを測定し、それぞれの公報に記載のスペクトルと同様であることを確認した。表１にそれぞれのＸ線回折スペクトルと合成例１で得られた顔料のＸ線回折スペクトルのピーク位置の特徴を示す。

【０１０５】

【表１】

	最大ピーク	最低角ピーク	9.4°のピーク	9.6°のピーク	7.4～9.4°の範囲のピーク	26.3°のピーク
合成例１	27.2°	7.3°	あり	あり	なし	なし
合成例２	27.2°	7.3°	なし	なし	なし	なし
合成例３	27.2°	9.6°	あり	あり	なし	なし
合成例４	27.2°	7.4°	なし	あり	なし	なし
合成例５	27.2°	7.3°	あり	あり	あり(7.5°)	なし
合成例６	27.2°	7.5°	なし	あり	あり(7.5°)	なし
合成例７	27.2°	7.4°	なし	なし	あり(9.2°)	あり

【０１０６】

（合成例８）

１、３－ジイミノイソインドリン２９２部とスルホラン１８００部を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド２０４部を滴下する。滴下終了後、徐々に１８０℃まで昇

温し、反応温度を１７０℃～１８０℃の間に保ちながら５時間撹拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに８０℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。
得られた熱水洗浄処理した粗チタニルフタロシアニン顔料のうち６０部を９６％硫酸１００部に３～５℃下撹拌、溶解し、ろ過した。得られた硫酸溶液を氷水３５０００部中に撹拌しながら滴下し、析出した結晶を濾過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料の水ペーストを得た。

【０１０７】

この水ペーストにテトラヒドロフラン１５００部を加え、室温下でホモミキサー（ケニス、ＭＡＲＫIIｆモデル）により強烈に撹拌（２０００ｒｐｍ）し、ペーストの濃紺色の色が淡い青色に変化したら（撹拌開始後２０分）、撹拌を停止し、直ちに減圧濾過を行なった。
濾過装置上で得られた結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、顔料のウェットケーキ９８部を得た。これを減圧下（５ｍｍＨｇ）、７０℃で２日間乾燥して、チタニルフタロシアニン結晶７８部を得た。
このチタニルフタロシアニン結晶のＸ線回折スペクトルを先ほどと同様に測定した結果、合成例１で作製したチタニルフタロシアニン結晶と同じスペクトルが得られた。

【０１０８】

合成例８で作製したチタニルフタロシアニン結晶と合成例１で作製したチタニルフタロシアニン結晶の粒子サイズを観察するために、合成時の濾過直前の合成液を、表面を導電性処理した銅製のネットですくい取り、チタニルフタロシアニンの粒子サイズを透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ、日立：Ｈ－９０００ＮＡＲ）にて、７５０００倍の倍率で観察を行なった。平均粒子サイズとして、以下のように求めた。

【０１０９】

上述のように観察されたＴＥＭ像をＴＥＭ写真として撮影し、映し出されたチタニルフタロシアニン粒子（針状に近い形）を３０個任意に選び出し、それぞれの長径の大きさを測定する。測定した３０個体の長径の算術平均を求めて、平均粒子サイズとした。
その結果、合成例８で合成されたチタニルフタロシアニン結晶の一次粒子サイズは、およそ０．１５μｍ、合成例１で合成されたチタニルフタロシアニン結晶の一次粒子サイズはおよそ０．２５μｍと求められた。

【０１１０】

（参考例１）
表面粗さ１．０μｍとなるような切削粗面処理を行なった、外径３０ｍｍ、長さ３４０ｍｍのアルミニウム素管（ＪＩＳ１０５０）に、ビーズミリング分散により顔料の平均粒径が０．２μｍになるように調製した下記組成の電荷発生層用塗工液を浸漬塗布した。続いて、８０℃で２０分間乾燥し、膜厚０．２μｍの電荷発生層を形成した。
［電荷発生層用塗工液］

合成例１のチタニルフタロシアニン顔料	１５部
ポリビニルブチラール（エスレックＢＸ－１：積水化学社製）	１０部
メチルエチルケトン	

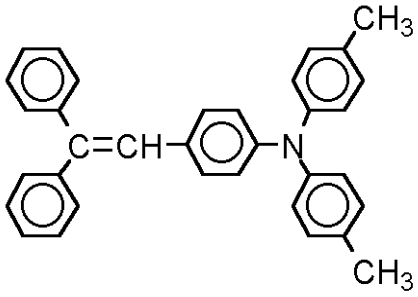
【０１１１】

また、作製した電荷発生層の表面を反射型電子顕微鏡（ＳＥＭ、日立：Ｓ－４７００）にて、５００００倍の倍率で観察を行ない、映し出されたチタニルフタロシアニン粒子（針状に近い形）を３０個任意に選び出し、それぞれの長径の大きさを測定した。その結果平均粒径は塗布液中での粒径と同様に０．２μｍであった。

【０１１２】

続いて、下記組成の電荷輸送層塗工液を前記電荷発生層上に塗布し、１３０℃で２０分間乾燥して膜厚２５μｍの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。
［電荷輸送層塗工液］

ポリカーボネート（ユーピロンＺ２００：三菱ガス化学社製）　　１０部
下記式（１２）の電荷輸送材料　　８部
【０１１３】
【化１５】



…（１２）

テトラヒドロフラン　　８０部
【０１１４】
（参考例２）
参考例１にて作製したアルミニウム素管に、下記組成の中間層用塗工液を浸漬塗布し、１３０℃で２０分間乾燥して、膜厚３μｍの中間層を形成した。この中間層表面の表面粗さを測定したところ０．６μｍであった。
［中間層用塗工液］
酸化チタン（ＣＲ－ＥＬ：石原産業社製）　　７０部
アルキッド樹脂　　１５部
{ベッコライトＭ６４０１－５０－Ｓ（固形分５０％）
：大日本インキ化学工業製}
メラミン樹脂　　１０部
{スーパーベッカミンＬ－１２１－６０（固形分６０％）
：大日本インキ化学工業製}
メチルエチルケトン　　１００部
続いて、参考例１と同様、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。
【０１１５】
（参考例３）
参考例１で用いたアルミニウム素管の切削粗面処理を表面粗さが０．３μｍになるように変更した以外は参考例１と同様にして、電子写真感光体を作製した。
【０１１６】
（比較例１）
切削粗面処理を実施せずに平滑な表面を有する、外径３０ｍｍ、長さ３４０ｍｍのアルミニウム素管を用いた以外は、参考例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１１７】
（参考例４）
比較例１にて作製したアルミニウム素管に、参考例２で示した組成の中間層用塗工液を浸漬塗布した。なお、浸漬塗布の際、塗工液に超音波振動を加えた。その後、１３０℃で２０分間乾燥して、膜厚３μｍの中間層を形成したこの中間層表面の表面粗さを測定したところ０．４μｍであった。
続いて、参考例１と同様、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。
【０１１８】
（参考例５、比較例２～５）
ビーズミリング分散により顔料の平均粒径が０．６μｍになるように調製した電荷発生層用塗工液を用いて、参考例１～４、比較例１と同様に電子写真感光体を作製した。

【０１１９】
（参考例６、比較例６）
電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフランに代えジオキソランを用いた以外は、参考例１、比較例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１２０】
（参考例７、比較例７）
電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフラン８０部をテトラヒドロフラン５０部、トルエン３０部に変更した以外は、参考例１、比較例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１２１】
（比較参考例１）
電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフランに代えジクロロメタンを用いた以外は、参考例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１２２】
（比較参考例２）
電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフランに代えクロロホルムを用いた以外は、参考例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１２３】
（参考例８）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例２のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１２４】
（参考例９）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例３のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１２５】
（参考例１０）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例４のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１２６】
（参考例１１）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例５のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１２７】
（参考例１２）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例６のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１２８】
（参考例１３）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例７のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１２９】
（実施例１）
参考例２における電荷発生層用塗工液に使用した顔料を、合成例１のものから合成例８のものに変更した以外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１３０】
（実施例２）
参考例２における電荷発生層用塗工液を、電荷発生層の塗工前にアドバンテック社製、コットンワインドカートリッジフィルター、ＴＣＷ－３－ＣＳ（有効孔径３μｍ）を用いて、濾過を行なった（濾過に際しては、ポンプを使用し、加圧状態で濾過を行なった）以

外は、参考例２と同様に感光体を作製した。
【０１３１】
参考例２および実施例２で使用した電荷発生層用塗工液をスライドガラスに塗布し、光学顕微鏡にて２５０倍のスケールで観察し、その際の粗大粒子の存在状態を確認した。その結果、実施例２で用いた電荷発生層用塗工液を使用した塗膜には粗大粒子は全く観察されなかったが、参考例２で用いた電荷発生層用塗工液を使用した塗膜にはごくわずかに粗大粒子が観察された。
【０１３２】
（参考例１４）
電荷発生層用塗工液に用いる樹脂として、ポリビニルブチラール（エスレックＢＸ－１：積水化学社製）に代えポリビニルブチラール（エスレックＢＭ－Ｓ：積水化学社製）を用いた以外は、参考例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１３３】
（比較例８）
電荷発生層用塗工液に用いる樹脂として、ポリビニルブチラール（エスレックＢＸ－１：積水化学社製）に代えメラミン樹脂（メラン２８９：日立化成工業社製）を用いた以外は、参考例１と同様にして電子写真感光体を作製した。
【０１３４】
得られた電子写真感光体を、図１２のような画像形成装置用プロセスカートリッジに装着した。
像露光手段に７８０ｎｍの半導体レーザーを使用し、帯電手段に図１０に示すような非接触近接配置ローラ帯電器（感光体表面と帯電部材表面の空隙は１００μｍである）を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ－２２００）に搭載し、Ａ４サイズＰＰＣ用紙を縦方向送りで１０万枚通紙試験を実施した。
画像評価は、地かぶり、画像濃度について◎、○、△、×の４段階評価を行ない、また、上記画像形成装置の現像器の位置に表面電位計を設置し、半導体レーザーがフル点灯時の露光後電位ＶＬについても同時に測定した。帯電条件は以下の通りである。その結果を表２に示す。
＜帯電条件＞
ＤＣバイアス：－８５０Ｖ
ＡＣバイアス：１．５ｋＶ（ｐｅａｋ　ｔｏ　ｐｅａｋ）
周波数２ｋＨｚ
【０１３５】
【表２】

	電荷輸送層塗工溶媒	平均粒径（μm）	表面粗さ（μm）	画像評価		VL（V）	
				地かぶり	画像濃度	スタート	１０万枚後
参考例１	ＴＨＦ	０．２	１．０	○	○	９０	９５
参考例２	ＴＨＦ	０．２	０．６	○	○	８５	９５
参考例３	ＴＨＦ	０．２	０．３	△	○	８５	９０
参考例４	ＴＨＦ	０．２	０．４	○	○	９５	１０５
参考例５	ＴＨＦ	０．６	１．０	△	○	１００	１２５
参考例６	ジオキソラン	０．２	１．０	○	○	１００	１１０
参考例７	ＴＨＦ／トルエン	０．２	１．０	○	○	８０	８５
比較例１	ＴＨＦ	０．２	—	×	×	１００	１６０
比較例２	ＴＨＦ	０．６	０．６	×	△	１１０	１５０
比較例３	ＴＨＦ	０．６	０．３	×	×	１００	１７０
比較例４	ＴＨＦ	０．６	０．４	×	×	１１５	１６５
比較例５	ＴＨＦ	０．６	—	×	×	１２０	１８０
比較例６	ジオキソラン	０．２	—	×	×	１３０	２００
比較例７	ＴＨＦ／トルエン	０．２	—	×	×	１００	１６０
比較参考例１	ジクロロメタン	０．２	１．０	△	○	８５	９０
比較参考例２	クロロホルム	０．２	１．０	△	○	９５	１００
参考例８	ＴＨＦ	０．２	０．６	△	△	１１５	１４５
参考例９	ＴＨＦ	０．２	０．６	△	△	１０５	１３５
参考例１０	ＴＨＦ	０．２	０．６	△	△	１１０	１４０
参考例１１	ＴＨＦ	０．２	０．６	△	△	１０５	１４０
参考例１２	ＴＨＦ	０．２	０．６	△	△	１１０	１４５
参考例１３	ＴＨＦ	０．２	０．６	△	△	１０５	１３５
実施例１	ＴＨＦ	０．２	０．６	◎	◎	８５	９５
実施例２	ＴＨＦ	０．２	０．６	◎	○	８０	９０
参考例14	ＴＨＦ	０．２	１．０	△	○	１００	１２０
比較例８	ＴＨＦ	０．２	１．０	×	△	１００	１４５

【０１３６】

表２に示すように、参考例１～１４、実施例１，２においては、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際の感度低下が発生せず、安定して良好な画像を得られることが判る。

また、参考例２と参考例８～１３との比較から、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４２Å）に対するブラッグ角２θが２７．２±０．２°に最大ピークと最低角７．３±０．２°にピークを有し、かつ７．４～９．４°の範囲にピークを有さず、かつ２６．３°にピークを有さないチタニルフタロシアニンを用いた場合には、その他の結晶型を用いた場合に対して良好な結果が得られていることが判る。更に、電荷発生層用塗工液を有効孔径３μｍのフィルターで濾過し、粗大粒子を完全に取り除いた場合（実施例２）、結晶の一次粒子を小さくなるように合成した場合（実施例１）のいずれの場合にも、参考例２の場合よりも更に良好な結果が得られていることが判る。

【０１３７】

（参考例１５）

電荷輸送層用塗工液を下記の組成に変更した以外は参考例１と同様にして、電子写真感光体を作製した。

［電荷輸送層用塗工液］

下記式（１３）の高分子電荷輸送材料　　１０部

【０１３８】

（参考例１６）

次に参考例１において作製した感光体に、下記組成の表面保護層塗工液を塗布し、１４０℃で２０分間乾燥して平均膜厚２μｍの表面保護層を形成し、電子写真感光体を作製した。

［表面保護層塗工液］

ポリカーボネート樹脂	３．８部
（ユーピロンＺ２００：三菱ガス化学社製）	
式（４）の電荷輸送材料	２．８部
α－アルミナ微粒子	２．６部
（比抵抗：２．５ｘ１０^{12}Ω・ｃｍ、平均一次粒径：０．５μｍ）	
シクロヘキサノン	８０部
テトラヒドロフラン	２８０部

【０１３９】

（実施例１８）

次に実施例１において作製した感光体に、下記組成の表面保護層塗工液を塗布し、１４０℃で２０分間乾燥して平均膜厚２μｍの表面保護層を形成し、電子写真感光体を作製した。

［表面保護層塗工液］

ポリカーボネート樹脂	３．８部
（ユーピロンＺ２００：三菱ガス化学社製）	
式（４）の電荷輸送材料	２．８部
α－アルミナ微粒子	２．６部
（比抵抗：２．５ｘ１０^{12}Ω・ｃｍ、平均一次粒径：０．５μｍ）	
シクロヘキサノン	８０部
テトラヒドロフラン	２８０部

【０１４０】

（参考例１７）

参考例１６で使用した表面保護層塗工液を以下のものに変更した以外は、参考例１６と同様に感光体を作製した。

［表面保護層塗工液］

ポリカーボネート樹脂	３．８部
（ユーピロンＺ２００：三菱ガス化学社製）	
式（４）の電荷輸送材料	２．８部
シリカ微粉末	２．６部
（比抵抗：４ｘ１０^{13}Ω・ｃｍ、平均一次粒径：０．３μｍ）	
シクロヘキサノン	８０部
テトラヒドロフラン	２８０部

【０１４１】

（参考例１８）

参考例１６で使用した表面保護層塗工液を以下のものに変更した以外は、参考例１６と同様に感光体を作製した。

［表面保護層塗工液］

ポリカーボネート樹脂	３．８部
（ユーピロンＺ２００：三菱ガス化学社製）	
式（４）の電荷輸送材料	２．８部
酸化チタン微粒子	２．６部
（比抵抗：１．５ｘ１０^{10}Ω・ｃｍ、平均一次粒径：０．５μｍ）	
シクロヘキサノン	８０部
テトラヒドロフラン	２８０部

【０１４２】

（参考例１９）

参考例１６で使用した表面保護層塗工液を以下のものに変更した以外は、参考例１６と同様に感光体を作製した。

［表面保護層塗工液］

ポリカーボネート樹脂（ユーピロンＺ２００：三菱ガス化学社製）	３．８部
式（４）の電荷輸送材料	２．８部
酸化錫－酸化アンチモン粉末（比抵抗：10^{6} Ω・ｃｍ、平均１次粒径０．４μｍ）	２．６部
シクロヘキサノン	８０部
テトラヒドロフラン	２８０部

【０１４３】

（参考例２０）

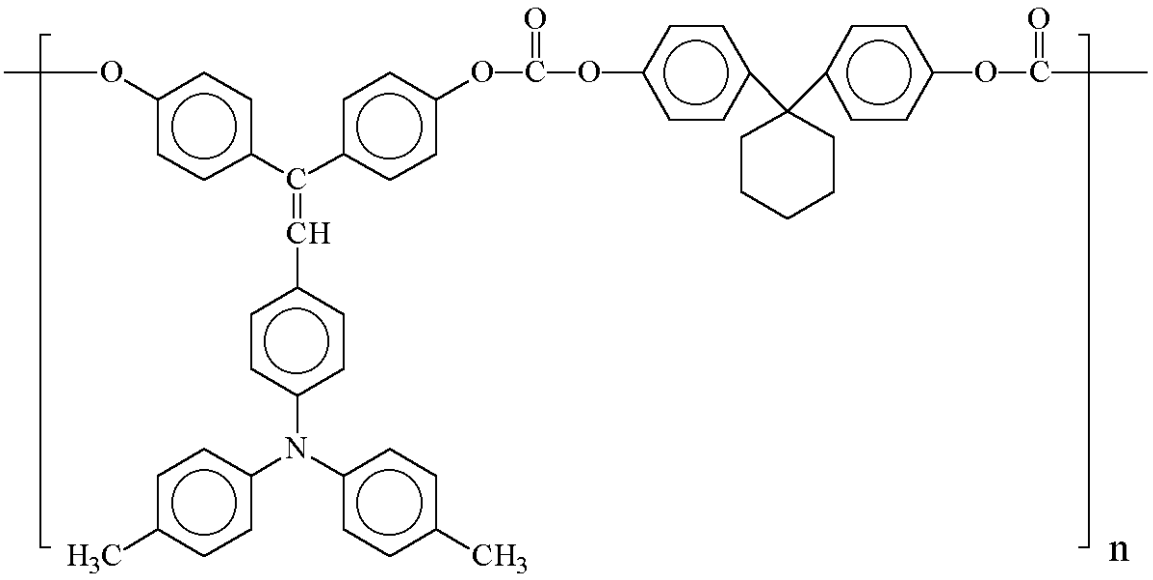
参考例１６で使用した表面保護層塗工液を以下のものに変更した以外は、参考例１６と同様に感光体を作製した。

［表面保護層塗工液］

下記構造の高分子電荷輸送材料	６．６部

【０１４４】

【化１７】



α－アルミナ微粒子（比抵抗：２．５ｘ10^{12} Ω・ｃｍ、平均一次粒径：０．５μｍ）	２．６部
シクロヘキサノン	１２０部
テトラヒドロフラン	４２０部

【０１４５】

（参考例２１）

参考例１において、アルミニウムシリンダー（ＪＩＳ１０５０）を以下の陽極酸化皮膜処理を行ない、次いで参考例１と同様に電荷発生層、電荷輸送層を設け、感光体を作製した。

◎陽極酸化皮膜処理

支持体表面の鏡面研磨仕上げを行ない、脱脂洗浄、水洗浄を行なった後、液温２０℃、硫酸１５ｖｏｌ％の電解浴に浸し、電解電圧１５Ｖにて３０分間陽極酸化皮膜処理を行なった。更に、水洗浄を行なった後、７％の酢酸ニッケル水溶液（５０℃）にて封孔処理を行なった。その後純水による洗浄を経て、６μｍの陽極酸化皮膜が形成された支持体を得た。

【０１４６】

上記参考例１、及び参考例１５～２１にて得られた電子写真感光体を図１２のような画像形成装置用プロセスカートリッジに装着し、像露光手段に７８０ｎｍの半導体レーザー及び帯電手段に接触帯電ローラ帯電器を備えた画像形成装置（株式会社リコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ－２２００）に搭載した。続いて、Ａ４サイズＰＰＣ用紙を縦方向送りで１５万枚通紙し、画像評価、及び摩耗量の測定を実施した。画像評価は地かぶり、画像濃度について◎、○、△、×の４段階評価を行なった。また、１５万枚通紙後、ハーフトーン画像（１ドット画像）を出力し、ドットの解像性を評価した。その結果を表３に示す。

【０１４７】

【表３】

	表面保護層の有無	画像評価		ドットの解像性	摩耗量（μｍ）
		地かぶり	画像濃度		
参考例１	なし	△	○	良好	８．７
参考例１５	なし	○	○	良好	３．１
参考例１６	あり	○	○	良好	０．３
参考例１７	あり	○	○	良好	０．５
参考例１９	あり	○	○	良好	０．３
参考例２０	あり	○	△	わずかにボケ発生	０．４
参考例２１	あり	◎	○	良好	０．２
参考例２２	なし	◎	○	良好	８．６

【０１４８】

表３から参考例１５～２０の電子写真感光体は特に優れた耐摩耗性を示していることが判る。また同時に、地かぶりにも良好な結果を与えていることが判る。参考例２０，２１の感光体は、地かぶりに対して非常に良好な特性を与えていることが判る。参考例１９の感光体は、耐摩耗性等良好な結果を与えるが、繰り返し使用後の解像度がやや劣ることが判る。

【０１４９】

（参考例２２）

参考例１で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ－２２００）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を５０μｍに調整して、参考例１と同様に１０万枚の画像評価試験を行なった。

【０１５０】

（参考例２３）

参考例１で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ－２２００）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を１８０μｍに調整して、参考例１と同様に１０万枚の画像評価試験を行なった。

【０１５１】

（参考例２４）

参考例１で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ－２２００）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を２５０μｍに調整して、参考例１と同様に１０万枚の画像評価試験を行なった。

【０１５２】

（参考例２５）

参考例１で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製ｉｍａｇｉｏ　ＭＦ－２２００）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を１００μｍに調整して、帯電条件を以下のように変更した以外は、参考例１と同様に１０万枚の画像評価試験を行なった。

＜帯電条件＞

ＤＣバイアス：－１５８０Ｖ

ＡＣバイアス：なし

【０１５３】

＜結果＞

以上のように参考例２２～２５の評価を行なったが、参考例１とほぼ同様な結果を得た。しかしながら、参考例１および２２～２５において、１０万枚後にハーフトーン画像を出力すると、参考例１および参考例２２、２３では正常な画像を出力したが、参考例２４、２５ではわずかではあるが帯電ムラに基づく画像濃度ムラが観察された。

【０１５４】

（参考例２６）

参考例１６で作製した感光体を用い、参考例１６で用いた画像形成装置に使用される帯電部材を接触帯電ローラからスコロトロンチャージャーに変更する改造を加え、参考例９と同様に１５万枚の通紙試験を行なった。また、１５万枚通紙試験の後、３０℃で９０％ＲＨの環境下で５０枚の画像出力を行なった。

【０１５５】

＜結果＞

参考例２６においては、１５万枚の通紙試験結果は、参考例１５と遜色のないものであったが、試験中のオゾン臭がひどかった。更に、３０℃で９０％ＲＨの画像評価において、参考例１６では正常な画像を出力したが、参考例２６はわずかに画像ボケを生じた。

【０１５６】

（参考例２７）

参考例２と同じ組成の感光体を図１１に示すフルカラー画像形成装置に装着し、４つの画像形成要素は以下に示すプロセス条件にてフルカラー画像１０万枚の画像評価を行なった。画像評価は、地かぶり、画像濃度、カラーバランスについて◎、○、△、×の４段階評価を行なった。また、黒現像部の位置に表面電位計を設置し、半導体レーザーがフル点灯時の露光後電位ＶＬについても参考例２と同様な方法で評価した。

帯電条件：ＤＣバイアス　－８００Ｖ、

ＡＣバイアス　１．５ｋＶ（ｐｅａｋ　ｔｏ　ｐｅａｋ）

周波数：２．０ｋＨｚ

帯電部材：参考例２に使用したものと同じ

書き込み：書き込み：７８０ｎｍのＬＤ（ポリゴン・ミラー使用）

【０１５７】

（比較例９）

参考例２７における感光体において、電荷発生層塗工液として、比較例２に用いた分散液を用いた以外は参考例２７と同様に評価を行なった。

以上の結果を表４－１、表４－２に示す。

【０１５８】

【表４－１】

	電荷輸送層塗工溶媒	平均粒径（μｍ）	表面粗さ（μｍ）
参考例２７	ＴＨＦ	０．２	０．６
比較例９	ＴＨＦ	０．６	０．６

【０１５９】

【表４－２】

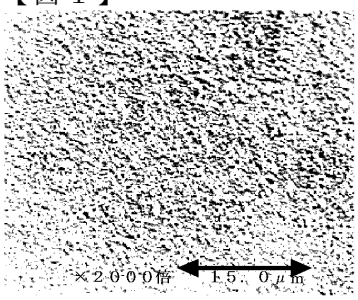
	画像評価			ＶＬ（－Ｖ）	
	地かぶり	画像濃度	カラーバランス	スタート	１０万枚後
参考例２７	○	○	○	９０	１００
比較例９	×	△	×	１２０	１５５

【０１６０】
最後に、本発明で使用するチタニルフタロシアニン結晶の特徴であるブラッグ角θの最低角ピークである７．３°について、公知材料の最低角７．５°と同一であるか否かについて検証する。
【０１６１】
（合成例９）
合成例１における結晶変換溶媒を塩化メチレンから２－ブタノンに変更した以外は、合成例１と同様に処理を行ない、チタニルフタロシアニン結晶を得た。
図１３の場合と同様に、合成例９で作製したチタニルフタロシアニン結晶のＸＤスペクトルを測定した。これを図１４に示す。図１４より、合成例９で作製されたチタニルフタロシアニン結晶のＸＤスペクトルにおける最低角は、合成例１で作製されたチタニルフタロシアニンの最低角（７．３°）とは異なり、７．５°に存在することが判る。
【０１６２】
（測定例１）
合成例１で得られた顔料（最低角７．３°）に特開昭６１－２３９２４８号公報に記載の顔料（最大回折ピークを７．５°に有する）と同様に作製したものを３重量％添加し、乳鉢で混合して、先程と同様にＸ線回折スペクトルを測定した。測定例１のＸ線回折スペクトルを図１５に示す。
【０１６３】
（測定例２）
合成例９で得られた顔料（最低角７．５°）に特開昭６１－２３９２４８号公報に記載の顔料（最大回折ピークを７．５°に有する）と同様に作製したものを３重量％添加し、乳鉢で混合して、先程と同様にＸ線回折スペクトルを測定した。測定例２のＸ線回折スペクトルを図１６に示す。
【０１６４】
図１５のスペクトルにおいては、低角側に７．３°と７．５°の２つの独立したピークが存在し、少なくとも７．３°と７．５°のピークは異なるものであることが判る。一方、図１６のスペクトルにおいては、低角側のピークは７．５°のみに存在し、図１５のスペクトルとは明らかに異なっている。
以上のことから、本発明のチタニルフタロシアニン結晶における最低角ピークである７．３°は、公知のチタニルフタロシアニン結晶における７．５°のピークとは異なるものであることが判る。
【０１６５】
【発明の効果】
以上、詳細且つ具体的な説明により明らかなように、本発明によれば、非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際に感度低下がなく、かつ帯電性に優れた電子写真感光体とその製造方法、及び電子写真感光体を用いた画像形成装置ならびに画像形成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】平滑な基板に形成した電荷発生層の電子顕微鏡写真である。
【図２】図１に示す電荷発生層に、ハロゲン系溶媒を塗布した場合の電荷発生材料の凝集状態を示す図である。

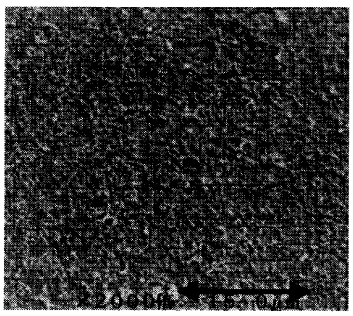
【図３】図１に示す電荷発生層に、非ハロゲン系溶媒を塗布した場合の電荷発生材料の凝集状態を示す図である。
【図４】粗面化した基板上に電荷発生層を形成し、更にハロゲン系溶媒を塗布した場合の電荷発生材料の凝集状態を示す図である。
【図５】粗面化した基板上に電荷発生層を形成し、更に非ハロゲン系溶媒を塗布した場合の電荷発生材料の凝集状態を示す図である。
【図６】本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図である。
【図７】本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図である。
【図８】本発明に用いられる電子写真感光体の更に別の構成例を示す断面図である。
【図９】本発明の電子写真プロセスおよび画像形成装置を説明するための概略図である。
【図１０】帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を示す図である。
【図１１】本発明の画像形成要素を複数具備した画像形成装置の概略図である。
【図１２】プロセスカートリッジの形状の一般的な例を示す図である。
【図１３】合成例１で作製したチタニルフタロシアニン粉末をＸ線回折スペクトル測定した際の結果を示す図である。
【図１４】合成例８で作製したチタニルフタロシアニン結晶のＸ線回折スペクトルを示す図である。
【図１５】測定例１で作製した顔料のＸ線回折スペクトルを示す図である。
【図１６】測定例２で作製した顔料のＸ線回折スペクトルを示す図である。
【符号の説明】
１Ｃ、１Ｍ、１Ｙ、１Ｋ　感光体
２Ｃ、２Ｍ、２Ｙ、２Ｋ　帯電部材
３Ｃ、３Ｍ、３Ｙ、３Ｋ　レーザー光
４Ｃ、４Ｍ、４Ｙ、４Ｋ　現像部材
５Ｃ、５Ｍ、５Ｙ、５Ｋ　クリーニング部材
６Ｃ、６Ｍ、６Ｙ、６Ｋ　画像形成要素
１０　転写搬送ベルト
１１Ｃ、１１Ｍ、１１Ｙ、１１Ｋ　転写ブラシ
１２　定着装置
２１　ギャップ形成部材
２２　金属形成領域
２３　画像形成領域
２４　非画像形成領域
３１　導電性支持体
３３　中間層
３５　電荷発生層
３７　電荷輸送層
３９　保護層
４１　感光体
４２　除電ランプ
４３　帯電ローラ
４５　画像露光部
４６　現像ユニット
４７　転写前チャージャ
４８　レジストローラ
４９　転写紙
５０　転写チャージャ
５１　分離チャージャ
５２　分離爪

５３　クリーニング前チャージャ
５４　ファーブラシ
５５　クリーニングブラシ
５６　現像ローラ
５７　転写ローラ

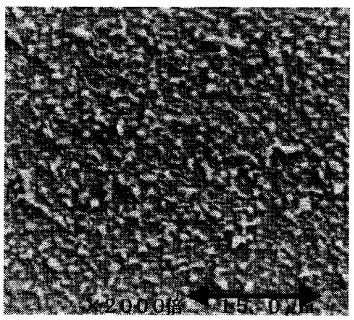
【図１】



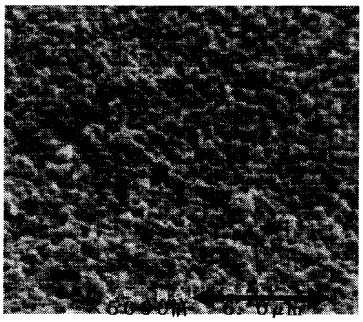
【図２】



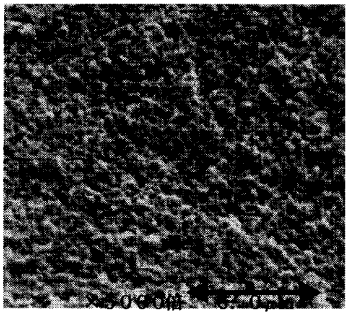
【図３】



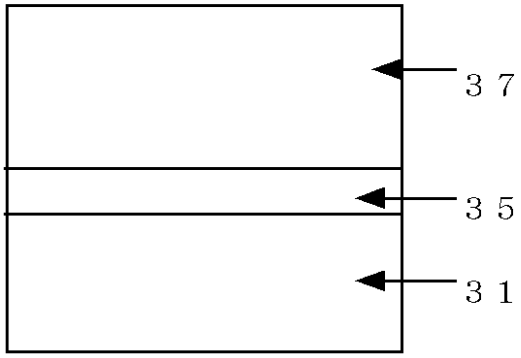
【図４】



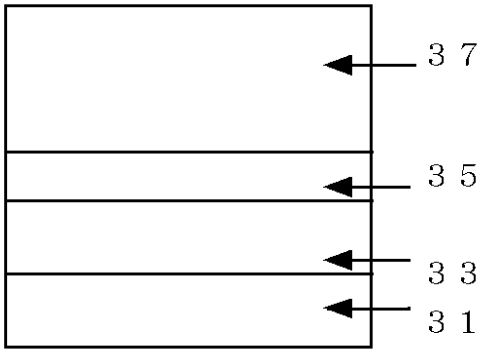
【図５】



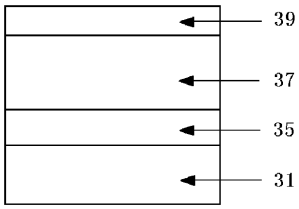
【図６】



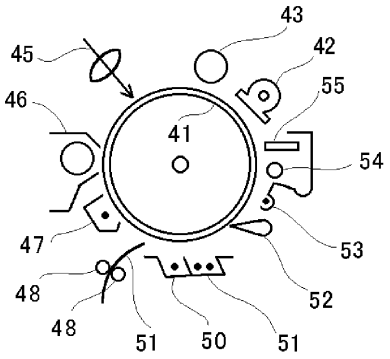
【図７】



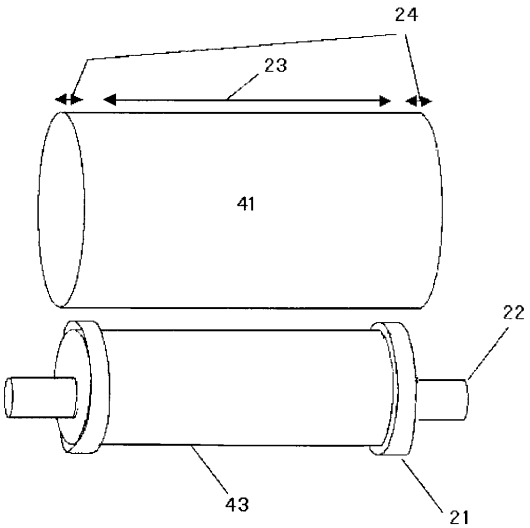
【図８】



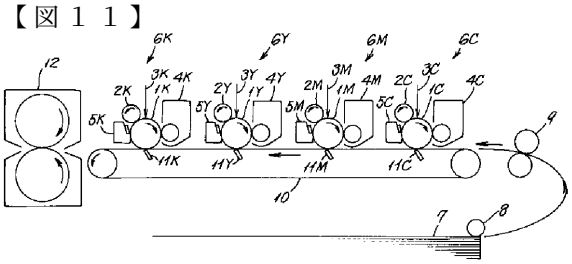
【図９】



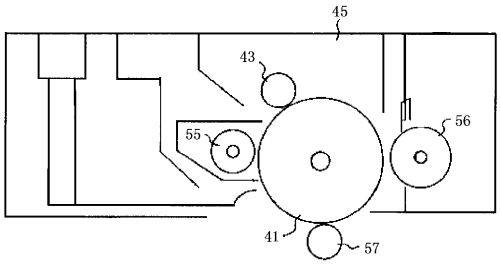
【図１０】



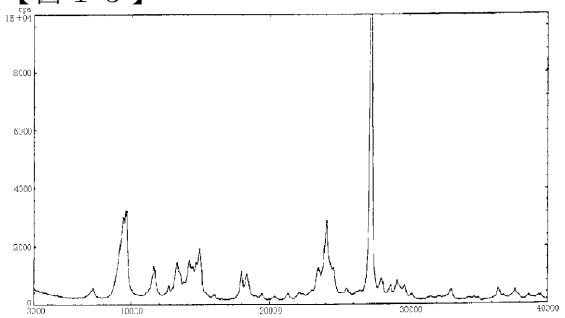
【図１１】



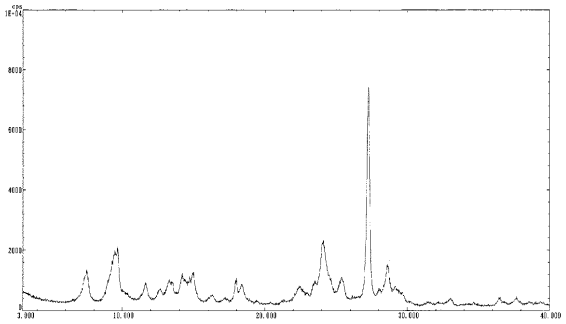
【図１２】



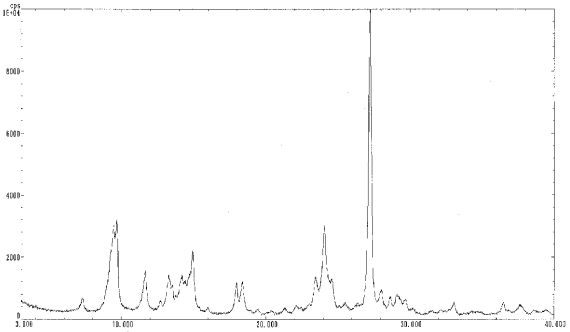
【図１３】



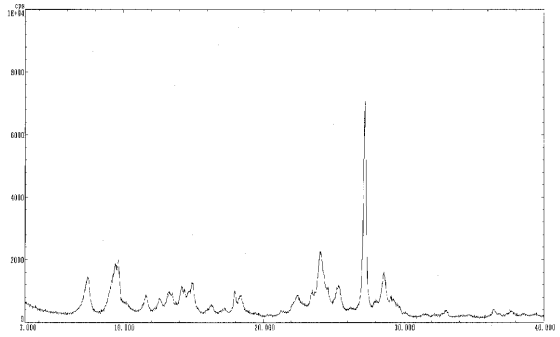
【図１４】



【図１５】



【図１６】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０３－２２１９６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３１８５５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３５２１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５２７３１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０１９８７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１００４４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３２５４０６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０３８６６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２３８０６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０７７０５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１８２４７２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１８７７９４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03G5/00-5/16
G03G15/00-15/36