

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-361984

(P2004-361984A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 5/04

G03G 5/06

G03G 5/14

F I

G03G 5/04

G03G 5/06 348

G03G 5/06 360C

G03G 5/06 371

G03G 5/14 101E

テーマコード (参考)

2H068

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-280291 (P2004-280291)

(22) 出願日 平成16年9月27日 (2004.9.27)

(62) 分割の表示 特願平9-233277の分割

原出願日 平成9年8月15日 (1997.8.15)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

(72) 発明者 有賀 保

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 梅田 実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 島田 知幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真方法、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 導電性支持体上に金属酸化物を分散する層及び感光層を有する新規な感光体、特に導電性支持体上に金属酸化物を分散する層及び感光層を有し長期間の使用後にも黒点等の異常画像が発生しにくい感光体を提供すること。

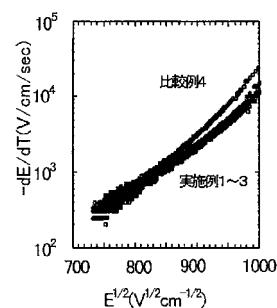
【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも金属酸化物を分散する層及び感光層を有した感光体において、感光体を帯電させた際の暗所下における暗減衰速度の式(1)の傾きmが、 $760\text{ V}^{1/2}\text{ cm}^{-1/2} < E^{1/2} < 1000\text{ V}^{1/2}\text{ cm}^{-1/2}$ において0.006 ($\text{cm}^{1/2}\text{ volt}^{-1/2}$)以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【数1】

$$\log_{10}(-dE/dT) = mE^{1/2} \dots \dots (1) \text{ 式}$$

(式中、Eは電界 (volt cm^{-1})、なお、ここでの電界は感光体帯電電位を感光層の膜厚で割った値とする。Tは時間(秒)を表わす。)

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも金属酸化物を分散する層及び感光層を有した感光体において、感光体を帯電させた際の暗所下における暗減衰速度の式(1)の傾き m が、 $760\text{ V}^{1/2}\text{ cm}^{-1/2} < E^{1/2} < 1000\text{ V}^{1/2}\text{ cm}^{-1/2}$ において $0.006(\text{ cm}^{1/2}\text{ volt}^{-1/2})$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【数 1】

$$\log_{10}(-dE/dT) = mE^{1/2} \cdots \cdots (1) \text{ 式}$$

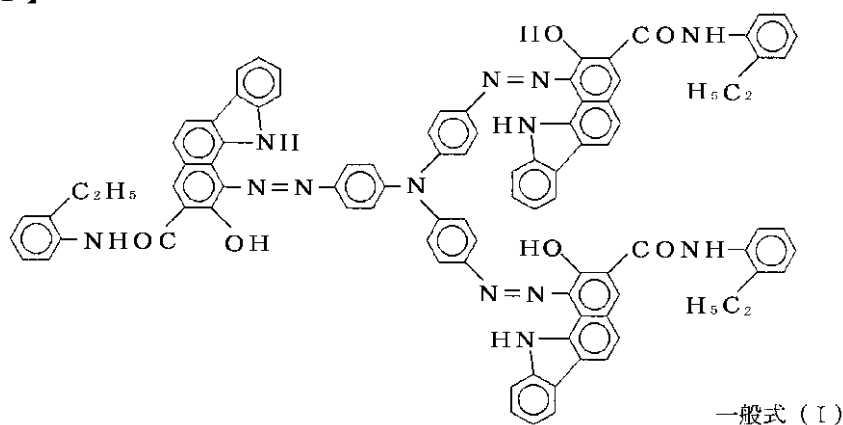
10

(式中、 E は電界(volt cm^{-1})、なお、ここでの電界は感光体帯電電位を感光層の膜厚で割った値とする。 T は時間(秒)を表わす。)

【請求項 2】

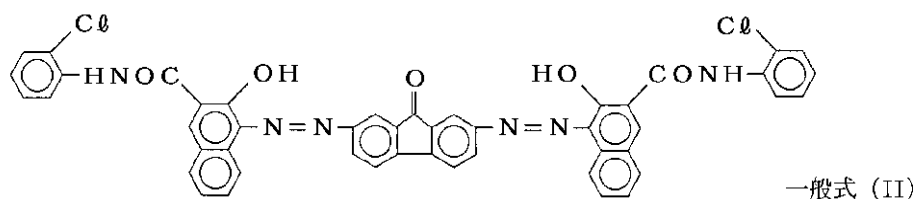
感光層中に少なくとも下記構造の化合物の1種或いは2種含有する請求項1に記載の条件を有する電子写真感光体。

【化 1】



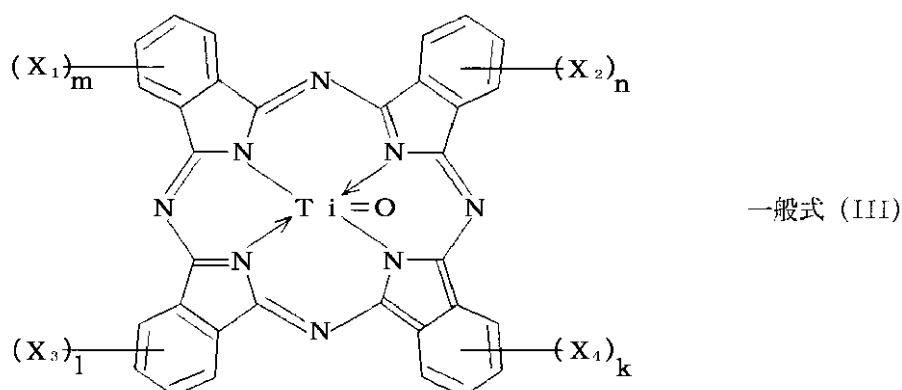
20

【化 2】



30

【化 3】



40

50

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

【請求項 3】

反転現像手段を有する電子写真装置であって、電子写真感光体の表面に絶対値で 600 V 以上の暗部電位を形成しうる帯電手段を具備し、かつ感光層の膜厚が 20 μm 以下で、かつ請求項 1 で表わされる関係を有する感光体を使用する電子写真方式。

【請求項 4】

少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、請求項 1 で記載された関係を有する電子写真感光体を用いた電子写真装置。

10

【請求項 5】

少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、請求項 1 で記載された関係を有する電子写真感光体を用いた電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、電子写真感光体並びにそれを用いた電子写真方法及び電子写真装置並びに電子写真装置用プロセスカートリッジに関し、詳しくは、繰り返し使用によっても感光体の帯電電位と残留電位の安定性に優れた電子写真感光体並びにそれを用いた電子写真方法及び電子写真装置並びに電子写真装置用プロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に電子写真方式とは、光導電性の感光体をまず暗所で例えばコロナ放電によって帯電させ、次いで像露光し、露光部のみの電荷を選択的に散逸せしめて静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料等の着色剤と高分子物質等の結合剤とから構成される検電微粒子（トナ）で現像し、可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。

30

このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、

- (1) 暗所で適当な電位に帯電できること
- (2) 暗所において電荷の散逸が少ないこと
- (3) 光照射によって速やかに電荷を散逸できること

である。

【0003】

電子写真方式による複写機等の電子写真装置において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものにセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機物質があるが、生産性、可撓性、熱や機械的な衝撃性に欠点がある。この無機物質の欠点を排除するためにさまざまな有機物質を用いた電子写真用感光体があり、それらは一般に廃棄性、大量生産性に優れている。また、光感度を向上させるために電荷発生層と電荷輸送層を積層させた機能分離型の感光体がある。

40

【0004】

このような有機素材の感光体の場合、しばしば局所的な帯電低下が起こり、特に反転現像の場合に異常画像（黒点）が発生することがある。以上のような問題を解決する手段として、感光層と基体との間に中間層を設けることが提案されており、このような中間層のうち金属酸化物（酸化チタン、酸化スズ等）を樹脂中に分散させたもの〔特開昭 61-204642 号公報（特許文献 1）〕等が知られている。このような樹脂中に金属酸化物を分散した中間層を設けた感光体は、初期においては、特に大きな問題は生じないが、長期

50

間使用した場合、徐々に画像上の欠陥（地汚れ、白抜け）が顕著となるという不具合が生じた。

【0005】

この改良のため、金属酸化物を分散させた中間層と導電性基板の間にフィラーの存在しない中間層を設ける方法が、特開昭63-289554号公報（特許文献2）、特開昭64-31163号公報（特許文献3）等に記載されている。一方、 Sb_2O_3 を含む SnO_2 で被覆した酸化チタンを分散した下引き層と光導電層の間に樹脂のみの層を設けた感光体も特開昭61-36755号公報（特許文献4）に記載されている。しかしながら、この方法においても黒ポチ等異常画像防止は十分でなかった。

【0006】

【特許文献1】特開昭61-204642号公報

【特許文献2】特開昭63-289554号公報

【特許文献3】特開昭64-31163号公報

【特許文献4】特開昭61-36755号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、導電性支持体上に金属酸化物を分散する層及び感光層を有する新規な感光体、特に導電性支持体上に金属酸化物を分散する層及び感光層を有し長期間の使用後にも黒点等の異常画像が発生しにくい感光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、導電性支持体上に金属酸化物を分散する層及び感光層を有した感光体において、暗所下における暗減衰速度の式（1）の傾き m が、 $760\text{V}^{1/2}\text{cm}^{-1/2} < E^{1/2} < 1000\text{V}^{1/2}\text{cm}^{-1/2}$ 以下において 0.006 （ $\text{cm}^{1/2}\text{volt}^{-1/2}$ ）以下であるような感光体を使用すると黒点等の異常画像が発生しにくいことを見出した。

【0009】

【数1】

$$\log_{10}(-dE/dT) = mE^{1/2} \cdots \cdots (1) \text{式}$$

（式中、 E は電界（ volt cm^{-1} ）、なお、ここでの電界は感光体帯電電位を感光層の膜厚で割った値とする。 T は時間（秒）を表わす。）

【0010】

この理由は、現状では不明であるが、上記構造の感光体において、 m の値が上記範囲に入る場合は暗減衰速度 $\log(-dE/dT)$ と電界の平方根（ $E^{1/2}$ ）の直線性がよくこの場合は異常画像が発生し難い。また、異常画像（黒点）は発生する感光体は暗減衰速度 $\log(-dE/dT)$ と電界の平方根（ $E^{1/2}$ ）のプロットの傾き（ m ）に電界依存性があり、高電界で m が大きくなる傾向にある。実際に黒ポチに関しては暗部電位と現像電位の差が同じ場合、或いは双方の電位は同じで感光体膜厚のみ変えた場合で、感光体にかかる電界が大きいほど黒ポチ数が多くなる傾向にあることが確かめられた。また、このような m の値の電界による変化と異常画像との対応は感光層と電極の間に金属酸化物を含有する層を設けた場合に特徴的であり、この層が存在しない場合、例えば電極上に直接感光層を設けた場合に当てはまらない。

【0011】

電荷発生層付近に黒ポチの要因がある証拠は例えば黒ポチの観測される感光体のベルトの黒ポチ位置を特定しておき電荷輸送層のみを溶媒で除去した後に電荷輸送層を再塗布すると発生する黒ポチ位置は再塗布前と同一であるが電荷発生層をも除去分離後に再塗布すると位置が変化することから確かめられた。したがって、これらのことから類推して高電

10

20

30

40

50

界で急激に増加する暗減衰は電荷発生層付近（もちろん下引き層と電荷発生層の界面も含まれる）に起こる局所的な放電であり、これが黒ポチを引き起こすと考えられる。

【0012】

本発明の暗減衰特性を有する感光体が特に有効であるのは感光層の膜厚が小さい感光体を使用し、かつ暗部電位が高い電子写真方式を用いる場合である。このような場合は、感光体にかかる電界が高くなり、通常の感光体では高電界での暗減衰増大の影響を受けそれに伴い黒ポチが増大するためである。通常の感光体では電界強度 300000 V/cm 付近以上から黒ポチが発生する。

【0013】

斯して上記課題は、本発明の（１）「導電性支持体上に少なくとも金属酸化物を分散する層及び感光層を有した感光体において、感光体を帯電させた際の暗所下における暗減衰速度の式（１）の傾き m が、 $760 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2} < E^{1/2} < 1000 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ において $0.006 (\text{cm}^{1/2} \text{ volt}^{-1/2})$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

10

【0014】

【数２】

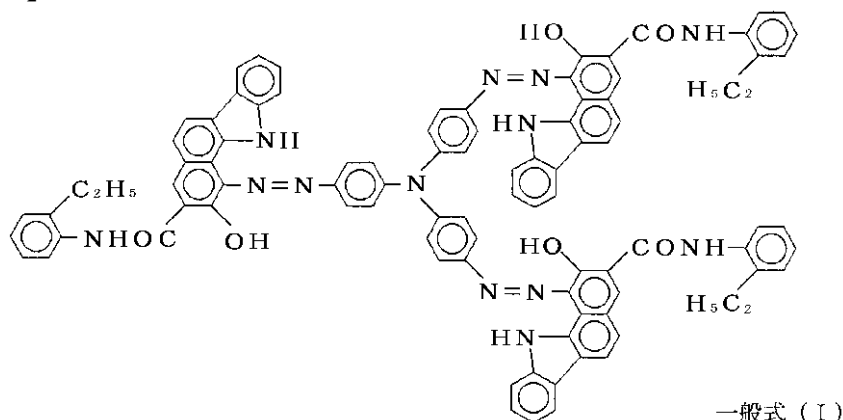
$$\log_{10} (-dE/dT) = mE^{1/2} \cdots \cdots (1) \text{ 式}$$

（式中、 E は電界（ volt cm^{-1} ）、なお、ここでの電界は感光体帯電電位を感光層の膜厚で割った値とする。 T は時間（秒）を表わす。）、「（２）「感光層中に少なくとも下記構造の化合物の１種或いは２種含有する前記（１）項に記載の条件を有する電子写真感光体。

20

【0015】

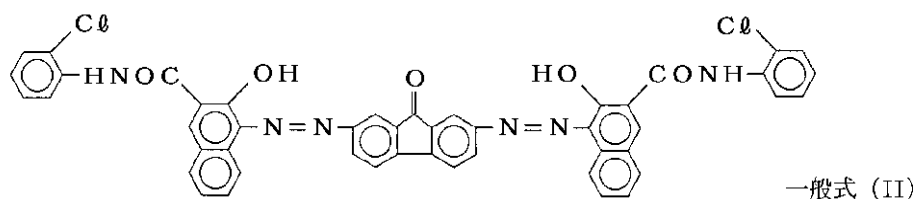
【化１】



30

【0016】

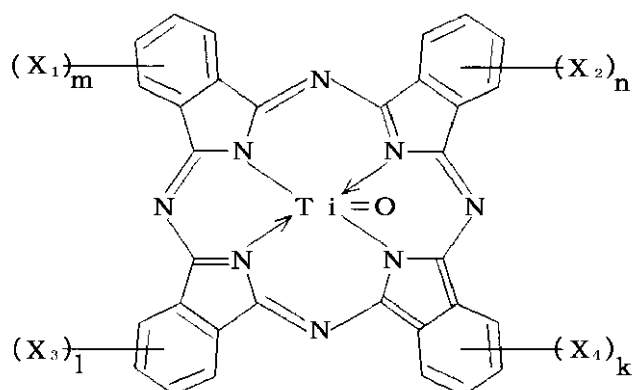
【化２】



40

【0017】

【化 3】



一般式 (III)

10

(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立に各種ハロゲンを表わし、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に 0～4 の数字を表わす。)、(3)「反転現像手段を有する電子写真装置であって、電子写真感光体の表面に絶対値で 600 V 以上の暗部電位を形成しうる帯電手段を具備し、かつ感光層の膜厚が 20 μm 以下で、かつ前記 (1) 項で表わされる関係を有する感光体を使用する電子写真方式。」、(4)「少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、前記 (1) 項で記載された関係を有する電子写真感光体を用いた電子写真装置。」および (5)「少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、前記 (1) 項で記載された関係を有する電子写真感光体を用いた電子写真装置用プロセスカートリッジ。」により達成される。

20

【発明の効果】

【0018】

以上、詳細かつ具体的な説明から明らかなように、本発明は、導電性支持体に少なくとも金属酸化物を分散する層及び感光層を有した感光体において、暗所下における暗減衰速度の式 (1) の傾き m が、 $760 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2} < E^{1/2} < 1000 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ 以下において $0.006 (\text{cm}^{1/2} \text{ volt}^{-1/2})$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体、

30

【0019】

【数 3】

$$\log_{10} (-dE/dT) = mE^{1/2} \cdots \cdots (1) \text{ 式}$$

(式中、 E は電界 (volt cm^{-1})、なお、ここでの電界は感光体帯電電位を感光層の膜厚で割った値とする。 T は時間 (秒) を表わす。)、とすることにより、長期間使用後でも異常画像の少ない感光体を得ることができるという極めて優れた効果を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0020】

以下、本発明を図面を基にして詳細に説明する。図 1 は、本発明の感光体の層構成例を示す断面図である。ここでは導電性支持体 (31) 上に金属酸化物を分散する層 (32)、その上に感光層 (33) を設けた構成が基本である。また、図 2 に示されるように、感光層は電荷発生物質を含有する層 (33a)、及び電荷輸送物質を含有する層 (33b) に機能分離されていてもよい。さらに、感光体の表面保護のため、感光層の上に保護層を設けてもよい。その他必要に応じて各種の中間層を設けてもよい。

【0021】

導電性支持体 (31) としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 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

50

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、エンドレスベルト状のプラスチック、紙等に被覆したもの等を使用することができる。エンドレスベルト状とは、シート状の支持体の端部同士を接着した円筒の形状、及び継ぎ目のない可撓性のある円筒の形状を指す。また、ドラム形状での使用も可能である。金属酸化物の分散層(32)に使用する金属酸化物としては ZnO 、 TiO_2 、 ZnS 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 等或いはその表面処理したものが含まれる。感光層(3)の例としては、色素増感された酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸亜鉛等の光導電性粉体、無定形シリコン粉体、スクエアリック塩顔料、フタロシアニン顔料、アズレニウム顔料、アゾ顔料等を必要に応じて結着剤樹脂及び／又は後述する電子供与性化合物と共に塗布形成されたもの、またピリリウム系染料とビスフェノールA系のポリカーボネートとから形成される共晶錯体に電子供与性化合物を添加した組成物を用いたもの等が挙げられる。結着剤樹脂としては後述する機能分離型感光体と同様のものを使用することができる。この単層型感光体の厚さは5~30 μm が適当である。

【0022】

次に図2に基いて、電荷発生層と電荷輸送層が機能分離した感光体について述べる。感光体の電荷発生層(33a)について説明すると、電荷発生層(33a)は、電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を用いることができる。バインダー樹脂としては、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-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド等が用いられる。これらのバインダー樹脂は、単独又は2種類以上の混合物として用いることができる。

【0023】

電荷発生物質としては、公知の材料を用いることができる。例えば金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチルルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチルルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、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エキノン系顔料、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等が挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独又は2種類以上の混合物として用いることができる。なお、電荷発生層中に電荷輸送物質を含有させてもよい。

【0024】

次に機能分離型感光体の電荷輸送層(33b)について説明する。電荷輸送層(33)は、電荷輸送物質及びバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。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。

【0025】

電子輸送物質としては、例えば、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド等の電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、本発明の電子写真感光体に単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0026】

正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられ

10

20

30

40

50

る。例えば、ポリ-N-カルバゾール及びその誘導体、ポリ-γ-カルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、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、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、スチリルピラリゾン、フェニルヒドラゾン類、α-フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体等が挙げられる。これらの正孔輸送物質は、本発明の電子写真感光体に単独または2種以上混合して用いることができる。

【0027】

電荷輸送層(33)に用いられるバインダー樹脂としては、ポリカーボネート(ビスフェノールA型、ビスフェノールZ型等)、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリアクリラート、ポリアクリルアミド、フェノキシ樹脂等が用いられる。これらのバインダー樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0028】

以下、さらに図面を用いて本発明の電子写真方法並びに電子写真装置を詳しく説明する。図3は、本発明の電子写真プロセス、電子写真装置の1例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3において、この電子写真装置は、ドラム状の感光体(1)の上面に、近接しかつ円周に沿って、反時計方向に、除電露光部(2)、帯電チャージャ(3)、イレーサ(4)、画像露光部(5)、現像ユニット(6)、転写前チャージャ(7)、転写チャージャ(10)、分離チャージャ(11)、分離爪(12)、クリーニング前チャージャ(13)、ファブブラシ(14)、クリーニングブラシ(15)を順次付設してなる。さらに転写紙(9)を、感光体(1)と転写チャージャ(10)および分離チャージャ(11)の間に送りこむための、レジストローラ(8)を付設している。感光体(1)は、ドラム状の導電性支持体とその上面に密着した感光層からなり、反時計方向に回転する。

【0029】

上記の電子写真装置を使用した電子写真方法においては、感光体(1)は、反時計方向に回転して、帯電チャージャ(3)で正または負に帯電され、さらにイレーサ(4)によって、残留トナーが清掃された後、画像露光部(5)からの露光によって、静電潜像を感光体(1)上に形成する。転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージャと分離チャージャを併用したものが効果的である。

【0030】

また画像露光部(5)および除電ランプ(2)等で使用する光源としては、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)等の発光物を使用することができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。かかる光源等は、図5に図示した工程の他に、光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、或いは前露光等の工程を設けることにより、感光体に光が照射される際にも用いることができる。

【0031】

現像ユニット(6)において、感光体(1)上にトナーを付着させて静電潜像を現像し、転写前チャージャ(7)によって、トナー像の帯電状態を調整した後、転写チャージャ(10)により転写紙(9)にトナー像を転写し分離チャージャ(11)によって感光体(1)と転写紙(9)との静電的付着状態を解消し、分離爪(12)によって転写紙(9)

10

20

30

40

50

）を感光体（１）から分離する。転写紙（９）の分離後、クリーニング前チャージャ（１３）ファークブラシ（１４）およびクリーニングブラシ（１５）により感光体（１）表面を清掃する。このクリーニングは、クリーニングブラシ（１５）だけで、残存するトナーを除去することにより行うこともできる。

【００３２】

感光体に正または負の帯電を施して画像露光を行った場合、感光体上には正または負の静電潜像が形成される。これを、負または正に帯電した極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、逆に正または負に帯電した極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像には、公知の方法を適用することができ、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

10

【００３３】

この例においては導電性支持体はドラム状のものとして示されているが、シート状、エンドレスベルト状のものを使用することができる。クリーニング前チャージャとしては、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）、帯電ローラなどをはじめとする公知の帯電手段を用いることができる。また転写チャージャおよび分離チャージャには、通常上記の帯電手段を、使用することができるが、図３に示すように、転写チャージャと分離チャージャを一体化した帯電器は、効率的で好ましい。クリーニングブラシには、ファークブラシ、マグファークブラシなどをはじめとする公知のものを使用することができる。

【００３４】

20

図４は、本発明の別の電子写真プロセス、電子写真装置の例を説明する概略図を示す。この例においてベルト状の感光体（２１）は、特定の不純物含有量が規定された $TiOPc$ 感光層を有しており、駆動ローラ（２２ａ）、（２２ｂ）により駆動され、帯電チャージャ（２３）による帯電、像露光源（２４）による画像露光、現像（図示せず）、転写チャージャ（２５）による転写、クリーニング前露光部（２６）によるクリーニング前露光、クリーニングブラシ（２７）によるクリーニング、除電光源（２８）による除電からなる一連の画像操作が順次繰り返し行われる。なお、この場合クリーニング前露光部の露光は、感光体（２１）の導電性支持体側より行われる。勿論この場合導電性支持体は、透光性である。

【００３５】

30

以上に図示した電子写真プロセスは、本発明の実施態様を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば図４においてクリーニング前露光は、感光層側から行うことができるし、また画像露光部および除電露光部の露光を、導電性支持体側から行うこともできる。

【００３６】

一方、光照射工程としては像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に、転写前露光、像露光のプレ露光およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に本発明の光照射を行なうこともできる。

【００３７】

40

以上に示すような本発明の画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタなどの装置内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段などを含んだ一つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として図５に示すものが挙げられる。図５に示されるプロセスカートリッジは、感光体（１６）の周囲に配置された帯電チャージャ（１７）、クリーニングブラシ（１８）、画像露光部（１９）、現像ローラ（２０）等からなるコンパクトな構造を有する。

【実施例】

【００３８】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこの実施例により制約を受け

50

るものではない。なお、実施例中の「部」は全て重量部である。

実施例 1 15 cm 硬質ガラスポットに容積の 1/2 量の 1 cm アルミナ焼結ボールと酸化アルミ及び酸化ジルコニウム処理した酸化チタン（商品名：CR97、石原産業（株）社製）の鉄粉 500 g とオイルフリーアルキド樹脂 120 g と固形分濃度 60 重量%のブチルメラミン樹脂 70 g をメチルエチルケトン 400 g で希釈し、ミリングして内径 30 mm のアルミニウムドラム上に浸漬塗布を行ない 130℃で 20 分間、加熱乾燥硬化させ、約 3.5 ミクロンの酸化チタン分散層を設けた。電荷発生物質として一般式（I）で表わされる化合物を 45 部とシクロヘキサノン 1000 部を 70 時間粉碎混合した後でポリビニルブチラール 20 部溶解したシクロヘキサノン溶液 1000 部を加え、更にメチルエチルケトン 1000 部を加え、ボールミル中で 2 時間粉碎混合し電荷発生層塗工液とした。これを前記酸化チタン分散層上に約 0.3 μm の厚さとなるように塗工して電荷発生層を作製した。

10

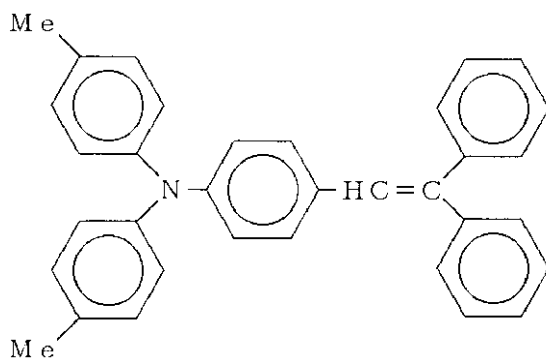
【0039】

一方、ジクロロメタンを 2500 部、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹脂（（株）帝人化成社製）300 部を攪拌溶解させ、更に下記構造の電荷発生物質を 210 部、2,5-ジターシャリブチルハイドロキノン 1.00 部、トリス（2,4-ジターシャリブチルフェニル）ホスファイトを 2 部、滑剤としてシリコンオイル 0.05 部を添加し攪拌溶解させ電荷輸送層塗工液を作製した。これを前記電荷発生層上に浸漬塗工法により塗布し、110℃で 20 分乾燥させ約 28 ミクロンの電荷輸送層を作製し、実施例感光体 No. 1 とした。

20

【0040】

【化 4】



30

【0041】

実施例 2 実施例 1 において、酸化チタン種を酸化アルミ及び有機物処理した酸化チタン（商品名：CR50-2、石原産業（株）社製）とした以外は、実施例 1 と同様にして実施例感光体 No. 2 を作製した。

実施例 3 実施例 1 において、酸化チタン種を酸化アルミ及び酸化ジルコニウム及び有機物処理した酸化チタン（商品名：CR57、石原産業（株）社製）とした以外は、実施例 1 と同様にして実施例感光体 No. 3 を作製した。

40

【0042】

比較例 1 実施例 1 において、酸化チタン種を（商品名：CREL、石原産業（株）社製）とした以外は、実施例 1 と同様にして比較例感光体 No. 1 を作製した。次にこうして得られた積層型電子写真感光体の暗減衰速度を調べるため静電複写紙試験装置（（株）川口電気製作所製、SP428 型）を用いて暗所での所定の電位になるだけのコロナ放電を行なって帯電させた後、電位減衰の時間変化を追うことにより求めた。電界値はその時間の電位を感光層（電荷発生層＋電荷輸送層）の膜厚で割って求めた。リファックス BL-100（品名）を用いて、6 万枚の通紙試験を行なった後の異常画像（地汚れ点）の発生個数を評価した。結果を表 1 に示す。

50

【0043】

【表1】

	発生個数 (個/cm ²)	式(1)のm値 (cm ^{1/2} volt ^{-1/2})
実施例1	5	0.0057
実施例2	4	0.0056
実施例3	2	0.0055
比較例1	50	0.0064<(at E ^{1/2} >900)

10

【0044】

これら感光体の暗減衰速度の電界の平方根に体するプロットを図6に示す。図6に示すように黒点の少ない実施例の場合は暗減衰速度と電界の平方根とのプロットの直線性がよく(mが一定)、黒点の多い比較例1の場合は傾きmが高電界にて大きくなる傾向にある。それぞれの式(1)における傾きも併せて表1に示した。

20

【0045】

実施例4

実施例1において、酸化チタン種を(商品名:CREL、石原産業(株)社製)とし、更に酸化チタン分散層と電荷発生層の間にポリアミド樹脂の約0.2μmの層を設け、かつ電極を内径60mmのニッケルベルトとした以外は実施例1と同様にして実施例感光体No.4を作製した。

比較例2 実施例4においてポリアミドの中間層を設けない以外は実施例4と同様にして比較例感光体No.2を作製した。

【0046】

実施例4、比較例2の感光体を使用して市販レーザープリンタSP2000((株)リコー社製)を用いて、6万枚通紙試験を行なった。その結果の異常画像の個数を表2に示す。

30

【0047】

【表2】

	発生個数 (個/cm ²)	式(1)のm値 (cm ^{1/2} volt ^{-1/2})
実施例4	5	0.0051
比較例2	90	0.006<(at E ^{1/2} >900)

40

【0048】

実施例5

実施例1において、電荷発生材を一般式(III)で表わされるオキシチタニルフタロシアンとした以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。ただし、電荷輸送層の膜

50

厚は $18\ \mu\text{m}$ とした。

比較例 3

比較例 1 において、電荷発生材を一般式 (I I I) で表わされるオキシチタニルフタロシアニンとした以外は比較例 1 と同様にして感光体を作製した。ただし、電荷輸送層の膜厚は $18\ \mu\text{m}$ とした。

実施例 6

実施例 1 において、電荷発生材を一般式 (I) の化合物対一般式 (I I) の化合物を 1 : 4 の重量比率とした以外は実施例 1 と同様にして感光体を作製した。ただし、電荷輸送層の膜厚は $18\ \mu\text{m}$ とした。

比較例 4

比較例 1 において、電荷発生材料を一般式 (I) の化合物対一般式 (I I) の化合物を 1 : 4 の重量比率とした以外は比較例 1 と同様にして感光体を作製した。ただし、電荷輸送層の膜厚は $18\ \mu\text{m}$ とした。

【0049】

実施例 5 及び 6、比較例 3 及び 4 の感光体を使用して装置 ((株) リコー製ファクシミリ (商品名: リファックス B L - 100)) にて 6 万枚の通紙試験を行なった。その結果の異常画像の個数を表 3 に示す。

【0050】

【表 3】

	発生個数 (個 / cm^2)	式 (1) の m 値 ($\text{cm}^{1/2} \text{ volt}^{-1/2}$)
実施例 5	35	0.0057
比較例 3	500	$0.0064 < (a t \ E^{1/2} > 900)$
実施例 6	30	0.005
比較例 4	450	$0.008 < (a t \ E^{1/2} > 900)$

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図 1】本発明の感光体の層構造例を示す断面図である。

【図 2】本発明の感光体の別の層構造例を示す断面図である。

【図 3】本発明の電子写真方法及び電子写真装置の例を説明する概略図である。

【図 4】本発明の別の電子写真方法及び電子写真装置の例を説明する概略図である。

【図 5】本発明のさらに別の電子写真方法及び電子写真装置の例を説明する概略図である

【図 6】本発明の感光体の暗減衰速度と電界の平方根との関係をプロットしたものである

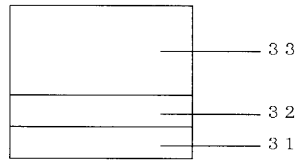
【符号の説明】

【0052】

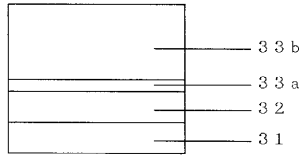
- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 4 イレーサ
- 5 画像露光部

6	現像ユニット	
7	転写前チャージャ	
8	レジストローラ	
9	転写紙	
10	転写チャージャ	
11	分離チャージャ	
12	分離爪	
13	クリーニング前チャージャ	
14	ファークラシ	
15	クリーニングブラシ	10
16	感光体	
17	帯電チャージャ	
18	クリーニングブラシ	
19	画像露光部	
20	現像ローラ	
21	感光体	
22 a	駆動ローラ	
22 b	駆動ローラ	
23	帯電チャージャ	
24	像露光源	20
25	転写チャージャ	
26	クリーニング前露光部	
27	クリーニングブラシ	
28	除電光源	
31	導電性支持体	
32	金属酸化物含有層	
33	感光層	
33 a	電荷発生層	
33 b	電荷輸送層	

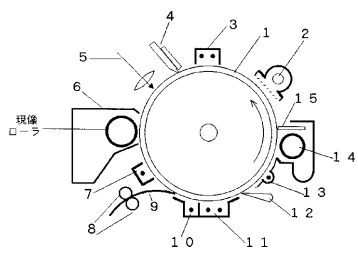
【図 1】



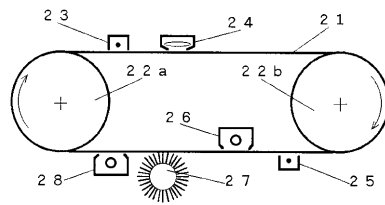
【図 2】



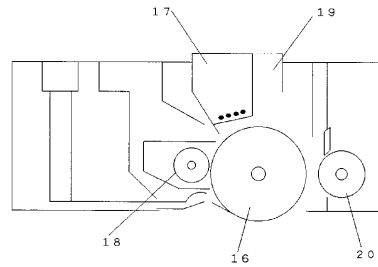
【図 3】



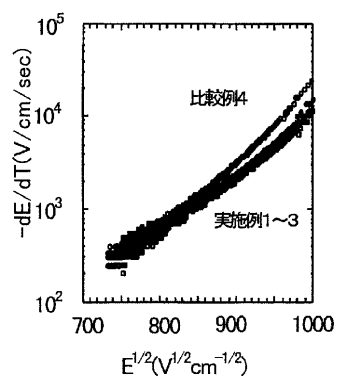
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(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 丹野 隆善
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 AA19 AA45 BA39 BA47 BA51 CA29 FA27

【要約の続き】