

(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2006-201744

(P2006-201744A)

(43) 公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1 D	2 H O 6 8
G03G 5/05 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1 E	
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/05 1 O 2	
G03G 5/07 (2006.01)	G03G 5/06 3 7 1	
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/07 1 O 1	
審査請求 未請求 請求項の数 34 O L (全 100 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-286790 (P2005-286790)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成17年9月30日 (2005.9.30)		株式会社リコー
(31) 優先権主張番号	特願2004-367655 (P2004-367655)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(32) 優先日	平成16年12月20日 (2004.12.20)	(74) 代理人	100116713
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100078994
			弁理士 小松 秀岳
		(74) 代理人	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	近藤 麻衣子
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 塗工液、電子写真感光体、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】長期保存しても塗工液物性の変化のない、N-アルコキシメチル化ナイロンを含む塗工液を提供し、長期にわたる繰り返し使用においても地汚れや黒ポチ等の異常画像が発生せず、さらに高温高湿、低温低湿といった環境下でも安定して良好な画像を提供する電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体を備える画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】N-アルコキシメチル化ナイロンを含有する塗工液において、該N-アルコキシメチル化ナイロンの含有するトータルイオン濃度が200～500ppmである塗工液。更に、導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層の順に積層されてなる電子写真感光体において、該電荷ブロッキング層が前記塗工液を用いて作製されてなる電子写真感光体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N-アルコキシメチル化ナイロンを含有する塗工液において、該N-アルコキシメチル化ナイロンの含有するトータルイオン濃度が200～500ppmであることを特徴とする塗工液。

【請求項 2】

導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層の順に積層されてなる電子写真感光体において、該電荷ブロッキング層が請求項1記載の塗工液を用いて作製されてなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

前記N-アルコキシメチル化ナイロンを含有する電荷ブロッキング層の膜厚が、2.0μm未満、0.1μm以上であることを特徴とする請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記モアレ防止層が無機顔料とバインダー樹脂を含有し、両者の容積比が1/1乃至3/1の範囲であることを特徴とする請求項2又は3に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記バインダー樹脂が熱硬化型樹脂であることを特徴とする請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記熱硬化型樹脂がアルキッド/メラミン樹脂の混合物であることを特徴とする請求項5に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記アルキッド樹脂とメラミン樹脂の混合比が、5/5～8/2（重量比）の範囲であることを特徴とする請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記無機顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項4乃至7のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記酸化チタンが平均粒径の異なる2種類の酸化チタンであり、粒径の大きい酸化チタン（T1）の平均粒径を（D1）とし、他方の酸化チタン（T2）の平均粒径を（D2）とした場合、 $0.2 < (D2/D1) \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

前記酸化チタン（T2）の平均粒径（D2）が、 $0.05\mu m < D2 < 0.20\mu m$ であることを特徴とする請求項9に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】

前記平均粒径の異なる2種の酸化チタンの混合比率（重量比）が、 $0.2 \leq T2/(T1+T2) \leq 0.8$ 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】

前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなることを特徴とする請求項2乃至11のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 13】

前記感光層あるいは電荷発生層に含有される電荷発生材料が、チタニルフタロシアニンであることを特徴とする請求項2乃至12のいずれか一項記載の電子写真感光体。

【請求項 14】

前記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27.2°に最大回折ピークを有し、更に9.4°、9.6°、24.0°に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有し、7.3°のピークと9.4°のピークの間ピークを有さず、更に26.3°にピークを有さない結晶型で、一次粒子の平均粒子サ

10

20

30

40

50

イズが $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるチタニルフタロシアニン結晶であることを特徴とする請求項 13 に記載の電子写真感光体。

【請求項 15】

前記結晶型のチタニルフタロシアニンを、平均粒子サイズが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、その標準偏差が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで分散を行ない、その後有効孔径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過を行ない、一次粒子の平均粒子サイズを $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下とした分散液を使用し、感光層あるいは電荷発生層を塗工したことを特徴とする請求項 14 に記載の電子写真感光体。

【請求項 16】

前記チタニルフタロシアニン結晶が、 $\text{CuK}\alpha$ の特性 X 線（波長 $1.542\text{ }\text{\AA}$ ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも $7.0\sim 7.5^\circ$ 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粒子サイズが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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粒子サイズが $0.25\text{ }\mu\text{m}$ より大きく成長する前に、有機溶媒より結晶変換後のチタニルフタロシアニンを分別、濾過されたものであることを特徴とする請求項 14 に記載の電子写真感光体。 10

【請求項 17】

前記チタニルフタロシアニンが、ハロゲン化物を含まない原材料を使用して合成されたものであることを特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか一項に記載の電子写真感光体 20。

【請求項 18】

前記チタニルフタロシアニン結晶の結晶変換に際して、使用される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がアシッドペースト法により作製され、十分にイオン交換水で洗浄され、洗浄後のイオン交換水の pH が $6\sim 8$ の間及び／又はイオン交換水の比伝導度が $8\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の電子写真感光体。

【請求項 19】

前記チタニルフタロシアニン結晶の結晶変換に際して、使用される有機溶媒量が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の 30 倍（重量比）以上であることを特徴とする請求項 16 乃至 18 のいずれか一項に記載の電子写真感光体。 30

【請求項 20】

前記感光層上に保護層を有することを特徴とする請求項 2 乃至 19 のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 21】

前記保護層が比抵抗 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の無機顔料又は金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 20 に記載の電子写真感光体。

【請求項 22】

前記金属酸化物が、比抵抗 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のアルミナ、酸化チタン、シリカのいずれかであることを特徴とする請求項 21 に記載の電子写真感光体。 40

【請求項 23】

前記金属酸化物が、比抵抗 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の α -アルミナであることを特徴とする請求項 22 に記載の電子写真感光体。

【請求項 24】

前記保護層が高分子電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項 20 乃至 23 のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 25】

前記保護層のバインダー樹脂が、架橋構造を有することを特徴とする請求項 20 乃至 24 のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 26】

前記架橋構造を有するバインダー樹脂の構造中に、電荷輸送部位を有することを特徴とする請求項 25 に記載の電子写真感光体。

【請求項 27】

前記保護層が、少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成されることを特徴とする請求項 20 に記載の電子写真感光体。

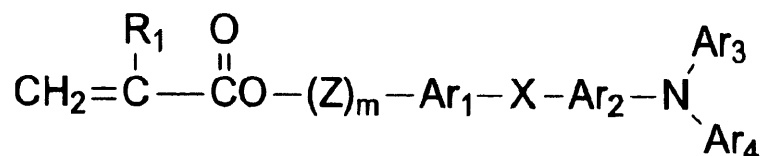
【請求項 28】

前記保護層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式 (1) 又は (2) の少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 27 に記載の電子写真感光体。

10

【化 1】

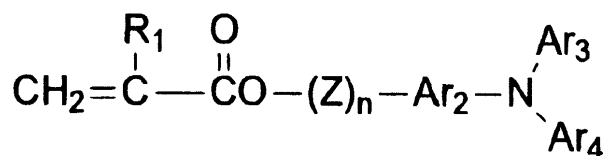
一般式 (1)



【化 2】

20

一般式 (2)



{式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X 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、ビニレン基を表わす。 Z は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アルキレンエーテル 2 価基、アルキレンオキシカルボニル 2 価基を表わす。 m 、 n は 0～3 の整数を表わす。}

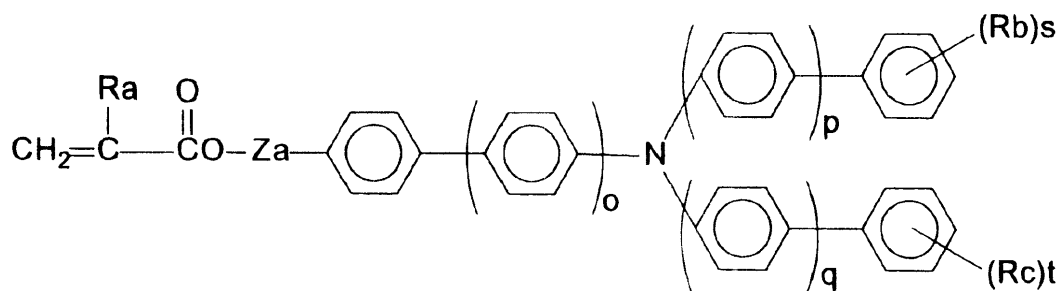
40

【請求項 29】

前記保護層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式 (3) の少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 27 又は 28 に記載の電子写真感光体。

【化 3】

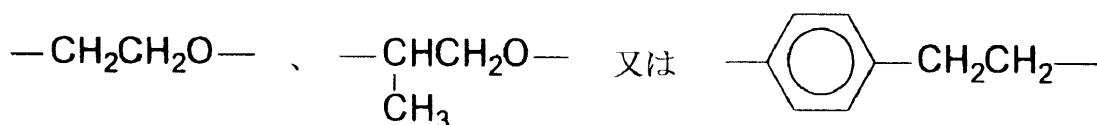
一般式 (3)



10

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ0又は1の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数1～6のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は0～3の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化 4】



20

を表わす。)

【請求項 30】

前記保護層の硬化手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする請求項27乃至29のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 31】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、該電子写真感光体が請求項2乃至30のいずれか一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。

30

【請求項 32】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする請求項31に記載の画像形成装置。

【請求項 33】

前記画像形成装置が、少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも1つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジを搭載し、該画像形成装置用プロセスカートリッジが装置本体と着脱自在であることを特徴とする請求項31又は32に記載の画像形成装置。

【請求項 34】

少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも1つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が請求項2乃至30のいずれか一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用プロセスカートリッジ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体を形成するための塗工液、レーザービームプリンタ、ファクシミリ、デジタルコピー等に用いる電子写真感光体、及びそれを用いた画像形成装置とプロセスカートリッジに関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真感光体用の光導電性素材として、S e、C d S、Z n O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の開発が盛んに行なわれており、多くの複写機およびプリンタにおいては、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体が搭載されるに到っている。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広く用いられている。一般に、プリンタや複写機、ファクシミリといった画像形成装置では、帯電－露光－現像－転写－定着という一連のプロセスで画像形成が行われるが、近年、電子写真複写機の高速度化、高耐久化が進む中、感光体に対して長期繰り返し使用に際しても高画質を保つことができる信頼性が強く要求されている。特に超高速な複写機ではコピーボリュームが多いことから、感光体交換で停止する回数が多いことが生産性を大きく低下させる原因となっている。また、カラー機においては、4色の現像システムを並列に並べたタンデム方式が広く採用されており、複写機全体の大型化を防ぐために従来よりも小径感光体を用いられていることから、マシンの高速度化に対して感光体の更なる高耐久化が求められている。

【0003】

耐久性に関して感光体由来の異常画像の一つに、ネガ・ポジ現像が主流である現在の作像システムにおいては地汚れが挙げられる。地汚れの発生原因としては、導電性支持体の汚れ・欠陥、感光層の電気的な絶縁破壊、支持体からのキャリア（電荷）注入、感光体の暗減衰増大、感光層における熱キャリア生成などが挙げられる。このうち、支持体の汚れや欠陥に関しては、感光層を塗布する前にそのような支持体を排除することで対応が可能であり、ある意味においてはエラーによって生じるものであり、発生原因の本質ではない。従って、感光体の耐電圧性、支持体からの注入性、静電的疲労の低下を改良することが、この問題の根本的な解決方法であると考えられる。

【0004】

このような点に鑑み、過去には導電性支持体と感光層の間に下引き層や中間層を設ける技術が提案されてきた。例えば、特許文献1には硝酸セルロース系樹脂中間層が、特許文献2にはナイロン系樹脂中間層が、特許文献3にはマレイン酸系樹脂中間層が、特許文献4にはポリビニルアルコール樹脂中間層がそれぞれ開示されている。

【0005】

しかしながら、これらの樹脂単独（単層）の中間層は電気抵抗が高いため、残留電位を生じネガ・ポジ現像においては画像濃度低下を生じる。また、不純物等に起因するイオン伝導性を示すことから、低温低湿下では中間層の電気抵抗が特に高くなるため、残留電位が著しく上昇する。このため、中間層を薄膜化する必要があり、繰り返し使用後の特性において帯電性が不十分になる欠点があった。

【0006】

これらの問題点を解消するため、中間層の電気抵抗を制御する技術として、導電性添加物を中間層バルクに添加する方法が提案された。例えば、特許文献5にはカーボン又はカルコゲン系物質を硬化性樹脂に分散した中間層が、特許文献6には四級アンモニウム塩を添加してイソシアネート系硬化剤を用いた熱重合体中間層が、特許文献7には抵抗調節剤を添加した樹脂中間層が、特許文献8には有機金属化合物を添加した樹脂中間層が開示されている。しかしながら、これら樹脂中間層単体では、近年のレーザー光のようなコヒーレント光を使用した画像形成装置においては、モアレ画像を生じるという問題点を有している。

【0007】

更にはモアレ防止と中間層の電気抵抗を同時に制御する目的で、中間層にフィラーを含有した感光体が提案された。例えば、特許文献9にはアルミニウム又はスズの酸化物を分散した樹脂中間層が、特許文献10には導電性粒子を分散した樹脂中間層が、特許文献11にはマグネタイトを分散した中間層が、特許文献12には酸化チタンと酸化スズを分散

10

20

30

40

50

した樹脂中間層が、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16、特許文献17、特許文献18には、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等のホウ化物、窒化物、フッ化物、酸化物の粉体を分散した樹脂の中間層が開示されている。これらのようなフィラーを分散させた中間層は、分散したフィラーにより中間層の電位特性を発現させるために、中間層中のフィラー量を大きくする必要がある（即ち樹脂量を減らす必要がある）。このため、樹脂量の低下に伴い導電性支持体との接着性が低下し、支持体と中間層の間において剥離を生じやすくなるという問題点を有し、特に支持体がフレキシブルなベルト状構造のものであるとこの問題は顕著である。

【0008】

このような問題点を解決するために、中間層を積層化する考え方が提案された。積層化の構成は2つのタイプに大別され、1つは導電性支持体上にフィラー分散した樹脂層（フィラー分散層）およびフィラーを分散しない樹脂層を順に積層したものであり（図1参照）、もう1つは導電性支持体上にフィラーを分散しない樹脂層およびフィラーを分散した樹脂層を順に設けたものである（図2参照）。

【0009】

前者の構成を詳しく述べると、上述したような支持体の欠陥をカバーするため、導電性支持体上に抵抗の低いフィラーを分散した導電性の層を設け、その上に前記樹脂層を設けたものである。これらは例えば特許文献19、特許文献20、特許文献21、特許文献22、特許文献23、特許文献24、特許文献25、特許文献26、特許文献27等に記載されている。これらは本質的に下層である導電層が導電性支持体における電極の役割を果たすため、樹脂中間層単独の構成と上述した感光体の静電的な欠陥は変わらない。唯一、導電層がフィラー分散膜で構成されるため、この層による書き込み光の散乱によりモアレ防止機能は付与される。このような構成の場合、下層が導電層であるため、感光体帯電時には感光体表面に帯電された極性とは逆極性の電荷が下層（導電層）と上層（樹脂中間層）との界面まで到達することにより、感光体の動作が成立する。しかしながら、導電層の抵抗がそれほど低くない場合、電極からの電荷注入が十分に行われず、繰り返し使用時に下層が抵抗成分となって残留電位を非常に上昇させてしまう。特に、この構成の目的の1つである導電性支持体の欠陥のカバーを行うためには下層を十分に厚くする（10 μm 以上）ことが必須であり、この問題は顕著である。特許文献28には、図1の構成における樹脂層に、イオン種濃度が0.001重量%以上0.02重量%以下のポリアミド樹脂からなる樹脂層を設ける記載がある。これにより、感光体の環境安定性と画像黒ポチの低減を図る旨の記載がある。この技術は、本願の対象とする感光体構成とは異なるものであり、イオン量の適正範囲も異なるものである。

【0010】

一方、後者の構成としては、導電性支持体上に正孔ブロッキング性の樹脂単独層を設け、その上に抵抗の低いフィラーもしくは電子伝導性のフィラーを分散した樹脂層を設けたものである。これらは、例えば、特許文献29、特許文献30等に記載されている。これらの構成においては、前者の構成と同様に正孔のブロッキング機能を有するため、地汚れに対して有効に作用する。また、フィラー分散膜が上層に存在するため、前者の構成と比較して残留電位の蓄積性は低い。この構成においては、上述のように導電性支持体から感光層への電荷（正孔）注入を防止できるため、ネガ・ポジ現像における地汚れ現象はかなり軽減できる。また、電荷ブロッキング層を下層に配置することで、繰り返し使用における残留電位の上昇も、上層に配置する場合に比べて低減できる。

【0011】

これら中間層に用いられる樹脂材料には、幾つかの機能が必要である。（1）電荷発生層や電荷輸送層を含む感光層を中間層上に湿式成膜法により塗工した場合、それらに使用される溶媒に容易に溶解あるいは変形しないための耐溶媒性を有すること、（2）電気的なバリアー性の確保あるいは上層の塗工性に影響がないように、塗膜欠陥のない均一な成膜性が求められること、（3）導電性支持体との接着性が良好である必要があること、等が挙げられる。このため、好適な樹脂材料としては、ポリアミド、中でもN-アルコキシ

10

20

30

40

50

メチル化ポリアミドが挙げられる。例えば、特許文献 3 1 には下引き層にアルコキシメチル化度が 5 ～ 3 0 % のアルコキシメチル化共重合ナイロンを含有させる方法が、特許文献 3 2 には、中間層に無機顔料と結着樹脂として架橋した N-アルコキシメチル化ポリアミドを含有させる方法が、特許文献 3 3 には中間層に入アミノ-n-ラウリン酸を主成分とする N-アルコキシメチル化ポリアミド共重合体を含有させる方法が、特許文献 3 4 には中間層にある構造を有する単位成分を有するポリアミド樹脂を含有させる方法が開示されている。このように、下引き層もしくは中間層にこれらの N-アルコキシメチル化ナイロンを含有させる方法は公知であり、導電性支持体からの電荷の注入性を抑制し地汚れ抑制効果を高めることに対しては有効な方法であることが知られている。

【0012】

しかしながら、上記のように下引き層を複数設けたり、N-アルコキシメチル化ナイロンを下引き層もしくは中間層に含有させたこれらの感光体は、地汚れ抑制には有効であるものの、残留電位上昇に与える影響は少なくない。特に、繰り返し使用による残留電位の上昇は深刻であり、それにより必ずしも画質安定性が向上するとは言い難く、大きな課題となっている。また、吸湿性が高い樹脂を用いた場合には湿度によって下引き層あるいは中間層の抵抗が変化し、低温低湿環境においては著しい残留電位上昇を引き起こしたり、高温高湿環境においては帯電低下により地汚れが発生しやすくなったりするなど環境依存性が大きくなる傾向が見られていた。この課題に対して特許文献 3 5 には下引き層が N-アルコキシメチル化ナイロン樹脂よりなり、樹脂中に含有される不純物 Na、Ca 及び P 原子の元素濃度が各々 10 ppm 以下とする方法が、特許文献 3 6 には、分子量 1000 以下の成分が 10 ppm 以下である N-メトキシメチル化ナイロン 6 を含有させる方法が、特許文献 3 8 にはアルコール類とケトン類を含む混合溶媒と接触処理されたアルコール可溶性ナイロンを用いる方法が、開示されている。これらは、N-アルコキシメチル化ナイロン樹脂中に含まれる不純物を除去することによって上記静電的な不具合を解消する技術である。しかし、特許文献 3 5 に記載の方法では、高温高湿下での繰り返し使用時においては画像欠陥を防ぐものの、低温低湿下では下引き層の抵抗が高くなり、残留電位の上昇は避けられないものであった。また、特許文献 3 6 の方法においても常温下での長期安定性には優れているが、高温高湿下、あるいは、低温低湿下において帯電性低下および残留電位の上昇による地汚れ等の不具合が見られた。また、特許文献 3 7 に記載の方法では、高温高湿下、低温低湿下において安定した電位コントラストが得られるが、近年の感光体小径化、電子写真装置の高速化に伴う更なる長期耐久性には課題が残った。

【0013】

また、N-アルコキシメチル化ナイロンは、一部の材料を除き、アルコール系溶媒にしか溶解しない。このため、N-アルコキシメチル化ナイロンを中間層に用いる場合には、アルコール系溶媒に溶解した状態で使用する。しかし、N-アルコキシメチル化ナイロンをアルコール系溶媒に溶解した塗工液は、長期保存および低温下において白濁し、支持体の上に塗工した場合、塗膜欠陥がしばしば発生していた。このことは、上述した公知文献にはあまり触れられていない。

【0014】

特許文献 3 8 には、アルコール可溶性ナイロンを含む塗工液を形成する際に、アルコール系溶媒にハロゲン化炭化水素を加えることにより、長期保存性を得る技術が開示されている。しかしながら、昨今の環境問題から、ハロゲン化炭化水素の使用は好ましくなく、この技術は有効に使用出来るとは言い難く、実際の製造では採用出来ない技術である。

【0015】

特許文献 3 9 には、アルコール可溶性ナイロンを含む塗工液に、ベンジルアルコールを用いる技術が開示されている。これにより塗工液の長寿命化を図ることが出来るが、塗工成膜時の指触乾燥時間が長くなり、塗膜のムラを発生し易いという欠点を有している。また、ベンジルアルコールが高沸点の溶媒であるため、乾燥温度をかなり高めなければならないという欠点を有している。

【0016】

以上のように、長期間あるいは低温環境下に保存したN-アルコキシメチル化ナイロンを含む電荷ブロッキング層用塗工液を導電性支持体上に塗工した際、膜厚ムラが生じたり、ピンホール等の塗膜欠陥が生じることがなく、高温高湿から低温低湿まで広い使用環境下において、安定した帯電性を長期間維持し、支持体からの電荷の注入をブロックする機能を発揮し高い地汚れ抑制機能を有する技術は未だ確立されていない。

- 【特許文献1】特開昭47-6341号公報
- 【特許文献2】特開昭60-66258号公報
- 【特許文献3】特開昭52-10138号公報
- 【特許文献4】特開昭58-105155号公報
- 【特許文献5】特開昭51-65942号公報
- 【特許文献6】特開昭52-82238号公報
- 【特許文献7】特開昭55-1130451号公報
- 【特許文献8】特開昭58-93062号公報
- 【特許文献9】特開昭58-58556号公報
- 【特許文献10】特開昭60-111255号公報
- 【特許文献11】特開昭59-17557号公報
- 【特許文献12】特開昭60-32054号公報
- 【特許文献13】特開昭64-68762号公報
- 【特許文献14】特開昭64-68763号公報
- 【特許文献15】特開昭64-73352号公報
- 【特許文献16】特開昭64-73353号公報
- 【特許文献17】特開平1-118848号公報
- 【特許文献18】特開平1-118849号公報
- 【特許文献19】特開昭58-95351号公報
- 【特許文献20】特開昭59-93453号公報
- 【特許文献21】特開平4-170552号公報
- 【特許文献22】特開平6-208238号公報
- 【特許文献23】特開平6-222600号公報
- 【特許文献24】特開平8-184979号公報
- 【特許文献25】特開平9-43886号公報
- 【特許文献26】特開平9-190005号公報
- 【特許文献27】特開平9-288367号公報
- 【特許文献28】特開平4-324450号公報
- 【特許文献29】特開平5-80572号公報
- 【特許文献30】特開平6-19174号公報
- 【特許文献31】特開平9-265202号公報
- 【特許文献32】特開2002-107984号公報
- 【特許文献33】特許第3086965号公報
- 【特許文献34】特許第3226110号公報
- 【特許文献35】特許第2718044号公報
- 【特許文献36】特開平6-93129号公報
- 【特許文献37】特許第2887209号公報
- 【特許文献38】特開平9-152731号公報
- 【特許文献39】特開2000-56496号公報
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0017】

従って、本発明の目的は、上記のような実情を考慮しているものであって、長期保存塗工液を用いた場合であっても塗膜均一性に優れたN-アルコキシメチル化ナイロンを含有する塗工液を提供することである。また、長期にわたる繰り返し使用においても地汚れや

10

20

30

40

50

黒ポチ等の異常画像が発生せず、さらに高温高湿、低温低湿といった環境下でも安定して良好な画像を提供する電子写真感光体、並びに、電子写真感光体を備える画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者等は、鋭意検討を行ない、上記課題が、以下の手段によって解決されることを見出した。すなわち、

(1) N-アルコキシメチル化ナイロンを含有する塗工液において、該N-アルコキシメチル化ナイロンの含有するトータルイオン濃度が200～500ppmであることを特徴とする塗工液。

10

【0019】

(2) 導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層の順に積層されてなる電子写真感光体において、該電荷ブロッキング層が前記第(1)項に記載の塗工液を用いて作製されてなることを特徴とする電子写真感光体。

(3) 前記N-アルコキシメチル化ナイロンを含有する電荷ブロッキング層の膜厚が、2.0μm未満、0.1μm以上であることを特徴とする前記第(2)項に記載の電子写真感光体。

【0020】

(4) 前記モアレ防止層が無機顔料とバインダー樹脂を含有し、両者の容積比が1/1乃至3/1の範囲であることを特徴とする前記第(2)項又は第(3)項に記載の電子写真感光体。

20

(5) 前記バインダー樹脂が熱硬化型樹脂であることを特徴とする前記第(4)項に記載の電子写真感光体。

(6) 前記熱硬化型樹脂がアルキッド/メラミン樹脂の混合物であることを特徴とする前記第(5)項に記載の電子写真感光体。

(7) 前記アルキッド樹脂とメラミン樹脂の混合比が、5/5～8/2(重量比)の範囲であることを特徴とする前記第(6)項に記載の電子写真感光体。

【0021】

(8) 前記無機顔料が酸化チタンであることを特徴とする前記第(4)項乃至第(7)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

30

(9) 前記酸化チタンが平均粒径の異なる2種類の酸化チタンであり、粒径の大きい酸化チタン(T1)の平均粒径を(D1)とし、他方の酸化チタン(T2)の平均粒径を(D2)とした場合、 $0.2 < (D2/D1) \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする前記第(8)項に記載の電子写真感光体。

(10) 前記酸化チタン(T2)の平均粒径(D2)が、 $0.05\mu m < D2 < 0.20\mu m$ であることを特徴とする前記第(9)項に記載の電子写真感光体。

(11) 前記平均粒径の異なる2種の酸化チタンの混合比率(重量比)が、 $0.2 \leq T2/(T1+T2) \leq 0.8$ であることを特徴とする前記第(9)項又は第(10)項に記載の電子写真感光体。

【0022】

40

(12) 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなることを特徴とする前記第(2)乃至(11)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0023】

(13) 前記感光層あるいは電荷発生層に含有される電荷発生材料が、チタニルフタロシアンであることを特徴とする前記第(2)乃至(12)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

(14) 前記チタニルフタロシアンが、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27.2°に最大回折ピークを有し、更に9.4°、9.6°、24.0°に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有し、7.3°のピークと9.4°のピーク

50

クの間にピークを有さず、更に 26.3° にピークを有さない結晶型で、一次粒子の平均粒子サイズが $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるチタニルフタロシアニン結晶であることを特徴とする前記第(13)項に記載の電子写真感光体。

【0024】

(15) 前記結晶型のチタニルフタロシアニンを、平均粒子サイズが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、その標準偏差が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで分散を行ない、その後有効孔径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過を行ない、一次粒子の平均粒子サイズを $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下とした分散液を使用し、感光層あるいは電荷発生層を塗工したことを特徴とする前記第(14)項に記載の電子写真感光体。

【0025】

(16) 前記チタニルフタロシアニン結晶が、CuK α の特性X線(波長 $1.542\text{ }\text{\AA}$) に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$) として、少なくとも $7.0\sim 7.5^\circ$ 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粒子サイズが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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粒子サイズが $0.25\text{ }\mu\text{m}$ より大きく成長する前に、有機溶媒より結晶変換後のチタニルフタロシアニンを分別、濾過されたものであることを特徴とする前記第(14)項に記載の電子写真感光体。

【0026】

(17) 前記チタニルフタロシアニンが、ハロゲン化物を含まない原材料を使用して合成されたものであることを特徴とする前記第(13)乃至(16)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

(18) 前記チタニルフタロシアニン結晶の結晶変換に際して、使用される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がアシッドペースト法により作製され、十分にイオン交換水で洗浄され、洗浄後のイオン交換水のpHが6~8の間及び/又はイオン交換水の比伝導度が $8\text{ }\mu\text{S}/\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記第(16)又は(17)項に記載の電子写真感光体。

【0027】

(19) 前記チタニルフタロシアニン結晶の結晶変換に際して、使用される有機溶媒量が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の30倍(重量比)以上であることを特徴とする前記第(16)乃至(18)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0028】

(20) 前記感光層上に保護層を有することを特徴とする前記第(2)乃至(19)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

(21) 前記保護層が比抵抗 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の無機顔料又は金属酸化物を含有することを特徴とする前記第(20)項に記載の電子写真感光体。

(22) 前記金属酸化物が、比抵抗 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のアルミナ、酸化チタン、シリカのいずれかであることを特徴とする前記第(21)項に記載の電子写真感光体。

(23) 前記金属酸化物が、比抵抗 $10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の α -アルミナであることを特徴とする前記第(22)項に記載の電子写真感光体。

【0029】

(24) 前記保護層が高分子電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記第(20)乃至(23)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

(25) 前記保護層のバインダー樹脂が、架橋構造を有することを特徴とする前記第(20)乃至(24)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

(26) 前記架橋構造を有するバインダー樹脂の構造中に、電荷輸送部位を有することを特徴とする前記第(25)項に記載の電子写真感光体。

(27) 前記保護層が、少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することによ

10

20

30

40

50

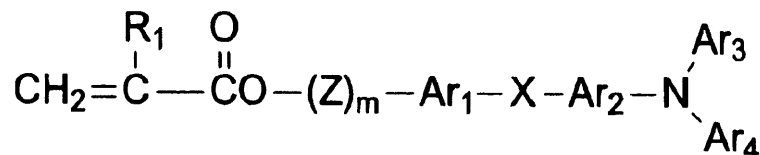
り形成されることを特徴とする前記第（２０）項に記載の電子写真感光体。

【００３０】

（２８）前記保護層に用いられる１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式（１）又は（２）の少なくとも一種以上であることを特徴とする前記第（２７）項に記載の電子写真感光体。

【化１】

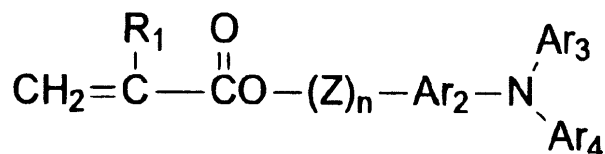
一般式（１）



10

【化２】

一般式（２）



20

{式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ （ R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基）、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 （ R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい）を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X 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、ビニレン基を表わす。 Z は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アルキレンエーテル２価基、アルキレンオキシカルボニル２価基を表わす。 m 、 n は０～３の整数を表わす。}

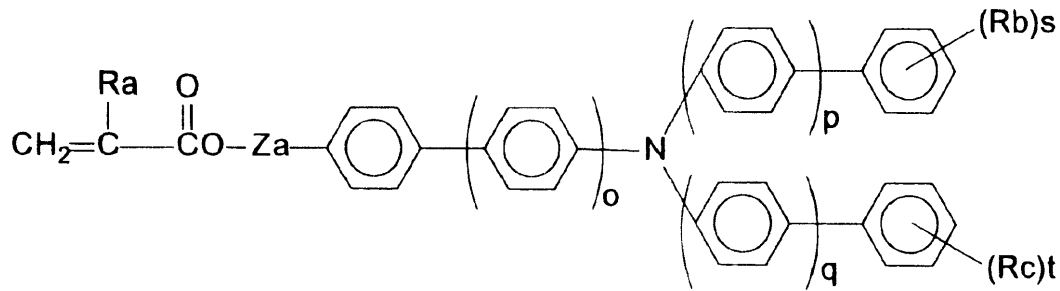
30

【００３１】

（２９）前記保護層に用いられる１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式（３）の少なくとも一種以上であることを特徴とする前記第（２７）又は（２８）項に記載の電子写真感光体。

【化 3】

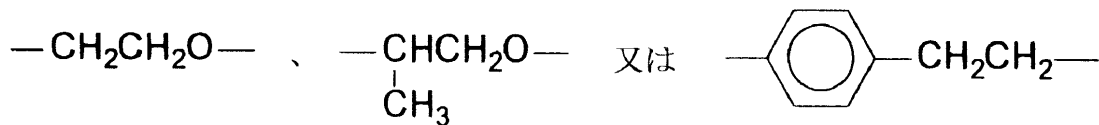
一般式 (3)



10

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ 0 又は 1 の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は 0～3 の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化 4】



20

を表わす。)

【0032】

(30) 前記保護層の硬化手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする前記第(27)乃至(29)項のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0033】

(31) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、該電子写真感光体が前記第(2)乃至(30)項のいずれか一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。 30

(32) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする前記第(31)項に記載の画像形成装置。

(33) 前記画像形成装置が、少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも1つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジを搭載し、該画像形成装置用プロセスカートリッジが装置本体と着脱自在であることを特徴とする前記第(31)又は(32)項に記載の画像形成装置。

【0034】

40

(34) 少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも1つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が前記第(2)乃至(30)項のいずれか一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用プロセスカートリッジにより達成される。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、少なくともN-アルコキシメチル化ナイロンを含有する電子写真感光体電荷ブロッキング層用塗工液において、トータルイオン濃度が200～500ppmであるN-アルコキシメチル化ナイロンを含有させることにより、塗工液の増粘あるいは白 50

濁化などを防ぐことが出来、長期間あるいは低温環境下の保存に対しても塗工液物性変化の少ない塗工液を作製することが出来る。

このような塗工液を用いることにより、長期間の製造に対しても、欠陥のない均一な膜厚を有する塗膜を得ることが出来る。

【0036】

さらに、欠陥のない均一な膜厚を有する電荷ブロッキング層が得られることにより、地汚れ等の異常画像の発生が少なく、異なる環境においても安定した画像を得られ、さらに高速で繰り返し使用した場合でも、安定な画像を維持することが可能な高耐久かつ高安定な画像出力を可能とする電子写真感光体を形成することが出来る。具体的には、繰り返し使用における地汚れ発生の低減、残留電位の低減、環境依存性の低減、モアレの抑制等を可能にした高耐久な電子写真感光体が提供される。

10

【0037】

また、上記感光体を用い、繰り返し画像形成を行っても異常画像の抑制効果が維持され、経時で安定な画像出力が可能な画像形成装置が提供される。具体的には、地汚れや画像濃度低下といったネガ・ポジ現像使用時の最大の課題を解決し、高耐久で、高速で、かつ高安定な画像出力が可能な画像形成装置が提供される。更には、上記感光体を用い、高耐久で取扱いが良好な画像形成装置用プロセスカートリッジが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

始めに本発明で使用するN-アルコキシメチル化ナイロンについて説明する。

本発明に用いられるN-アルコキシメチル化ナイロンは、ポリアミド6、ポリアミド12またはこれらを構成成分として含む共重合ポリアミドを、例えば、T. L. Cairns (J. Am. Chem. Soc. 71, P651 (1949)) が提案する方法で変性することにより得ることができる。N-アルコキシメチル化ナイロンは元のポリアミドのアミド結合の水素がアルコキシメチル基によって置換されたものである。本発明で用いるN-アルコキシメチル化ナイロンは、炭素数1~10のアルコキシ基を有するN-アルコキシメチル化ナイロンが塗布液調製用の溶媒に対する溶解性が良好であるため、好適に使用することができる。炭素数1~10のアルコキシ基を有するN-アルコキシメチル化ナイロンとしては、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、ブトキシメチル化ナイロン等を例示することができる。中でも、メトキシメチル化ナイロンが最も好適に使用できる。また、前記置換率は、変性条件により広範囲で選択可能であるが、15mol%以上であることが電荷ブロッキング層の吸湿性を抑え、環境安定性の面で好ましい。

30

【0039】

発明者らによれば、トータルイオン濃度が200~500ppm含まれるN-アルコキシメチル化ナイロンを用いて塗工液を作製した場合、塗工液が、経時で結晶化に伴って液が白く濁る現象（白濁化）を起こすことなく、塗膜欠陥や塗工ムラのない電荷ブロッキング層を形成することが可能となることを見いだした。

【0040】

40

一般的にN-アルコキシメチル化ナイロンはアルコキシメチル化の置換率が高くなればなるほど結晶性が増加し、結果白濁および増粘が起きているものと考えられる。イオンが適量存在することによって、N-アルコキシメチル化ナイロンと溶媒との親和性が増し、結晶化が抑制されるものと考えられる。

【0041】

トータルイオン濃度が200ppm未満時は、これを用いて塗工液を作製した場合、長期間の保存や低温環境下の保存において白濁及び増粘を抑える効果が充分でないため、この塗工液を用いて製膜した際に、塗工ムラや塗膜欠陥が発生する。また、この塗工液を用いて作製した感光体は低温低湿環境下においては、感光体の繰り返し使用により、残留電位の蓄積性が大きくなり、文字カスレや画像濃度低下という画像欠陥が発生する場合があ

50

る。更に、塗工ムラに基づく画像濃度ムラや地汚れ発生の問題を生じる場合がある。一方、トータルイオン濃度が500ppmを超える時は、塗工液の保存性に関しては大きな問題はないものの、これを用いた感光体は、高温高湿下において、感光体雰囲気（空気中）の水分の影響を大きく受けるために、帯電性が低下し、文字太り・地汚れなどの画像欠陥が見られる。

【0042】

なお、N-アルコキシメチル化ナイロン中に含まれるトータルイオン濃度としては、好ましくは250～500ppm、より好ましくは270～400ppmである場合、効果が更に得られる。

【0043】

塗工液中のN-アルコキシメチル化ナイロンの濃度（固形分濃度）は、保存性に影響を与えるため、重要な因子である。固形分濃度が高いほど、白濁などの現象を起こしやすい。また、この塗工液を用いて形成する塗膜は、例えば電子写真感光体の中間層などに応用される。このため、比較的薄膜を形成することになるため、固形分濃度はそれほど高くする必要が無い場合が多い。

この様な観点から、塗工液中のN-アルコキシメチル化ナイロンの濃度（固形分濃度）としては、0.1～20重量%程度であり、使用する目的に応じて調整される。より好ましくは、1～10重量%程度である。

【0044】

また、前記塗工液の溶媒としては、N-アルコキシメチル化ナイロンはアルコール可溶性を示すため、アルコール系溶媒、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等もしくはそれらの混合溶媒が用いられる。このうち、本発明で使用するN-アルコキシメチル化ナイロンは、メタノールに対する溶解性が最も高いため、アルコール系溶媒としてはメタノールが最も適当である。

【0045】

しかしながら、メタノール単独を塗工溶媒として使用した場合には、溶媒の蒸発速度が大きく、かつ潜熱が大きいために、塗膜指触乾燥時にブラッシングという塗膜欠陥を発生させる。これを回避するためにこのため、メタノールよりも蒸発速度の遅いアルコール系溶媒との併用（2種以上のアルコール系溶媒の併用）が好ましい。メタノール以外のアルコール系溶媒としては、炭素数があまり大きくない溶媒ではブラッシング防止の効果が得られないため、炭素数が3以上のアルコール系溶媒が良好に使用される。例えば、n-プロパノール、i s o-プロパノール、n-ブタノール、i s o-ブタノール、t e r t-ブタノール、n-ペンタノール等が挙げられる。炭素数があまり大きい場合には、指触乾燥時間が長くなるばかりでなく、N-アルコキシメチル化ナイロンの溶解性が低下する。そのため、炭素数が6以下程度が適当である。

【0046】

また、上記アルコール系溶媒の他に混合溶媒として、水を加えることによって、N-アルコキシメチル化ナイロンとアルコール系溶媒との相溶性が高まって、塗工液の経時安定性が大きくなるため、さらに好ましい。溶媒中の水の含有率としては5～20wt%が塗膜性と液安定性の両立の面でより好ましい。なお、この含有率とは、塗工液に用いられる全溶媒中の水の重量%で表される。

【0047】

尚、本発明で使用される水としては、水道水の使用も可能であるが、不純物が排除された蒸留水、イオン交換水等が適当であり、更には適当なサイズのフィルターによって濾過工程を経たものが更に好ましい。

この他、この塗工液を用いて作製する電荷ブロッキング層の設計に応じて、フィラーや添加剤（例えば、電子受容性物質、硬化剤、分散剤など）を加えても良い。また、必要に応じてアルコール系溶媒以外の有機溶媒を加えても良い。

【0048】

ここで、本発明でいうところのトータルイオン濃度について説明する。

10

20

30

40

50

通常、バインダー樹脂中のイオン量を求める場合には、バインダー樹脂を水と混合しない所定量の有機溶媒に溶解させ、この溶液と所定量のイオン交換水を混合振とうし、イオン交換水側にイオンを移動させ、そのイオン量を測定することが一般的である。しかしながら、本発明で使用するN-アルコキシメチル化ナイロンは、アルコール可溶性のバインダー樹脂であるため、上記方法が採用出来ない。このため、イオン量の測定は以下のような方法が用いられる。

【0049】

即ち、N-アルコキシメチル化ナイロンを極力細かく砕く。これを所定量のイオン交換水（純水）に浸漬し、樹脂中のイオンをイオン交換水に溶解させる。これを細かいフィルターで濾過して、イオン交換水と樹脂を分離して、イオン交換水を取り出す。このイオン交換水に抽出されたイオン量を市販のイオンクロマトグラムにより、イオン量の定量を行うものである。

10

【0050】

ここで、N-アルコキシメチル化ナイロンを砕く際には、機械的に細かくする方法が用いられるが、樹脂が大きな固まりで存在すると、比表面積が小さくなり、樹脂中のイオンがイオン交換水に溶出しきれない。このため、樹脂の大きさとしては、1mm角以下まで粉碎することが必要である。このため、より好ましくは凍結粉碎法が用いられる。この方法を用いることにより、試料を非常に細かくすることが出来る。

【0051】

このようにして、細かく砕かれた樹脂をイオン交換水に浸漬、攪拌するものであるが、基本的には全てイオン交換水側にイオンを溶出させることが肝要である。従って、上記溶出作業を実施した後、再度行い、残存イオンがないことを確認して、イオン量を決定する。残存イオンが存在する場合には、2回目以降に検出されたイオン量も合計してトータル量を決定する。

20

【0052】

イオン抽出の際、イオン交換水を加熱することは樹脂からのイオン脱離を促進するためには、効果のあることである。但し、あまり温度が高すぎる場合にはイオン交換水が蒸発してしまい、イオン量を正確に計ることが出来なくなってしまう。このため、50℃程度に加温することが最適である。

【0053】

また、本発明のトータルイオン量に関しては、イオン種は依存せず、含有されるイオン種全てを対象とするものである。N-アルコキシメチル化ナイロンの場合には、陽イオンとしてはナトリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンなどが含まれ、陰イオンとして塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンなどが含まれることが多い。

30

以上のように検出されるイオン量の合計が、本発明で定義されるトータルイオン量である。

【0054】

上述のように、N-アルコキシメチル化ナイロンのトータルイオン量のコントロールは重要なことであり、以下にコントロール方法を示す。

40

(1) 再沈法：N-アルコキシメチル化ナイロンが可溶な有機溶媒に溶解させ、N-アルコキシメチル化ナイロンが不溶な溶媒に滴下して、沈殿析出させる方法である。この際、N-アルコキシメチル化ナイロンが可溶な有機溶媒としては、アルコール系溶媒が挙げられ、特にメタノールが好ましい。また、不溶な溶媒としては、アルコール系以外の溶媒が選ばれるが、特に水、アセトン等が好ましい。

【0055】

(2) 洗浄法：イオン性物質を溶解でき、かつN-アルコキシメチル化ナイロンを溶解しない溶媒で洗浄する方法である。例えば、水が挙げられる。水による洗浄を行い、余分なイオンを除去する方法である。

前記(1)及び(2)の方法を用いる場合には、処理後におけるイオン量を把握し、適

50

切なイオン量にすることが必要である。処理前のイオン量を予め求めておけば、経験的に処理条件（時間、回数など）が決定される。

【0056】

もう1つの方法としては、N-アルコキシメチル化ナイロンを予め徹底的にイオン量を排除して、その後所定量のイオンを添加する方法が挙げられる。

例えば、上記（2）の方法において、イオン交換水による洗浄を複数回繰り返す。あるいは、アルコール系溶媒に溶解しておき、イオン交換樹脂による処理を施して、イオンを取り除く。このように処理したN-アルコキシメチル化ナイロンを有機溶媒に溶解した状態にして、ここに所定量のイオン性物質を添加し、N-アルコキシメチル化ナイロンを固化する。これにより、所定量のイオンを含有するN-アルコキシメチル化ナイロンを得ることが出来る。

10

【0057】

続いて、本発明の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3は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を表す断面図であり、導電性支持体上に、電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層が順に積層された構成をとっている。この場合、感光層は図4に示すような電荷発生層と電荷輸送層の積層構成からなっても良く、図5に示すように感光層上に保護層を設けても良い。

図4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、導電性支持体上に、電荷ブロッキング層、モアレ防止層、電荷発生層、電荷輸送層が順に積層された構成をとっている。

20

図5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、導電性支持体上に、電荷ブロッキング層、モアレ防止層、電荷発生層、電荷輸送層、保護層が順に積層された構成をとっている。

上述の図3から図5の構成の中でも、図4及び図5に示す構成の感光体が最も良好に使用される。

【0058】

導電性支持体としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 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、研磨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、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として用いることができる。

30

【0059】

この他、上記導電性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も、本発明の導電性支持体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あげられる。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あげられる。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、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。

40

【0060】

50

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（登録商標）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として良好に用いることができる。

【0061】

次に、電荷ブロッキング層について説明する。

電荷ブロッキング層は、トータルイオン量が200～500ppmであるN-アルコキシメチル化ナイロンを含有する層である。電荷ブロッキング層は、感光体帯電時に電極（導電性支持体）に誘起される逆極性の電荷が、支持体から感光層に注入するのを防止する機能を有する層である。負帯電の場合には正孔注入防止、正帯電の場合には電子注入防止の機能を有する。 10

【0062】

発明者らによれば、本発明の電荷ブロッキング層に用いるN-アルコキシメチル化ナイロンのトータルイオン濃度を200～500ppmにすることが、高温高湿や、低温低湿下であっても繰り返し使用において残留電位の上昇を起こさず安定して良好な画像を得るために重要であることがわかった。

本発明のN-アルコキシメチル化ナイロンを含む電荷ブロッキング層は、単独の樹脂膜であるために、それ自体が絶縁性を示す。このような樹脂膜においては、支持体からの電荷注入をブロックし、地汚れ抑制に繋がる反面、電荷発生層から支持体への電子（あるいはプラス電荷）の移動を阻害する副作用も見られることが明らかになった。したがって、N-アルコキシメチル化ナイロンが適当量のイオンを含有することにより、支持体からの電荷注入を阻止し、且つ電荷発生層からの電子の移動を確保することが可能となった。また、低温低湿下においては、この効果が著しく、支持体からの電荷注入を確実にブロックしながら移動も維持される。 20

【0063】

また、整流性のある導電性高分子や、帯電極性に合わせてアクセプター（ドナー）性の樹脂・化合物などを加えて、基体からの電荷注入を抑制するなどの機能を持たせても良い。

【0064】

また、電荷ブロッキング層の膜厚は0.1μm以上2.0μm未満、好ましくは0.5μm以上1.0μm以下程度が適当である。電荷ブロッキング層が厚くなると、帯電と露光の繰返しによって、特に低温低湿で残留電位の上昇が著しく、また、膜厚が薄すぎるとブロッキング性の効果が小さくなる。また電荷ブロッキング層には、必要に応じて硬化（架橋）に必要な薬剤、溶剤、添加剤、硬化促進材等を加えて、常法により、ブレード塗工、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート法などにより基体上に形成される。塗布後は乾燥や加熱、光等の硬化処理により乾燥あるいは硬化させる。 30

【0065】

次にモアレ防止層について述べる。

モアレ防止層は、レーザー光のようなコヒーレント光による書き込みを行う際に、感光層内部での光干渉によるモアレ像の発生を防止する機能を有する層である。基本的には、前記書き込み光の光散乱を起こす機能を有する。このような機能を発現するために、モアレ防止層は屈折率の大きな材料を有することが有効である。一般には、無機顔料とバインダー樹脂を含有し、無機顔料がバインダー樹脂に分散された構成からなる。特に、無機顔料の中でも白色の顔料が有効に使用され、例えば、酸化チタン、フッ化カルシウム、酸化カルシウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどが良好に用いられる。中でも、隠蔽力の大きな酸化チタンが最も有効に使用出来る。 40

【0066】

また、前述の図3乃至図5から明らかなように、本発明の感光体では支持体からの電荷注入を電荷ブロッキング層にて防止するものであるから、モアレ防止層においては少なくとも感光体表面に帯電される電荷とは同極性の電荷を移動できる機能を有することが残留 50

電位防止の観点から好ましい。このため、例えば負帯電型感光体の場合、モアレ防止層には電子伝導性を付与することが望ましく、使用する無機顔料に電子伝導性を有するものを使用するか、導電性のものを使用することが望ましい。あるいは、モアレ防止層に電子伝導性の材料（例えば、アクセプター）などを使用することは本発明の効果を一層顕著なものにするものである。

【0067】

バインダー樹脂としては電荷ブロッキング層と同様のものを使用できるが、モアレ防止層の上に感光層を積層することを考慮すると、感光層の塗工溶媒に侵されないことが肝要である。モアレ防止層のバインダー樹脂としては、熱硬化型樹脂が良好に使用される。特に、アルキッド／メラミン樹脂の混合物が最も良好に使用される。この際、アルキッド／メラミン樹脂の混合比は、モアレ防止層の構造及び特性を決定する重要な因子である。両者の比（重量比）が5／5～8／2の範囲が良好な混合比の範囲として挙げることが出来る。5／5よりもメラミン樹脂がリッチであると、熱硬化の際に体積収縮が大きくなり塗膜欠陥を生じやすくなったり、感光体の残留電位を大きくする方向にあり望ましくない。また、8／2よりもアルキッド樹脂がリッチであると、感光体の残留電位低減には効果があるものの、バルク抵抗が低くなりすぎて地汚れが悪くなる方向になり望ましくない。

【0068】

モアレ防止層においては、無機顔料とバインダー樹脂の容積比が重要な特性を決定する。このため、無機顔料とバインダー樹脂の容積比が1／1乃至3／1の範囲であることが重要である。両者の容積比が1／1未満である場合には、モアレ防止能が低下するだけでなく、繰り返し使用における残留電位の上昇が大きくなる場合が存在する。一方、容積比が3／1を超える領域ではバインダー樹脂における結着能が劣るだけでなく、塗膜の表面性が悪化し、上層の感光層の成膜性に悪影響を与える場合がある。この影響は感光層が積層タイプで構成され、電荷発生層のような薄層を形成する場合に深刻な問題になり得るのである。また容積比が3／1を超える場合には、無機顔料表面をバインダー樹脂が覆い尽くせない場合が存在し、電荷発生物質と直接接触することで、熱キャリア生成の確率が大きくなり、地汚れに対して悪影響を与える場合がある。

【0069】

更に、モアレ防止層には、平均粒径の異なる2種類の酸化チタンを用いることで、導電性基体に対する隠蔽力を向上させモアレを抑制することが可能となるとともに、異常画像の原因となるピンホールをなくすることができる。このためには、用いる2種の酸化チタンの平均粒径の比が一定の範囲内（ $0.2 < D_2 / D_1 \leq 0.5$ ）にあることが重要である。本発明で規定する範囲外の粒径比の場合、すなわち粒径の大きい酸化チタン（T1）の平均粒径（ D_1 ）に対する他方の酸化チタン（T2）の平均粒径（ D_2 ）の比が小さすぎる場合（ $0.2 \geq D_2 / D_1$ ）は、酸化チタン表面での活性が増加し電子写真感光体としたときの静電的安定性が著しく損なわれるようになる。また、一方の酸化チタン（T1）の平均粒径に対する他方の酸化チタン（T2）の平均粒径の比が大きすぎる場合（ $D_2 / D_1 > 0.5$ ）は、導電性基体に対する隠蔽力が低下し、モアレや異常画像に対する抑制力が低下する。ここで言う平均粒径は、水系で強分散を行なったときに得られる粒度分布測定から得られる。

【0070】

また、粒径の小さい方の酸化チタン（T2）の平均粒径（ D_2 ）の大きさが重要な因子であり、 $0.05 \mu\text{m} < D_2 < 0.20 \mu\text{m}$ であることが重要である。 $0.05 \mu\text{m}$ 以下の場合には隠蔽力が低下し、モアレを発生させる場合がある。一方、 $0.20 \mu\text{m}$ 以上の場合には、モアレ防止層の酸化チタンの充填率を低下させ、地汚れ抑制効果が十分に発揮出来ない。

【0071】

また、2種の酸化チタンの混合比率（重量比）も重要な因子である。 $T_2 / (T_1 + T_2)$ が0.2よりも小さい場合には、酸化チタンの充填率がそれほど小さくなく、地汚れ抑制効果が十分に発揮出来ない。一方、0.8よりも大きな場合には、隠蔽力が低下し、

10

20

30

40

50

モアレを発生させる場合がある。従って、 $0.2 \leq T_2 / (T_1 + T_2) \leq 0.8$ であることが重要である。

【0072】

また、モアレ防止層の膜厚は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ とするのが適当である。膜厚が $1 \mu\text{m}$ 未満では効果の発現性が小さく、 $10 \mu\text{m}$ を越えると残留電位の蓄積を生じる場合があるので望ましくない。

モアレ防止層の形成方法としては、前述の様な湿式塗工法が採用されるが、下層の電荷ブロッキング層を浸食しない溶媒が用いられる。特に、電荷ブロッキング層にN-アルコキシメチル化ナイロンが使用されるため、モアレ防止層の塗工溶媒にアルコール系溶媒を使用すべきではない。

10

【0073】

次に感光層について説明する。

感光層は、図3に示すような単層構成、図4に示すような電荷発生層と電荷輸送層からなる積層構成のいずれも用いることが出来る。先に積層構成について述べる。

【0074】

電荷発生層は電荷発生材料としては公知のものが用いることができ、例えば、チタニルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、フルオレノン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系又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が挙げられる。

20

【0075】

本発明で用いられるフタロシアニン顔料としては、無金属フタロシアニンまたは金属フタロシアニンが挙げられ、モーザーおよびトーマスの「フタロシアニン化合物」（ラインホルド社、1963）等に記載されている合成法、及び他の適当な方法によって得られるものを使用する。

30

【0076】

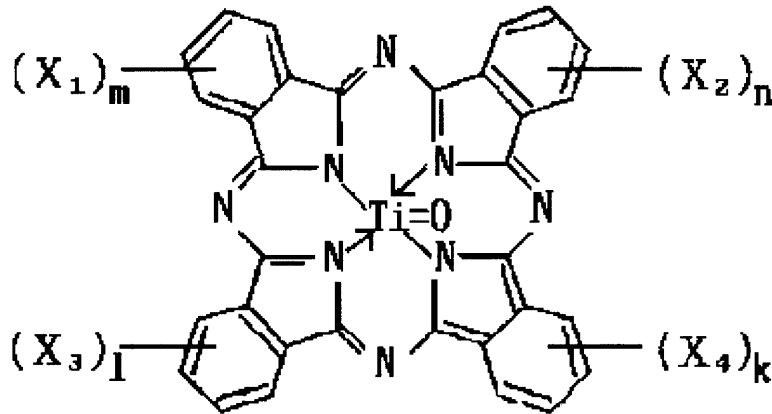
金属フタロシアニンの一例としては、銅、銀、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、インジウム、ナトリウム、リチウム、チタン、錫、鉛、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトなどを中心金属にもつものが挙げられる。また、フタロシアニンの中心核には前記金属原子の代わりに、三価以上の原子価を有するハロゲン化金属が存在していても良い。なお、フタロシアニンは各種結晶形が知られているが、 α 型、 β 型、Y型、 ε 型、 τ 型、X型などの結晶形、及び非晶形など公知のものが使用できる。

40

【0077】

中でも、下記に示すように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）が特に感度が高く優れた特性を示しており、より望ましい。

【化 5】



10

(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の整数を表わす。)

【0078】

更にチタニルフタロシアニンの中でも、CuK α 線(波長1.542Å)に対するブラッグ角2 θ の回折ピークとして、少なくとも27.2°に最大回折ピークを有し、更に9.4°、9.6°、24.0°に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有し、7.3°のピークと9.4°のピークの間にピークを有さず、更に26.3°にピークを有さないチタニルフタロシアニンが良好に使用される。

20

【0079】

ここに示された結晶型のチタニルフタロシアニンは、特開2001-19871号公報に記載されているものであり、本発明で使用されるチタニルフタロシアニンと同じ結晶型の電荷発生物質及びこれを用いた感光体、画像形成装置が開示されている。このチタニルフタロシアニン結晶を用いることで、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下を生じない安定な電子写真感光体を得ることができる。しかしながら、非常に長期間繰り返し使用される場合においては、地汚れの増加を引き起こし、感光体の寿命としては満足されるものではなかった。これは、電荷発生層に起因する地汚れ要因は改善されても、導電性支持体より注入される電荷によって引き起こされる地汚れ要因に対しては対処していないことがその原因であると考えられる。

30

【0080】

更に本発明者らは、前記結晶型を示すチタニルフタロシアニンの改良技術に関して検討した結果、一次粒子の平均粒子サイズを0.25 μ m以下にすることにより、これを用いた感光体において、光感度の増大、地汚れ特性が著しく改善されることが判った。従って、本発明の電子写真感光体に用いられる電荷発生材料としては、前記結晶型を有し、かつ、一次粒子サイズをコントロールしたチタニルフタロシアニンが最も有用である。このコントロール方法に関しては、後述する。

【0081】

一方、導電性支持体と感光層の間に、複数の下引き層もしくは中間層を積層した構成は、前述のように特開平5-80572号公報等に記載されている技術であるが、高感度を有する感光層との組み合わせにおいては、感光層における熱キャリアの発生の影響が大きく、必ずしも地汚れを完全に防止できるものではなかった。この傾向は、本発明で用いるようなチタニルフタロシアニンに代表される長波長に吸収を有する電荷発生物質を用いた場合には顕著な問題となるものであった。

40

【0082】

このように、電荷発生層あるいは下引き層において、各々地汚れを抑制させる方法は開示されているものの、地汚れ要因は複数存在しており、それらを同時に抑制させないと長期間繰り返し使用される状況下に耐えることは不可能である。それは、非常に小さな地汚

50

れ要因であり、初期状態では問題にならなくても、繰り返し使用されることによって感光体が疲労したり、構成材料の劣化が進行するに伴い、地汚れ要因は成長するためである。従って、地汚れの要因は極力排除するとともに、繰り返し使用における感光体の疲労に対しても安定性を高めることが必要である。しかし、それらを同時に解決し、飛躍的な高耐久化を可能とする方法は開示されていなかった。

【0083】

本発明は、多くの要因によって引き起こされる地汚れを抑制するとともに、帯電性の経時安定性を高め、さらに残留電位や環境依存性に対する副作用を最小限にすることによって、繰り返し使用に対しても安定した効果を持続させることに成功した。

【0084】

次に、本発明で用いられる特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶の合成方法について説明する。

初めにチタニルフタロシアニン結晶の合成粗品の合成法について述べる。フタロシアニン類の合成方法は古くから知られており、Moser等による「Phthalocyanine Compounds」(1963年)、「The Phthalocyanines」(1983年)、特開平6-293769号公報等に記載されている。

【0085】

例えば、第1の方法として、無水フタル酸類、金属あるいはハロゲン化金属及び尿素の混合物を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒が併用される。第2の方法としては、フタロニトリル類とハロゲン化金属を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この方法は、第1の方法で製造できないフタロシアニン類、例えば、アルミニウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、オキソバナジウムフタロシアニン類、オキソチタニウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類等に用いられる。第3の方法は、無水フタル酸あるいはフタロニトリル類とアンモニアを先ず反応させて、例えば1,3-ジイミノイソインドリン類等の中間体を製造し、次いでハロゲン化金属と高沸点溶媒中で反応させる方法である。第4の方法は、尿素等存在下で、フタロニトリル類と金属アルコキシドを反応させる方法である。特に、第4の方法はベンゼン環への塩素化(ハロゲン化)が起こらず、電子写真用材料の合成法としては、極めて有効な方法であり、本発明においては極めて有効に使用される。

【0086】

このように本発明で用いられるチタニルフタロシアニン結晶の合成方法としては、特開平6-293769号公報に記載されているように、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が良好に用いられるものである。この方法の最大のメリットは、合成されたチタニルフタロシアニン結晶がハロゲン化フリーであることである。チタニルフタロシアニン結晶は不純物としてのハロゲン化チタニルフタロシアニン結晶を含むと、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チタニルフタロシアニン結晶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。ハロゲン化フリーのチタニルフタロシアニンを合成するためには、チタニルフタロシアニン合成の際の原材料に、ハロゲン化された材料を使用しないことである。具体的には、後述の方法が用いられる。

【0087】

次に、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)の合成法について述べる。この方法は、フタロシアニン類を硫酸に溶解した後、水で希釈し、再析出させる方法であり、アシッド・ペースト法あるいはアシッド・スラリー法と呼ばれるものが使用できる。

具体的な方法としては、上記の合成粗品を10~50倍量の濃硫酸に溶解し、必要に応じて不溶物を濾過等により除去し、これを硫酸の10~50倍量の十分に冷却した水もし

10

20

30

40

50

くは水にゆっくりと投入し、チタニルフタロシアニンを再析出させる。析出したチタニルフタロシアニンを濾過した後、イオン交換水で洗浄・濾過を行ない、濾液が中性になるまで十分にこの操作を繰り返す。最終的に、綺麗なイオン交換水で洗浄した後、濾過を行ない、固形分濃度で5～15wt%程度の水ペーストを得る。

【0088】

この際、イオン交換水で十分に洗浄し、可能な限り濃硫酸を残さないことが重要である。具体的には、洗浄後のイオン交換水が以下のような物性値を示すことが好ましい。即ち、硫酸の残存量を定量的に表せば、洗浄後のイオン交換水のpHや比伝導度で表すことが出来る。pHで表す場合には、pHが6～8の範囲であることが望ましい。この範囲であることにより、感光体特性に影響を与えない硫酸残存量であると判断出来る。このpH値は市販のpHメーターで簡便的に測定することが出来る。また比伝導度で表せば、 $8\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが望ましい（好ましくは $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である）。この範囲であれば、感光体特性に影響を与えない硫酸残存量であると判断出来る。この比伝導度は市販の電気伝導率計で測定することが可能である。比伝導度の下限値は、洗浄に使用するイオン交換水の比伝導度ということになる。いずれの測定においても、上記範囲を逸脱する範囲では、硫酸の残存量が多く、感光体の帯電性が低下したり、光感度が悪化したりするので望ましくない。

10

【0089】

このように作製したものが本発明に用いる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）である。この際、こ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）が、CuK α の特性X線（波長 $1.542\text{\AA}$ ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも $7.0\sim 7.5^\circ$ に最大回折ピークを有するものであることが好ましい。特に、その回折ピークの半値巾が 1° 以上であることがより好ましい。更に、一次粒子の平均粒子サイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

20

【0090】

次に、結晶変換方法について述べる。

結晶変換は、前記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）を、CuK α の特性X線（波長 $1.542\text{\AA}$ ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、かつ、前記 7.3° のピークと 9.4° のピークの間にはピークを有さず、かつ 26.3° にピークを有さないチタニルフタロシアニン結晶に変換する工程である。

30

具体的な方法としては、前記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）を乾燥せずに、水の存在下の元で有機溶媒と共に混合・攪拌することにより、前記結晶型を得るものである。

【0091】

この際、使用される有機溶媒は、所望の結晶型を得られるものであれば、いかなる有機溶媒も使用できるが、特にテトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタンの中から選ばれる1種を選択すると、良好な結果が得られる。これら有機溶媒は単独で用いることが好ましいが、これらの有機溶媒を2種以上混合する、あるいは他の溶媒と混合して用いることも可能である。結晶変換に使用される前記有機溶媒の量は、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）の重量の10倍以上、好ましくは30倍以上の重量であることが望ましい。これは、結晶変換を素早く十分に起こさせると共に、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）に含まれる不純物を十分に取り除く効果が発現されるからである。尚、ここで使用する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、アシッドペースト法により作製するものであるが、上述のように硫酸を十分に洗浄したものを使用することが望ましい。硫酸が残存するような条件で結

40

50

晶変換を行うと、結晶粒子中に硫酸イオンが残存し、出来上がった結晶を水洗処理のような操作をしても完全には取り除くことが出来ない。硫酸イオンが残存した場合には、感光体の感度低下、帯電性低下を引き起こすなど、好ましい結果を得られない。例えば、特開平8-110649号公報（比較例）には、硫酸に溶解したチタニルフタロシアニンをイオン交換水と共に有機溶媒に投入し結晶変換を行う方法が記載されている。この際、本発明で得られるチタニルフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルに類似した結晶を得ることが出来るが、チタニルフタロシアニン中の硫酸イオン濃度が高く、光減衰特性（光感度）が悪いものであるため、本発明のチタニルフタロシアニンの製造方法としては良好なものではない。この理由は、先に述べたとおりである。

【0092】

以上の結晶変換方法は特開2001-19871号公報に準じた結晶変換方法である。本発明の電子写真感光体に含有される電荷発生物質においては、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ことにより、その効果がより一層発現されるものであり、以下にその作製方法を示す。

【0093】

感光層に含有されるチタニルフタロシアニン結晶の粒子サイズをコントロールするための方法は、大きく2つの方法が挙げられる。1つはチタニルフタロシアニン結晶粒子を合成する際に、0.25 μm より大きい粒子を含まない結晶を合成する方法であり、いま1つはチタニルフタロシアニン結晶を分散した後、0.25 μm より大きい粗大粒子を取り除いてしまう方法である。勿論、両者を併用して用いることはより大きな効果を併せ持つものである。

【0094】

先に、微粒子チタニルフタロシアニン結晶の合成方法を述べる。

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、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0.1 μm 以下（そのほとんどが0.01~0.05 μm 程度）であるが（図6参照、スケール・バーは0.2 μm である）、結晶変換に際しては、結晶成長と共に結晶が変換されることが分かった。通常、この種の結晶変換においては、原料の残存をおそれて十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、原料として十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0.3~0.5 μm ）を得ているものである（図7参照、スケール・バーは0.2 μm である）。

【0095】

このように作製されたチタニルフタロシアニン結晶を分散するにあたっては、分散後の粒子サイズを小さなもの（0.25 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下）にするため、強いシェアを与えることで分散を行ない、更には必要に応じて一次粒子を粉碎する強いエネルギーを与えて分散を行なっている。この結果、前述の如き、粒子の一部が所望の結晶型でない結晶型へと転移してしまうものである。

【0096】

一方、本発明においては、結晶変換に際して結晶成長がほとんど起こらない範囲（図6に観察される不定形チタニルフタロシアニン粒子のサイズが、結晶変換後において遜色ない小ささ、0.25 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下に保たれる範囲）で、結晶変換が完了した時点を見極めることで、可能な限り一次粒子サイズの小さなチタニルフタロシアニン結晶を得ようというものである。結晶変換後の粒子サイズは、結晶変換時間に比例して大きくなる。このため前述のように、結晶変換の効率を高くし、短時間で完了させることが重要である。このためには、いくつかの重要なポイントが挙げられる。

【0097】

1つは、結晶変換溶媒を前述のように適正なものを選択し、結晶変換効率を高めること。もう1つは、結晶変換を短時間に完了させるために、溶媒とチタニルフタロシアニン水

10

20

30

40

50

ペースト（前述の如き作製した原料：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）を十分に接触させるために強い攪拌を用いるものである。具体的には、攪拌力の非常に強いプロペラを用いた攪拌、ホモジナイザー（ホモミキサー）のような強烈な攪拌（分散）手段を用いるなどの手法により、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。この場合にも、結晶変換に使用する有機溶媒量の適正化が有効な手段である。具体的には、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）の固形分に対して、10倍以上、好ましくは30倍以上の有機溶媒を使用することが望ましい。これにより、短時間での結晶変換を確実なものとすると共に、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）中に含まれる不純物を確実に取り除くことができる。

10

【0098】

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。

【0099】

このようにして作製される一次粒子サイズは、細かいほど感光体の課題に対しては良好な結果を示すものであるが、顔料作製にかかる次工程（顔料の濾過工程）、分散液での分散安定性を考慮すると、あまり小さすぎても副作用がでる場合がある。即ち、一次粒子が非常に細かい場合には、これを濾過する工程において濾過時間が非常に長くなってしまいうという問題が発生する。また、一次粒子が細かすぎる場合には、分散液中での顔料粒子の表面積が大きくなるため、粒子の再凝集の可能性が高くなる。したがって、適切な顔料粒子の粒子サイズは、およそ $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ 程度の範囲である。

20

【0100】

図8には、短時間で結晶変換を行った場合のチタニルフタロシアニン結晶のTEM像を示す（図中のスケール・バーは $0.2\mu\text{m}$ である）。図7の場合とは異なり、粒子サイズが小さく、ほぼ均一であり、図7に観察されるような粗大粒子は全く認められない。

30

図8に示されるように1次粒子が小さい状態で作製されたチタニルフタロシアニン結晶を分散するにあたっては、分散後の粒子サイズを小さなもの（ $0.25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下）にするためには、1次粒子が凝集（集合）して集まって形成する2次粒子をほぐすだけのシェアを与えることで分散が可能である。この結果、必要以上のエネルギーを与えないため、前述の如き、粒子の一部が所望の結晶型でない結晶型へと転移し易い結果は生み出さずに、粒度分布の細かい分散液を容易に作製することが可能である。

【0101】

ここでいう平均粒子サイズとは、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）により求めることができる。この際、累積分布の50％に相当する粒子径（Median径）として算出されたものである。しかしながら、この方法では微量の粗大粒子を検出できない場合があるため、より詳細に求めるには、チタニルフタロシアニン結晶粉末、あるいは分散液を直接、電子顕微鏡にて観察し、その大きさを求めることが重要である。

40

【0102】

分散液の更なる観察により、微小欠陥に関して検討した結果、上記現象は次のように理解された。通常、平均粒子サイズを測定するような方法においては、極端に大きな粒子が数％以上も存在するような場合には、その存在が検出できるものであるが、全体の1％以下程度のような微量になってくると、その測定は検出限界以下になってしまうものである。その結果として、平均粒子サイズの測定だけでは粗大粒子の存在が検出されずに、上述

50

のような微小欠陥に関する解釈を困難にしていた。

【0103】

図9及び図10に、分散条件を固定して分散時間だけを変更した2種類の分散液の状態を観察した写真を示す。同一条件における分散時間の短い分散液の写真を図9に示すが、分散時間の長い図10と比較して、粗大粒子が残っている様子が観測される。図9中の黒い粒が粗大粒子である。

この2種類の分散液の平均粒径並びに粒度分布を公知の方法に従って、市販の粒度分布測定装置（堀場製作所製：超遠心式自動粒度分布測定装置、CAPA700）により測定した。その結果を図11に示す。図11における「A」が図9に示す分散液に対応し、「B」が図10に示す分散液に対応する。両者を比較すると、粒度分布に関してはほとんど差が認められない。また、両者の平均粒径値は、「A」が $0.29\mu\text{m}$ 、「B」が $0.28\mu\text{m}$ と求められ、測定誤差を加味した上では、両者に全くの差異が認められない。

【0104】

従って、公知の平均粒径（平均粒子サイズ）の規定だけでは、微量な粗大粒子の残存を検出できずに、昨今の高解像度のネガ・ポジ現像には対応できていないことが理解される。この微量な粗大粒子の存在は、塗工液を顕微鏡レベルで観察することにより、初めて認識できたものである。

このような事実に対して、結晶変換時に作製される一次粒子をできる限り小さいものとするは有効な手段である。このために、結晶変換溶媒を前述のよう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、溶媒とチタニルフタロシアニン水ペースト（前述の如き作製した原料）を十分に接触させるために強い攪拌を用いるような手法は有効であることがわかる。

【0105】

このような結晶変換方法を採用することにより、一次平均粒子サイズの小さな（ $0.25\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下）チタニルフタロシアニン結晶を得ることができ。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。

【0106】

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よう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。

【0107】

このように得られた特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶は、電子写真感光体用電荷発生物質として極めて有用である。しかしながら、先述のように結晶型が不安定であり、分散液を作製する際に結晶型が転移し易いという欠点を有しているものであった。しかしながら、本発明のように一次粒子を限りなく小さなものに合成することにより、分散液作製時に過剰なシェアを与えることなく、平均粒径の小さな分散液を作製することができ、結晶型も極めて安定に（合成した結晶型を変えることなく）作製することができるものである。

【0108】

次にチタニルフタロシアニン結晶を分散した後に、粗大粒子を取り除く方法について述べる。

分散液の作製に関しては一般的な方法が用いられ、前記チタニルフタロシアニン結晶を

必要に応じてバインダー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、ビーズミル、超音波などを用いて分散することで得られるものである。この際、バインダー樹脂は感光体の静電特性などにより、また溶媒は顔料へのぬれ性、顔料の分散性などにより選択すればよい。

【0109】

既に述べたように、Cu K α 線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角2 θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも27.2°に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶は、熱エネルギー・機械的シェア等のストレスにより他の結晶型に容易に結晶転移をすることが知られている。本発明で用いるチタニルフタロシアニン結晶もこの傾向は変わらない。すなわち、微細な粒子を含む分散液を作製するためには、分散方法の工夫も必要であるが、結晶型の安定性と微粒子化はトレード・オフの関係になりがちである。分散条件を最適化することによりこれを回避する方法はあるが、いずれも製造条件を極めて狭くしてしまうものであり、より簡便な方法が望まれている。この問題を解決するために、以下のような方法も有効な手段である。

10

【0110】

すなわち、結晶転移が起こらない範囲でできる限り粒子を微細にした分散液を作製後、適当なフィルターで濾過してしまう方法である。この方法では、残存する目視では観察できない（あるいは粒径測定では検出できない）微量な粗大粒子をも取り除くことができ、また粒度分布を揃えるという点からも非常に有効な手段である。具体的には、上述のように作製した分散液を有効孔径が3 μm 以下のフィルター、より好ましくは1 μm 以下のフィルターにて濾過する操作を行ない、分散液を完成させるというものである。この方法によっても、粒子サイズの小さな（0.25 μm 以下、好ましくは0.2 μm 以下）チタニルフタロシアニン結晶のみを含む分散液を作製することができ、これを用いた感光体を画像形成装置に搭載使用することにより、本発明の効果をより一層顕著にするものである。

20

【0111】

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、600 dpi程度の解像度を必要とする電子写真装置で使用される感光体としては、最低でも3 μm 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3 μm 以下のフィルターを使用すべきである。より好ましくは1 μm 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。このようなフィルタリング処理を行うことにより、不必要な粗大粒子を取り除くことが可能であり、粒度分布が狭く、かつ粗大粒子の含まない分散液を作製することが可能になる。

30

【0112】

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。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。

【0113】

濾過に際しては、濾過される分散液中の粗大粒子量があまりに多い場合、取り除かれる顔料が多くなり、濾過後の分散液の固形分濃度が変化したりして好ましくない。従って、濾過を行う際には適切な粒度分布（粒子サイズ、標準偏差）が存在する。本発明のように、濾過による顔料のロス、フィルターの目詰まり等がなく、効率よく濾過を行うためには、濾過前の分散液の体積平均粒径が0.3 μm 以下で、その標準偏差が0.2 μm 以下に分散しておくことが望ましい。

40

【0114】

このような分散液の濾過操作を加えることによっても、粗大粒子を取り除くことが可能になり、ひいては分散液を使用した感光体で発生する地汚れを低減化することが出来る。上述のように、より細かいフィルターを使用するほど、その効果は大きなもの（確実なも

50

の)になるが、顔料粒子そのものが濾過されてしまう場合が存在してしまう。このような場合には、先に述べたチタニルフタロシアニン一次粒子を微細化合成する技術と併用することは、非常に大きな効果を発するものである。

【0115】

即ち、(i)微細化チタニルフタロシアニンを合成し、これを使用することにより、分散時間の短縮化・分散ストレスの低減化が図れ、分散における結晶転移の可能性が小さくなる。(ii)分散によって残存する粗大粒子サイズが、微細化しない場合よりも小さいため、より小さなフィルターを使用することが可能になり、粗大粒子の除去効果がより確実なものとなる。また、除去されるチタニルフタロシアニン粒子量が低減し、濾過前後における分散液組成の変化が少なく、安定した製造が可能になる。(iii)その結果、製造される感光体は安定して地汚れ耐性の高い感光体が製造されることになる。

10

【0116】

電荷発生層は、前記電荷発生材料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、これをモアレ防止層上に塗布し、乾燥することにより形成される。

必要に応じて電荷発生層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。中でも、ポリビニルブチラールに代表されるポリビニルアセタールは良好に使用される。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。

20

【0117】

ここで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。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。

30

電荷発生層の膜厚は、0.01~5 μm 程度が適当であり、好ましくは0.1~2 μm である。

【0118】

次に電荷輸送層について説明する。

電荷輸送層は、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。

40

【0119】

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。電荷輸送物質としては、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、ベンゾキノ誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0120】

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 -

50

カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレンー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、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、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、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、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。

【0121】

結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジェン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー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、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリー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。

【0122】

電荷輸送物質の量は結着樹脂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5～100 μ m程度とすることが好ましい。ここで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。中でも、環境への負荷低減等の意図から、非ハロゲン系溶媒の使用は望ましいものである。具体的には、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が良好に用いられる。

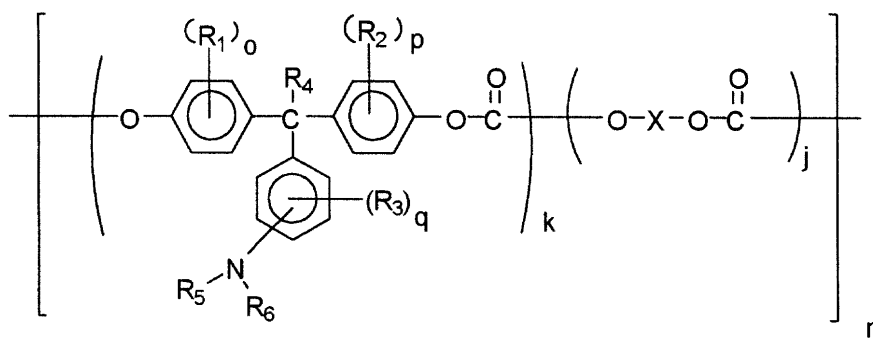
【0123】

また、電荷輸送層には電荷輸送物質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物質も良好に使用される。これら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、トリアリア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が良好に用いられる。中でも、式(I)～(X)式で表わされる高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示す。

【0124】

【化6】

(I)式

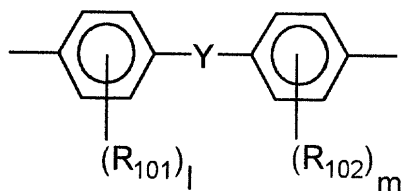


(I)式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換も

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、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 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。尚、(I)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0125】

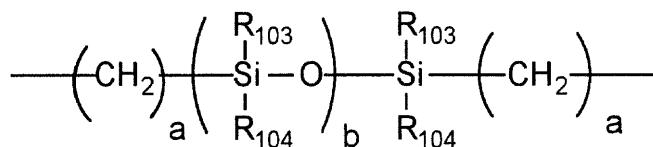
【化7】



10

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8】



20

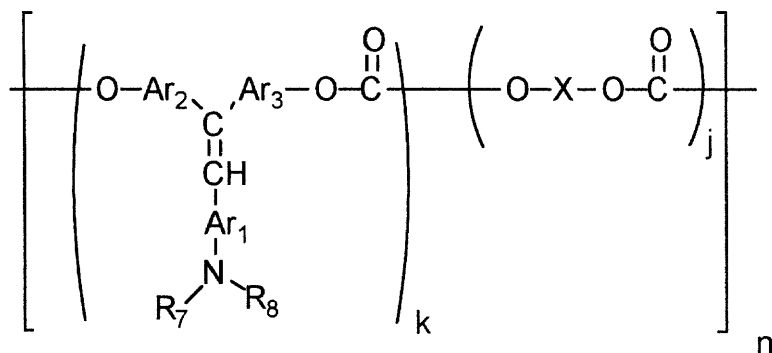
（ a は1～20の整数、 b は1～2000の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す）を表す。ここで、 R_{101} と R_{102} 、 R_{103} と R_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

【0126】

【化9】

30

(II)式



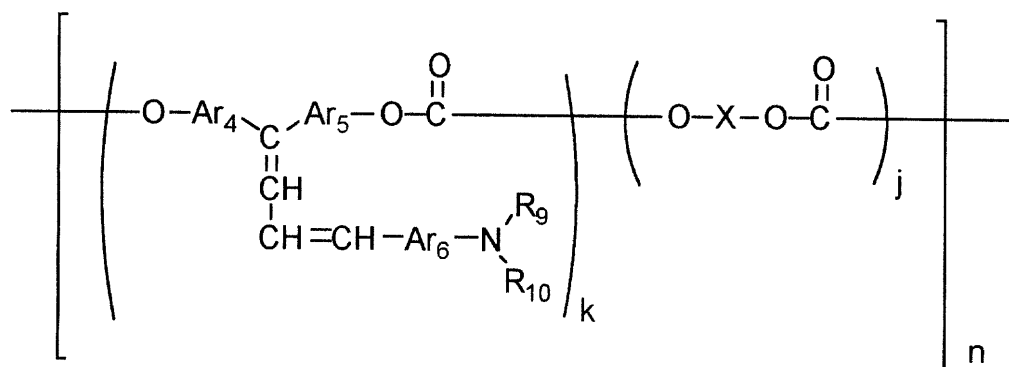
40

(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 は同一又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。尚、(II)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0127】

【化 1 0】

(III)式



10

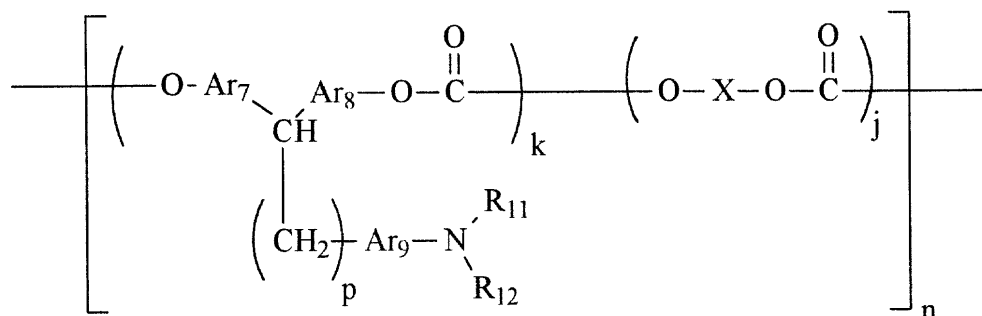
(III) 式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(I)式の場合と同じである。尚、(III)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0 1 2 8】

20

【化 1 1】

(IV)式



30

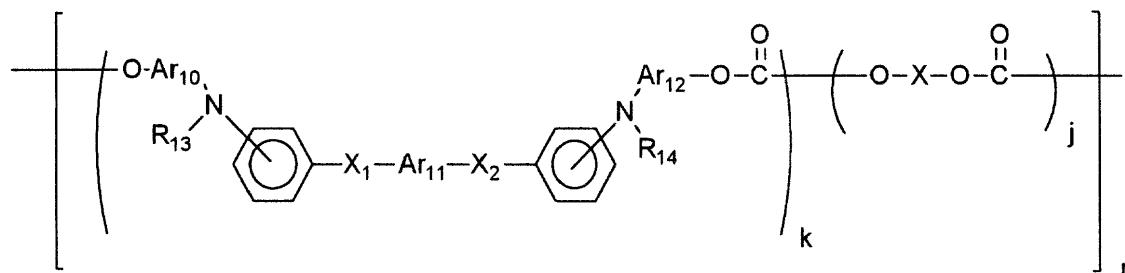
(IV) 式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、pは1～5の整数を表す。X、k、jおよびnは、(I)式の場合と同じである。尚、(IV)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0 1 2 9】

【化 1 2】

40

(V)式



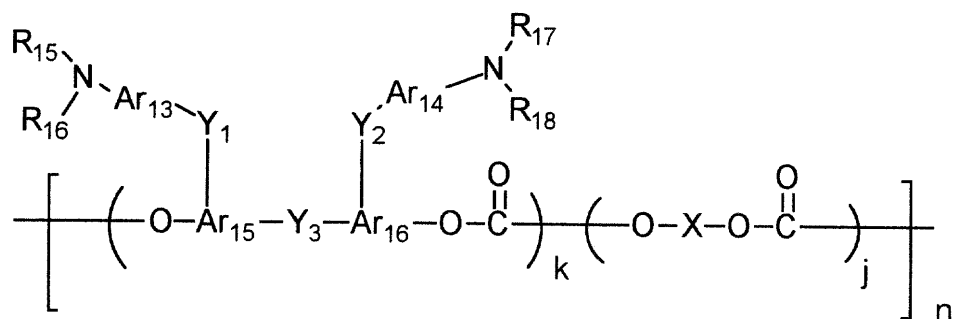
50

(V) 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す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(V)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0130】

【化13】

(VI)式



10

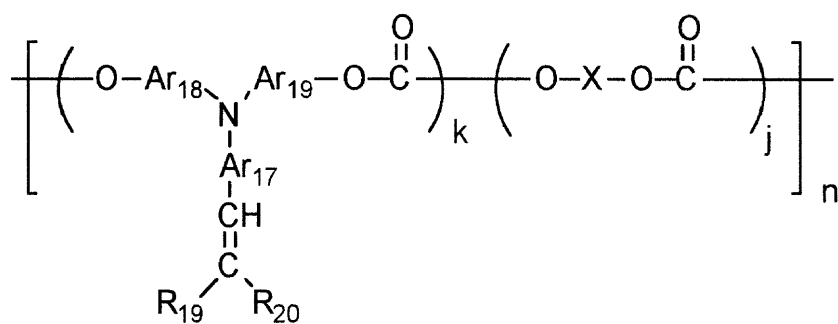
(VI) 式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(VI)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

20

【0131】

【化14】

(VII)式



30

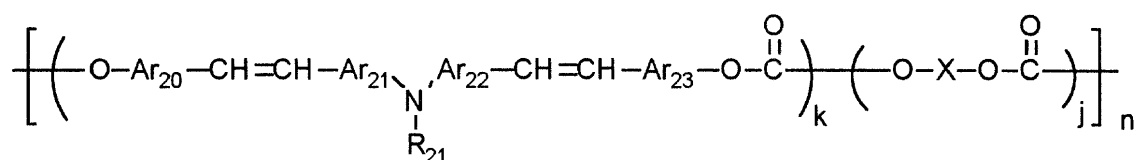
(VII) 式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(VII)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

40

【0132】

【化 1 5】

(VIII)式

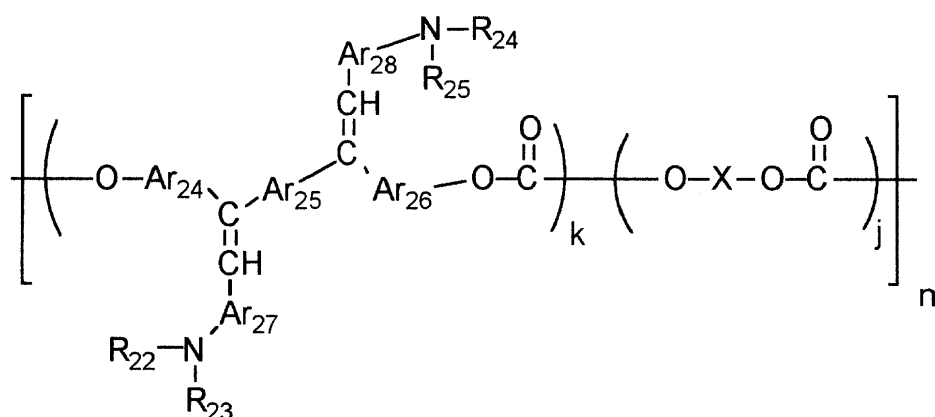


(VIII) 式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j および n は、(I) 式の場合と同じである。尚、(VIII) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0 1 3 3】

【化 1 6】

(IX)式

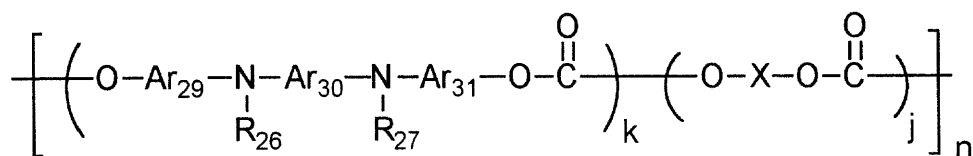


(IX) 式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j および n は、(I) 式の場合と同じである。尚、(IX) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0 1 3 4】

【化 1 7】

(X)式



(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} は同一又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。尚、(X) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0 1 3 5】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送物質として、上述の高分子電荷輸送物質の他に、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

10

20

30

40

50

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。

【0136】

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、高分子電荷輸送物質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。

10

【0137】

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。

【0138】

本発明において電荷輸送層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、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、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。

20

【0139】

上記は感光層が積層構成の場合について述べたが、本発明においては感光層が単層構成でも構わない。感光層を単層構成とするためには、少なくとも上述の電荷発生物質とバインダー樹脂を含有する単一層を設けることで感光層は構成され、バインダー樹脂としては電荷発生層や電荷輸送層の説明の所に記載したものが良好に使用される。また、単層感光層には電荷輸送物質を併用することで、高い光感度、高いキャリア輸送特性、低い残留電位が発現され、良好に使用できる。この際、使用する電荷輸送物質は、感光体表面に帯電させる極性に応じて、正孔輸送物質、電子輸送物質のいずれかが選択される。更に、上述した高分子電荷輸送物質もバインダー樹脂と電荷輸送物質の機能を併せ持つため、単層感光層には良好に使用される。

30

【0140】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層を感光層の上に設けることができる。近年、日常的にコンピュータの使用が行われるようになり、プリンタによる高速出力とともに、装置の小型化も望まれている。従って、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。

40

【0141】

保護層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が挙げられる。中でも、ポリカーボネートもしくはポリア

50

リレートが最も良好に使用できる。

【0142】

保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム、シリカ等の無機フィラー、また有機フィラーを分散したもの等を添加することができる。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、シリコン樹脂粉末、 α -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、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドー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、無機顔料や金属酸化物が好ましく、シリカ、酸化チタン、アルミナが有効に使用でき、 α -アルミナがより好ましい。

【0143】

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、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が良好に使用され、好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 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十分に発揮されず、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つたりするからである。

【0144】

尚、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径）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 $1\mu\text{m}$ 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。

【0145】

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。

【0146】

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、それを電氣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従いその電位（ゼータ電位）は徐々に低くなり、粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位はゼロとなる。従って、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。従って、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。

【0147】

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。

【0148】

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 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 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最密構造である 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。

10

【0149】

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（第1図）、特開平5-113688号公報（第1図）に示された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 4.0 cm^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。測定の際は、上部電極の重量（1kg）の荷重状態で測定を行い、印加電圧は100Vにて測定する。 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の領域は、HIGH RESISTANCE METER（横河ヒューレットパッカー）、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）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言うところの比抵抗値と定義するものである。

20

【0150】

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）を使用した。

30

【0151】

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。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。

40

【0152】

50

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。

【0153】

また、保護層には残留電位低減、応答性改良のため、電荷輸送物質を含有しても良い。電荷輸送物質は、電荷輸送層の説明のところに記載した材料を用いることができる。電荷輸送物質として、低分子電荷輸送物質を用いる場合には、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。ここで言う濃度とは、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物質の重量の比を表し、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。また、高分子電荷輸送物質を用いることは、感光体の耐久性を高める点で非常に有利である。

10

【0154】

保護層の形成法としては通常塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1～10 μm 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。

【0155】

また、別の形態の保護層として、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層が有効に使用される。電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を用いることにより、繰り返し使用による電界強度の増加を抑制することがさらに効率よく実現し、地汚れの抑制に有効となる。また、感光体表面の耐傷性も高く、フィルミング等も発生しにくいことから画像欠陥の発生を低減させる効果も有しており、高耐久化を実現する上で有効かつ有用である。更に、フィラー分散型保護層に比べて保護層としての均質性の点から、架橋型保護層の方が均質性が高い。このことは、クリーニング部材等による感光体表面層としての摩耗が均一になり、また微少領域での感光体静電特性も均一になるため、フィラー分散型保護層よりも更に有効に使用出来る。

20

【0156】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は、少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成される保護層が好ましい。3官能以上のラジカル重合性モノマーを硬化した架橋構造を有するため3次元の網目構造が発達し、架橋密度が非常に高い高硬度且つ高弾性な表面層が得られ、かつ均一で平滑性も高く、高い耐摩耗性、耐傷性が達成される。この様に感光体表面の架橋密度すなわち単位体積あたりの架橋結合数を増加させることが重要であるが、硬化反応において瞬時に多数の結合を形成させるため体積収縮による内部応力が発生する。この内部応力は架橋型電荷輸送層の膜厚が厚くなるほど増加するため電荷輸送層全層を硬化させると、クラックや膜剥がれが発生しやすくなる。この現象は初期的に現れなくても、電子写真プロセス上で繰り返し使用され帯電、現像、転写、クリーニングのハザード及び熱変動の影響を受けることにより、経時で発生しやすくなることもある。

30

【0157】

この問題を解決する方法としては、(i)架橋層及び架橋構造に高分子成分を導入する、(ii)1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーを多量に用いる、(iii)柔軟性基を有する多官能モノマーを用いる、などの硬化樹脂層を柔らかくする方向性が挙げられるが、いずれも架橋層の架橋密度が希薄となり、飛躍的な耐摩耗性が達成されない。これに対し、本発明の感光体は、電荷輸送層上に3次元の網目構造が発達した架橋密度の高い電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を1 μm 以上、10 μm 以下の膜厚で設けることで、上記のクラックや膜剥がれが発生せず、且つ非常に高い耐摩耗性が達成される。かかる電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の膜厚を2 μm 以上、8 μm 以下の膜厚にすることにより、さらに上記問題に対する余裕度が向上することに加え、更なる耐摩耗性向上に繋がる高架橋密度化の材料選択が可能となる。

40

50

【0158】

本発明の感光体がクラックや膜剥がれを抑制できる理由としては、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を薄膜化できるため内部応力が大きくなること、下層に電荷輸送層を有するため表面の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の内部応力を緩和できることなどによる。このため電荷輸送性構造を有する架橋型保護層に高分子材料を多量に含有させる必要がなく、この時生ずる、高分子材料とラジカル重合性組成物（ラジカル重合性モノマーや電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物）の反応より生じた硬化物との不相溶が原因の傷やトナーフィルミングも起こりにくい。さらに、電荷輸送層全層にわたる厚膜を光エネルギー照射により硬化する場合、電荷輸送性構造による吸収から内部への光透過が制限され、硬化反応が十分に進行しない現象が起こることがある。本発明に用いられる電荷輸送性構造を有する架橋型保護層においては、10 μm以下の薄膜とすることにより内部まで均一に硬化反応が進行し、表面と同様に内部でも高い耐摩耗性が維持される。また、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の形成においては、上記3官能性ラジカル重合性モノマーに加え、さらに1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有しており、これが上記3官能以上のラジカル重合性モノマー硬化時に架橋結合中に取り込まれる。これに対し、官能基を有しない低分子電荷輸送物質を架橋表面層中に含有させた場合、その相溶性の低さから低分子電荷輸送物質の析出や白濁現象が起こり、架橋表面層の機械的強度も低下する。一方、2官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定され架橋密度はより高まるが、電荷輸送性構造が非常に嵩高いため硬化樹脂構造の歪みが非常に大きくなり、架橋型電荷輸送層の内部応力が高まる原因となる。

【0159】

更に、本発明の感光体は良好な電気的特性を有し、このため繰り返し安定性に優れており高耐久化並びに高安定化が実現される。これは電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の構成材料として1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用い、架橋結合間にペンダント状に固定化したことに起因する。上記のように官能基を有しない電荷輸送物質は析出、白濁現象が起こり、感度の低下、残留電位の上昇等繰り返し使用における電気的特性の劣化が著しい。2官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定されるため、電荷輸送時の中間体構造（カチオンラジカル）が安定して保てず、電荷のトラップによる感度の低下、残留電位の上昇が起こりやすい。これらの電気的特性の劣化は、画像濃度低下、文字細り等の画像として現れる。さらに、本発明の感光体においては、下層の電荷輸送層として従来感光体の電荷トラップの少ない高移動度な設計が適応可能で、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の電気的副作用を最小限に抑えることができる。

【0160】

更に、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層形成において、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層が有機溶剤に対し不溶性にすることにより、特にその飛躍的な耐摩耗性が発揮される。電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、層全体としては3次元の網目構造が発達し高い架橋密度を有するが、上記成分以外の含有物（例えば、1または2官能モノマー、高分子バインダー、酸化防止剤、レベリング剤、可塑剤などの添加剤及び下層からの溶解混入成分）や硬化条件により、局部的に架橋密度が希薄になったり、高密度に架橋した微小な硬化物の集合体として形成されることがある。このような架橋型電荷輸送層は、硬化物間の結合力は弱く有機溶剤に対し溶解性を示し、且つ電子写真プロセス中で繰り返し使用されるなかで、局部的な摩耗や微小な硬化物単位での脱離が発生しやすくなる。本発明のように電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を有機溶剤に対し不溶性にせしめることにより、本来の3次元の網目構造が発達し高い架橋度を有することに加え、連鎖反応が広い範囲で進行し硬化物が高分子量化するため、飛躍的な耐摩耗性の向上が達成される。

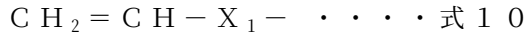
【0161】

次に、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗布液の構成材料について説明する。

本発明に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しておらず、且つラジカル重合性官能基を3個以上有するモノマーを指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素2重結合を有し、ラジカル重合可能な基であればいずれでもよい。これらラジカル重合性官能基としては、例えば、下記に示す1-置換エチレン官能基、1, 1-置換エチレン官能基等が挙げられる。

【0162】

(1) 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。 10

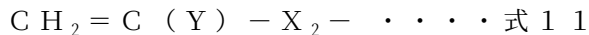


(ただし、式10中、 X_1 は、置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}_{10})-$ 基(R_{10} は、水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表す。)、または $-\text{S}-$ 基を表す。)

これらの官能基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1, 3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。 20

【0163】

(2) 1, 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。



(ただし、式11中、 Y は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基、 $-\text{COOR}_{11}$ 基(R_{11} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、または $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ (R_{12} および R_{13} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等のアラルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表し、互いに同一または異なってもよい。))、また、 X_2 は上記式10の X_1 と同一の置換基及び単結合、アルキレン基を表す。ただし、 Y 、 X_2 の少なくともいずれか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、及び芳香族環である。)

これらの官能基を具体的に例示すると、 α -塩化アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、 α -シアノエチレン基、 α -シアノアクリロイルオキシ基、 α -シアノフェニレン基、メタクリロイルアミノ基等が挙げられる。 30

【0164】

なお、これら X_1 、 X_2 、 Y についての置換基にさらに置換される置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。 40

【0165】

これらのラジカル重合性官能基の中では、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用であり、3個以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物は、例えば水酸基がその分子中に3個以上ある化合物とアクリル酸(塩)、アクリル酸ハライド、アクリル酸エステルを用い、エステル反応あるいはエステル交換反応させることにより得ることができる。また、3個以上のメタクリロイルオキシ基を有する化合物も同様にして得るこ 50

とができる。また、ラジカル重合性官能基を3個以上有する単量体中のラジカル重合性官能基は、同一でも異なっても良い。

【0166】

電荷輸送性構造を有しない3官能以上の具体的なラジカル重合性モノマーとしては、以下のものが例示されるが、これらの化合物に限定されるものではない。

すなわち、本発明において使用する上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシ変性（以後EO変性）トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシ変性（以後PO変性）トリアクリレート、トリメチロールプロパンカプロラクトン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PET TA）、グリセロールトリアクリレート、グリセロールエピクロロヒドリン変性（以後ECH変性）トリアクリレート、グリセロールEO変性トリアクリレート、グリセロールPO変性トリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DP HA）、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパントテトラアクリレート（DTMP TA）、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、リン酸EO変性トリアクリレート、2, 2, 5, 5, ーテトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられ、これらは、単独又は2種類以上を併用しても差し支えない。

【0167】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとしては、架橋型電荷輸送層中に緻密な架橋結合を形成するために、該モノマー中の官能基数に対する分子量の割合（分子量／官能基数）は250以下が望ましい。また、この割合が250より大きい場合、架橋型電荷輸送層は柔らかく耐摩耗性が幾分低下するため、上記例示したモノマー等中、HPA、EO、PO、カプロラクトン等の変性基を有するモノマーにおいては、極端に長い変性基を有するものを単独で使用することは好ましくはない。また、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合は、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層全量に対し20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。モノマー成分が20重量%未満では電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の3次元架橋結合密度が少なく、従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた場合に比べ飛躍的な耐摩耗性向上が達成されない。また、80重量%を超えると電荷輸送性化合物の含有量が低下し、電気的特性の劣化が生じる。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30～70重量%の範囲が最も好ましい。

【0168】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つ1個のラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基としては、先のラジカル重合性モノマーで示したものが挙げられ、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。また、電荷輸送性構造としてはトリアリールアミン構造が高い効果を有し、中でも下記一般式（1）又は（2）の構造で示される化合物を用いた場合、感度、残留電位等の電気的特性が良好に持続される。

【0169】

10

20

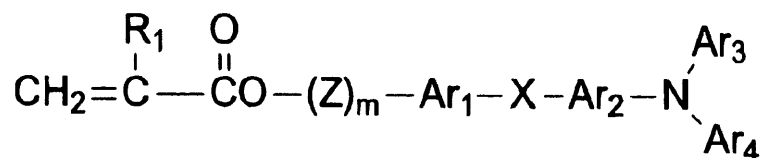
30

40

50

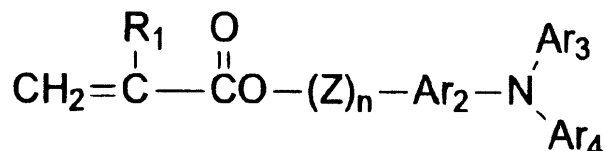
【化 1 8】

一般式 (1)



【化 1 9】

一般式 (2)



10

(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X 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、ビニレン基を表わす。 Z は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アルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 m 、 n は0～3の整数を表わす。)

30

【0 1 7 0】

以下に、一般式 (1)、(2) の具体例を示す。

前記一般式 (1)、(2) において、 R_1 の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等がそれぞれ挙げられ、これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等により置換されていても良い。

40

 R_1 の置換基のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

【0 1 7 1】

Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表わす。本発明においては該アリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基及び複素環基を含むものであり、以下の基が挙げられる。

該縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの、例えば、ペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、*a* s-インダセニル基、*s*-インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレ

50

ニル基、トリフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基等が挙げられる。

【0172】

該非縮合環式炭化水素基としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基、あるいはビフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、及びポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の1価基、あるいは9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基が挙げられる。

10

複素環基としては、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、及びチアジアゾール等の1価基が挙げられる。

【0173】

また、前記 $A r_3$ 、 $A r_4$ で表わされるアリール基は例えば以下に示すような置換基を有してもよい。

(1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等。

(2) アルキル基、好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ とりわけ $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、 n -ブチル基、 i -プロピル基、 t -ブチル基、 s -ブチル基、 n -プロピル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

20

(3) アルコキシ基 ($-OR_2$) であり、 R_2 は (2) で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0174】

(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

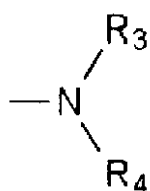
30

(5) アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基であり、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、 p -メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0175】

(6)

【化20】



40

(式中、 R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、前記 (2) で定義したアルキル基、またはアリール基を表わす。アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。 R_3 及び R_4 は共同で環を形成してもよい。)

具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、 N -メチル- N -フェニルアミノ基、 N ,

50

N-ジフェニルアミノ基、N, N-ジ(トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

【0176】

(7) メチレンジオキシ基、又はメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基又はアルキレンジチオ基等が挙げられる。

(8) 置換又は無置換のスチリル基、置換又は無置換のβ-フェニルスチリル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基等。

【0177】

前記Ar₁、Ar₂で表わされるアリーレン基としては、前記Ar₃、Ar₄で表されるアリール基から誘導される2価基である。

前記X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、ビニレン基を表わす。

【0178】

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、C₁~C₁₂、好ましくはC₁~C₈、さらに好ましくはC₁~C₄の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁~C₄のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C₁~C₄のアルキル基もしくはC₁~C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチレン基、エチレン基、n-ブチレン基、i-プロピレン基、t-ブチレン基、s-ブチレン基、n-プロピレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキシエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-メトキシエチレン基、ベンジリデン基、フェニルエチレン基、4-クロロフェニルエチレン基、4-メチルフェニルエチレン基、4-ビフェニルエチレン基等が挙げられる。

【0179】

置換もしくは無置換のシクロアルキレン基としては、C₅~C₇の環状アルキレン基であり、これらの環状アルキレン基にはフッ素原子、水酸基、C₁~C₄のアルキル基、C₁~C₄のアルコキシ基を有していてもよい。具体的にはシクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基、3, 3-ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

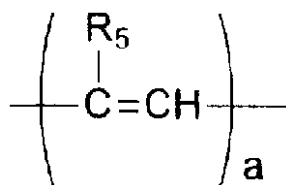
【0180】

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールを表わし、アルキレンエーテル基アルキレン基はヒドロキシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有していてもよい。

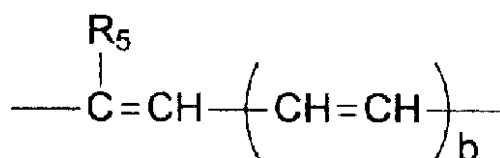
【0181】

ビニレン基は、

【化21】



または



で表わされ、R₅は水素、アルキル基(前記(2)で定義されるアルキル基と同じ)、アリール基(前記Ar₃、Ar₄で表わされるアリール基と同じ)、aは1または2、bは1

10

20

30

40

50

～ 3 を表わす。

【0182】

前記 Z は置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル 2 価基、アルキレンオキシカルボニル 2 価基を表わす。

置換もしくは未置換のアルキレン基としては、前記 X のアルキレン基と同様なものが挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル 2 価基としては、前記 X のアルキレンエーテル基の 2 価基が挙げられる。

アルキレンオキシカルボニル 2 価基としては、カプロラクトン変性 2 価基が挙げられる。

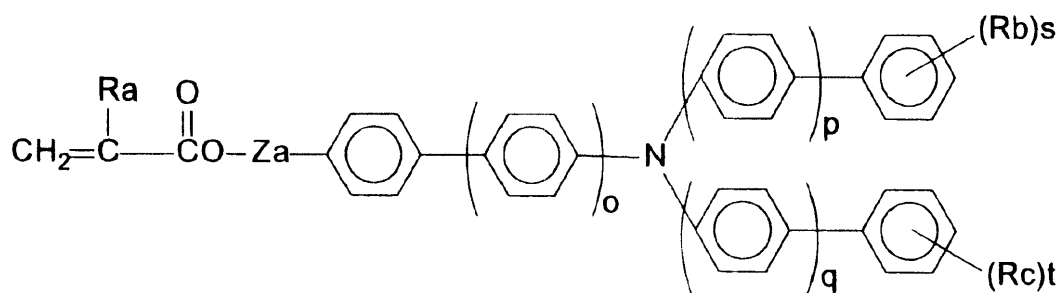
10

【0183】

また、本発明の 1 官能の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物として更に好ましくは、下記一般式 (3) の構造の化合物が挙げられる。

【化 2 2】

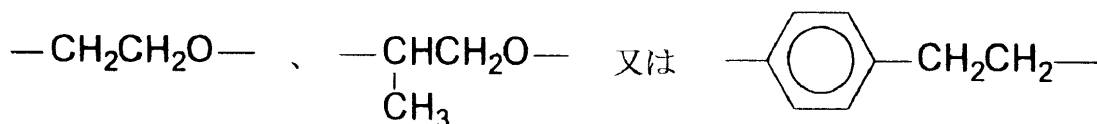
一般式 (3)



20

(式中、o、p、q はそれぞれ 0 又は 1 の整数、Ra は水素原子、メチル基を表わし、Rb、Rc は水素原子以外の置換基で炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。s、t は 0～3 の整数を表わす。Za は単結合、メチレン基、エチレン基

【化 2 3】



30

を表わす。)

上記一般式で表わされる化合物としては、Rb、Rc の置換基として、特にメチル基、エチル基である化合物が好ましい。

【0184】

本発明で用いる上記一般式 (1) 及び (2) 特に (3) の 1 官能性の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物は、炭素-炭素間の二重結合が両側に開放されて重合するため、末端構造とはならず、連鎖重合体中に組み込まれ、3 官能以上のラジカル重合性モノマーとの重合で架橋形成された重合体中では、高分子の主鎖中に存在し、かつ主鎖-主鎖間の架橋鎖中に存在 (この架橋鎖には 1 つの高分子と他の高分子間の分子間架橋鎖と、1 つの高分子内で折り畳まれた状態の主鎖のある部位と主鎖中でこれから離れた位置に重合したモノマー由来の他の部位とが架橋される分子内架橋鎖とがある) するが、主鎖中に存在する場合であっても、また架橋鎖中に存在する場合であっても、鎖部分から懸下するトリアリールアミン構造は、窒素原子から放射状方向に配置する少なくとも 3 つのアリール基を有し、バルキーであるが、鎖部分に直接結合しておらず鎖部分からカルボニル基等を介

40

50

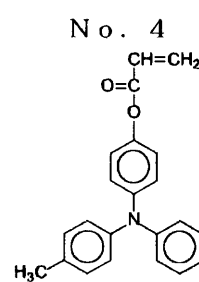
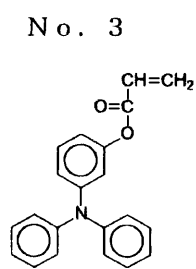
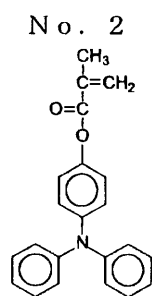
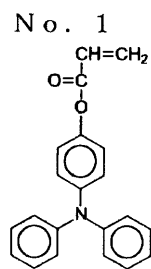
して懸下しているため立体的位置取りに融通性ある状態で固定されているので、これらトリアリールアミン構造は重合体中で相互に程よく隣接する空間配置が可能であるため、分子内の構造的歪みが少なく、また、電子写真感光体の表面層とされた場合に、電荷輸送経路の断絶を比較的免れた分子内構造を採りうるものと推測される。

【0185】

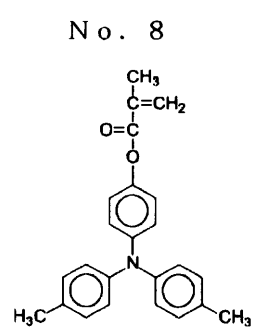
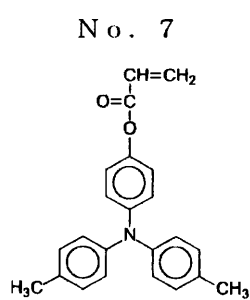
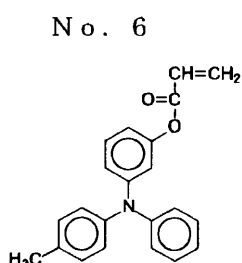
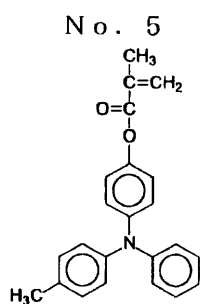
本発明の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

【0186】

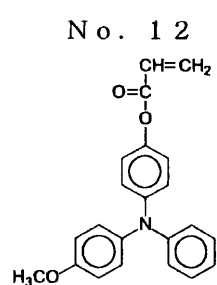
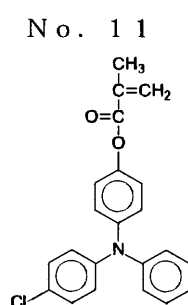
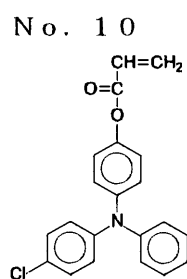
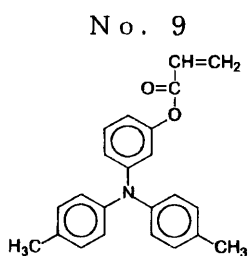
【表 1 - 1】



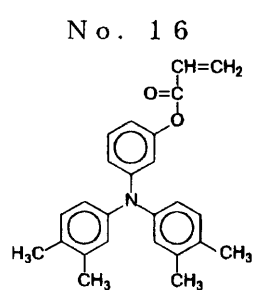
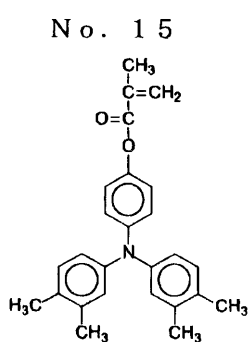
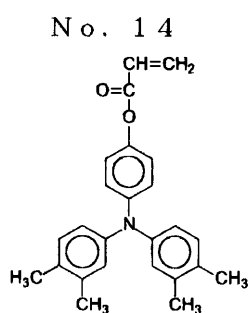
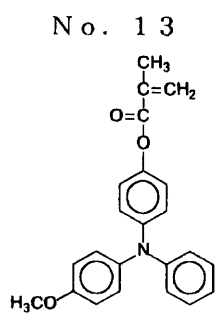
10



20

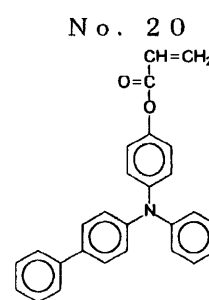
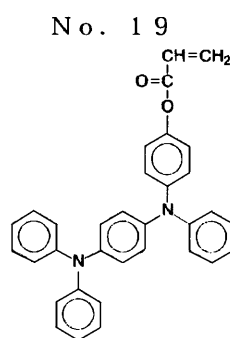
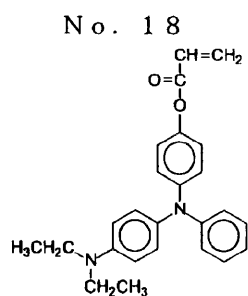
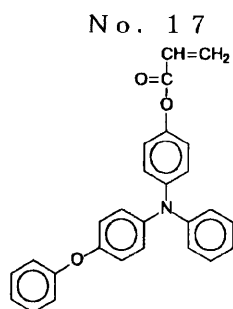


30

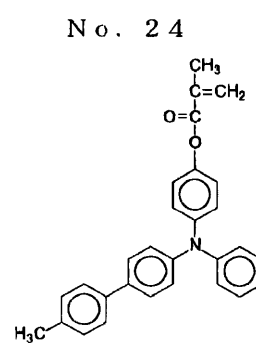
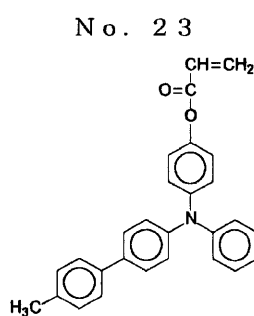
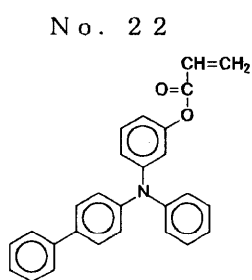
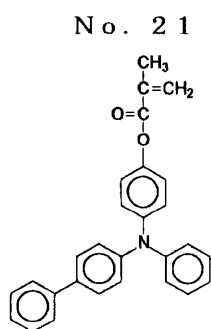


40

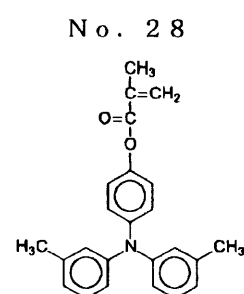
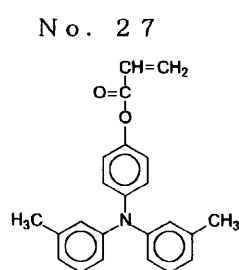
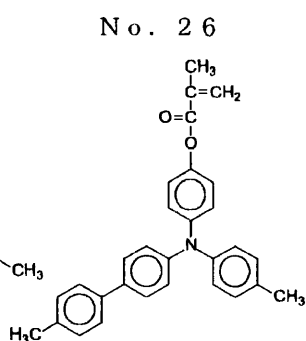
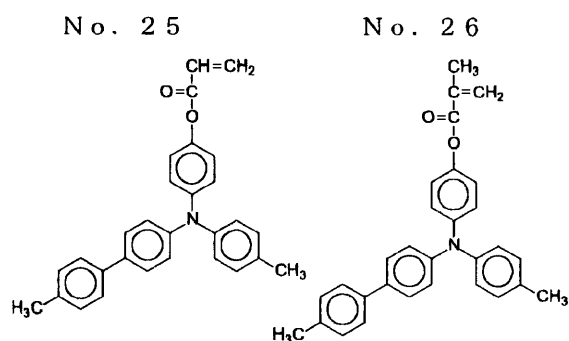
【表 1 - 2】



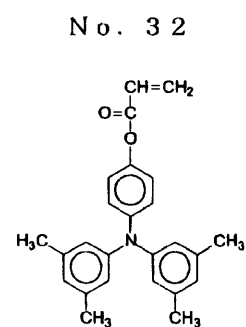
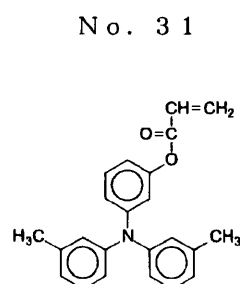
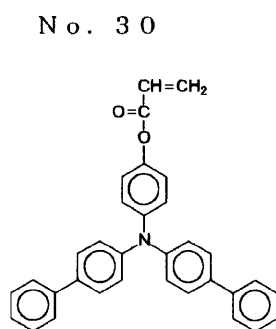
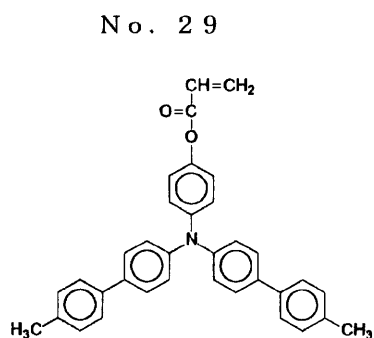
10



20

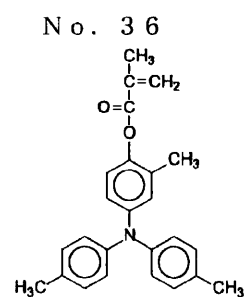
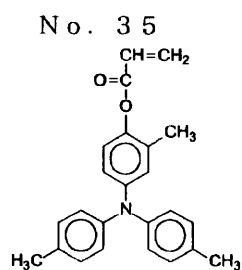
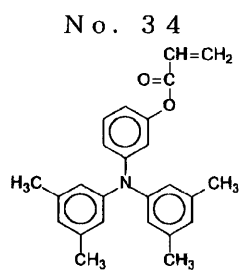
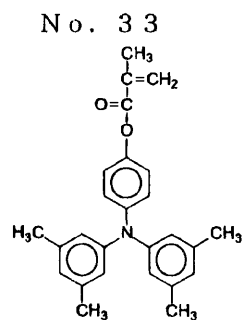


30

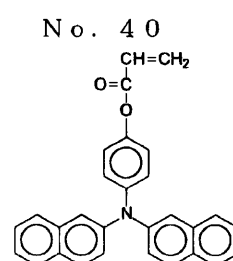
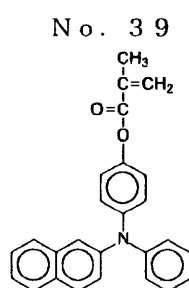
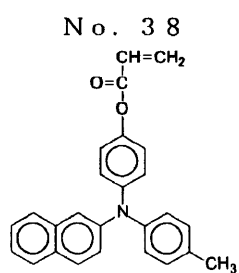
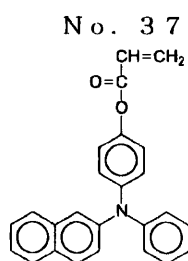


40

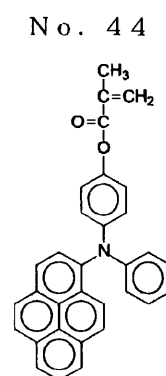
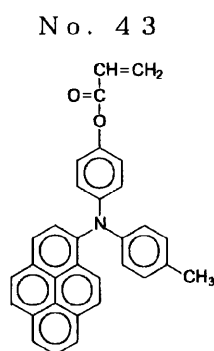
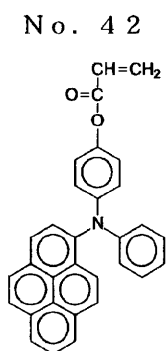
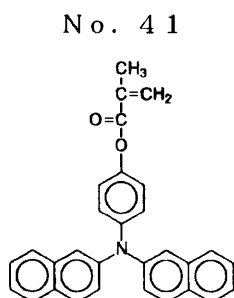
【表 1 - 3】



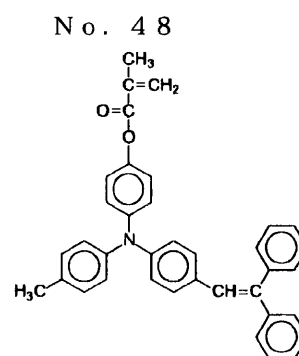
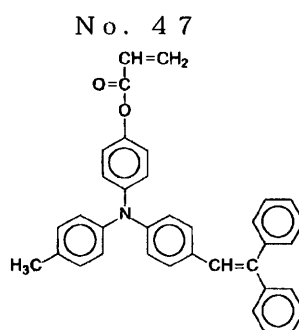
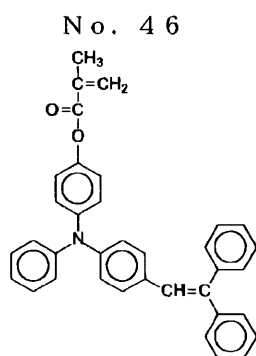
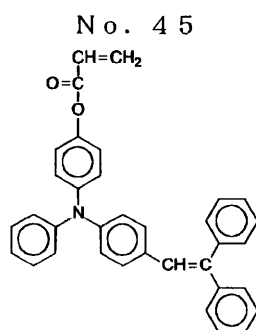
10



20

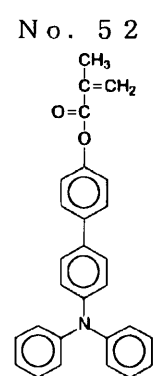
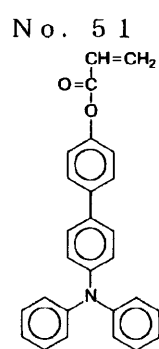
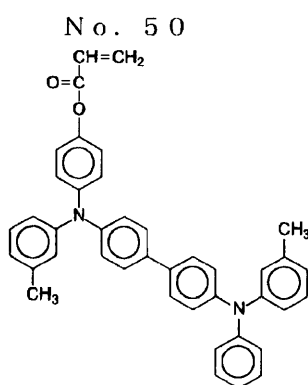
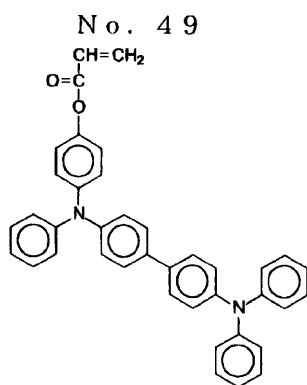


30

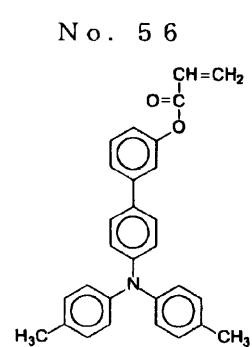
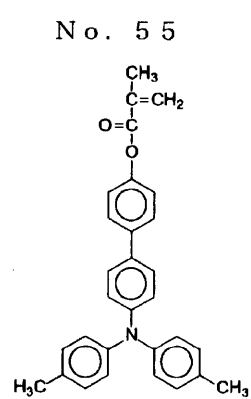
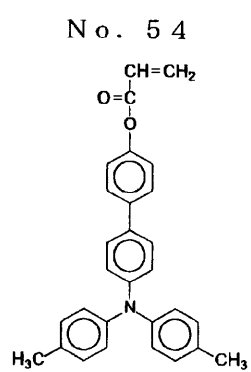
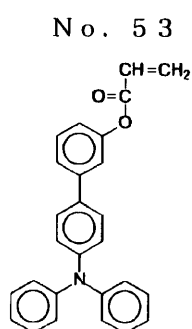


40

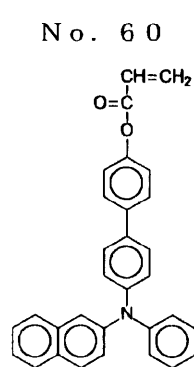
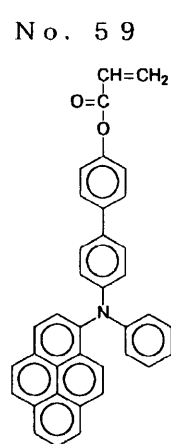
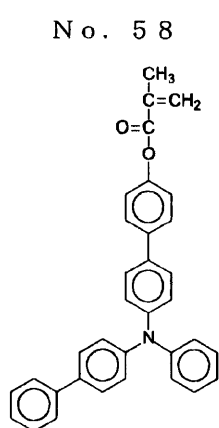
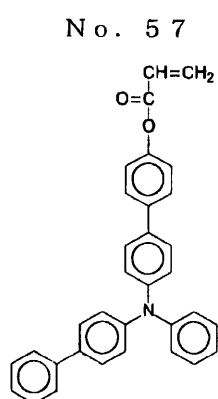
【表 1 - 4】



10



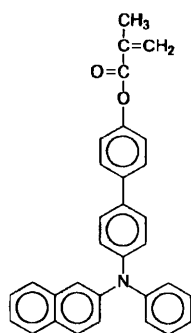
20



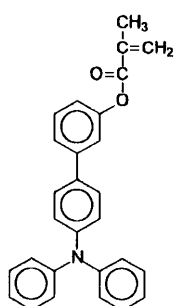
30

【表 1 - 5】

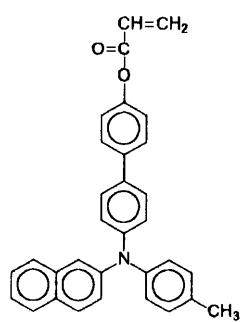
No. 61



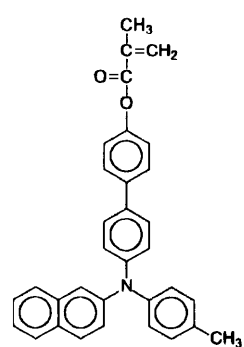
No. 62



No. 63

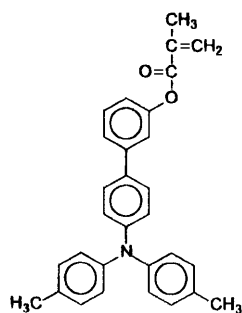


No. 64

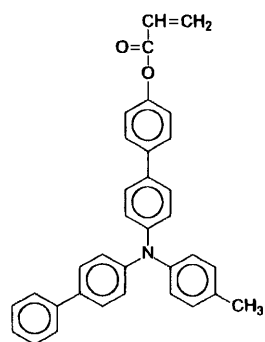


10

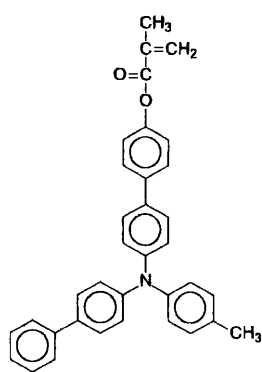
No. 65



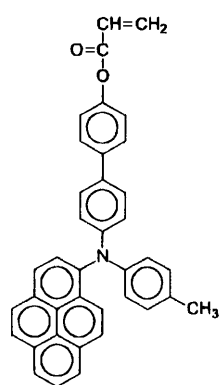
No. 66



No. 67

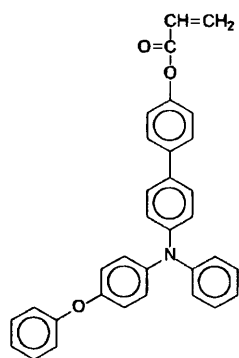


No. 68

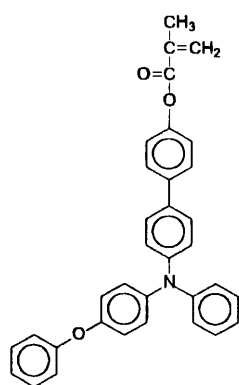


20

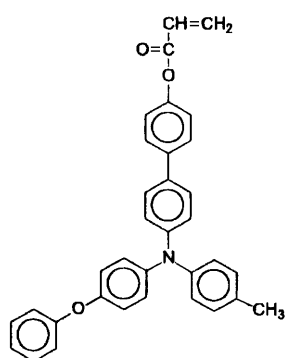
No. 69



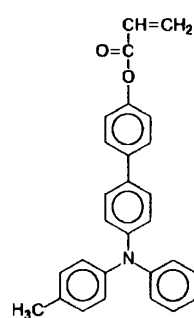
No. 70



No. 71



No. 72

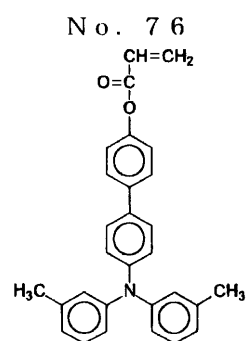
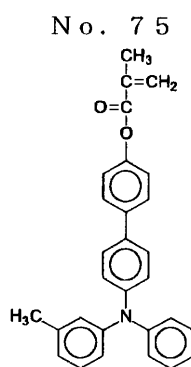
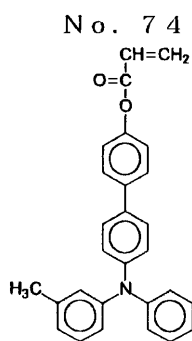
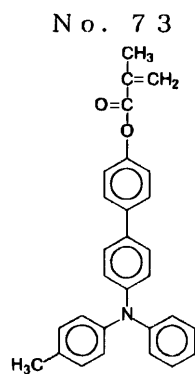


30

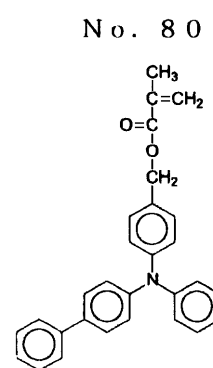
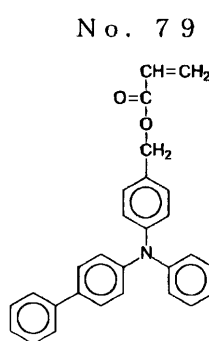
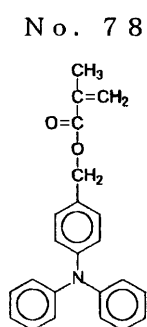
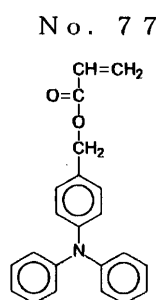
【0191】

40

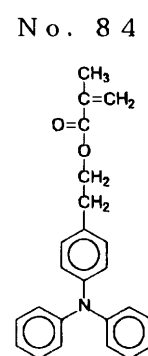
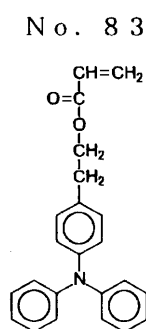
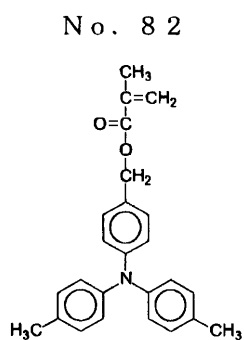
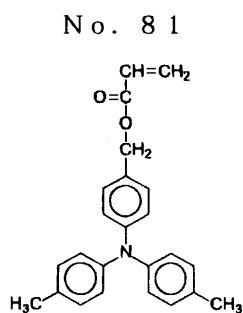
【表 1 - 6】



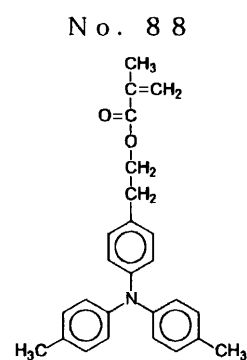
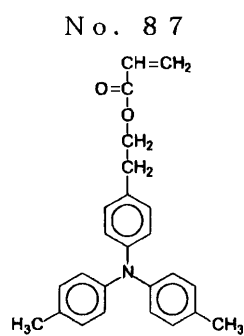
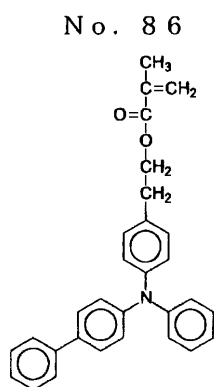
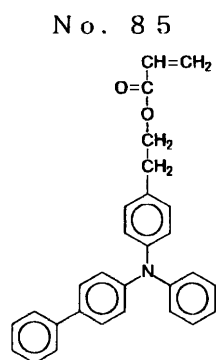
10



20

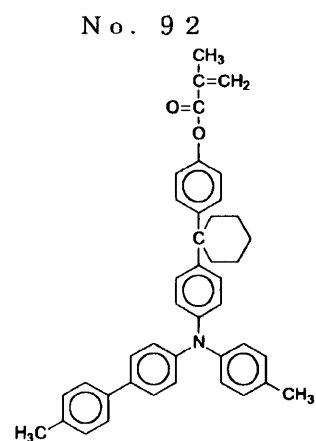
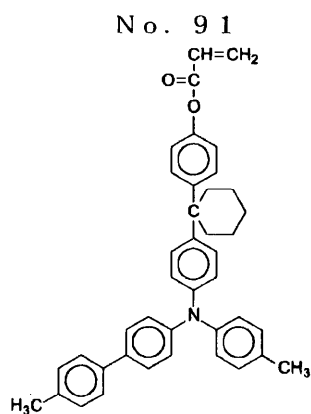
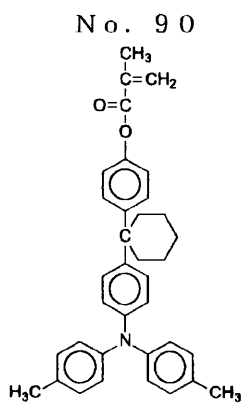
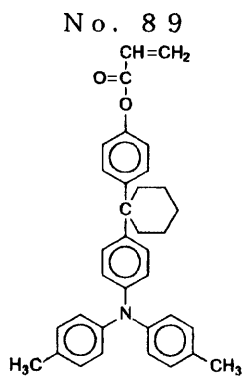


30

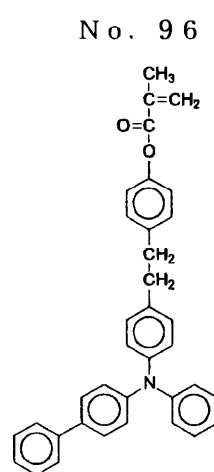
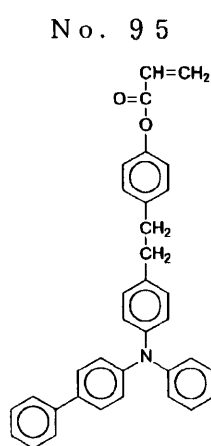
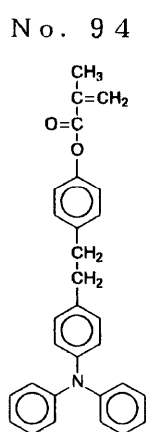
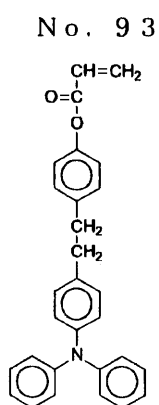


40

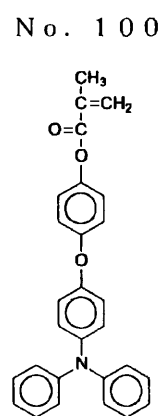
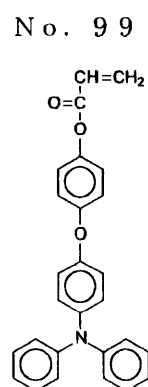
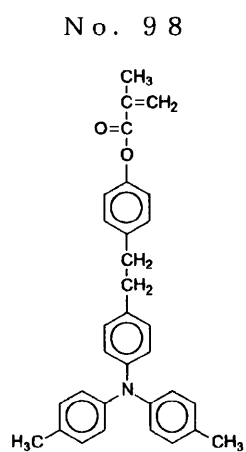
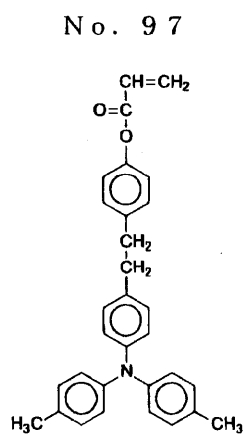
【表 1 - 7】



10



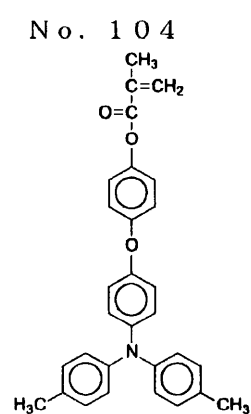
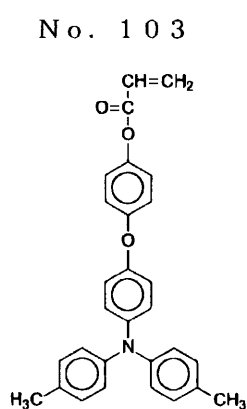
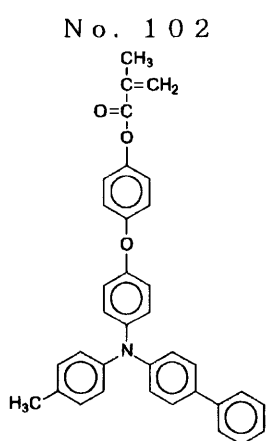
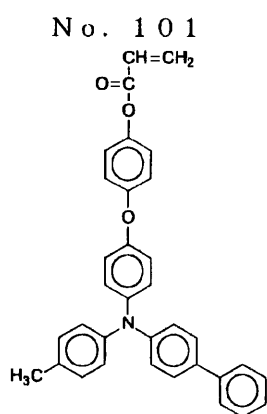
20



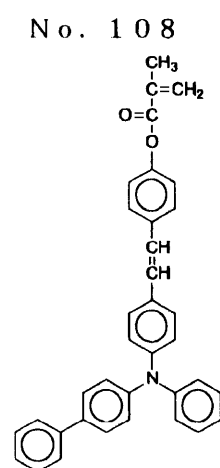
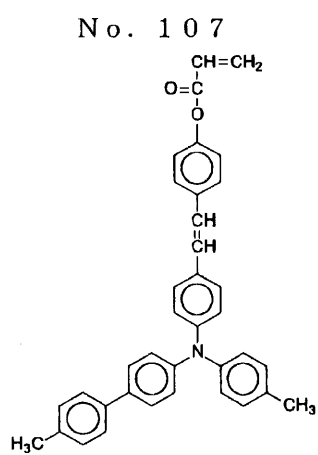
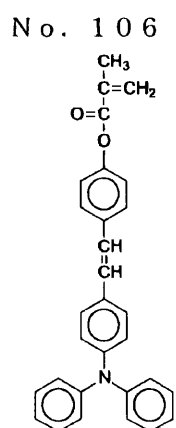
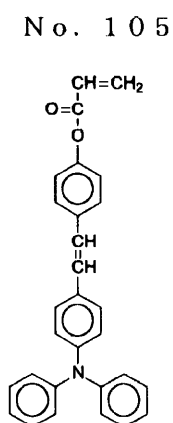
30

40

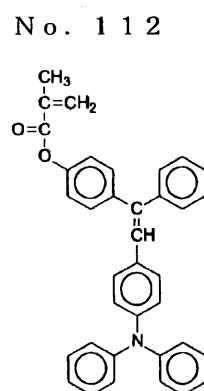
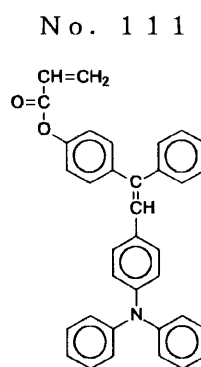
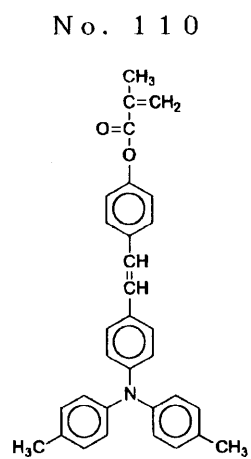
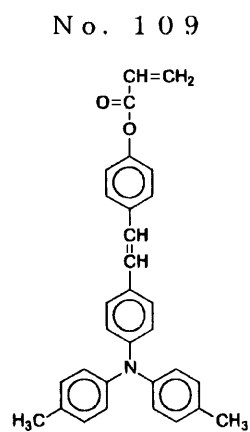
【表 1 - 8】



10



20

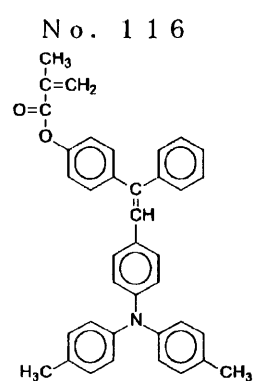
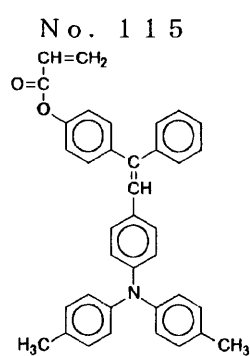
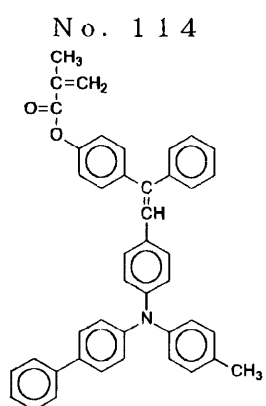
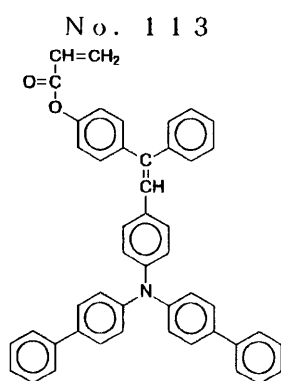


30

40

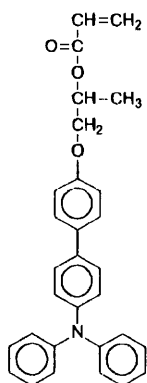
【0194】

【表 1 - 9】

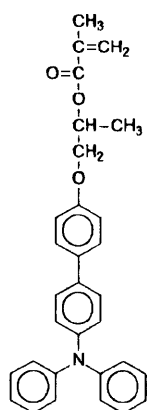


10

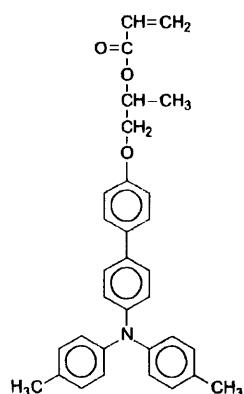
No. 117



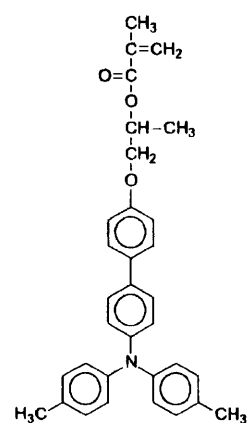
No. 118



No. 119

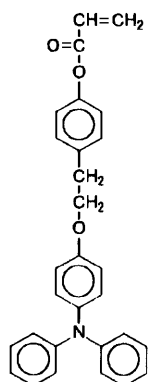


No. 120

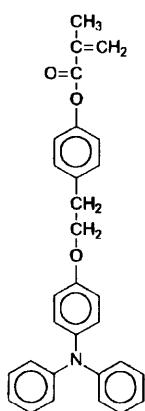


20

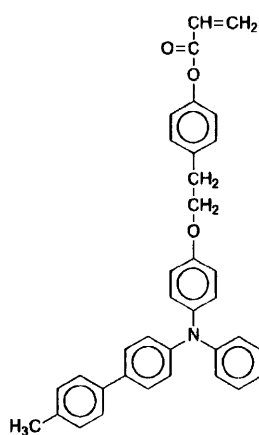
No. 121



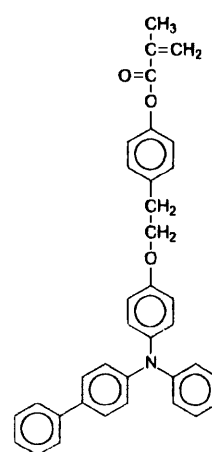
No. 122



No. 123



No. 124

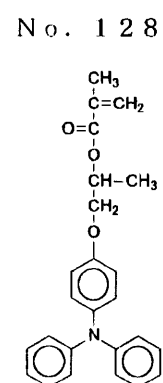
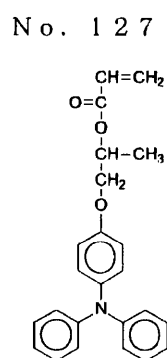
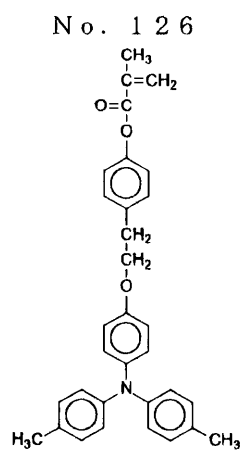
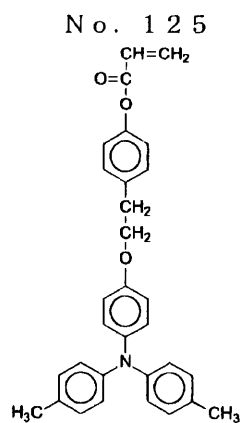


30

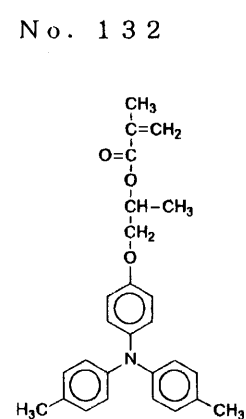
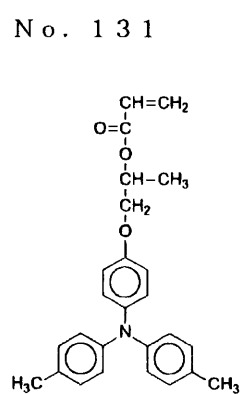
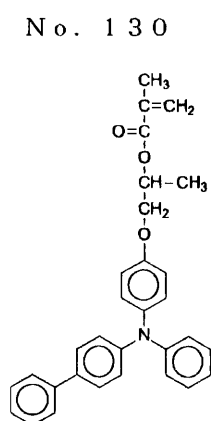
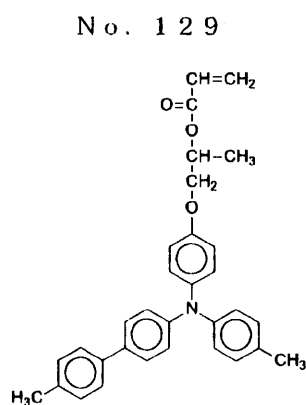
40

【0195】

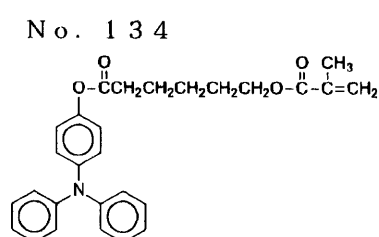
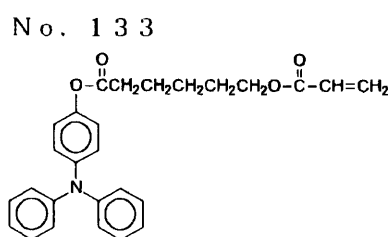
【表 1 - 1 0】



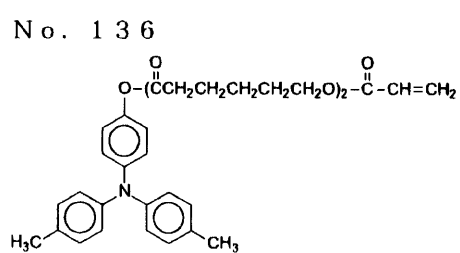
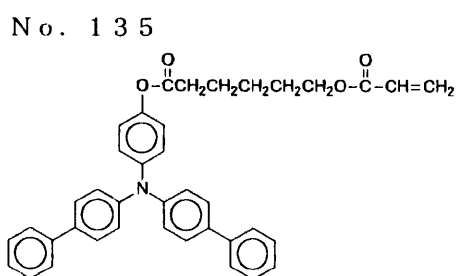
10



20



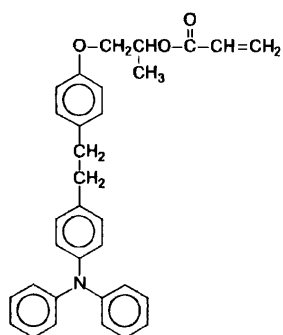
30



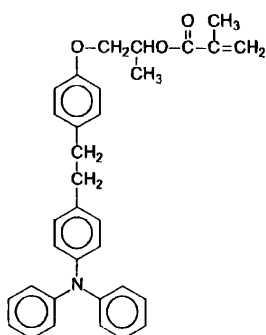
40

【表 1 - 1 1】

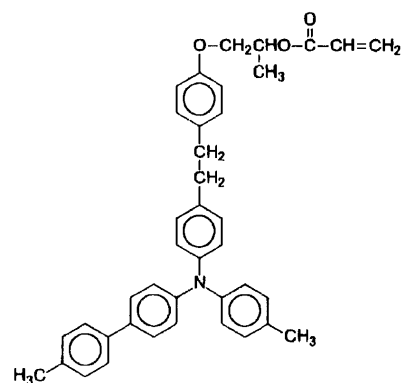
No. 137



No. 138

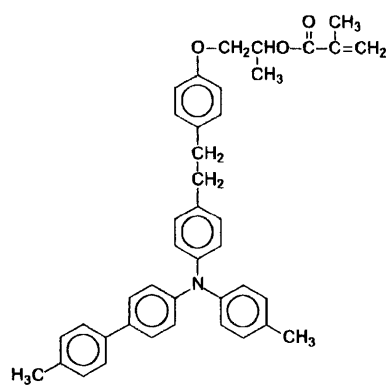


No. 139

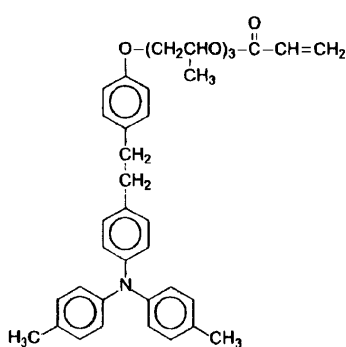


10

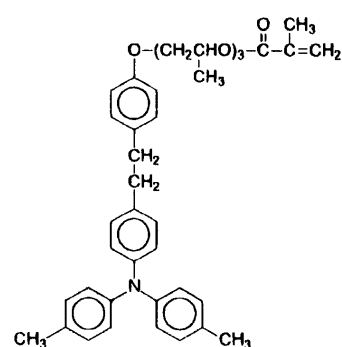
No. 140



No. 141

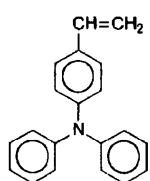


No. 142

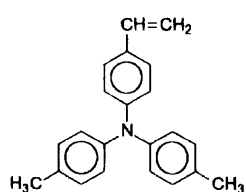


20

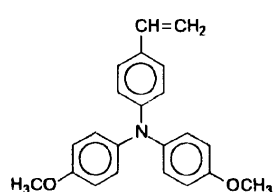
No. 143



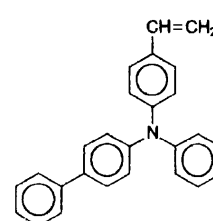
No. 144



No. 145

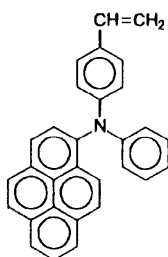


No. 146

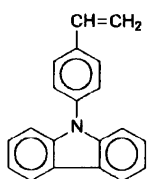


30

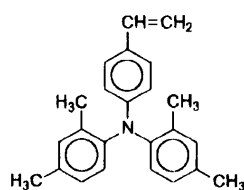
No. 147



No. 148



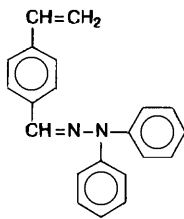
No. 149



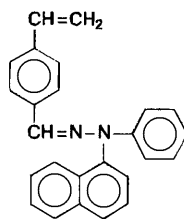
40

【表 1 - 1 2】

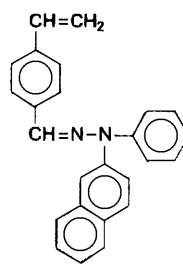
No. 150



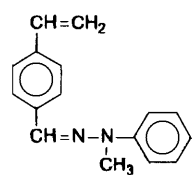
No. 151



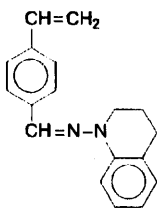
No. 152



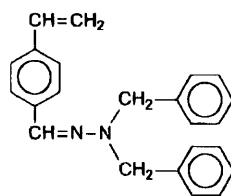
No. 153



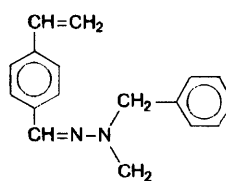
No. 154



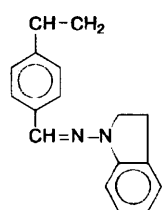
No. 155



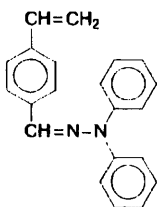
No. 156



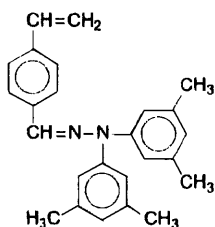
No. 157



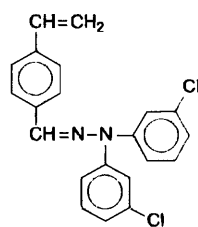
No. 158



No. 159



No. 160



【0198】

また、本発明に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は電荷輸送性構造を有する架橋型保護層に対し 20～80 重量%、好ましくは 30～70 重量%である。この成分が 20 重量%未満では電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる。また、80 重量%を超えると電荷輸送性構造を有しない 3 官能モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮されない。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると 30～70 重量%の範囲が最も好ましい。

【0199】

本発明の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は、少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、これ以外に塗工時の粘度調整、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で 1 官能及び 2 官能のラジカル重合性モノマー及びラジカル重合性オリゴマー等を併用することができる。これらのラジカル重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

【0200】

1 官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート

10

20

30

40

50

、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

【0201】

2官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールA-EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF-EO変性ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

10

【0202】

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したもの、特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報記載のシロキサン繰り返し単位：20~70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。

20

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系オリゴマーが挙げられる。

【0203】

但し、1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーやラジカル重合性オリゴマーを多量に含有させると電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の3次元架橋結合密度が実質的に低下し、耐摩耗性の低下を招く。このためこれらのモノマーやオリゴマーの含有量は、3官能以上のラジカル重合性モノマー100重量部に対し50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

30

【0204】

また、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、必要に応じてこの硬化反応を効率よく進行させるために電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗布液中に重合開始剤を含有させても良い。

【0205】

熱重合開始剤としては、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルベルオキシド、t-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシ)プロパンなどの過酸化物系開始剤、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ系開始剤が挙げられる。

40

【0206】

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1, 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォ

50

リノ（４－メチルチオフェニル）プロパン－１－オン、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－（オ－エトキシカルボニル）オキシム、などのアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、オ－ベンゾイル安息香酸メチル、２－ベンゾイルナフタレン、４－ベンゾイルビフェニル、４－ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、１，４－ベンゾイルベンゼン、などのベンゾフェノン系光重合開始剤、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン、などのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，４－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシエステル、９，１０－フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、が挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル、４－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸（２－ジメチルアミノ）エチル、４，４’－ジメチルアミノベンゾフェノン、などが挙げられる。

10

20

【０２０７】

これらの重合開始剤は１種又は２種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物１００重量部に対し、０．５～４０重量部、好ましくは１～２０重量部である。

【０２０８】

更に、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工液は必要に応じて各種可塑剤（応力緩和や接着性向上の目的）、レベリング剤、ラジカル反応性を有しない低分子電荷輸送物質などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、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等の一般の樹脂に使用されているものが利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、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利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し３重量％以下が適当である。

30

40

【０２０９】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は、少なくとも上記の電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する塗工液を前述の電荷輸送層上に塗布、硬化することにより形成される。かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または２種以上を混合して用いてもよい。溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

50

【0210】

本発明においては、かかる電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を形成するものであるが、このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線等がある。熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗工表面側あるいは支持体側から加熱することによって行なわれる。加熱温度は100℃以上、170℃以下が好ましく、100℃未満では反応速度が遅く、完全に硬化反応が終了しない。170℃より高温では硬化反応が不均一に進行し電荷輸送性構造を有する架橋型保護層中に大きな歪みや多数の未反応残基、反応停止末端が発生する。硬化反応を均一に進めるために、100℃未満の比較的低温で加熱後、更に100℃以上に加温し反応を完結させる方法も有効である。光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。照射光量は50mW/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、50mW/cm²未満では硬化反応に時間を要する。1000mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層表面に局所的な皺が発生したり、多数の未反応残基、反応停止末端が生ずる。また、急激な架橋により内部応力が大きくなり、クラックや膜剥がれの原因となる。放射線のエネルギーとしては電子線を用いるものが挙げられる。これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱及び光のエネルギーを用いたものが有用である。

【0211】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の膜厚は、1μm以上、10μm以下が好ましく、さらに好ましくは2μm以上、8μm以下である。10μmより厚い場合、前述のようにクラックや膜剥がれが発生しやすくなり、8μm以下ではその余裕度がさらに向上するため架橋密度を高くすることが可能で、さらに耐摩耗性を高める材料選択や硬化条件の設定が可能となる。一方、ラジカル重合反応は酸素阻害を受けやすく、すなわち大気に接した表面では酸素によるラジカルトラップの影響で架橋が進まなかったり、不均一になりやすい。この影響が顕著に現れるのは表層1μm未満の場合で、この膜厚以下の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は耐摩耗性の低下や不均一な摩耗が起こりやすい。また、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工時において下層の電荷輸送層成分の混入が生ずる。電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の塗布膜厚が薄いと層全体に混入物が拡がり、硬化反応の阻害や架橋密度の低下をもたらす。これらの理由から、本発明の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層は1μm以上の膜厚で良好な耐摩耗性、耐傷性を有するが、繰り返しの使用において局所的に下層の電荷輸送層まで削れた部分ができるとその部分の摩耗が増加し、帯電性や感度変動から中間調画像の濃度むらが発生しやすい。従って、より長寿命、高画質化のためには電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の膜厚を2μm以上にすることが望ましい。

【0212】

本発明は更に電荷発生層、電荷輸送層、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を順次積層した構成において、最表面の電荷輸送性構造を有する架橋型保護層が有機溶剤に対し不溶性である場合、飛躍的な耐摩耗性、耐傷性が達成されることを特徴としている。この有機溶剤に対する溶解性を試験する方法としては、感光体表面層上に高分子物質に対する溶解性の高い有機溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン等を1滴滴下し、自然乾燥後に感光体表面形状の変化を実体顕微鏡で観察することで判定できる。溶解性の感光体は液滴の中心部分が凹状になり周囲が逆に盛り上がる現象、電荷輸送物質が析出し結晶化による白濁やくもりを生ずる現象、表面が膨潤しその後収縮することで皺が発生する現象などの変化がみられる。それに対し、不溶性の感光体は上記のような現象がみられず、滴下前と全く変化が現れない。

【0213】

本発明の構成において、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を有機溶剤に対し不溶性

にするには、(1) 電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工液の組成物、それらの含有割合の調整、(2) 電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工液の希釈溶媒、固形分濃度の調整、(3) 電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の塗工方法の選択、(4) 電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の硬化条件の制御、(5) 下層の電荷輸送層の難溶解性化など、これらをコントロールすることが重要であるが、一つの因子で達成される訳ではない。

【0214】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工液の組成物としては、前述した電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマー及び1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物以外に、ラジカル重合性官能基を有しないバインダー樹脂、酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を多量に含有させると、架橋密度の低下、反応により生じた硬化物と上記添加物との相分離が生じ、有機溶剤に対し可溶性となる。具体的には塗工液の総固形分に対し上記総含有量を20重量%以下に抑えることが重要である。また、架橋密度を希薄にさせないために、1官能または2官能のラジカル重合性モノマー、反応性オリゴマー、反応性ポリマーにおいても、総含有量を3官能ラジカル重合性モノマーに対し20重量%以下とすることが望ましい。さらに、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を多量に含有させると、嵩高い構造体が複数の結合により架橋構造中に固定されるため歪みを生じやすく、微小な硬化物の集合体となりやすい。このことが原因で有機溶剤に対し可溶性となることがある。化合物構造によって異なるが、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物に対し10重量%以下にすることが好ましい。

【0215】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層塗工液の希釈溶媒に関しては、蒸発速度の遅い溶剤を用いた場合、残留する溶媒が硬化の妨げとなったり、下層成分の混入量を増加させることがあり、不均一硬化や硬化密度低下をもたらす。このため有機溶剤に対し、可溶性となりやすい。具体的には、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとメタノール混合溶媒、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルセロソルブなどが有用であるが、塗工法と合わせて選択される。また、固形分濃度に関しては、同様な理由で低すぎる場合、有機溶剤に対し可溶性となりやすい。逆に膜厚、塗工液粘度の制限から上限濃度の制約をうける。具体的には、10～50重量%の範囲で用いることが望ましい。電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の塗工方法としては、同様な理由で塗工膜形成時の溶媒含有量、溶媒との接触時間を少なくする方法が好ましく、具体的にはスプレーコート法、塗工液量を規制したリングコート法が好ましい。また、下層成分の混入量を抑えるためには、電荷輸送層として高分子電荷輸送物質を用いること、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の塗工溶媒に対し不溶性の中間層を設けることも有効である。

【0216】

電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の硬化条件としては、加熱または光照射のエネルギーが低いと硬化が完全に終了せず、有機溶剤に対し溶解性があがる。逆に非常に高いエネルギーにより硬化させた場合、硬化反応が不均一となり未架橋部やラジカル停止部の増加や微小な硬化物の集合体となりやすい。このため有機溶剤に対し溶解性となることがある。有機溶剤に対し不溶性化するには、熱硬化の条件としては100～170℃、10分～3時間が好ましく、UV光照射による硬化条件としては50～1000mW/cm²、5秒～5分で且つ温度上昇を50℃以下に制御し、不均一な硬化反応を抑えることが望ましい。

【0217】

本発明の構成において電荷輸送性構造を有する架橋型保護層を有機溶剤に対し不溶性にする手法について例示すると、例えば、塗工液として、3つのアクリロイルオキシ基を有するアクリレートモノマーと、一つのアクリロイルオキシ基を有するトリアリールアミン化合物を使用する場合、これらの使用割合は7：3から3：7であり、また、重合開始剤をこれらアクリレート化合物全量に対し3～20重量%添加し、さらに溶媒を加えて塗工

液を調製する。例えば、電荷輸送性構造を有する架橋型保護層の下層となる電荷輸送層において、電荷輸送物質としてトリアリールアミン系ドナー、及びバインダー樹脂として、ポリカーボネートを使用し、表面層をスプレー塗工により形成する場合、上記塗工液の溶媒としては、テトラヒドロフラン、２－ブタノン、酢酸エチル等が好ましく、その使用割合は、アクリレート化合物全量に対し３倍量～１０倍量である。

【０２１８】

次いで、例えば、アルミシリンダー等の支持体上に、電荷ブロッキング層、モアレ防止層、電荷発生層、上記電荷輸送層を順次積層した感光体上に、上記調製した塗工液をスプレー等により塗布する。その後、自然乾燥又は比較的低温で短時間乾燥し（２５～８０℃、１～１０分間）、ＵＶ照射あるいは加熱して硬化させる。

10

ＵＶ照射の場合、メタルハライドランプ等を用いるが、照度は５０ｍＷ／ｃｍ^２以上、１０００ｍＷ／ｃｍ^２以下が好ましく、例えば２００ｍＷ／ｃｍ^２のＵＶ光を照射する場合、例えば硬化に際し、複数のランプからドラム周方向を均一３０秒程度照射すればよい。このときドラム温度は５０℃を越えないように制御する。

熱硬化の場合、加熱温度は１００～１７０℃が好ましく、例えば加熱手段として送風型オーブンをを用い、加熱温度を１５０℃に設定した場合、加熱時間は２０分～３時間である。

硬化終了後は、さらに残留溶媒低減のため１００～１５０℃で１０分～３０分加熱して、本発明の感光体を得る。

【０２１９】

20

次に、本発明の新規な電子写真感光体が搭載された電子写真画像形成装置について詳しく説明する。

図１２は、本発明の電子写真プロセスおよび電子写真画像形成装置を説明するための概略図である。

図１２において、感光体は導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層の順に積層されてなる電子写真感光体において、トータルイオン量が２００～５００ｐｐｍであるＮ－アルコキシメチル化ナイロンを含有する電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層が設けられてなる。感光体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、転写前チャージャ、転写チャージャ、分離チャージャ、クリーニング前チャージャには、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。

30

【０２２０】

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より望ましく、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。

また、画像露光部、除電ランプ等の光源には、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。

【０２２１】

40

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。

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１２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。

【０２２２】

50

さて、現像ユニットにより感光体上に現像されたトナーは、転写紙に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファークラシおよびブレードにより、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クラシ、マグファーク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。

10

【0223】

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、少なくともトータルイオン量が200～500ppmであるN-アルコキシメチル化ナイロンを含有する電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層から構成される電子写真感光体と、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電子写真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。

【0224】

20

図13は、画像形成要素を複数具備してなる電子写真画像形成装置（一般的には、タンデム方式のフルカラー電子写真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13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。

【0225】

この帯電部材2C, 2M, 2Y, 2Kと現像部材4C, 4M, 4Y, 4Kの間の感光体の外側より、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。

30

40

【0226】

図13に示す構成のカラー電子写真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、次に感光体の外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。

【0227】

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

50

一), 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 1 C, 1 M, 1 Y, 1 K 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、一对のレジストローラ 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 1 C, 1 M, 1 Y, 1 K 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。

【0228】

感光体上のトナー像は、転写ブラシ 11 C, 11 M, 11 Y, 11 K に印加された転写バイアスと感光体 1 C, 1 M, 1 Y, 1 K 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 1 C, 1 M, 1 Y, 1 K 上に残った残留トナーは、クリーニング装置 5 C, 5 M, 5 Y, 5 K で回収される。なお、図 13 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。

10

【0229】

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 6 C, 6 M, 6 Y 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 13 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 ~ 200 μm 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リングが少なく済み良好に使用できる。

20

【0230】

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等の電子写真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、フルカラー電子写真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、本発明の少なくともトータルイオン量が 200 ~ 500 p p m である N-アルコキシメチル化ナイロンを含有する電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層から構成される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。

30

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 14 に示すものが挙げられる。

【実施例】

【0231】

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。

40

まず、本発明で使用する N-アルコキシメチル化ナイロンの合成例を示す。

【0232】

(合成例 1)

6-ナイロン 100 部をメタノール 160 部に溶解し、これにホルムアルデヒド 75 部、リン酸 2 部を混合、攪拌し、125℃まで1時間かけて昇温した。125℃で30分間持続させた後、室温まで45分かけて冷却した。混合物は、半透明なゲル状であった。

リン酸を中和するために、過剰のアンモニアを含む95%エタノールに、前記ゲルを溶解した。この溶液を水中に注ぎ、ポリアミドを析出させた。

析出させたポリアミドを濾過し、1Lの水道水にて洗浄を行い、更に乾燥を行って、目的物 (N-メトキシメチル化ナイロン) を得た。これを樹脂 1 とする。

50

【0233】

(合成例2)

合成例1において、水道水による洗浄を2回行った以外は、合成例1と同様に合成を行い、目的物を得た。これを樹脂2とする。

(合成例3)

合成例1において、水道水による洗浄を3回行った以外は、合成例1と同様に合成を行い、目的物を得た。これを樹脂3とする。

(合成例4)

合成例1において、水道水による洗浄を4回行った以外は、合成例1と同様に合成を行い、目的物を得た。これを樹脂4とする。

10

(合成例5)

合成例1において、水道水による洗浄を5回行った以外は、合成例1と同様に合成を行い、目的物を得た。これを樹脂5とする。

(合成例6)

合成例1において、使用した洗浄水を水道水からイオン交換水に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、目的物を得た。これを樹脂6とする。

【0234】

(合成例7)

特公平6-93129号公報に記載の方法に準じて、N-メトキシメチル化ナイロンの再沈殿を行った。

20

即ち、前記合成例6で得たN-メトキシメチル化ナイロン(樹脂6)20gをメタノール200gに加熱溶解する。溶解後、室温まで冷却して、攪拌した2500gのアセトンに、前記メタノール溶液を40分かけて滴下して、再沈殿を行った。得られた沈殿分を吸引濾過(桐山濾紙;No.4)して分離し、アセトンにて洗浄した後、80℃にて2日間真空乾燥し、材料を得た(樹脂7とする)。

【0235】

以上のように合成した樹脂1から樹脂7は、以下のようにイオンクロマトグラフ法により、各イオン濃度の定量を行い、その全量をトータルイオン濃度として求めた。

イオン濃度測定方法:

冷凍粉碎した試料0.5gを超純水25mLに浸漬させ、50℃、30分間、可溶成分を抽出した。抽出した溶液を0.45μmのフィルターで濾過して濾液を検液とした。イオンクロマトグラフ法により検液中の陰イオンと陽イオンの定量分析を行い、試料濃度に換算した。

30

使用装置:

DIONEX社製 DX-500型

DIONEX社製 DX-300型

上記のように作製したN-メトキシメチル化ナイロンのトータルイオン濃度を表2に示す。

【0236】

【表 2】

	トータルイオン濃度 (p p m)
樹脂 1	5 5 0
樹脂 2	4 5 0
樹脂 3	3 3 0
樹脂 4	2 9 0
樹脂 5	2 1 5
樹脂 6	1 2 0
樹脂 7	2 0

10

【0 2 3 7】

(比較例 1)

(電荷ブロッキング層用塗工液 1 の作製)

N-メトキシメチル化ナイロン (樹脂 1)

6 . 4 部

メタノール

7 0 部

n-ブタノール

3 0 部

20

上記組成比で溶媒に上記樹脂 1 の N-メトキシメチル化ナイロンを溶解し電荷ブロッキング層用塗工液を作製した。これを電荷ブロッキング層用塗工液 1 とする。

【0 2 3 8】

(実施例 1 ~ 4、比較例 2 ~ 3)

(電荷ブロッキング層用塗工液 2 ~ 7 の作製)

電荷ブロッキング層用塗工液 1 の作製において、樹脂 1 を樹脂 2 ~ 7 に変更した以外は、電荷ブロッキング層用塗工液 1 の作製と同様にして電荷ブロッキング層用塗工液を作製した。使用した樹脂番号に対応して、それぞれ電荷ブロッキング層用塗工液 2 ~ 7 とする。

【0 2 3 9】

30

(実施例 5)

(電荷ブロッキング層用塗工液 8 の作製)

N-メトキシメチル化ナイロン (樹脂 3)

6 . 4 部

メタノール

7 0 部

n-ブタノール

2 5 部

イオン交換水

5 部

上記組成比で N-メトキシメチル化ナイロンを溶解し電荷ブロッキング層用塗工液を作製した。これを電荷ブロッキング層用塗工液 8 とする。

【0 2 4 0】

(液安定性評価)

40

以上のように作製した電荷ブロッキング層用塗工液を以下に示す 3 つの方法にて、塗工液としての安定性を評価した。

1. 液白濁化推移評価

以上の様に作製した電荷ブロッキング層用塗工液 1 ~ 8 を密閉したフラスコ内で 22 ± 1 °C の環境下において、1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月間それぞれ保存した。保存前 (作製直後) 及び保存後の塗工液の分光透過率を自記分光光度計 (島津製作所製: UV-3100) を用いて測定した。この場合、塗工液の白濁化が進むほど分光透過率は低下する。

(分光透過率測定条件)

スキャン速度: 中速

スリット幅: 2 . 0 nm

50

サンプリングピッチ：0.5 nm

得られた分光スペクトルのうち、370 nmにおける分光透過率を採用した。

測定値を以下の式に代入し、白濁化率として算出する。

【数1】

$$\text{白濁化率 (\%)} = \frac{\text{液作製直後の分光透過率} - \text{所定保存後の分光透過率}}{\text{液作製直後の分光透過率}} \times 100$$

求めた値を以下の◎～×に割り当て評価を行った

◎：20以下（ほぼ白濁化しておらず良好）

○：20～40（多少白濁化している）

△：40～70（白濁化が見られる）

×：70以上（白濁化がひどい）

【0241】

2. 膜厚ムラ評価

電荷ブロッキング層用塗工液1～8を用いて直径30 mm×長さ340 mmのアルミドラムに塗膜を形成した。膜厚は、0.7 μmになるように浸漬塗工法により塗布成膜し、加熱乾燥して膜厚ムラ評価用のサンプルとした。

塗工液としては、作製直後と6ヶ月保存後の塗工液を使用し、それぞれの膜厚ムラの状態について評価した。

これらについて、光干渉法による膜厚測定装置を用いてドラムの長手及び周方向に膜厚を測定し、膜厚ムラを評価した。

○：ムラがなく均一である

△：若干ムラがあるが、問題ないレベル

×：ムラがひどい

電荷ブロッキング層用塗工液の液安定性評価結果を表3に示す。

【0242】

【表3】

		イオン量 (ppm)	白濁化率			膜厚ムラ	
			1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後	作製直後	6ヶ月後
比較例1	塗工液1	550	○	△	×	○	×
実施例1	塗工液2	450	◎	◎	○	◎	△
実施例2	塗工液3	330	◎	◎	○	◎	○
実施例3	塗工液4	290	◎	○	△	◎	○
実施例4	塗工液5	215	○	○	△	○	△
比較例2	塗工液6	120	○	△	×	○	△
比較例3	塗工液7	20	×	×	×	△	×
実施例5	塗工液8	330	◎	◎	◎	◎	○

【0243】

表3より明らかなように、トータルイオン量が200～500 ppmであるN-アルコキシメチル化ナイロンを含む塗工液は長期間の保存においても、白濁化率が小さく、安定した保存が可能であることが判る。また、このように長期間保存した塗工液を用いても、膜厚ムラの少ない均一な塗膜が成膜出来ることが判る。

【0244】

3. 低温環境下保存

上記のように作製した電荷ブロッキング層用塗工液 1～8 を、 $10 \pm 1^\circ\text{C}$ の環境下に 1 ヶ月間保存した。先ほどの試験と同様に、保存前後における塗工液の分光透過率を測定し、白濁化率を求めた。

更に、1 ヶ月保存後の塗工液を用いて、先ほどと同じ方法により塗膜を形成し、同様の評価を行い、膜厚ムラの状態について評価した。結果を表 4 に示す。

【0245】

【表 4】

		イオン量 (ppm)	白濁化率	膜厚ムラ
			1 ヶ月後	1 ヶ月後
比較例 1	塗工液 1	550	×	×
実施例 1	塗工液 2	450	○	○
実施例 2	塗工液 3	330	○	◎
実施例 3	塗工液 4	290	△	○
実施例 4	塗工液 5	215	△	△
比較例 2	塗工液 6	120	△	△
比較例 3	塗工液 7	20	×	×
実施例 5	塗工液 8	330	◎	◎

10

20

【0246】

表 4 から分かるように、トータルイオン量が $200 \sim 500 \text{ ppm}$ である N-アルコキシメチル化ナイロンを含む塗工液は、低温環境下で保存しても、白濁化率が小さいことが判る。また、これを用いて塗膜を形成した場合に、膜厚ムラが少なく、電子写真感光体の電荷ブロッキング層として有効な塗膜を形成出来ることが判る。

【0247】

次に、実施例で使用するチタニルフタロシアニンの合成例を示す。

30

(顔料合成例 1)

特開 2001-19871 号公報に準じて、顔料を作製した。すなわち、1, 3-ジイミノイソインドリン 29.2 g とスルホラン 200 ml を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド 20.4 g を滴下する。滴下終了後、徐々に 180°C まで昇温し、反応温度を $170^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の間に保ちながら 5 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷して得られた析出物を濾過し、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°C 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 倍量の氷水に攪拌しながら滴下し、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（洗浄後のイオン交換水の pH 値は 6.8 であった）、チタニルフタロ

40

シアニン顔料のウェットケーキ（水ペースト）を得た。得られたこのウェットケーキ（水ペースト）40 g をテトラヒドロフラン 200 g に投入し、4 時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、チタニルフタロシアニン粉末を得た。これを顔料 1 とする。

上記ウェットケーキの固形分濃度は、15 wt % であった。結晶変換溶媒のウェットケ

【0248】

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-K α の特性 X 線（波長 $1.542 \text{ \AA}$ ）に対するブラッグ角 2θ が $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有し、 $9.4 \pm 0.2^\circ$

50

、 $9.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.0 \pm 0.2^\circ$ に主要なピークを有し、かつ 7.3° のピークと 9.4° のピークの間にピークを有さず、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が得られた。その結果を図 15 に示す。

また、顔料合成例 1 で得られた水ペーストの一部を 80°C の減圧下 (5 mmHg) で、2 日間乾燥して、低結晶性チタニルフタロシアニン粉末を得た。水ペーストの乾燥粉末の X 線回折スペクトルを図 16 に示す。

(X 線回折スペクトル測定条件)

X 線管球: Cu

電圧: 50 kV

電流: 30 mA

走査速度: $2^\circ/\text{分}$

走査範囲: $3^\circ \sim 40^\circ$

時定数: 2 秒

10

【0249】

(顔料合成例 2)

顔料合成例 1 の方法に従って、チタニルフタロシアニン顔料の水ペーストを合成し、次のように結晶変換を行ない、顔料合成例 1 よりも一次粒子の小さなフタロシアニン結晶を得た。

合成例 1 で得られた結晶変換前の水ペースト 60 部にテトラヒドロフラン 400 部を加え、室温下でホモキサー (ケニス、MARK II f モデル) により強烈に攪拌 (2000 rpm) し、ペーストの濃紺色の色が淡い青色に変化したら (攪拌開始後 20 分)、攪拌を停止し、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を得た。これを減圧下 (5 mmHg)、 70°C で 2 日間乾燥して、チタニルフタロシアニン結晶 8.5 部を得た。これを顔料 2 とする。顔料合成例 2 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。上記ウェットケーキの固形分濃度は、 $15\text{ wt}\%$ であった。結晶変換溶媒のウェットケーキに対する重量比は 44 倍である。

20

【0250】

顔料合成例 1 で作製された結晶変換前チタニルフタロシアニン (水ペースト) の一部をイオン交換水でおよそ 1 重量% になるように希釈し、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。平均粒子サイズは、以下のように求めた。

30

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。

以上の方法により求められた顔料合成例 1 における水ペースト中の平均粒子サイズは、 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0251】

また、顔料合成例 1 及び顔料合成例 2 における濾過直前の結晶変換後チタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフランでおよそ 1 重量% になるように希釈し、上の方法と同様に観察を行なった。上記のようにして求めた平均粒子サイズを表 5 に示す。なお、顔料合成例 1 及び顔料合成例 2 で作製されたチタニルフタロシアニン結晶は、必ずしも全ての結晶の形が同一ではなかった (三角形に近い形、四角形に近い形など)。このため、結晶の最も大きな対角線の長さを長径として、計算を行なった。

40

【0252】

【表 5】

	平均粒子サイズ (μm)	備考
顔料合成例 1 (顔料 1)	0.31	0.3~0.4 μm 程度の大きな粒子を含んでいる
顔料合成例 2 (顔料 2)	0.12	結晶の大きさはほぼ揃っている

表 5 から、顔料合成例 1 で作製された顔料 1 は、平均粒子サイズが大きいだけでなく、粗大粒子を含んでいる。これに対し、顔料合成例 2 で作製された顔料 2 は、平均粒子サイズが小さいだけでなく、個々の 1 次粒子の大きさもほぼ揃っていることが分かる。

10

【0253】

(顔料合成例 3)

特開平 1-299874 号 (特許第 2512081 号) 公報の実施例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の顔料合成例 1 で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物 1 g をポリエチレングリコール 50 g に加え、100 g 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。これを顔料 3 とする。顔料合成例 3 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

【0254】

(顔料合成例 4)

特開平 3-269064 号 (特許第 2584682 号) 公報の製造例 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 1 g をイオン交換水 10 g とモノクロルベンゼン 1 g の混合溶媒中で 1 時間攪拌 (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。これを顔料 4 とする。顔料合成例 4 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

20

【0255】

(顔料合成例 5)

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 9.8 g と 1-クロロナフタレン 75 ml を攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン 2.2 ml 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 時間攪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。これを顔料 5 とする。顔料合成例 5 の原材料には、ハロゲン化物を使用している。

30

【0256】

(顔料合成例 6)

特開昭 64-17066 号 (特公平 7-97221 号) 公報の合成例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、 α 型 TiOPc 5 部を食塩 10 g およびアセトフェノン 5 g と共にサンドグライnder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。これを顔料 6 とする。顔料合成例 6 の原材料には、ハロゲン化物を使用している。

40

【0257】

(顔料合成例 7)

特開平 11-5919 号 (特許第 3003664 号) 公報の実施例 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 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

50

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、ウェットケーキを得る。そのケーキを THF 100 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。これを顔料 7 とする。顔料合成例 7 の原材料には、ハロゲン化物を使用している。

【0258】

(顔料合成例 8)

特開平 3-255456 号 (特許第 3005052 号) 公報の合成例 2 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の顔料合成例 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十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 1 mm 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。これを顔料 8 とする。顔料合成例 8 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

10

【0259】

(顔料合成例 9)

特開平 8-110649 号公報のチタニルフタロシアニン結晶体の製造方法に準じて、顔料を作製した。即ち、1, 3-ジイミノイソインドリン 58 g、テトラブトキシチタン 51 g を α -クロロナフタレン 300 mL 中で 210℃ にて 5 時間反応後、 α -クロロナフタレン、ジメチルホルムアミド (DMF) の順で洗浄した。その後、熱 DMF、熱水、メタノールで洗浄、乾燥して 50 g のチタニルフタロシアニンを得た。チタニルフタロシアニン 4 g を 0℃ に冷却した硫酸 400 g 中に加え、引き続き 0℃、1 時間攪拌した。フタロシアニンが完全に溶解したことを確認した後、0℃ に冷却した水 800 mL / トルエン 800 mL 混合液中に添加した。室温で 2 時間攪拌後、析出したフタロシアニン結晶体を混合液より濾別し、メタノール、水の順で洗浄した。洗浄水の中性を確認した後、洗浄水よりフタロシアニン結晶体を濾別し、乾燥して、2.9 g のチタニルフタロシアニン結晶体を得た。これを顔料 9 とする。顔料合成例 9 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

20

30

【0260】

以上の顔料合成例 3~9 で作製した顔料は、前述と同様の方法で 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。また、顔料合成例 2 で作製した顔料の X 線回折スペクトルは、顔料合成例 1 で作製した顔料のスペクトルと一致した。表 6 にそれぞれの X 線回折スペクトルと顔料合成例 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。

【0261】

【表 6】

合成例	顔料	最大 ピーク 位置	最低角 ピーク 位置	9.4° の ピーク	9.6° の ピーク	7.4° ～ 9.4° のピーク	24.0° の ピーク	26.3° の ピーク
顔料合成例 1	顔料 1	27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し
顔料合成例 2	顔料 2	27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し
顔料合成例 3	顔料 3	27.2°	7.3°	無し	無し	無し	あり	無し
顔料合成例 4	顔料 4	27.2°	9.6°	あり	あり	無し	あり	無し
顔料合成例 5	顔料 5	27.2°	7.4°	無し	あり	無し	無し	無し
顔料合成例 6	顔料 6	27.3°	7.3°	あり	あり	あり (7.5°)	あり	無し
顔料合成例 7	顔料 7	27.2°	7.5°	無し	あり	あり (7.5°)	あり	無し
顔料合成例 8	顔料 8	27.2°	7.4°	無し	無し	あり (9.2°)	あり	あり
顔料合成例 9	顔料 9	27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し

10

【0262】

次に、前述のようにして合成した電荷発生物質を用いた電荷発生層塗工用の分散液の作製方法について説明する。 20

(分散液作製例 1)

合成例 1 で作製した顔料 1 を下記組成の処方にて、下記に示す条件にて分散を行い電荷発生層用塗工液として、分散液を作製した。

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	15 部
ポリビニルブチラール (積水化学製: BX-1)	10 部
2-ブタノン	280 部

市販のビーズミル分散機に直径 0.5 mm の P S Z ボールを用い、ポリビニルブチラールを溶解した 2-ブタノンおよび顔料を全て投入し、ローター回転数 1200 r. p. m. にて 30 分間分散を行ない、分散液を作製した。これを電荷発生層用塗工液 1 とする。 30

【0263】

(分散液作製例 2～9)

分散液作製例 1 で使用した顔料 1 に変えて、それぞれ顔料 2～9 を使用して分散液作製例 1 と同じ条件にて分散液を作製した。これを顔料番号に対応して、それぞれ電荷発生層用塗工液 2～9 とする。

【0264】

(分散液作製例 10)

分散液作製例 1 で作製した電荷発生層用塗工液 1 を、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-1-CS (有効孔径 1 μm) 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。これを電荷発生層用塗工液 10 とする。 40

【0265】

(分散液作製例 11)

分散液作製例 10 で使用したフィルターを、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 3 μm) に変えた以外は、分散液作製例 10 と同様に加圧濾過を行ない分散液を作製した。これを電荷発生層用塗工液 11 とする。

【0266】

(分散液作製例 12)

分散液作製例 10 で使用したフィルターを、アドバンテック社製、コットンワインドカ 50

ートリッジフィルター、TCW-5-CS（有効孔径5 μ m）に変えた以外は、分散液作製例10と同様に加圧濾過を行ない分散液を作製した。これを電荷発生層用塗工液12とする。

【0267】

（分散液作製例13）

分散液作製例1における分散条件において、ローター回転数を1000r.p.m.にて20分間に変更した以外はすべて分散液作製例1と同様にして分散を行った。これを電荷発生層用塗工液13とする。

【0268】

（分散液作製例14）

分散液作製例13で作製した分散液をアドバンテック社製、コットンwindカートリッジフィルター、TCW-1-CS（有効孔径1 μ m）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。これを電荷発生層用塗工液14とする。

【0269】

以上のように作製した分散液中の顔料粒子の粒度分布を、堀場製作所：CAPA-700にて測定した。結果を表7に示す。

電荷発生層用塗工液14については、濾過の途中でフィルターが目詰まりを起こして、全ての分散液を濾過することが出来なかったため、評価は実施できなかった。

【0270】

【表7】

	平均粒径 (μ m)	標準偏差 (μ m)
電荷発生層用塗工液1	0.29	0.18
電荷発生層用塗工液2	0.19	0.13
電荷発生層用塗工液3	0.28	0.19
電荷発生層用塗工液4	0.31	0.20
電荷発生層用塗工液5	0.30	0.20
電荷発生層用塗工液6	0.27	0.19
電荷発生層用塗工液7	0.29	0.20
電荷発生層用塗工液8	0.27	0.18
電荷発生層用塗工液9	0.26	0.19
電荷発生層用塗工液10	0.22	0.16
電荷発生層用塗工液11	0.24	0.17
電荷発生層用塗工液12	0.28	0.18
電荷発生層用塗工液13	0.33	0.23

【0271】

（分散液作製例15）

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した。分散は72時間行い、分散液を作製した。これを電荷発生層用塗工液15とする。

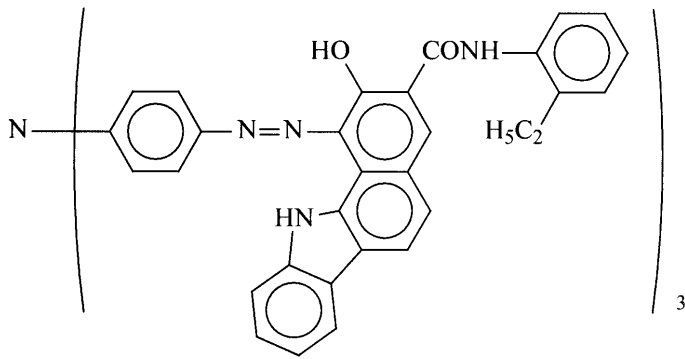
ブチラール樹脂：エスレックBMS（積水化学製）

5部

下記構造式のトリスアゾ顔料

15部

【化 2 4】



10

シクロヘキサノン

7 0 0 部

2-ブタノン

3 0 0 部

【0 2 7 2】

(感光体の作製)

続いて、前述の電荷ブロッキング層用塗工液を用いた電子写真感光体の作製方法について説明する。なお、電荷ブロッキング層の作製には、全て作製直後から $22 \pm 1^\circ\text{C}$ の環境下において6ヶ月保存した後の電荷ブロッキング層用塗工液を用いた。

20

【0 2 7 3】

(実施例6)

直径60mmのアルミニウムシリンダー(JIS1050)に、下記電荷ブロッキング層用塗工液、モアレ防止層用塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、0.3μmの電荷ブロッキング層、3.5μmのモアレ防止層、0.3μmの電荷発生層、25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。これを感光体1とする。

◎電荷ブロッキング層用塗工液

前述の電荷ブロッキング層用塗工液5を用いた。

◎モアレ防止層用塗工液

30

酸化チタン(CREL:石原産業社製)

7 0 部

アルキッド樹脂

1 4 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

1 0 部

[スーパーベッカミンG-821-60(固形分60%)、
大日本インキ化学工業製]

2-ブタノン

1 0 0 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.66/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、7/6重量比である。

40

◎電荷発生層塗工液

前述の電荷発生層用塗工液2を用いた。

【0 2 7 4】

◎電荷輸送層塗工液

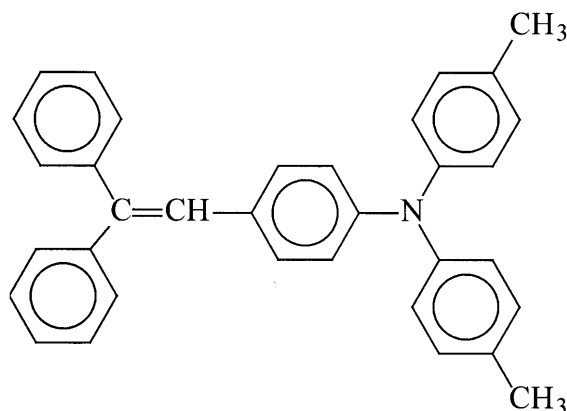
ポリカーボネート(TS2050:帝人化成社製)

1 0 部

下記構造式の電荷輸送物質

7 部

【化 2 5】



10

テトラヒドロフラン

8 0 部

【0 2 7 5】

(比較例 4、5)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層用塗工液として電荷ブロッキング層用塗工液 5 の代わりに電荷ブロッキング層用塗工液 1 及び 6 に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これをそれぞれ感光体 2、感光体 3 とする。

20

【0 2 7 6】

(実施例 7)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層用塗工液として電荷ブロッキング層用塗工液 5 の代わりに電荷ブロッキング層用塗工液 4 に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体 4 とする。

【0 2 7 7】

(実施例 8)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層用塗工液として電荷ブロッキング層用塗工液 5 の代わりに電荷ブロッキング層用塗工液 2 に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体 5 とする。

30

【0 2 7 8】

(実施例 9)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層用塗工液として電荷ブロッキング層用塗工液 5 の代わりに電荷ブロッキング層用塗工液 3 に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体 6 とする。

【0 2 7 9】

(実施例 10)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層用塗工液として電荷ブロッキング層用塗工液 5 の代わりに電荷ブロッキング層用塗工液 8 に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体 7 とする。

40

【0 2 8 0】

(実施例 11)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層の膜厚を 0.7 μm に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体 8 とする。

【0 2 8 1】

(実施例 12)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層の膜厚を 2.1 μm に変えた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体 9 とする。

【0 2 8 2】

(実施例 13)

実施例 6 において、電荷ブロッキング層の膜厚を 0.05 μm に変えた以外は、実施例

50

6と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体10とする。

【0283】

(実施例14)

実施例6において、電荷ブロッキング層の膜厚を1.9 μm に変えた以外は、実施例6と同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体11とする。

【0284】

(比較例6)

実施例6において、電荷ブロッキング層を塗工しなかった以外は同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体12とする。

【0285】

(比較例7)

実施例6において、モアレ防止層を塗工しなかった以外は同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体13とする。

【0286】

(比較例8)

実施例6において、電荷ブロッキング層とモアレ防止層の塗工順を逆にした以外は同様に電子写真感光体を作製した。これを感光体14とする。

【0287】

(比較例9)

実施例6において、電荷ブロッキング層用塗工液として電荷ブロッキング層用塗工液5の代わりに電荷ブロッキング層用塗工液7に変えた以外は、実施例6と同様に電子写真感光体を作製した。これをそれぞれ感光体15とする。

【0288】

以上のように作製した実施例6～14及び比較例4～9の電子写真感光体を図12に示す電子写真装置に搭載し、画像露光光源を780 nmの半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）、帯電部材としてスコロトロン方式による帯電チャージャーを用い、感光体表面電位が-900 Vになるように帯電を行い、転写部材として転写ベルトを用い、書き込み率6%のチャートを用い、連続20万枚印刷を行った。その後の白ベタおよびハーフトーン画像を出力、評価し、地汚れの有無、モアレの有無、画像濃度を確認した。尚、地汚れ画像評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを◎、良好なものを○、やや劣るものを△、非常に悪いものを×で表わした。

これらの評価は、22℃-55%RH、10℃-15%RH、30℃-90%RHの3環境にて行なった。以上の結果を表8に示す。

【0289】

10

20

30

【表 8 - 1】

22℃－55%RHの評価結果

	感光体	電荷ブロッ キング層用 塗工液	画像評価		
			初期	2万枚後	
			地汚れ	地汚れ	その他
実施例 6	感光体 1	塗工液 5	○	○～△	僅かに濃度ムラの発生
実施例 7	感光体 4	塗工液 4	○	○	僅かに濃度ムラの発生
実施例 8	感光体 5	塗工液 2	◎	○	僅かに濃度ムラの発生
実施例 9	感光体 6	塗工液 3	◎	◎	非常に良好
実施例 10	感光体 7	塗工液 8	◎	◎	非常に良好
実施例 11	感光体 8	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 12	感光体 9	塗工液 5	○	△	僅かに画像濃度低下
実施例 13	感光体 10	塗工液 5	○～△	△	僅かに地汚れ発生
実施例 14	感光体 11	塗工液 5	◎	◎	非常に良好
比較例 4	感光体 2	塗工液 1	×	×	画像濃度ムラひどい 画像濃度低下がひどい
比較例 5	感光体 3	塗工液 6	△～×	×	画像濃度ムラの発生
比較例 6	感光体 12	—	△	△～×	画像濃度ムラの発生 画像濃度の低下
比較例 7	感光体 13	塗工液 5	△～×	×	画像濃度ムラの発生 モアレの発生
比較例 8	感光体 14	塗工液 5	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度の低下
比較例 9	感光体 15	塗工液 7	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度の低下

【0290】

【表 8 - 2】

10℃-15%RHの評価結果

	感光体	電荷ブロッ キング層用 塗工液	画像評価		
			初期	2万枚後	
			地汚れ	地汚れ	その他
実施例 6	感光体 1	塗工液 5	○	○～△	僅かに濃度ムラの発生
実施例 7	感光体 4	塗工液 4	○	○	僅かに濃度ムラの発生
実施例 8	感光体 5	塗工液 2	◎	○	僅かに濃度ムラの発生
実施例 9	感光体 6	塗工液 3	◎	◎～○	良好
実施例 10	感光体 7	塗工液 8	◎	◎	非常に良好
実施例 11	感光体 8	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 12	感光体 9	塗工液 5	○	△	僅かに画像濃度低下
実施例 13	感光体 10	塗工液 5	○～△	△	僅かに地汚れ発生
実施例 14	感光体 11	塗工液 5	◎	◎	非常に良好
比較例 4	感光体 2	塗工液 1	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度低下がひどい
比較例 5	感光体 3	塗工液 6	×	×	画像濃度ムラの発生 画像濃度低下がひどい
比較例 6	感光体 12	—	△	×	画像濃度ムラの発生 画像濃度の低下
比較例 7	感光体 13	塗工液 5	×	×	画像濃度ムラの発生 モアレの発生
比較例 8	感光体 14	塗工液 5	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度の低下
比較例 9	感光体 15	塗工液 7	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度の低下

【表 8 - 3】

30℃-90%RHの評価結果

	感光体	電荷ブロッ キング層用 塗工液	画像評価		
			初期	2万枚後	
			地汚れ	地汚れ	その他
実施例 6	感光体 1	塗工液 5	○	○～△	僅かに濃度ムラの発生
実施例 7	感光体 4	塗工液 4	○	○	僅かに濃度ムラの発生
実施例 8	感光体 5	塗工液 2	○	△	僅かに濃度ムラの発生
実施例 9	感光体 6	塗工液 3	◎	◎～○	良好
実施例 10	感光体 7	塗工液 8	◎	◎	非常に良好
実施例 11	感光体 8	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 12	感光体 9	塗工液 5	○	△	僅かに画像濃度低下
実施例 13	感光体 10	塗工液 5	○～△	△	僅かに地汚れ発生
実施例 14	感光体 11	塗工液 5	◎	◎	非常に良好
比較例 4	感光体 2	塗工液 1	×	×	画像濃度ムラひどい 画像濃度低下がひどい
比較例 5	感光体 3	塗工液 6	△～×	×	画像濃度ムラひどい 画像濃度低下がひどい
比較例 6	感光体 12	—	×	×	画像濃度ムラの発生 画像濃度低下がひどい
比較例 7	感光体 13	塗工液 5	△	×	画像濃度ムラの発生 モアレの発生
比較例 8	感光体 14	塗工液 5	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度の低下
比較例 9	感光体 15	塗工液 7	×	×	画像濃度ムラがひどい 画像濃度の低下

【0292】

表 8-1～3 より明らかなように、本発明の電荷ブロッキング層は長期間保存した電荷ブロッキング層用塗工液を用いても、感光体の環境安定性に優れ、地汚れ特性や、画像濃度ムラなどの異常画像の発生の無い、安定した画像形成が可能となることが判る。

【0293】

(実施例 15)

実施例 11 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例 11 と同様に感光体を作製した（感光体 16 とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm） 168 部
アルキッド樹脂〔ベッコライト M6401-50-S（固形分 50%）、
大日本インキ化学工業製〕 33.6 部

メラミン樹脂〔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〕 18.7 部
2-ブタノン 100 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、2/1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4 重量比である。

【0294】

（実施例 16）

実施例 11 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例 11 と同様に感光体を作製した（感光体 17 とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm） 252 部
アルキッド樹脂〔ベッコライト M6401-50-S（固形分 50％）、
大日本インキ化学工業製〕 33.6 部
メラミン樹脂〔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〕 18.7 部
2-ブタノン 100 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、3/1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4 重量比である。

【0295】

（実施例 17）

実施例 11 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例 11 と同様に感光体を作製した（感光体 18 とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm） 84 部
アルキッド樹脂〔ベッコライト M6401-50-S（固形分 50％）、
大日本インキ化学工業製〕 33.6 部
メラミン樹脂〔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〕 18.7 部
2-ブタノン 100 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1/1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4 重量比である。

【0296】

（実施例 18）

実施例 11 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例 11 と同様に感光体を作製した（感光体 19 とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm） 42 部
アルキッド樹脂〔ベッコライト M6401-50-S（固形分 50％）、
大日本インキ化学工業製〕 33.6 部
メラミン樹脂〔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〕 18.7 部
2-ブタノン 100 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、0.5/1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4 重量比である。

【0297】

（実施例 19）

実施例 11 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例 11 と同様に感光体を作製した（感光体 20 とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm） 336 部

10

20

30

40

50

アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔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〕	18.7部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、4／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6／4重量比である。

【0298】

（実施例20）

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体21とする）。 10

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25μm）	126部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	22.4部
メラミン樹脂〔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〕	28部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、4／6重量比である。 20

【0299】

（実施例21）

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体22とする）。 10

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25μm）	126部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	28部
メラミン樹脂〔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〕	23.3部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、5／5重量比である。 30

【0300】

（実施例22）

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体23とする）。 10

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均粒径：0.25μm）	126部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	39.2部
メラミン樹脂〔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〕	14部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、7／3重量比である。 40

【0301】

（実施例23）

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体24とする）。 50

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR－EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	126部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401－50－S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	44.8部
メラミン樹脂〔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〕	9.3部
2－ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、8／2重量比である。

【0302】

10

（実施例24）

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体25とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR－EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	126部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401－50－S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	50.4部
メラミン樹脂〔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〕	4.7部
2－ブタノン	100部

20

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、9／1重量比である。

【0303】

（実施例25）

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体26とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR－EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	63部
酸化チタン（PT－401M：石原産業社製、平均粒径：0.07 μm）	63部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401－50－S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔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〕	18.7部
2－ブタノン	100部

30

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5／1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6／4重量比である。

酸化チタンの平均粒径の比（D2／D1）は0.28、両者の混合比（T2／（T1＋T2））は0.5である。

【0304】

（実施例26）

40

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した（感光体27とする）。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR－EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	113.4部
酸化チタン（PT－401M：石原産業社製、平均粒径：0.07 μm）	12.6部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401－50－S（固形分50％）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔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〕	18.7部
2－ブタノン	100部

50

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。

酸化チタンの平均粒径の比(D2/D1)は0.28、両者の混合比(T2/(T1+T2))は0.1である。

【0305】

(実施例27)

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した(感光体28とする)。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン(CR-EL:石原産業社製、平均粒径:0.25 μm) 12.6部 10

酸化チタン(PT-401M:石原産業社製、平均粒径:0.07 μm) 113.4部

アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分50%)、大日本インキ化学工業製] 33.6部

メラミン樹脂[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] 18.7部

2-ブタノン 100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。

酸化チタンの平均粒径の比(D2/D1)は0.28、両者の混合比(T2/(T1+T2))は0.9である。 20

【0306】

(実施例28)

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した(感光体29とする)。

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン(CR-EL:石原産業社製、平均粒径:0.25 μm) 63部

酸化チタン(TTO-F1:石原産業社製、平均粒径:0.04 μm) 63部

アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分50%)、大日本インキ化学工業製] 33.6部 30

メラミン樹脂[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] 18.7部

2-ブタノン 100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。

酸化チタンの平均粒径の比(D2/D1)は0.16、両者の混合比(T2/(T1+T2))は0.5である。

【0307】

(実施例29)

実施例11において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、実施例11と同様に感光体を作製した(感光体30とする)。 40

◎モアレ防止層塗工液

酸化チタン(CR-EL:石原産業社製、平均粒径:0.25 μm) 63部

酸化チタン(A-100:石原産業社製、平均粒径:0.15 μm) 63部

アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分50%)、大日本インキ化学工業製] 33.6部

メラミン樹脂[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] 18.7部

2-ブタノン 100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6 / 4 重量比である。

酸化チタンの平均粒径の比 (D 2 / D 1) は 0. 6、両者の混合比 (T 2 / (T 1 + T 2)) は 0. 5 である。

【0308】

以上のように作製した実施例 15 ~ 29 の感光体は、先の実施例 11 の感光体と同様に評価を行った。但し評価環境は、22℃ - 55% RH のみとした。結果を実施例 11 の場合と合わせて表 9 に示す。

【0309】

【表 9】

22℃ - 55% RH の評価結果

	感光体	電荷ブロッ キング層用 塗工液	画像評価		
			初期	2 万枚後	
			地汚れ	地汚れ	その他
実施例 11	感光体 8	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 15	感光体 16	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 16	感光体 17	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 17	感光体 18	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 18	感光体 19	塗工液 5	◎	◎	僅かにモアレの発生 (問題のないレベル)
実施例 19	感光体 20	塗工液 5	◎~○	○~△	良好
実施例 20	感光体 21	塗工液 5	◎	○	僅かに画像濃度低下 (問題のないレベル)
実施例 21	感光体 22	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 22	感光体 23	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 23	感光体 24	塗工液 5	◎	○	良好
実施例 24	感光体 25	塗工液 5	◎~○	○~△	良好
実施例 25	感光体 26	塗工液 5	◎	◎	良好
実施例 26	感光体 27	塗工液 5	◎	◎	良好
実施例 27	感光体 28	塗工液 5	◎	◎	僅かにモアレの発生 (問題のないレベル)
実施例 28	感光体 29	塗工液 5	◎	◎	僅かにモアレの発生 (問題のないレベル)
実施例 29	感光体 30	塗工液 5	◎	◎	良好

【0310】

(実施例 30)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 1 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 31 とする。

【0311】

(実施例 31)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 3 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 2 とする。

【0 3 1 2】

(実施例 3 2)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 4 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 3 とする。

【0 3 1 3】

(実施例 3 3)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 5 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 4 とする。

【0 3 1 4】

(実施例 3 4)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 6 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 5 とする。

【0 3 1 5】

(実施例 3 5)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 7 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 6 とする。

【0 3 1 6】

(実施例 3 6)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 8 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 7 とする。

【0 3 1 7】

(実施例 3 7)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 9 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 8 とする。

【0 3 1 8】

(実施例 3 8)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 1 0 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 3 9 とする。

【0 3 1 9】

(実施例 3 9)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 1 1 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 0 とする。

【0 3 2 0】

(実施例 4 0)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 1 2 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 1 とする。

【0 3 2 1】

(実施例 4 1)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 1 3 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 2 とする。

【0 3 2 2】

(実施例 4 2)

実施例 6 における電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 から電荷発生層用塗工液 1 5 に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 3 とする。

【0 3 2 3】

以上のように作製した感光体 1 及び 3 1 ~ 4 3 を図 1 4 に示す画像形成装置用プロセスカートリッジに搭載し、更にこれらプロセスカートリッジを図 1 2 に示す画像形成装置に搭載し、画像露光光源を 7 8 0 n m の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き

10

20

30

40

50

込み)、帯電部材としてスコロトン方式による帯電チャージャーを用い、感光体表面電位が -900 V になるように帯電を行い、転写部材として転写ベルトを用い、書き込み率6%のチャートを用い、初期1枚目及び、連続2万枚後の白ベタおよびハーフトーン画像を出力、評価し、地汚れの有無、モアレの有無、画像濃度を確認した(試験環境は、 $22^{\circ}\text{C}-55\% \text{RH}$ である)。尚、地汚れ画像評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを◎、良好なものを○、やや劣るものを△、非常に悪いものを×で表わした。以上の結果を表10に示す。

【0324】

【表10】

	電荷発生層 塗工液	感光体	地汚れ		その他の異常画像
			初期	2万枚後	
実施例6	塗工液2	感光体1	◎	○	良好
実施例30	塗工液1	感光体31	○	△	良好
実施例31	塗工液3	感光体32	△	△	良好
実施例32	塗工液4	感光体33	△	△～×	僅かに画像濃度低下
実施例33	塗工液5	感光体34	△	△～×	良好
実施例34	塗工液6	感光体35	△	△	良好
実施例35	塗工液7	感光体36	△	△	良好
実施例36	塗工液8	感光体37	△	△	僅かに画像濃度低下
実施例37	塗工液9	感光体38	△	△～×	良好
実施例38	塗工液10	感光体39	◎	○	良好
実施例39	塗工液11	感光体40	◎	○	良好
実施例40	塗工液12	感光体41	○	△	良好
実施例41	塗工液13	感光体42	○	△	良好
実施例42	塗工液15	感光体43	△～×	△～×	画像濃度の低下

10

20

30

【0325】

表10から明らかなように、本発明の電荷ブロッキング層塗工液を用いることにより、電荷発生層に用いられる材料に依らず、電荷ブロッキング層塗工液の長期保存後でも実用に耐えられる感光体を作製することが出来る。

しかしながら、アゾ顔料を用いた場合(感光体43)には、その他の感光体(いずれもチタニルフタロシアニンを使用)を用いた場合に比べて、繰り返し使用後において画像濃度低下が発生した。

40

また、チタニルフタロシアニンを用いた場合でも、特定の結晶型(合成例1のチタニルフタロシアニンの結晶型)を有する場合には、良好な特性を示す。

更に、合成例1の結晶型のチタニルフタロシアニンを用いた場合でも、一次粒子サイズを $0.25\mu\text{m}$ にすることにより、繰り返し使用後の地汚れ特性が特に良好になることが判る(感光体1、39、40)。一次粒子を $0.25\mu\text{m}$ 以下に制御する方法として、合成時に粒子サイズを小さくする方法と、分散後に粗大粒子を取り除く方法のいずれも有効であることが確認出来る。

【0326】

(実施例43)

50

実施例 9 において、電荷輸送層塗工液を以下の組成のものに変更した以外は、実施例 9 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 4 とする。

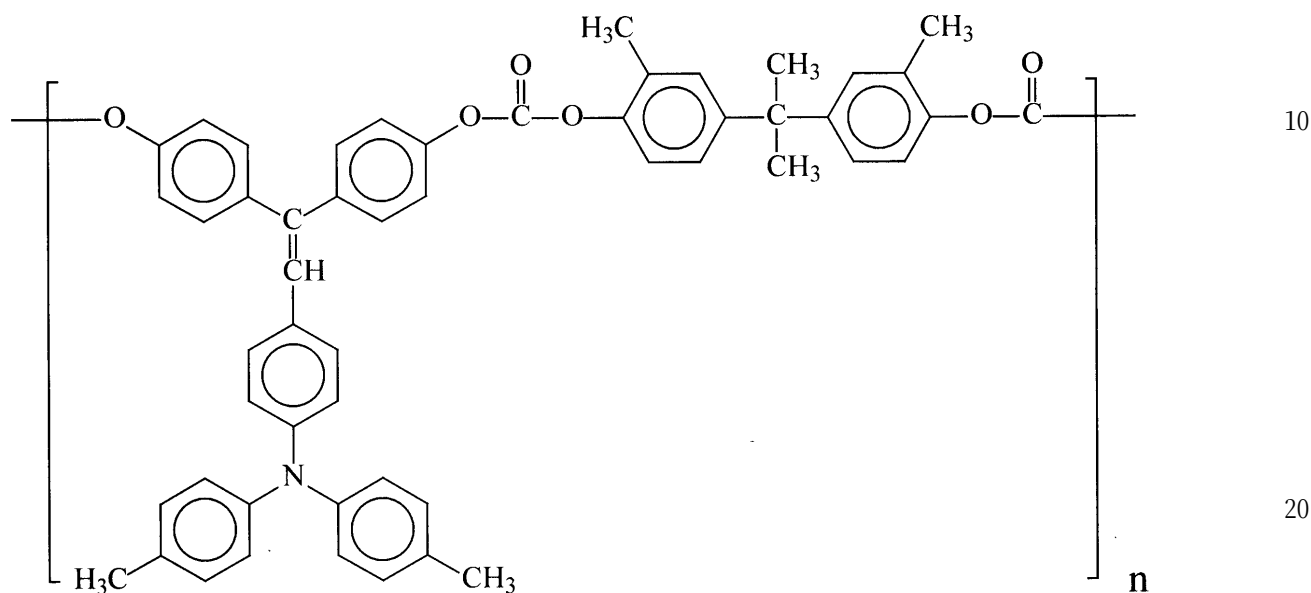
◎電荷輸送層塗工液

下記組成の高分子電荷輸送物質

1 0 部

(重量平均分子量：約 1 3 5 0 0 0)

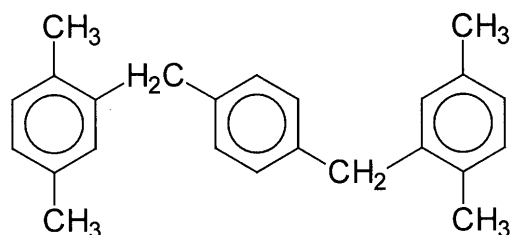
【化 2 6】



下記構造の添加剤

0 . 5 部

【化 2 7】



塩化メチレン

1 0 0 部

【0 3 2 7】

(実施例 4 4)

実施例 9 における電荷輸送層の膜厚を 1 8 μm とし、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を塗布乾燥し、5 μm の保護層を設けた以外は実施例 9 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 5 とする。

◎保護層塗工液

ポリカーボネート (TS 2 0 5 0 : 帝人化成社製)

1 0 部

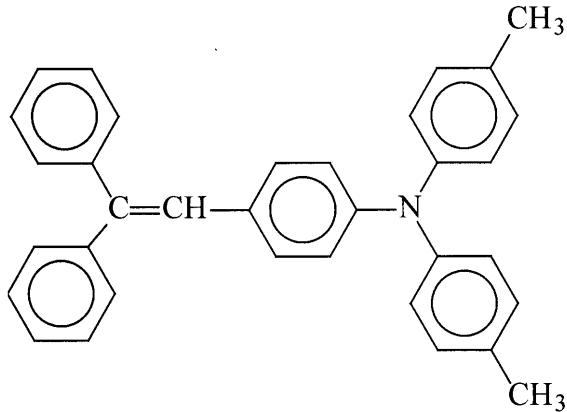
(粘度平均分子量：5 万)

下記構造式の電荷輸送物質

7 部

40

【化 2 8】



10

アルミナ微粒子 (α-アルミナ) 4 部
 (比抵抗: $2.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径: $0.4 \mu\text{m}$)
 シクロヘキサノン 500 部
 テトラヒドロフラン 150 部

【0328】

(実施例 4 5)

実施例 4 4 における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、
 実施例 4 4 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 6 とする。 20

酸化チタン微粒子 4 部
 (比抵抗: $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径: $0.5 \mu\text{m}$)

【0329】

(実施例 4 6)

実施例 4 4 における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、
 実施例 4 4 と同様に感光体を作製した。これを感光体 4 7 とする。

酸化錫-酸化アンチモン粉末 4 部
 (比抵抗: $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均 1 次粒径 $0.4 \mu\text{m}$)

【0330】

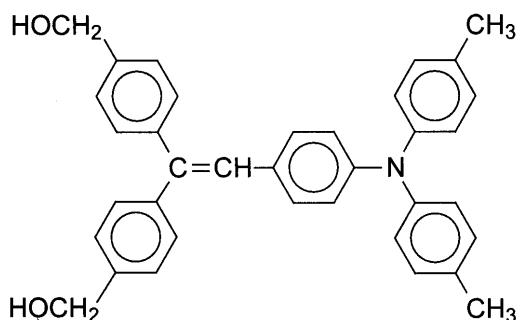
(実施例 4 7)

実施例 9 における電荷輸送層の膜厚を $18 \mu\text{m}$ とし、電荷輸送層上に下記組成の保護層
 塗工液を塗布乾燥し、 $5 \mu\text{m}$ の保護層を設けた以外は実施例 9 と同様に感光体を作製した
 。これを感光体 4 8 とする。

◎保護層塗工液

メチルトリメトキシシラン 100 部
 3% 酢酸 20 部
 下記構造の電荷輸送性化合物 35 部

【化 2 9】



40

酸化防止剤 (サノール LS 2626 : 三共化学社製)

1 部

50

硬化剤（ジブチル錫アセテート）

1 部

2-プロパノール

200 部

【0331】

（実施例48）

実施例9における電荷輸送層の膜厚を18 μm とし、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を塗布乾燥し、5 μm の保護層を設けた以外は実施例9と同様に感光体を作製した。これを感光体49とする。

◎保護層塗工液

メチルトリメトキシシラン

100 部

3%酢酸

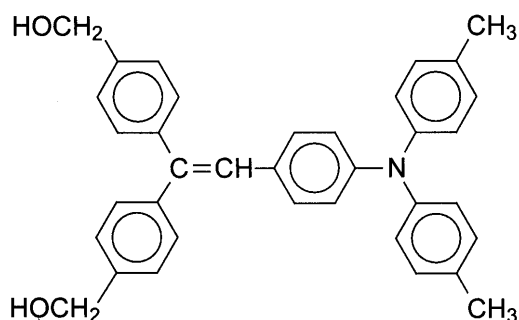
20 部

下記構造の電荷輸送性化合物

35 部

10

【化30】



20

アルミナ微粒子（ α -アルミナ）

15 部

（比抵抗： $2.5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径：0.4 μm ）

酸化防止剤（サノール LS2626：三共化学社製）

1 部

硬化剤（ジブチル錫アセテート）

1 部

2-プロパノール

200 部

【0332】

（実施例49）

実施例9において、電荷輸送層の膜厚を18 μm に変更し、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を、スプレー法で塗布乾燥し、20分間自然乾燥した後に、以下の条件下で光照射を行い、塗布膜を硬化させ、5 μm の保護層を形成し、感光体を作製した。これを感光体50とする。

30

光照射条件：

メタルハライドランプ：160 W / cm^2 、

照射距離：120 mm、

照射強度：500 mW / cm^2 、

照射時間：60 秒

◎保護層塗工液

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー

10 部

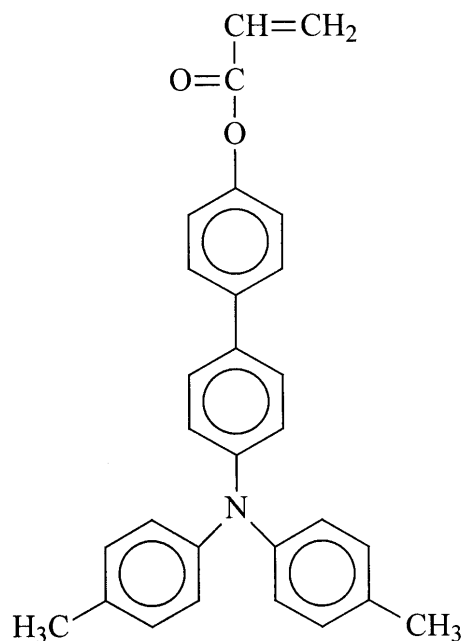
40

（トリメチロールプロパントリアクリレート（KAYARAD TMPTA、

日本化薬製）分子量：296、官能基数：3官能、分子量／官能基数＝99）

下記構造で表される1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10 部

【化 3 1】



10

光重合開始剤

1 部 20

(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イルガキュア184、
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製))

テトラヒドロフラン

1 0 0 部

【0 3 3 3】

以上のように作製した感光体6および44～50の電子写真感光体を図12に示す電子写真装置に搭載し、画像露光光源を780nmの半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）として、帯電部材としてスコロトン方式による帯電チャージャーを用い、感光体表面電位が-900Vになるように帯電を行い、書き込み率6%のチャートを用い、連続20万枚印刷を行った。その後、白ベタおよびハーフトーン画像の出力を行い、地汚れの有無、モアレの有無及び画像濃度を確認した（試験環境は、22℃-55%RHである）。尚、地汚れの評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを◎、良好なものを○、やや劣るものを△、非常に悪いものを×で表わした。また、20万枚印刷後の感光層の摩耗量（保護層を有する場合は保護層の摩耗量）を測定した。以上の結果を表11に示す。

30

【0 3 3 4】

【表 1 1】

	感光体	画像評価		摩耗量 (μm)
		地汚れ	ハーフトーン	
実施例 9	感光体 6	◎	良好	5. 9
実施例 4 3	感光体 4 4	◎	良好	3. 7
実施例 4 4	感光体 4 5	◎	良好	2. 5
実施例 4 5	感光体 4 6	◎	良好	2. 3
実施例 4 6	感光体 4 7	○	僅かに画像ボケ発生	2. 5
実施例 4 7	感光体 4 8	◎	良好	1. 9
実施例 4 8	感光体 4 9	◎	良好	1. 6
実施例 4 9	感光体 5 0	◎	良好	1. 1

10

【0 3 3 5】

(実施例 5 0)

実施例 6 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、実施例 6 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 1 とする。

20

【0 3 3 6】

(実施例 5 1)

実施例 7 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、実施例 7 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 2 とする。

【0 3 3 7】

(実施例 5 2)

実施例 8 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、実施例 8 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 3 とする。

30

【0 3 3 8】

(実施例 5 3)

実施例 9 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、実施例 9 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 4 とする。

【0 3 3 9】

(実施例 5 4)

実施例 1 0 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、実施例 1 0 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 5 とする。

40

【0 3 4 0】

(実施例 5 5)

実施例 1 1 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、実施例 1 1 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 6 とする。

【0 3 4 1】

(比較例 1 0)

比較例 4 において、導電性支持体を直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、比較例 4 と同様に感光体を作製した。これを感光体 5 7 とする。

50

る。

【0342】

(比較例11)

比較例5において、導電性支持体を直径30mmのアルミニウムシリンダー(JIS1050)に変更した以外は、比較例5と同様に感光体を作製した。これを感光体58とする。

【0343】

(比較例12)

比較例6において、導電性支持体を直径30mmのアルミニウムシリンダー(JIS1050)に変更した以外は、比較例6と同様に感光体を作製した。これを感光体59とする。 10

【0344】

(比較例13)

比較例7において、導電性支持体を直径30mmのアルミニウムシリンダー(JIS1050)に変更した以外は、比較例7と同様に感光体を作製した。これを感光体60とする。

【0345】

(比較例14)

比較例8において、導電性支持体を直径30mmのアルミニウムシリンダー(JIS1050)に変更した以外は、比較例8と同様に感光体を作製した。これを感光体61とする。 20

【0346】

以上のように作製した感光体51～61をそれぞれ4本ずつ用意し、図14に示す画像形成装置用プロセスカートリッジに搭載し、更にこれらプロセスカートリッジを図13に示すタンデム方式のフルカラー画像形成装置に搭載した。画像露光光源を780nmの半導体レーザー(ポリゴン・ミラーによる画像書き込み)を用いた。帯電部材は帯電ローラーの両端の非画像形成領域に50μm厚の絶縁テープを巻き付けることにより感光体に近接配置させた。その際、DCバイアスは900(-V)とし、ACバイアス(V_{pp}(Peak to peak):1.9kV、周波数:1.0kHz)を重畳させ、現像バイアスは650(-V)とした。各感光体サンプルを搭載したプロセスカートリッジは、それぞれ同じ現像 30
剤を充填してシアンステーション、マゼンタステーション、イエローステーション、ブラックステーションにセットし、1万枚毎にステーションをローテーションさせながらトータル4万枚の画像出力を繰り返し行い、その後の画像評価を行った。試験環境は、28℃75%RHで行った。

なお、画像評価のレベルは、以下の4段階で表した。◎：非常に良好なレベル、○：若干画質劣化が見られるが問題ないレベル、△：明らかに画像欠陥が認められるレベル、×：画像欠陥の影響が大きく画像品質が非常に悪いレベル。これらの結果を表12に示す。

【0347】

【表 1 2】

	電荷ブロッ キング層用 塗工液	感光体	地汚れ		その他の 異常画像
			初期	4 万枚後	
実施例 5 0	塗工液 5	感光体 5 1	○	○～△	僅かに色再現性が悪い
実施例 5 1	塗工液 4	感光体 5 2	○	○	僅かに色再現性が悪い
実施例 5 2	塗工液 2	感光体 5 3	◎	○	僅かに色再現性が悪い
実施例 5 3	塗工液 3	感光体 5 4	◎	◎	良好
実施例 5 4	塗工液 8	感光体 5 5	◎	◎	良好
実施例 5 5	塗工液 5	感光体 5 6	◎	○	僅かに色再現性が悪い
比較例 1 0	塗工液 1	感光体 5 7	×	×	色再現性が悪い
比較例 1 1	塗工液 6	感光体 5 8	△～×	×	色再現性が悪い
比較例 1 2	—	感光体 5 9	△	△～×	色再現性が悪い
比較例 1 3	塗工液 5	感光体 6 0	△～×	×	モアレの発生
比較例 1 4	塗工液 5	感光体 6 1	×	×	色再現性が悪い

10

20

【0 3 4 8】

表 1 2 から明らかなように、電荷ブロッキング層中の N-アルコキシメチル化ナイロンのトータルイオン量が 2 0 0 ～ 5 0 0 p p m の範囲にある本発明の感光体を用いた場合には、フルカラー画像形成装置で繰り返し使用した場合においても、地汚れ特性が良好であり、また色再現性も良好であることが判る。このことは、先の表 3 の結果（成膜性）を反映しているものと考えられる。

30

【0 3 4 9】

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。

(顔料合成例 1 0)

顔料合成例 1 における結晶変換溶媒をテトラヒドロフランから 2-ブタノンに変更した以外は、顔料合成例 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。

顔料合成例 1 の場合と同様に、顔料合成例 1 0 で作製したチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルを測定した。これを図 1 7 に示す。図 1 7 より、顔料合成例 1 0 で作製されたチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルにおける最低角は、顔料合成例 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。

40

【0 3 5 0】

(測定例 1)

顔料合成例 1 で得られた顔料 (最低角 7. 3 °) に特開昭 6 1-2 3 9 2 4 8 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 1 8 に示す。

【0 3 5 1】

50

(測定例 2)

顔料合成例 10 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 19 に示す。

【0352】

図 18 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 19 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 18 のスペクトルとは明らかに異なっている。

10

以上のことから、本願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。

【図面の簡単な説明】

【0353】

【図 1】従来の積層感光体の構成例の説明図である。

【図 2】従来の積層感光体の他の構成例の説明図である。

【図 3】本発明の電子写真感光体の構成例の説明図である。

【図 4】本発明の電子写真感光体の別の構成例の説明図である。

【図 5】本発明の電子写真感光体の別の構成例の説明図である。

20

【図 6】不定形チタニルフタロシアニンの TEM 像を示す。

【図 7】結晶チタニルフタロシアニンの TEM 像を示す。

【図 8】短時間で結晶変換を行った場合の結晶チタニルフタロシアニンの TEM 像を示す。

。

【図 9】分散時間の短い結晶チタニルフタロシアニン分散液の写真を示す。

【図 10】分散時間の長い結晶チタニルフタロシアニン分散液の写真を示す。

【図 11】図 9 と図 10 の結果をグラフ化したものである。

【図 12】本発明の画像形成装置の説明図である。

【図 13】本発明のタンデム方式のフルカラー画像形成装置の説明図である。

【図 14】本発明のプロセカートリッジの一例の説明図である。

30

【図 15】顔料合成例 1 で得られたチタニルフタロシアニン粉末の X 線回折スペクトル図である。

【図 16】顔料合成例 1 で得られた水ペーストの乾燥粉末の X 線回折スペクトル図である。

。

【図 17】顔料合成例 10 で得られたチタニルフタロシアニン結晶の XD スペクトル図である。

【図 18】測定例 1 の X 線回折スペクトル図である。

【図 19】測定例 2 の X 線回折スペクトル図である。

【符号の説明】

【0354】

40

- 1、1 C、1 M、1 Y、1 K 感光体
- 2、2 C、2 M、2 Y、2 K 帯電部材
- 3、3 C、3 M、3 Y、3 K レーザー光
- 4、4 C、4 M、4 Y、4 K 現像部材
- 5、5 C、5 M、5 Y、5 K クリーニング部材
- 6 C、6 M、6 Y、6 K 画像形成要素
- 7 転写紙
- 8 給紙コロ
- 9 レジストローラ
- 10 転写搬送ベルト

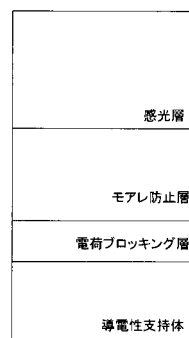
50

1 1 C、1 1 M、1 1 Y、1 1 K 転写ブラシ
1 2 定着装置

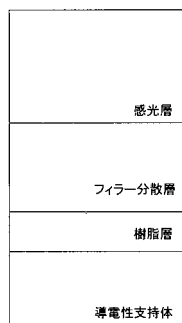
【図 1】



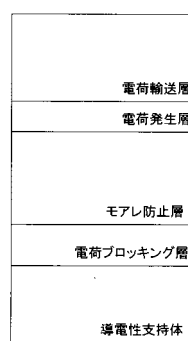
【図 3】



【図 2】



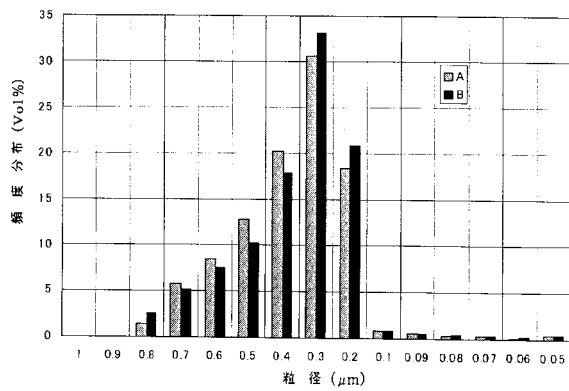
【図 4】



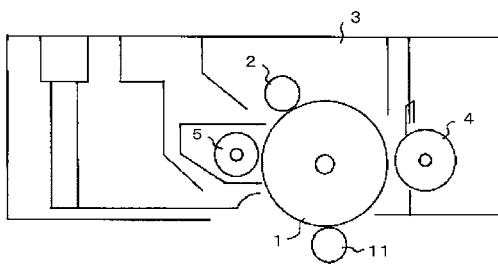
【図 5】

保護層
電荷輸送層
電荷発生層
モアレ防止層
電荷ブロッキング層
導電性支持体

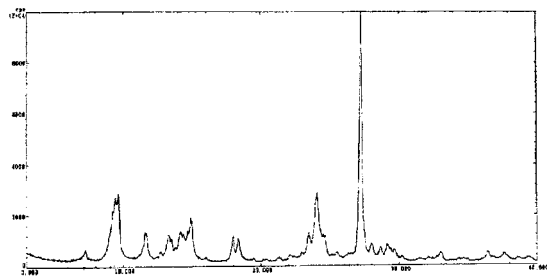
【図 1 1】



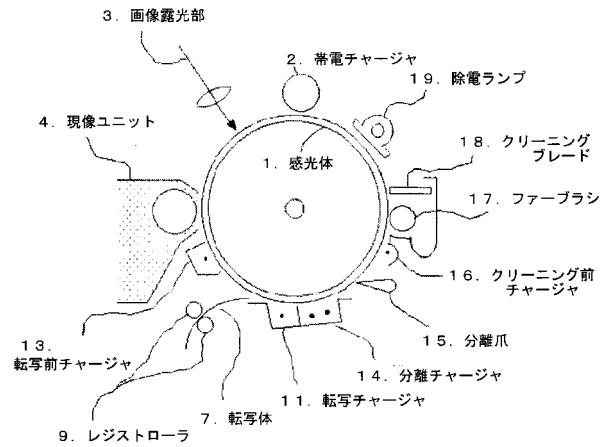
【図 1 4】



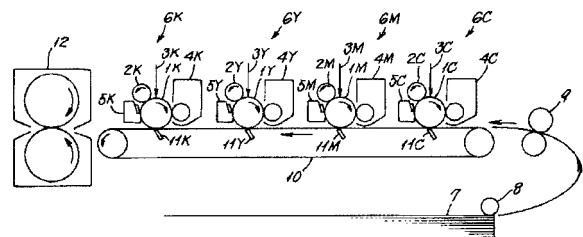
【図 1 5】



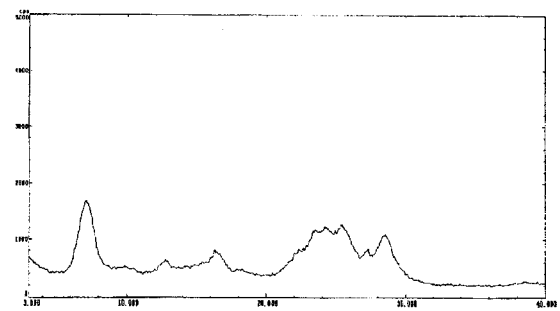
【図 1 2】



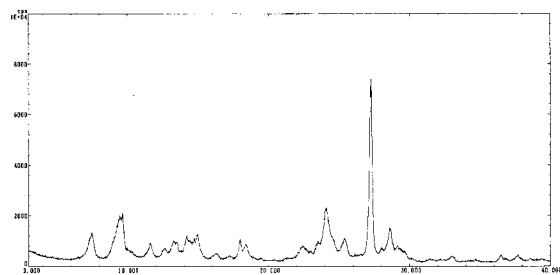
【図 1 3】



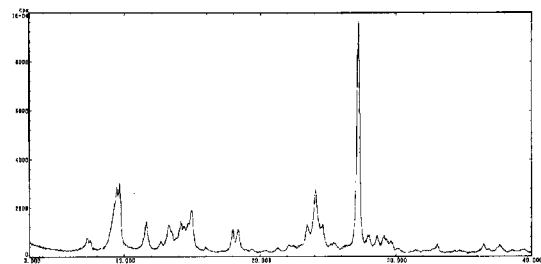
【図 1 6】



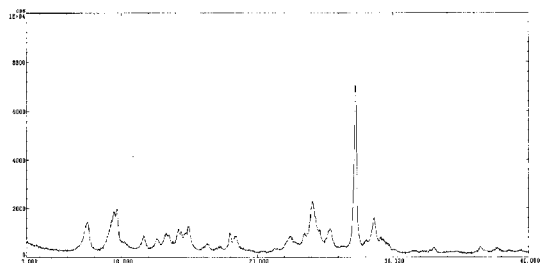
【図 1 7】



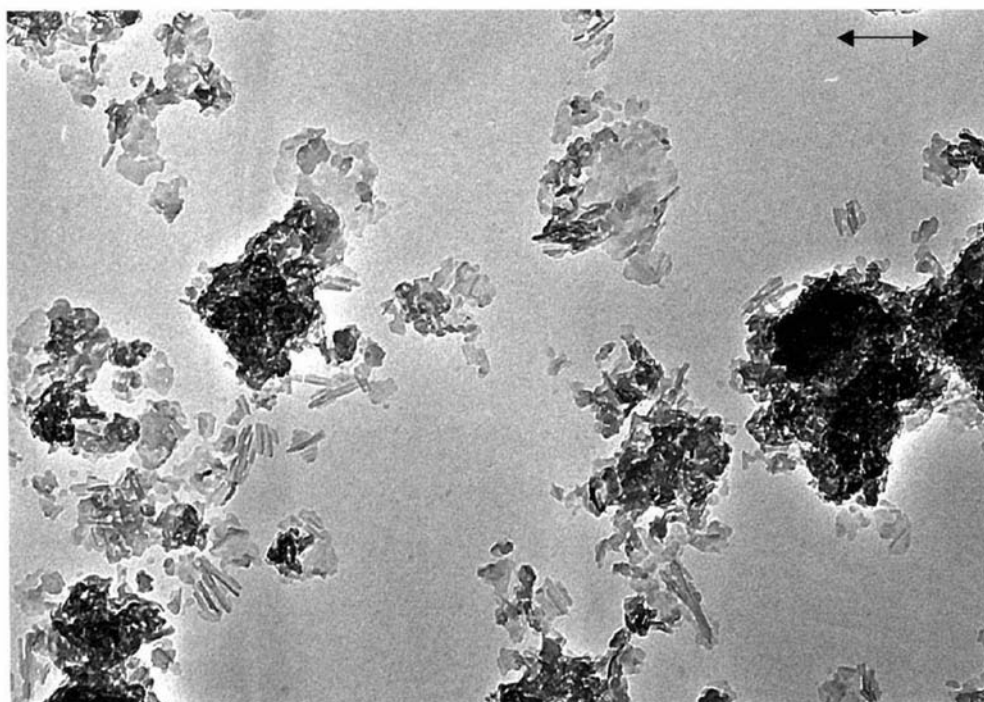
【図 18】



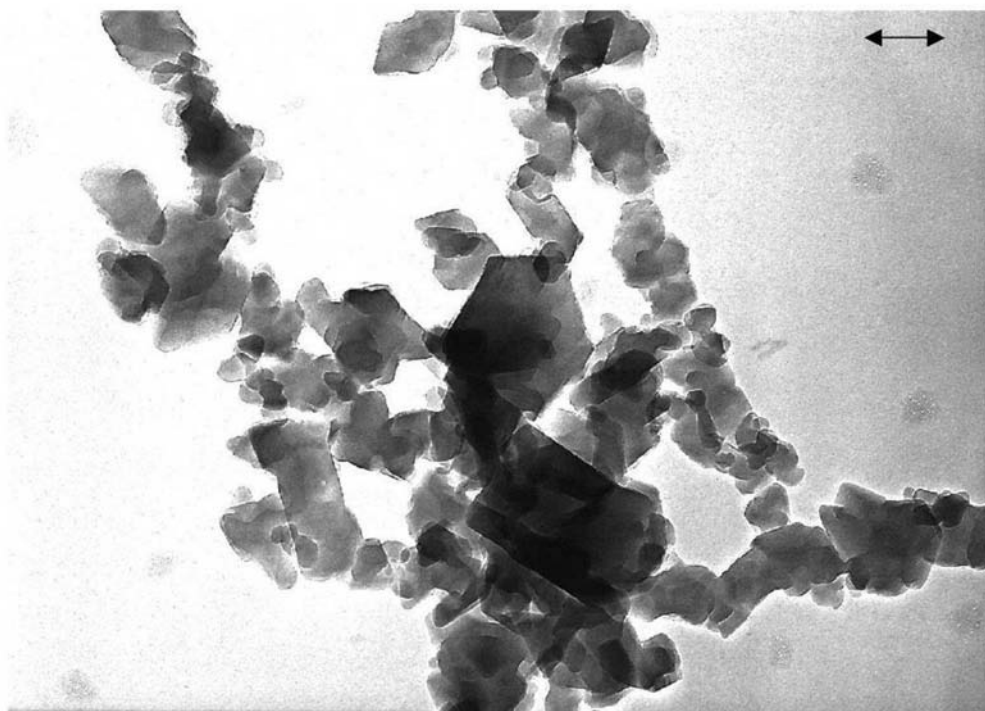
【図 19】



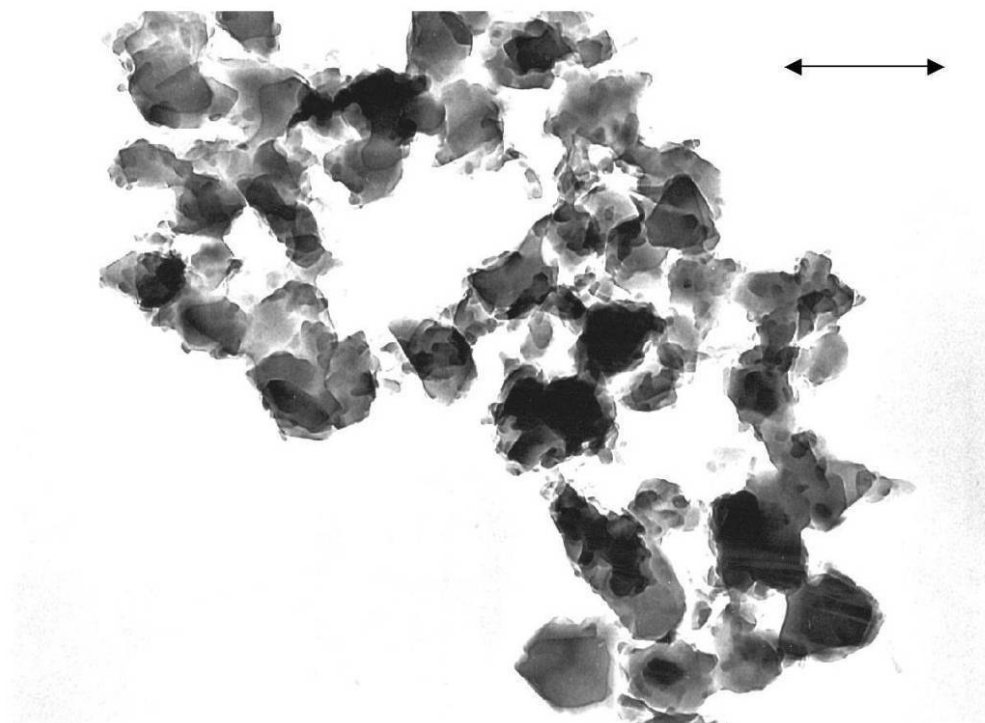
【図 6】



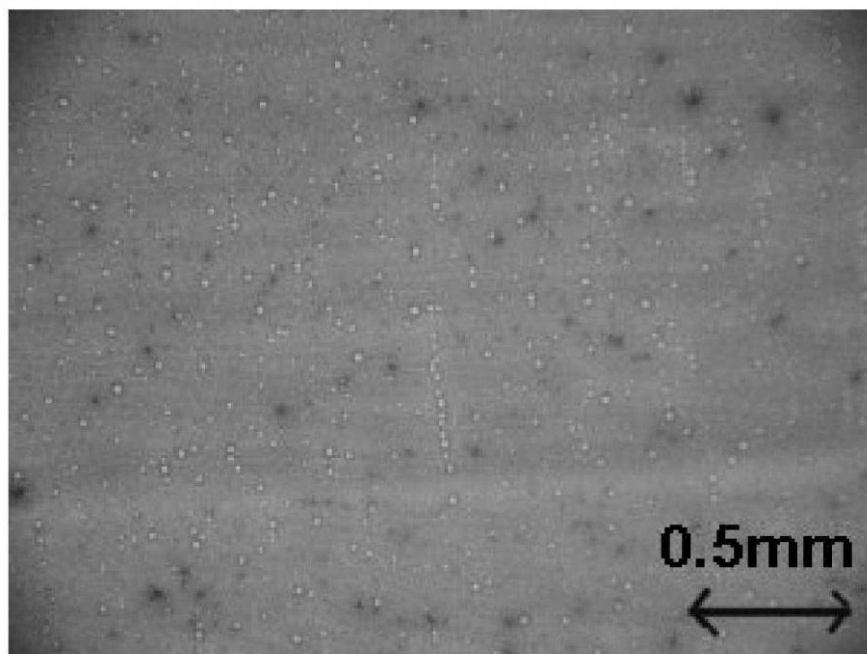
【図 7】



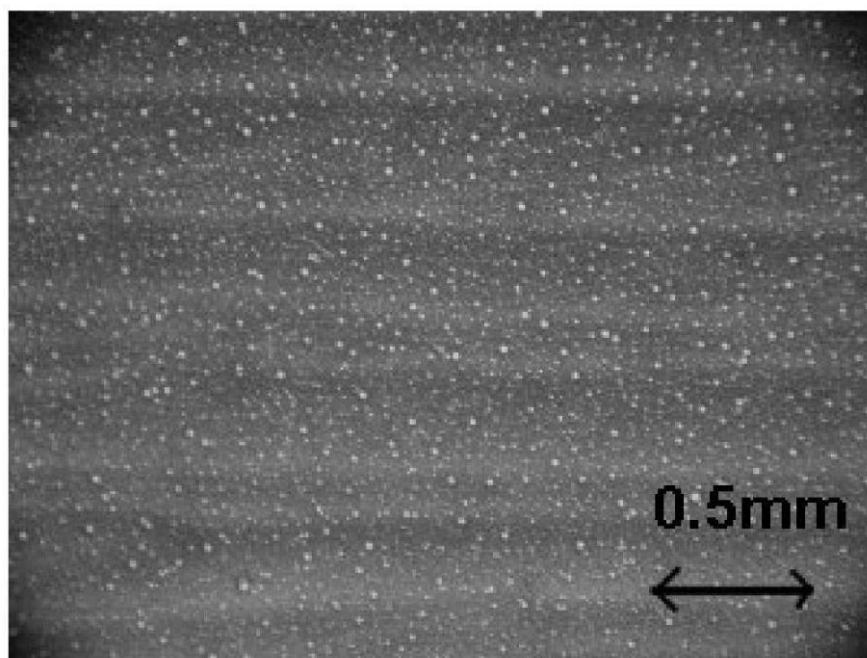
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	G 0 3 G 5/147 5 0 2	
	G 0 3 G 5/147 5 0 3	
	G 0 3 G 5/147 5 0 4	

(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 大田 勝一
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 AA03 AA04 AA05 AA19 AA34 AA35 AA43 AA44 AA48 AA50
BA12 BA39 BB07 BB08 BB28 BB37 BB49 BB58 BB59 CA06
CA29 CA33 EA05 EA13 FA17 FA27