

(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2004-287104

(P2004-287104A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/05	G03G 5/05 101	2H035
G03G 5/06	G03G 5/05 102	2H068
G03G 5/07	G03G 5/05 104Z	2H200
G03G 5/10	G03G 5/06 312	
G03G 5/14	G03G 5/06 371	

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-79206 (P2003-79206)
 (22) 出願日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(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 戸田 直博
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 新美 達也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 北嶋 良一
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

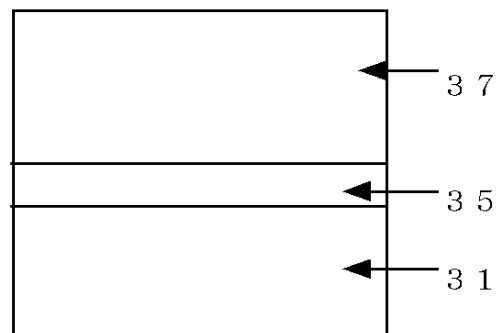
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、及び画像形成装置

(57) 【要約】

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

【解決手段】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料、及び重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が2.2以上のポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料、及び重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2.2 以上のポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層、非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に中間層の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料、及び重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 2.2 以上のポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とする電子写真感光体。

10

【請求項 3】

前記電荷発生材料の平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ電荷発生層を積層する面の表面粗さの $2/3$ 以下であり、また前記ポリビニルアセタール樹脂の数平均分子量がポリスチレン換算で 100,000 以上の樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記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 1 乃至 3 の何れかに記載の電子写真感光体。

20

【請求項 5】

前記チタニルフタロシアニンが Cu-K 線 (波長 1.542 \AA) に対するブラッグ角 2θ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有す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】

前記チタニルフタロシアニンが Cu-K 線 (波長 1.542 \AA) に対するブラッグ角 2θ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有し、 $7.4 \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないことを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 7】

前記チタニルフタロシアニンが、更に 26.3° にピークを有さない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】

前記チタニルフタロシアニン粒子の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下で、その標準偏差が $0.2 \mu\text{m}$ 以下になるまで分散を行ない、その後有効孔径が $3 \mu\text{m}$ 以下のフィルターにて濾過を行なった分散液を使用し、電荷発生層を塗工したことを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記チタニルフタロシアニンが、CuK の特性 X 線 (波長 1.542 \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サイズが $0.1 \mu\text{m}$ 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サイズが $0.3 \mu\text{m}$ を超えたものに成長する前に、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、濾過したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の電子写真感光体。

40

【請求項 10】

前記電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の電子写真感

50

光体。

【請求項 1 1】

前記電荷輸送層上に表面保護層を設けることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 1 2】

前記保護層に比抵抗 10^{10} ・ 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 1 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 3】

前記金属酸化物が、比抵抗 10^{10} ・ 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 1 2 に記載の電子写真感光体。

10

【請求項 1 4】

前記金属酸化物が、比抵抗 10^{10} ・ cm 以上の - アルミナであることを特徴とする請求項 1 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 5】

前記保護層に高分子電荷輸送材料を含有することを特徴とする請求項 1 1 乃至 1 4 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 1 6】

前記電子写真感光体の導電性支持体表面が、陽極酸化皮膜処理されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 1 5 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 1 7】

電荷輸送層の塗工溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる 1 種の非ハロゲン系溶媒を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 1 6 の何れかに記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項 1 8】

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要素が搭載されてなる画像形成装置であって、該電子写真感光体が請求項 1 乃至 1 6 の何れかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 1 9】

前記画像形成要素を複数配列したことを特徴とする請求項 1 8 に記載の画像形成装置。

【請求項 2 0】

露光手段として発光ダイオード、あるいは半導体レーザーを用いることを特徴とする請求項 1 8 または 1 9 に記載の画像形成装置。

30

【請求項 2 1】

帯電手段として接触帯電方式を用いることを特徴とする請求項 1 8 乃至 2 0 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 2】

帯電手段として非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする請求項 1 8 乃至 2 0 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 3】

前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の画像形成装置。

40

【請求項 2 4】

帯電手段として交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする請求項 2 1 乃至 2 3 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 5】

少なくとも電子写真感光体を具備し、該電子写真感光体が請求項 1 乃至 1 6 の何れかに記載のものであることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真装置、および画像形成装置用プロセスカートリッジに関し、詳しくは、ハロゲンを含まない塗布溶媒を用いた際にも感度変動が小さく、かつ帯電性に優れた電子写真感光体ならびにそれを用いた画像形成装置、および画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して、光によって情報記録を行なう光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術は、プリンターのみならず通常のコピー機にも応用され、いわゆるデジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため、今後その必要性が益々高まっていくと予想される。さらに、パーソナルコンピュータの普及、及び性能の向上にともない、画像及びドキュメントのカラー出力を行なうためのデジタルカラープリンターの進歩も急激に進んでいる。

10

【0003】

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

20

【0004】

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

【0005】

一方、電荷輸送層は電荷輸送材料と結着樹脂を主体としており、これらの材料を溶媒に溶解または分散した塗工液を塗布することで形成するのが一般的であるが、この溶媒としては溶解性や塗工性に優れた特性を示すことから、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒が主に利用されている。

30

【0006】

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

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

40

【0007】

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

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

【0008】

また、非ハロゲン系溶媒を用いる方法としても、例えば、ハロゲンを含まない有機溶媒と

50

してジオキソラン化合物を溶媒として用いる方法が開示され、さらに、テトラヒドロフラン等の環状エーテル溶媒は放置すると過酸化物が発生するため、この溶媒を用いた電荷輸送層用塗工液中に特定の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定化剤を添加する方法が開示（例えば、特許文献3、4）されている。

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

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

【0009】

10

【特許文献1】

特開平4-318557号公報（第3頁左欄第5行目～第33行目）

【特許文献2】

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

【特許文献3】

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

【特許文献4】

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

【非特許文献1】

20

Journal of Imaging Science（35巻第4号第235頁、1991年）

【0010】

【本発明が解決しようとする課題】

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

【0011】

【課題を解決しようとする手段】

30

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

すなわち、上記課題は本発明の（1）「導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料、及び重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が2.2以上のポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とする電子写真感光体」、（2）「導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層、非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に中間層の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料、及び重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が2.2以上のポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とする電子写真感光体」、（3）「前記電荷発生材料の平均粒径は0.3 μ m以下であり、かつ電荷発生層を積層する面の表面粗さの2/3以下であり、また前記ポリビニルアセタール樹脂の数平均分子量がポリスチレン換算で100,000以上の樹脂を含むことを特徴とする前記第（1）項または第（2）項に記載の電子写真感光体」、（4）「前記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前記第（1）項乃至第（3）項の何れかに記載の電子写真感光体」、（5）「前記チタニルフタロシアニンがCu-K線（波長1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有す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）「前記チタニルフタロシアニンがCu-K線（波長1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の2

40

50

7.2 ± 0.2°に最大ピークと最低角7.3 ± 0.2°にピークを有し、7.4 ~ 9.4°の範囲にピークを有さない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)「前記チタニルフタロシアニンが、更に26.3°にピークを有さないことを特徴とする前記第(6)項に記載の電子写真感光体」、(8)「前記チタニルフタロシアニン粒子の平均粒径が0.3 μm以下で、その標準偏差が0.2 μm以下になるまで分散を行ない、その後有効孔径が3 μm以下のフィルターにて濾過を行なった分散液を使用し、電荷発生層を塗工したことを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の電子写真感光体」、(9)「前記チタニルフタロシアニンが、CuK_αの特性X線(波長1.542 Å)に対するブラッグ角2θの回折ピーク(±0.2°)として、少なくとも7.0 ~ 7.5°に最大回折ピークを有し、その回折ピークの半値巾が1°以上である一次粒子の平均サイズが0.1 μm以下の不定形チタニルフタロシアニンもしくは低結晶性チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により結晶変換を行ない、結晶変換後の一次粒子の平均サイズが0.3 μmを超えたものに成長する前に、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、濾過したものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の電子写真感光体」、(10)「前記電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れかに記載の電子写真感光体」、(11)「前記電荷輸送層上に表面保護層を設けることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の電子写真感光体」、(12)「前記保護層に比抵抗10¹⁰ Ω・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(11)項に記載の電子写真感光体」、(13)「前記金属酸化物が、比抵抗10¹⁰ Ω・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(12)項に記載の電子写真感光体」、(14)「前記金属酸化物が、比抵抗10¹⁰ Ω・cm以上のγ-アルミナ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」、(15)「前記保護層に高分子電荷輸送材料を含有することを特徴とする前記第(11)項乃至第(14)項の何れかに記載の電子写真感光体」、(16)「前記電子写真感光体の導電性支持体表面が、陽極酸化皮膜処理されたものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(15)項の何れかに記載の電子写真感光体」、ニッケルより達成される。

10

20

30

40

50

【0012】

また、上記課題は、本発明の(17)「電荷輸送層の塗工溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる1種の非ハロゲン系溶媒を用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(16)項の何れかに記載の電子写真感光体の製造方法」により達成される。

【0013】

また、上記課題は、本発明の(18)「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要素が搭載されてなる画像形成装置であって、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(16)項の何れかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真画像形成装置」、(19)「前記画像形成要素を複数配列したことを特徴とする前記第(18)項に記載の画像形成装置」、(20)「露光手段として発光ダイオード、あるいは半導体レーザーを用いることを特徴とする前記第(18)項または第(19)項に記載の画像形成装置」、(21)「帯電手段として接触帯電方式を用いることを特徴とする前記第(18)項乃至第(20)項の何れかに記載の画像形成装置」、(22)「帯電手段として非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする前記第(18)項乃至第(20)項の何れかに記載の画像形成装置」、(23)「前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が200 μm以下であることを特徴とする前記第(22)項に記載の画像形成装置」、(24)「帯電手段として交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする前記第(21)項乃至第(23)項の何れかに記載の画像形成装置」により達成される。

【0014】

また、上記課題は、本発明の(25)「少なくとも電子写真感光体を具備し、該電子写真

感光体が請求項 1 乃至 16 の何れかに記載のものであることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」により達成される。

【0015】

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

【0016】

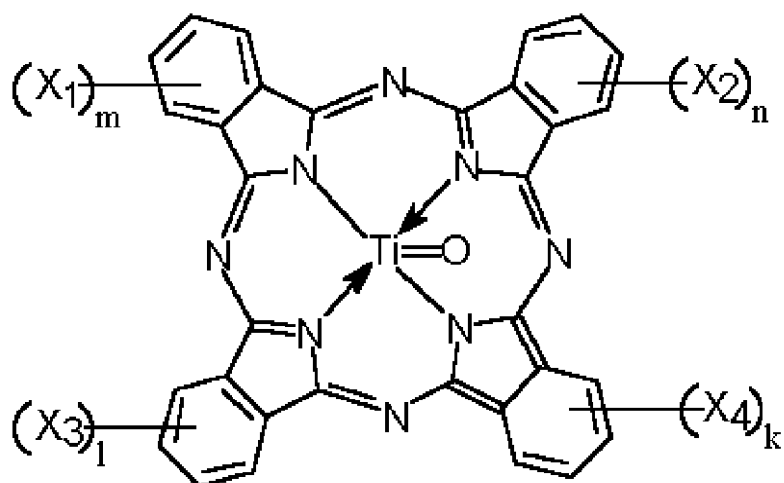
また、本発明における表面粗さとは十点平均粗さであり、具体的には J I S B 0601 に基づく基準長さ間の 5 つの山頂の平均高さ と 5 つの谷底の平均高さの差で表わされる。前記十点平均粗さは例えば、表面粗さ形状測定器サーコム 1400A (東京精密社製) 等を用いることで測定することができる。

【0017】

本発明で用いられる電荷発生材料としては、カルバゾール骨格、トリフェニルアミン骨格、ジフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、フルオレノン骨格、オキサジアゾール骨格、ビスチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格、ジスチリルカルバゾール骨格等を有するアゾ顔料や、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノ系顔料、キノイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノ及びナフトキノ系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などの有機顔料が挙げられ、これらの有機顔料は単独、あるいは 2 種類以上の混合物として用いることが可能である。これらのうち、金属フタロシアニン顔料であって、中心金属にチタンを有するチタニルフタロシアニン(以下 TiOPc) は、特に感度が高く優れた特性を示しており、より望ましい。

【0018】

【化 1】



(1)

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

【0019】

TiOPc の合成法や電子写真特性に関する文献としては、例えば特開昭 57 - 148745 号公報、特開昭 59 - 36254 号公報、特開昭 59 - 44054 号公報、特開昭 59 - 31965 号公報、特開昭 61 - 239248 号公報、特開昭 62 - 67094 号公報などが挙げられる。また、TiOPc には種々の結晶系が知られており、特開昭 59 -

10

20

30

40

50

49544号公報、特開昭59-41616959号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-196067号公報、特開昭64-17066号公報、特開2001-19871号公報等に各々結晶形の異なるTiOPcが記載されている。

これらの結晶形のうち、ブラッグ角 2θ の 27.2° に最大回折ピークを有するTiOPcが特に優れた感度特性を示し、良好に使用される。特に、特開2001-19871号公報に記載されている 27.2° に最大回折ピークを有し、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、 $7.4\sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないTiOPcを用いることで、高感度を失うことなく、繰り返し使用しても帯電性の低下を生じない安定した電子写真感光体を得ることができる。更に、上記結晶型のうち、 26.3° にピークを有さない結晶型を使用すると、本発明の効果を一層顕著なものにするものである。

10

【0020】

また、TiOPcクルードの合成方法として、特開平6-293769号公報においては、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が記載されている。この方法の最大のメリットは、合成されたTiOPcクルードがハロゲン化フリーであることである。TiOPcは不純物としてのハロゲン化TiOPcを含むと、これを用いた感光体の静電特性において光感度の低下や、帯電性の低下といった悪影響を及ぼす場合が多い(Japan Hardcopy '89 論文集p.103 1989年)。本発明においても、特開2001-19871号公報に記載されているようなハロゲン化フリーTiOPcを主に対象にしているものであり、これらの材料が有効に使用される。この点においては、特開2001-115054号公報等で議論されているハロゲン化TiOPcを含む技術とは構成・効果発現の点で異なるものである。

20

【0021】

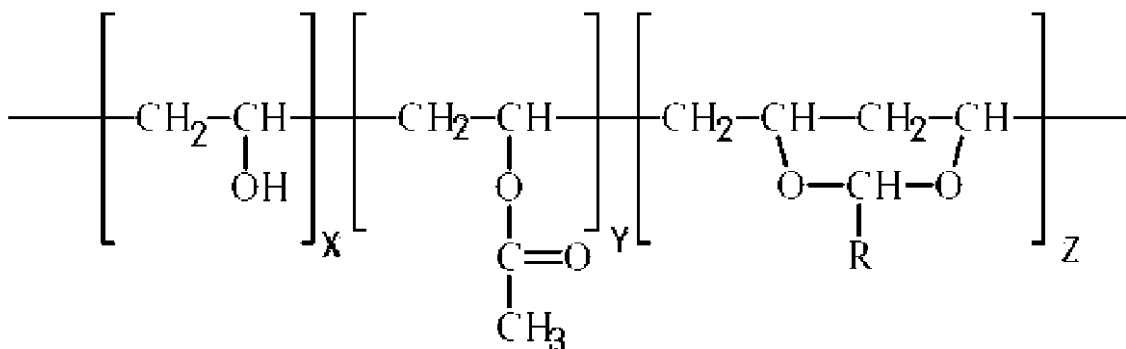
本発明の電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比が2.2以上である、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂が挙げられ、さらに、数平均分子量がポリスチレン換算で100,000以上のものがより望ましい。

また、ポリビニルアセタール樹脂は重合度、水酸基、アセチル基の割合、アセタール化度により異なる特性を示すが、重合度500~5000、水酸基25~40mol%の次式の構造のものが良好な特性を示し、さらには重合度1000~3000、水酸基30~36mol%の構造のものがより好ましい。

30

【0022】

【化2】



40

式中、X、Y、Zは組成比を表し、 $X + Y + Z = 1$ で $0.25 \leq X \leq 0.40$ 、 $0 \leq Y \leq 0.1$ 、 $0.60 \leq Z \leq 0.75$ であり、Rは水素原子又はアルキル基である。

【0023】

本発明においては、前記電荷発生材料の平均粒径を求める方法としては、分散液を塗布し塗膜を形成したものを電子顕微鏡で観察することで求めることができる。なお電荷発生材

50

料の粒子形状は、米粒形状、針状形状等種々の形態を有し、いずれの形態もとりうる。従って、直接観察の際は複数個の粒子（少なくとも10個以上）の長軸方向の長さを測定し、算術平均を求めることにより平均粒径を求めることができる。

【0024】

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

【0025】

電荷発生層は、主に電荷発生材料と樹脂から形成されており、電荷発生材料粒子の周りには樹脂が存在（場合により吸着して）している。これにより電荷発生材料粒子同士の接触を妨げ、凝集を阻害しているが、この樹脂は電荷輸送層を塗布した際に塗布液中の溶媒により、表面エネルギーが変化し、電荷発生層の下層である、導電性支持体、あるいは中間層と電荷発生層との接着力が大きく低下する。これによって、電荷発生材料は一旦導電性支持体、あるいは中間層から剥離し、電荷発生材料同士の凝集を起こす。この要因については不明であるが、特に前記凝集は非ハロゲン系溶媒を用いた際に顕著に発生することから、非ハロゲン系溶媒の使用を困難にしていた。また、小粒径電荷発生材料を用いた場合においても、同様に凝集が発生しやすくなり、吸着樹脂の比表面積が増加するため、表面エネルギーの変化が顕著に現れ凝集を起こしやすいものと思われる。

10

【0026】

このように電荷発生材料が電荷発生層中に凝集状態で存在した場合には、次の2つの点で光キャリア発生において不利になる。1つは、凝集に伴い、キャリア発生サイトである電荷発生材料粒子の内部（中心付近）からキャリア注入（電荷発生材料から電荷輸送材料への電荷の受け渡し）サイトである粒子表面までの移動距離が長くなり、電荷発生材料粒子内部で生成された光キャリアの多くは、粒子表面のキャリア注入サイトに到達する前に失活する可能性が高くなること（光キャリア発生効率の低下）、いま1つは、粒子の粗大化に伴い表面積の低下が起こり、電荷発生材料粒子表面を取り巻く電荷輸送材料との接触量（領域）の減少に基づく光キャリア注入効率の低下である。いずれにせよ、overallの光キャリア発生に対して不利な方向に働き、結果として光感度の低下や残留電位上昇といった不具合を生じることになる。

20

【0027】

このような電荷発生材料の凝集の課題に対し、本発明においては電荷発生材料の平均粒径を導電性支持体の表面粗さより小さくすることによって、凝集への影響を低減することが可能になった。この理由としては、電荷発生層の下層（導電性支持体あるいは中間層）表面が凹凸を有する場合、凹部に存在する電荷発生材料は凸部を乗り越えるような周囲への移動（樹脂中での激しい蠢動）が起こりにくいためであると考えられる。このことより、電荷発生層に使用する電荷発生材料の平均粒径を、電荷発生層の下層の表面粗さより小さくすることで、粒子の動き（凝集）が妨げられるものと考えられる。

30

【0028】

また、本発明においては電荷発生層中に重量平均分子量と（Mw）と数平均分子量（Mn）との比が2.2以上のポリビニルアセタール樹脂を含むことによって、凝集への影響を低減することが可能になった。この原因としては、樹脂の分子量が電荷発生層の下層（導電性支持体あるいは中間層）表面との接着性に大きく起因していることにも由来すると思われる。すなわち電気特性上及びコンフィギュレーション上良好である分子量の大きい樹脂と、接着性に優れた低分子量樹脂を含んだ、広い分子量分布を有するポリビニルアセタール樹脂を用いることで、高感度でかつ凝集を妨げることが可能となったものと思われる。

40

【0029】

さらに、本発明において電荷発生材料の平均粒径が0.3 μm以下であり、かつ前記ポリビニルアセタール樹脂の数平均分子量がポリスチレン換算で100,000以上の樹脂を含むことにより、作製された電子写真感光体中で電荷発生材料の凝集を起こさず平均0.

50

3 μm 以下に保持することができ、特に高感度で、かつ繰り返しによる感度劣化のない電子写真感光体が得られるものと推測される。また、本発明における電荷発生材料の平均粒径の下限としては、分散安定性及び結晶安定性の点から0.05 μm ~ 0.2 μm が好ましい。

【0030】

また、非ハロゲン系溶媒を用いて電荷輸送層を積層した感光体の特性として優れた帯電性を示すという特徴を有することがわかっている。このため、地かぶり等の異常画像の発生を防ぐことが可能になる。この理由については、ハロゲン系溶媒中に含まれる塩素イオンの影響を受けない等の要因が考えられる。

【0031】

以上のように、顔料電荷発生材料の平均粒径、導電性支持体あるいは中間層の表面粗さ、電荷発生層に使用するバインダー樹脂を特定の条件にすることによって、初期感度、及び繰り返し使用の際に感度低下がなく、帯電特性に優れた電子写真感光体が得られることが判った。

【0032】

本発明の電子写真感光体を得るためには、電荷発生層を積層する面を粗面化処理することが効果的である。その方法として、導電性支持体の表面を切削加工で刃具により連続した粗さを形成する方法、液体ホーニング、超仕上げ、湿式又は乾式ブラスト、あるいは陽極酸化皮膜の形成等により粗面化する方法等が挙げられる。粗面化しない場合には本発明の効果が得られないものであるが、過剰に粗面化しすぎても電荷発生層の形成を著しく阻害する場合があるので、支持体表面の粗さとしては、0.1 ~ 2 μm 、好ましくは0.3 ~ 1.5 μm 程度が適当である。

【0033】

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

【0034】

また、その他の方法として、導電性支持体をモーター等で振動させる方法や、中間層を塗布直後にエアを吹き付けることで表面を粗面化する方法を用いることもできる。

【0035】

更に、中間層塗膜にベナードセル (benard cell) 構造を形成して、表面粗さを粗くする方法も用いられる。ベナードセル構造は塗膜表面にゆず肌と呼ばれるような表面性の粗い状態を形成するものである。ベナードセル構造を有する塗膜上に薄膜を形成するような場合には、上層の塗工性を損ない、塗膜品質を劣化させる場合があるので、通常は形成されないような手段が講じられるものである。しかしながら本発明においては、これを積極的に利用しようというものである。ベナードセルの形成は、基本的には湿式塗膜内部と表面における物性の違いにより対流が起こり、その結果、乾燥塗膜表面に幾何学的な模様ができるものである。この対流が起こりやすい条件としては、以下の条件等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

6、塗工雰囲気中の溶媒蒸気濃度が低いこと。

7、塗工雰囲気中の温度が高いこと。

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

【0036】

導電性支持体の場合と同様に、中間層表面を粗面化した場合についても本発明において効果的であるが、過剰に粗面化しすぎても電荷発生層の形成を著しく阻害する場合があるので、中間層表面の粗さとしては、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0037】

また、本発明においてはGPC (Gel Permeation Chromatography) による分子量分布測定により求めた重量平均分子量と(Mw)と数平均分子量(Mn)との比が2.2以上、より好ましくは2.6以上のポリビニルアセタール樹脂を電荷発生層に使用することが必要である。ポリビニルアセタール樹脂は、成膜性や電気特性の点で、数平均分子量がポリスチレン換算で100,000以上のものが特に優れた特性を示し望ましい。なお、分子量分布は特に正規分布を示す必要はなく、また分子量ピークが複数存在する場合も良好に使用される。

【0038】

【発明の実施の形態】

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

図1は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

また図2は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(31)上に、中間層(33)、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

【0039】

導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10} \cdot \text{cm}$ 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したもの、特開昭52-36016号公報に記載のエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルト等が挙げられ、これらのものを前記粗面化処理を実施することで用いることができる。

【0040】

本発明の電子写真感光体には、導電性支持体(31)と電荷発生層との間に中間層を設けることができる。中間層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に電荷発生層を溶媒で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層には干渉縞防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0041】

これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができ

10

20

30

40

50

る。また前述のように、中間層の表面を粗面化するため、中間層の形成の際に機械的な振動を与えたり、ベナードセルが形成されるような条件下で形成することは本発明において有効な手段である。更に本発明の中間層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の中間層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。中間層の膜厚は0～5 μmが適当である。

【0042】

次に感光層について説明する。感光層は前述のように、電荷発生層（35）と電荷輸送層（37）で構成される積層型が感度、耐久性において優れた特性を示し、良好に使用される。

電荷発生層（35）は、電荷発生材料として前述の有機顔料を主成分とする層である。上述したように、有機顔料を前述のポリビニルアセタール樹脂とともに適当な溶媒中に分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0043】

ここで用いられる溶媒としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等の非ハロゲン系溶媒が望ましいが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。

【0044】

塗布液の分散法としては、分散溶媒の存在下に前述の顔料粗粉末をボールミル、振動ミル、円盤振動ミル、アトライター、サンドミル、ピーズミル、ペイントシェーカー、ジェットミル、超音波分散法など、顔料に圧縮、せん断、摩砕、摩擦、延伸、衝撃、振動などの機械的エネルギーを与える粉碎手段による微粒化処理を行なう方法が挙げられる。

電荷発生材料として前述の有機顔料を前述のポリビニルアセタール樹脂とともに充分溶媒中に分散する操作を施した場合には、ポリビニルアセタール樹脂の分子量低下を来たすという重要な知見を、我々は本発明において得ており、したがって、重量平均分子量と（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）が2.2以上、より好ましくは2.6以上であって、数平均分子量がポリスチレン換算で100,000以上のものは、これを補償する意味でも望ましい。

【0045】

塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層（35）の膜厚は、0.01～5 μm程度が適当であり、好ましくは0.1～2 μmである。特に本発明の感光体は、0.2 μm以下の膜厚においても高感度な特徴を有することから、帯電性にも良好な特性が得られるという利点を有する。

【0046】

電荷輸送層（37）は、電荷輸送材料および結着樹脂を前述したように、非ハロゲン系溶媒、好ましくはテトラヒドロフランやジオキサソラン、ジオキサソラン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0047】

電荷輸送材料には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、プロムアニル、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。

【0048】

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-カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、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、-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、プタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送材料は単独、または2種以上混合して用いられる。

10

【0049】

結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-プタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられ、特にポリカーボネートは電気特性や対摩耗性において優れた特性を示す。

20

【0050】

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

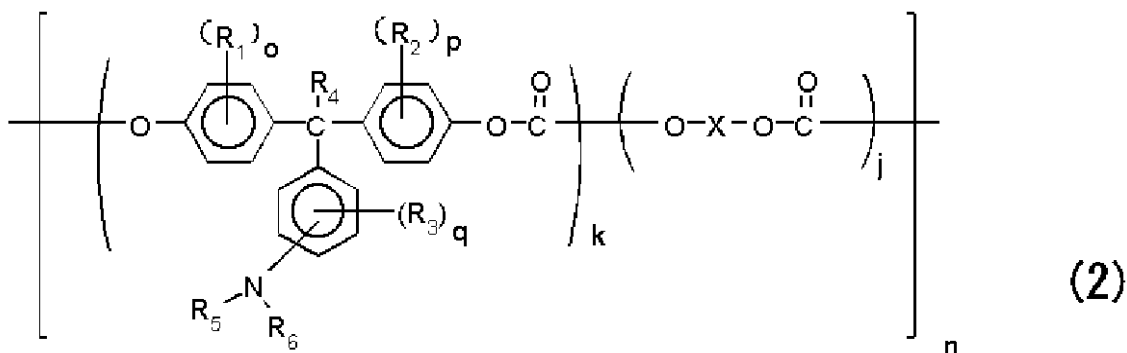
【0051】

また、電荷輸送層には電荷輸送材料としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送材料も良好に使用される。これら高分子電荷輸送材料から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送材料としては、公知の材料が使用できるが、下記構造式に示すようなトリアリ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は良好に用いられる。

30

【0052】

【化3】



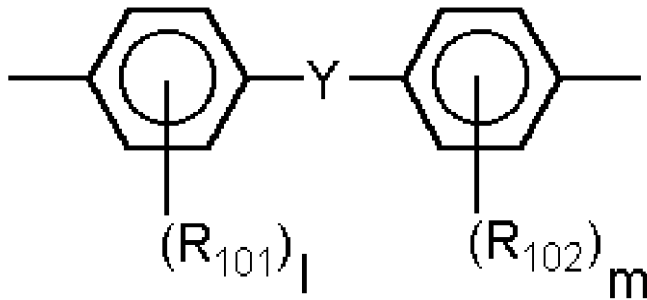
40

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アル基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0~4の整数、 k 、 j は組成を表わし、 $0 < k < 1$ 、 $0 < j < 1$ 、 n は繰返し単位数を表わし5~5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表わされる2価基を表わす。

【0053】

50

【化4】

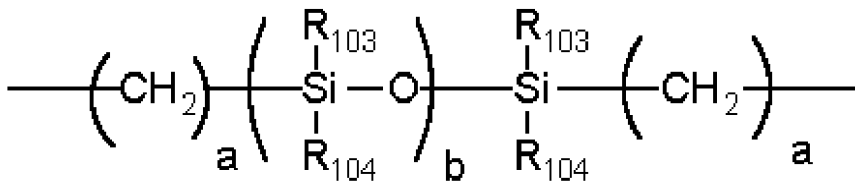


10

式中、 R_{101} 、 R_{102} は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表わす。 l 、 m は0～4の整数、 Y は単結合、炭素原子数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-\text{CO}-$ （式中 Z は脂肪族の2価基を表わす。）または

【0054】

【化5】



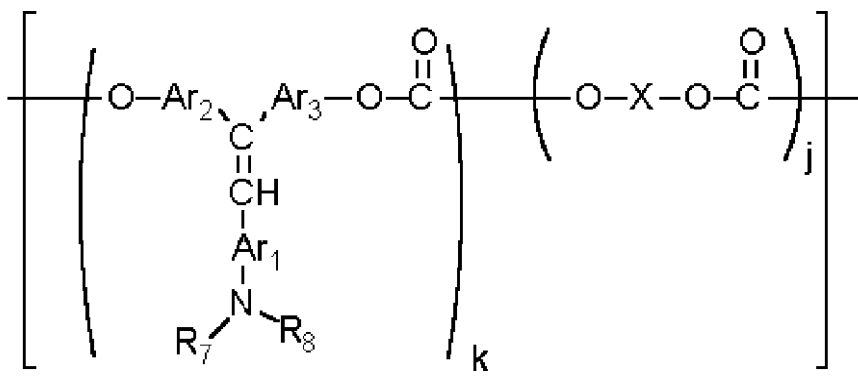
20

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

【0055】

【化6】

30



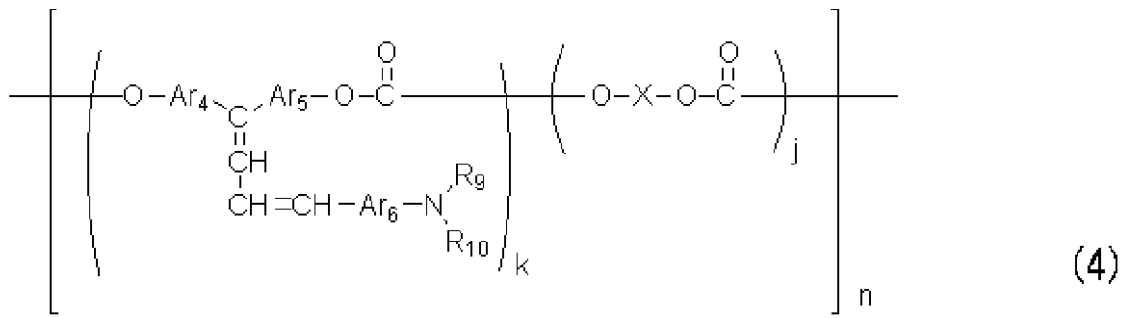
(3)

40

式中、 R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0056】

【化7】

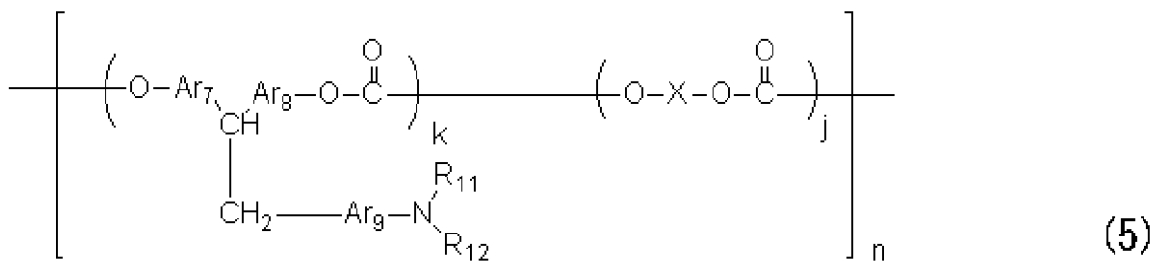


10

式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0057】

【化8】

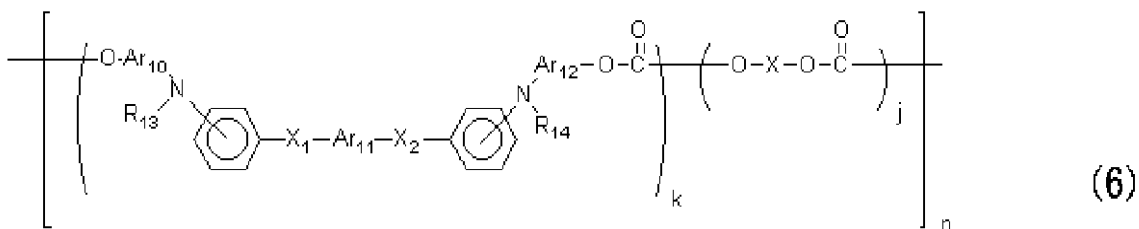


20

式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 p は1~5の整数を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0058】

【化9】



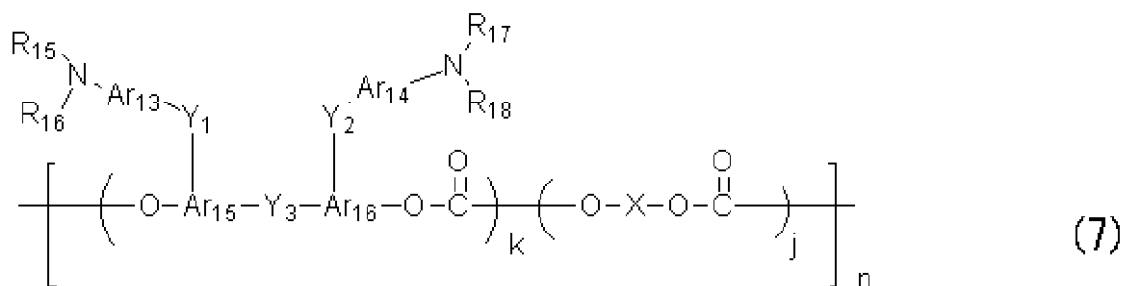
30

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

【0059】

【化10】

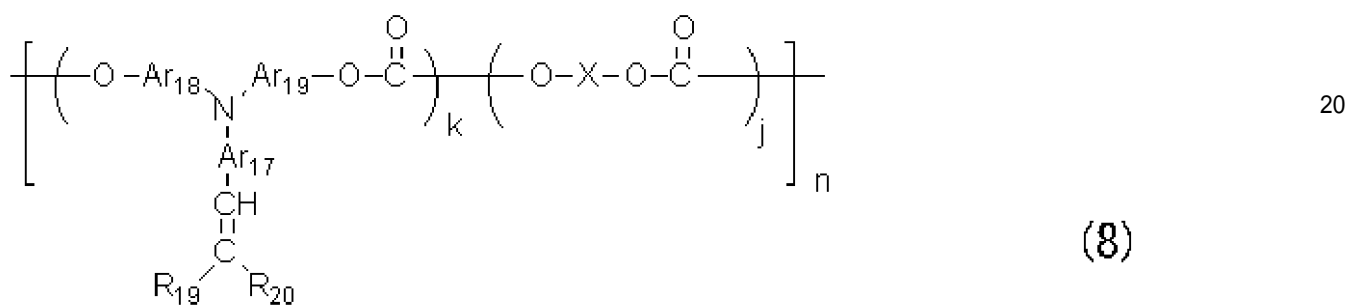
40



式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わし同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0060】

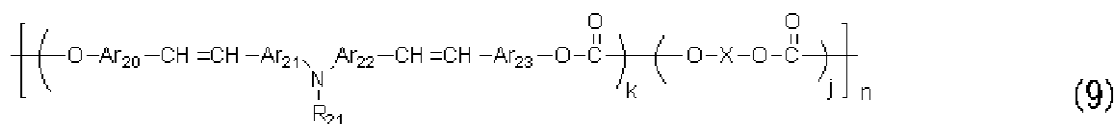
【化11】



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

【0061】

【化12】



式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0062】

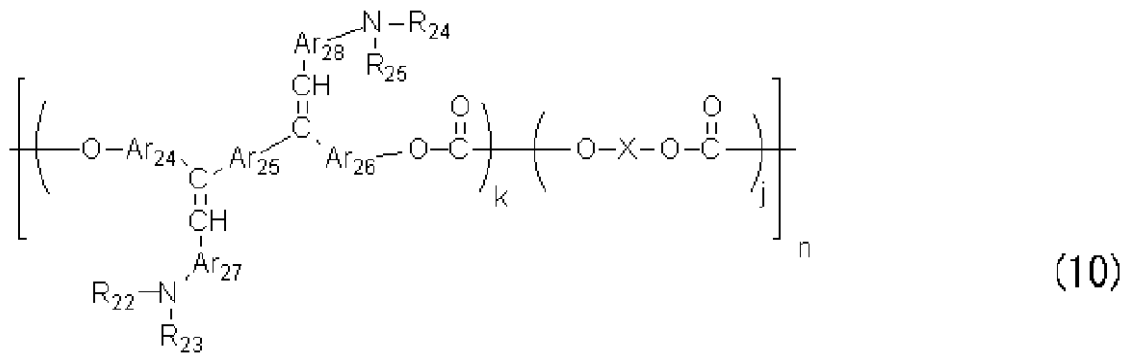
【化13】

10

20

30

40

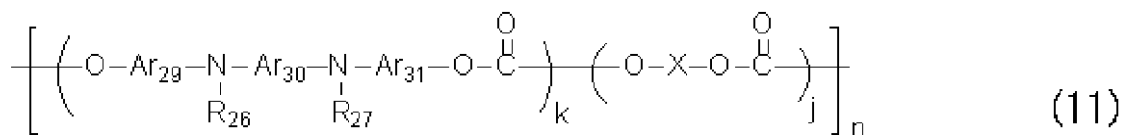


10

式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0063】

【化14】



20

式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0064】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送材料として、上述の高分子電荷輸送材料の他に、電荷輸送層の成膜時には電子供与性基を有するモノマーあるいはオリゴマーの状態、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。

30

これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層、あるいは架橋構造を有する重合体は耐摩耗性に優れたものである。通常、電子写真プロセスにおいては、帯電電位(未露光部電位)は一定であるため、繰り返し使用することにより感光体の表面層が摩耗すると、その分だけ感光体にかかる電界強度が高くなってしまふ。この電界強度の上昇に伴い、地汚れの発生頻度が高くなるため、感光体の耐摩耗性が高いことは、地汚れに対して有利である。これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層は、自身が高分子化合物であるため成膜性に優れ、低分子分散型高分子からなる電荷輸送層に比べ、電荷輸送部位を高密度に構成することが可能で電荷輸送能に優れたものである。このため、高分子電荷輸送材料を用いた電荷輸送層を有する感光体には高速応答性が期待できる。

【0065】

40

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。

【0066】

本発明において電荷輸送層(37)中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0~30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、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

50

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。

【0067】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。近年、日常的にコンピュータが使用されるようになり、プリンターによる高速出力とともに、装置の小型化も望まれている。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。

【0068】

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

10

【0069】

また、高速応答性や残留電位低減のために保護層に電荷輸送材料を加えることができ、有効な手段である。保護層に用いることのできる電荷輸送材料は、前述の電荷輸送層の説明で記載した電荷輸送材料や高分子電荷輸送材料が使用される。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1～10μm程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

20

【0070】

次に図面を用いて本発明の画像形成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および画像形成装置を説明するための概略図であり、下記に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

30

【0071】

図3において、感光体(1)は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなる。感光体(1)はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電ローラ(3)、転写前チャージャ(7)、転写チャージャ(10)、分離チャージャ(11)、クリーニング前チャージャ(13)には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器(ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラ、転写ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【0072】

これらの帯電方式のうち、特に接触帯電方式、あるいは非接触の近接配置方式が望ましい。接触帯電方式においては帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能である等のメリットを有する。

40

ここでいう接触方式の帯電部材とは、感光体表面に帯電部材の表面が接触するタイプのものであり、帯電ローラ、帯電ブレード、帯電ブラシの形状がある。中でも帯電ローラや帯電ブラシが良好に使用される。

【0073】

また、近接配置した帯電部材とは、感光体表面と帯電部材表面の間に200μm以下の空隙(ギャップ)を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。空隙の距離から、コロトロン、スコロトロンに代表される公知の帯電器とは区別されるものである。本発明において使用される近接配置された帯電部材は、感光体表面との空隙を適切に制御できる機構のものであればいかなる形状のもので良い。例えば、感光体の回転軸と帯

50

電部材の回転軸を機械的に固定して、適正ギャップを有するような配置にすればよい。

【0074】

中でも、帯電ローラの形状の帯電部材を用い、帯電部材の非画像形成部両端にギャップ形成部材を配置して、この部分のみを感光体表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させる、あるいは感光体非画像形成部両端ギャップ形成部材を配置して、この部分のみを帯電部材表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させるような方法が、簡便な方法でギャップを安定して維持できる方法である。特に特願2001-211448号明細書、特願2001-226432号明細書に記載された方法は良好に使用できる。帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を図4に示す。

【0075】

前記方式を用いることで、帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能、さらには、トナー等による汚れが生じない、接触による機械的摩耗が発生しない等の利点を有していることから良好に使用される。

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

【0076】

また、画像露光部(5)、除電ランプ(2)等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。また、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【0077】

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3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。

【0078】

さて、現像ユニット(6)により感光体(1)上に現像されたトナーは、転写紙(9)に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体(1)上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ(14)およびブレード(15)により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファーブラシを始めとする公知のものが用いられる。

【0079】

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。

【0080】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として図5に示すものが挙げられる。

【0081】

10

20

30

40

50

【実施例】

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

また、本発明におけるポリビニルアセタール樹脂の分子量分布については、いずれもGPCを用い、下記の条件にて測定した。

【0082】

GPCによる分子量分布測定

測定装置 : 東ソー(株)製 SC-8010システム
 カラム : Shodex KF-800D + KF-805L
 溶離液 : THF
 温度 : カラム恒汚温槽 40
 流速 : 1.0 ml/min
 注入量 : 100 μL
 検出器 : 示差屈折計(RI)

10

次に、本発明に用いた電荷発生材料の合成例について述べる。

【0083】

<合成例>

1,3-ジイミノイソインドリン29.2gとスルホラン200mlを混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド20.4gを滴下する。滴下終了後、徐々に180℃まで昇温し、反応温度を170℃~180℃の間に保ちながら5時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の氷水に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、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。得られたこのウェットケーキ2gをテトラヒドロフラン20gに投入し、4時間攪拌を行なった。

20

これにメタノール100gを追加して、1時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、本発明のチタニルフタロシアニン粉末を得た。得られたチタニルフタロシアニン粉末を、下記の条件によりX線回折スペクトル測定したところ、Cu-K線(波長1.542Å)に対するブラッグ角2θが27.2±0.2°に最大ピークと最低角7.3±0.2°にピークを有し、かつ7.4~9.4°の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果を図6に示す。

30

【0084】

(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°/分
 走査範囲 : 3°~40°
 時定数 : 2秒

40

【0085】

(実施例1)

表面粗さ1.0 μmとなるような切削粗面処理を行なった、外径30mm、長さ340mmのアルミニウム素管に、ビーズミリング分散により顔料の平均粒径が0.2 μmになるように調製した下記組成の電荷発生層用塗工液を浸漬塗布した。続いて、80℃で20分間乾燥し、膜厚0.2 μmの電荷発生層を形成した。

[電荷発生層用塗工液]

合成例のチタニルフタロシアニン顔料 1.5部
 ポリビニルアセタール樹脂(エスレックBX-1:積水化学社製) 7.5部

50

(Mw/Mn : 3.1、Mn = 120,000)

メチルエチルケトン

600部

また、作製した電荷発生層の表面を反射型電子顕微鏡 (SEM、日立 : S-4700) にて、50000倍の倍率で観察を行い、映し出されたチタニルフタロシアニン粒子 (針状に近い形) を30個任意に選び出し、それぞれの長径の大きさを測定した。その結果平均粒径は塗布液中での粒径と同様に0.2 μmであった。

【0086】

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

[電荷輸送層塗工液]

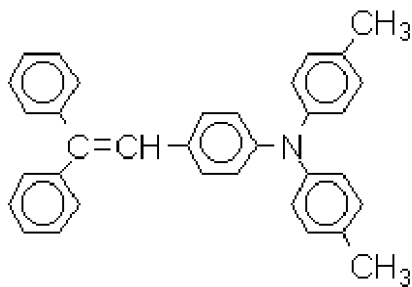
ポリカーボネート樹脂 (ユーピロンZ200 : 三菱ガス化学社製) 10部

下記式(12)の電荷輸送材料 8部

テトラヒドロフラン (THF) 80部

【0087】

【化15】



(12)

【0088】

(実施例2)

実施例1にて作製したアルミニウム素管に、下記組成の中間層用塗工液を浸漬塗布し、130 で20分間乾燥して、膜厚3 μmの中間層を形成した。この中間層表面の表面粗さを測定したところ0.5 μmであった。

[中間層用塗工液]

酸化チタン (CR-EL : 石原産業社製) 70部

アルキッド樹脂 15部

{ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)

: 大日本インキ化学工業製}

メラミン樹脂 10部

{スーパーベッカミンL-121-60 (固形分60%)

: 大日本インキ化学工業製}

メチルエチルケトン 100部

続いて、実施例1と同様、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0089】

(実施例3)

実施例1で用いたアルミニウム素管の切削粗面処理を表面粗さが0.3 μmになるように変更した以外は実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0090】

(比較例1)

切削粗面処理を実施せずに表面粗さ0.05 μm未満の平滑な表面を有する、外径30 mm、長さ340 mmのアルミニウム素管を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0091】

10

20

30

40

50

(実施例 4)

比較例 1 にて作製したアルミニウム素管に、実施例 2 で示した組成の中間層用塗工液を浸漬塗布した。なお、浸漬塗布の際、塗工液に超音波振動を加えた。その後、130 で 20 分間乾燥して、膜厚 3 μm の中間層を形成したこの中間層表面の表面粗さを測定したところ 0.8 μm であった。

続いて、実施例 1 と同様、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0092】

(実施例 5 ~ 6、比較例 2 ~ 4)

ビーズミリング分散により顔料の平均粒径が 0.6 μm になるように調製した電荷発生層用塗工液を用いて、実施例 1 ~ 4、比較例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。 10

【0093】

(実施例 7、比較例 5)

実施例 1 のポリビニルアセタール樹脂 (エスレック BX - 1 : 積水化学社製) ($M_w / M_n : 3.1$ 、 $M_n = 120,000$) をメチルエチルケトンに溶解させたのち、超音波洗浄装置を用いて周波数 28 kHz、500 W の超音波振動を 1 時間加え、分子量分布の異なるポリビニルアセタール樹脂 ($M_w / M_n : 2.6$ 、 $M_n : 100,000$) を作製した。続いて、電荷発生層用塗工液の組成を下記に示すように前述の樹脂に変更した以外は、実施例 1、比較例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。 20

[電荷発生層用塗工液]

合成例のチタニルフタロシアニン顔料	15部
ポリビニルアセタール樹脂 ($M_w / M_n : 2.6$ 、 $M_n : 100,000$)	7.5部
メチルエチルケトン	600部

【0094】

(実施例 8)

実施例 1 のポリビニルアセタール樹脂 (エスレック BX - 1 : 積水化学社製) ($M_w / M_n : 3.1$ 、 $M_n = 120,000$) をメチルエチルケトンに溶解させたのち、超音波洗浄装置を用いて周波数 28 kHz、500 W の超音波振動を 8 時間加え、分子量分布の異なるポリビニルアセタール樹脂 ($M_w / M_n : 2.2$ 、 $M_n : 100,000$) を作製した。続いて、電荷発生層用塗工液の組成を下記に示すように前述の樹脂に変更した以外は、実施例 4 と同様にして電子写真感光体を作製した。 30

[電荷発生層用塗工液]

合成例のチタニルフタロシアニン顔料	15部
ポリビニルアセタール樹脂 ($M_w / M_n : 2.2$ 、 $M_n : 100,000$)	7.5部
メチルエチルケトン	600部

【0095】

(比較例 6)

実施例 1 のポリビニルアセタール樹脂 (エスレック BX - 1 : 積水化学社製) ($M_w / M_n : 3.1$ 、 $M_n = 120,000$) をメチルエチルケトンに溶解させたのち、超音波洗浄装置を用いて周波数 28 kHz、500 W の超音波振動を 24 時間加え、分子量分布の異なるポリビニルアセタール樹脂 ($M_w / M_n : 1.9$ 、 $M_n : 100,000$) を作製した。続いて、電荷発生層用塗工液の組成を下記に示すように前述の樹脂に変更した以外は、実施例 4 と同様にして電子写真感光体を作製した。 40

[電荷発生層用塗工液]

合成例のチタニルフタロシアニン顔料	15部
ポリビニルアセタール樹脂 ($M_w / M_n : 1.9$ 、 $M_n : 100,000$)	7.5部
メチルエチルケトン	600部

【0096】

(比較例7)

実施例1のポリビニルアセタール樹脂(エスレックBX-1:積水化学社製)(M_w/M_n :3.1、 $M_n=120,000$)をメチルエチルケトンに溶解させたのち、超音波洗浄装置を用いて周波数28kHz、500Wの超音波振動を72時間加え、分子量分布の異なるポリビニルアセタール樹脂(M_w/M_n :1.8、 $M_n:90,000$)を作製した。続いて、電荷発生層用塗工液の組成を下記に示すように前述の樹脂に変更した以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作製した。

[電荷発生層用塗工液]

合成例のチタニルフタロシアニン顔料	15部	10
ポリビニルアセタール (M_w/M_n :1.8、 $M_n:90,000$)	7.5部	
メチルエチルケトン	600部	

【0097】

(実施例9、比較例8)

電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフランに代えジオキソランを用いた以外は、実施例1、比較例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0098】

(実施例10、比較例9)

電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフラン80部をテトラヒドロフラン50部、トルエン30部に変更した以外は、実施例1、比較例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0099】

(比較例10)

電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフラン80部をジクロロメタン(MDC)80部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0100】

得られた電子写真感光体を、図5のような画像形成装置用プロセスカートリッジに装着した。露光手段に780nmの半導体レーザーを使用し、帯電手段に図4に示すような非接触近接配置ローラ帯電器(感光体表面と帯電部材表面の空隙は100 μ mである)を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置(株式会社リコー製imagio MF-2200)に搭載し、A4サイズPPC用紙を縦方向送りで10万枚通紙試験を実施した。画像評価は、地かぶり、画像濃度について、 Δ 、 \times の3段階評価を行ない、また、上記画像形成装置の現像器の位置に表面電位計を設置し、半導体レーザーがフル点灯時の露光後電位VLについても同時に測定した。帯電条件は以下の通りである。その結果を表1に示す。

<帯電条件>

DCバイアス: -850V

ACバイアス: 1.5kV(peak to peak)

周波数2kHz

【0101】

【表1-1】

	電荷輸送層塗工溶媒	電荷発生層樹脂	
		M _w /M _n	M _n
実施例 1	THF	3.1	120,000
実施例 2	THF	3.1	120,000
実施例 3	THF	3.1	120,000
実施例 4	THF	3.1	120,000
実施例 5	THF	3.1	120,000
実施例 6	THF	3.1	120,000
実施例 7	THF	2.6	100,000
実施例 8	THF	2.2	100,000
実施例 9	ジオキソラン	3.1	120,000
実施例 10	THF / トルエン	3.1	120,000
比較例 1	THF	3.1	120,000
比較例 2	THF	3.1	120,000
比較例 3	THF	3.1	120,000
比較例 4	THF	3.1	120,000
比較例 5	THF	2.6	100,000
比較例 6	THF	1.9	100,000
比較例 7	THF	1.8	90,000
比較例 8	ジオキソラン	3.1	120,000
比較例 9	THF / トルエン	3.1	120,000
比較例 10	MDC	3.1	120,000

10

20

30

40

【 0 1 0 2 】

【 表 1 - 2 】

	平均粒径 (μm)	表面粗さ (μm)	画像評価		VL (-V)
			地かぶり	画像濃度	
実施例 1	0.2	1.0	○	○	90
実施例 2	0.2	0.5	○	○	110
実施例 3	0.2	0.3	△	○	110
実施例 4	0.2	0.8	○	○	100
実施例 5	0.6	1.0	△	△	135
実施例 6	0.6	0.8	△	△	130
実施例 7	0.2	1.0	○	○	100
実施例 8	0.2	0.8	△	○	120
実施例 9	0.2	1.0	○	○	105
実施例 10	0.2	1.0	○	○	95
比較例 1	0.2	—	×	×	170
比較例 2	0.6	0.5	×	△	145
比較例 3	0.6	0.3	×	×	165
比較例 4	0.6	—	×	×	170
比較例 5	0.2	—	×	×	180
比較例 6	0.2	0.8	×	△	150
比較例 7	0.2	0.8	×	×	240
比較例 8	0.2	—	×	×	190
比較例 9	0.2	—	×	×	165
比較例 10	0.2	1.0	×	○	120

10

20

30

40

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 10 においては、光感度の低下がなく、帯電性に優れた電子写真感光体を得られることが判る。

【0103】

(実施例 11)

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

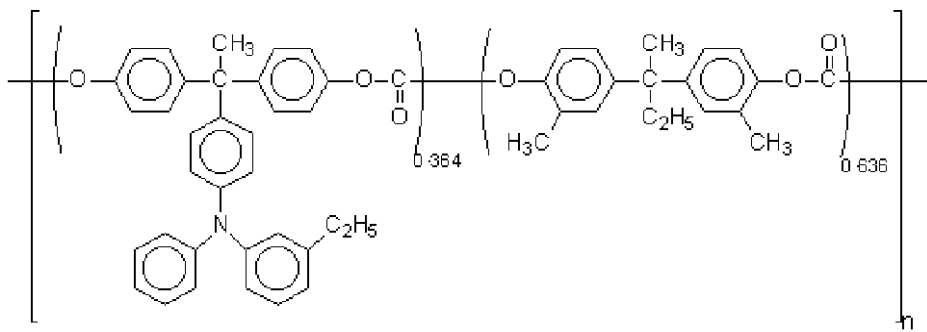
[電荷輸送層用塗工液]

下記式(13)の高分子電荷輸送材料 10部
 シリコンオイル(KF-50:信越化学工業社製) 0.001部
 テトラヒドロフラン 100部

50

【 0 1 0 4 】

【 化 1 6 】



(13)

10

【 0 1 0 5 】

(実施例 1 2)

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

[表面保護層塗工液]

ポリカーボネート樹脂

3 . 8 部

(ユーピロン Z 200 : 三菱ガス化学社製)

20

式 (4) の電荷輸送材料

2 . 8 部

- アルミナ

2 . 6 部

(スミコランダム AA - 04 : 住友化学工業社製)

シクロヘキサノン

8 0 部

テトラヒドロフラン

2 8 0 部

【 0 1 0 6 】

上記実施例 1、及び実施例 11、12 にて得られた電子写真感光体を図 5 のような画像形成装置用プロセスカートリッジに装着し、像露光手段に 780 nm の半導体レーザー及び帯電手段に接触帯電ローラ帯電器を備えた画像形成装置 (株式会社リコー製 i m a g i o MF - 2200) に搭載した。続いて、A4 サイズ P P C 用紙を縦方向送りで 15 万枚

30

通紙し、画像評価、及び摩耗量の測定を実施した。画像評価は地かぶり、画像濃度について、○、△、× の 3 段階評価を行なった。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

【 表 2 】

	表面保護層の有無	画像評価		摩耗量 (μ m)
		地かぶり	画像濃度	
実施例 1	なし	△	○	9 . 2
実施例 11	なし	○	○	2 . 4
実施例 12	あり	○	○	0 . 2

40

表 2 から実施例 11、12 の電子写真感光体は特に優れた耐摩耗性を示していることが判る。

【 0 1 0 8 】

(実施例 1 3)

実施例 1 で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部

50

改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製 *imageo MF-2200*）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を $50\ \mu\text{m}$ に調整して、実施例 1 と同様に 10 万枚の画像評価試験を行なった。

【0109】

（実施例 14）

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

【0110】

（実施例 15）

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

【0111】

（実施例 16）

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

<帯電条件>

DC バイアス： $-850\ \text{V}$

AC バイアス：なし

【0112】

（結果）

以上のように実施例 13 ~ 16 の評価を行なったが、実施例 1 とほぼ同様な結果を得た。しかしながら、実施例 1 および 13 ~ 16 において、10 万枚後にハーフトーン画像を出力すると、実施例 1 および実施例 13、14 では正常な画像を出力したが、実施例 15、16 ではわずかではあるが帯電ムラに基づく画像濃度ムラが観察された。

【0113】

（実施例 17）

実施例 12 で作製した感光体を用い、実施例 12 で用いた画像形成装置に使用される帯電部材を接触帯電ローラからスコロトロンチャージャーに変更する改造を加え、実施例 11 と同様に 15 万枚の通紙試験を行なった。また、15 万枚通紙試験の後、30 で 90% RH の環境下で 50 枚の画像出力を行なった。

【0114】

（結果）

実施例 17 においては、15 万枚の通紙試験結果は、実施例 12 と遜色のないものであったが、試験中のオゾン臭がひどかった。更に、30 で 90% RH の画像評価において、実施例 12 では正常な画像を出力したが、実施例 17 ではわずかに画像ボケを生じた。

【0115】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期の光感度、及び繰り返し使用の際に光感度低下がなく、帯電性に優れた電子写真感光体とその製造方法、及び電子写真感光体を用いた画像形成装置ならびに画像形成装置用プロセスカートリッジが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図である。

【図 2】本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図3】本発明の電子写真プロセスおよび画像形成装置を説明するための概略図である。

【図4】帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を示す図である。

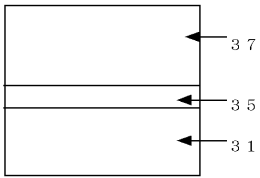
【図5】プロセスカートリッジの形状の一般的な例を示す図である。

【図6】チタニルフタロシアニン粉末をX線回折スペクトル測定した際の結果を示す図である。

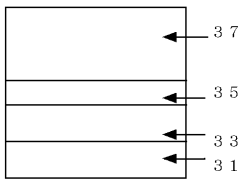
【符号の説明】

1	感光体	
2	除電ランプ	
3	帯電ローラ	
5	画像露光部	10
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	ファーブラシ	
15	クリーニングブラシ	20
16	現像ローラ	
17	転写ローラ	
21	ギャップ形成部材	
22	金属形成領域	
23	画像形成領域	
24	非画像形成領域	
31	導電性支持体	
33	中間層	
35	電荷発生層	
37	電荷輸送層	30

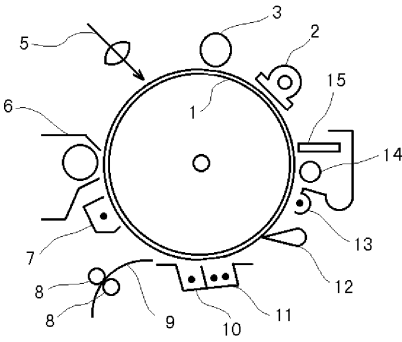
【 図 1 】



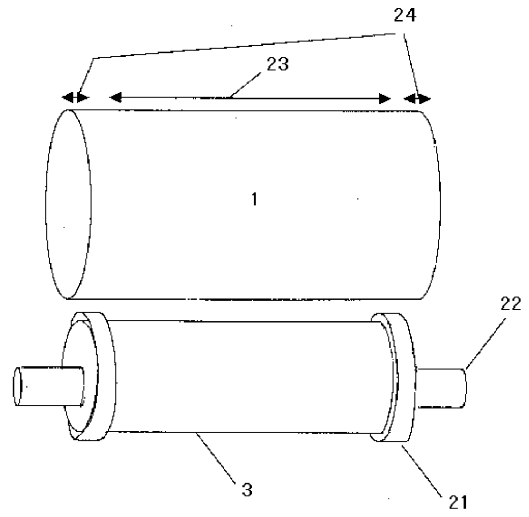
【 図 2 】



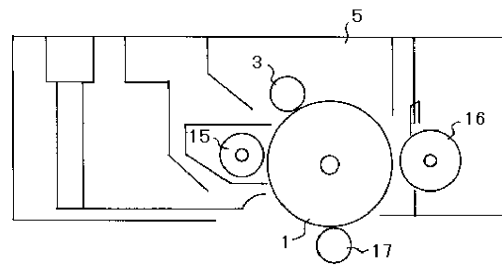
【 図 3 】



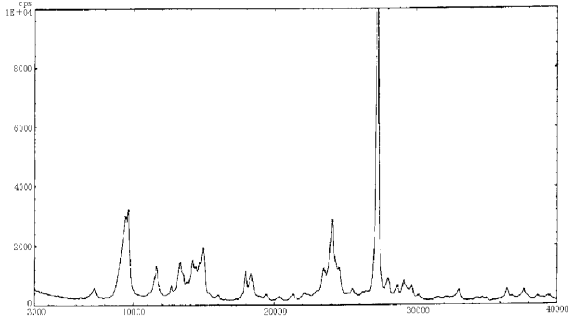
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 5/147	G 0 3 G 5/07	1 0 5
G 0 3 G 15/02	G 0 3 G 5/10	B
G 0 3 G 21/00	G 0 3 G 5/14	1 0 1 C
	G 0 3 G 5/147	5 0 2
	G 0 3 G 5/147	5 0 3
	G 0 3 G 15/02	1 0 1
	G 0 3 G 21/00	3 5 0

(72)発明者 河崎 佳明

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) 2H035 CA05 CA07 CB02 CE05
 2H068 AA03 AA13 AA19 AA20 AA32 AA41 AA59 BA12 BA39 BB16
 BB25 BB52 CA06 CA29 CA33 EA05 EA13 EA14 EA16 FA27
 FC01
 2H200 FA07 FA19 GA16 GA23 GA24 GA33 GA34 HA03 HA11 HB12
 HB22 HB31 JA02