

(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2010-33034

(P2010-33034A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/14 101E	2H068
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/06 313	
G03G 5/05 (2006.01)	G03G 5/06 371	
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/06 372	
	G03G 5/05 101	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 92 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-143164 (P2009-143164)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成21年6月16日 (2009.6.16)		株式会社リコー
(31) 優先権主張番号	特願2008-168717 (P2008-168717)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(32) 優先日	平成20年6月27日 (2008.6.27)	(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	100094709
			弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	多田 裕美
			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	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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法、及びそれを使用した画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】高感度で、小径化可能であり、使用経時においても画像安定性に優れた感光体の提供。

【解決手段】導電性支持体上に下引き層と電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体であって、電荷輸送層中に特定のジスチリル化合物を含有し、電荷発生層中に特定のチタニルフタロシアニン顔料とバインダー樹脂とを含み、チタニルフタロシアニンの含有量が70wt%～85wt%であり、下引き層が無機顔料とバインダー樹脂を含み、無機顔料の含有量が75wt%～86wt%であり、平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合物であり、無機顔料の最も大きな平均一次粒径D(F1)が0.2μm以上であり、最も小さな平均一次粒径D(F2)[μm]と、チタニルフタロシアニン顔料の平均粒子径D(G)[μm]とが下記式(2-1)の関係を有する電子写真感光体。

$$0.2 < (D(F2) / D(G)) < 0.5 \quad \text{式(2-1)}$$

【選択図】なし

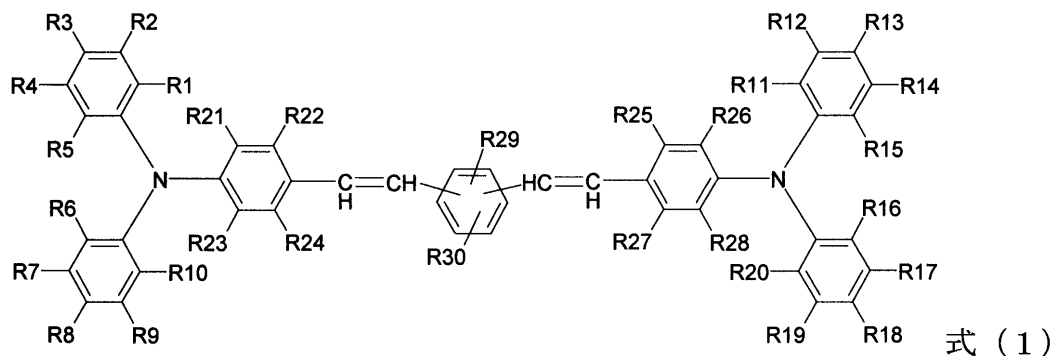
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも下引き層と電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷輸送層中に少なくとも下記式（１）で表されるジスチリル化合物を含有し、該電荷発生層中に少なくとも Cu K α 線（波長 1.542 ）に対するブラッグ角 2 θ 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するチタニルフタロシアニン顔料とバインダー樹脂とを含み、該電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量が 70 wt % ~ 85 wt % であり、該下引き層中に少なくとも無機顔料とバインダー樹脂が含有されており、該下引き層中の無機顔料の含有量が 75 wt % ~ 86 wt % であり、該無機顔料が平均一次粒径の異なる 2 種以上の無機顔料の混合物であり、そのうち最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を D（F1）[μ m]、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を D（F2）[μ m]、またチタニルフタロシアニン顔料の平均粒径を D（G）[μ m] としたとき下記（2—1）（2—2）式を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

10

【化 1】



20

（上式中、R1 ~ R30 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。R1 ~ R30 は隣り合う置換基と結合して環を形成してもよい。）

30

$$0.2 \leq (D(F2) / D(G)) \leq 0.5 \quad \text{式（2—1）}$$

$$0.2 \leq D(F1) \leq 0.5 \quad \text{式（2—2）}$$

【請求項 2】

前記電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量が 80 wt % ~ 85 wt % であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記 D（G）[μ m] が 0.15 μ m 以上 0.3 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記平均一次粒径の異なる 2 種以上の無機顔料の混合比が、平均一次粒径が D（F1）である無機顔料の含有量を T1、平均一次粒径が D（F2）である無機顔料の含有量を T2 としたとき、重量比で $0.2 \leq T2 / (T1 + T2) \leq 0.8$ の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

40

【請求項 5】

前記無機顔料が金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記金属酸化物が酸化チタン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。

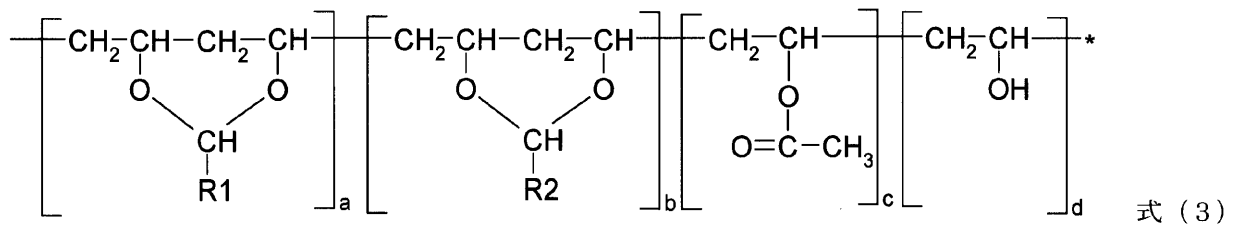
。

【請求項 7】

50

前記電荷発生層中のバインダー樹脂が下記式(3)で表されるポリビニルアセタール樹脂であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化2】



10

(R1、R2は炭素数1から5のアルキル基を示し、R1とR2は同一でも異なっても良い。a、b、c、dは組成比を表し、0.60 ≤ a+b ≤ 0.80、0 ≤ c ≤ 0.06、0.20 ≤ d ≤ 0.40。)

【請求項8】

前記式(3)で表されるポリビニルアセタール樹脂の式中のdが、0.30 ≤ d ≤ 0.40であることを特徴とする請求項7に記載の電子写真感光体。

【請求項9】

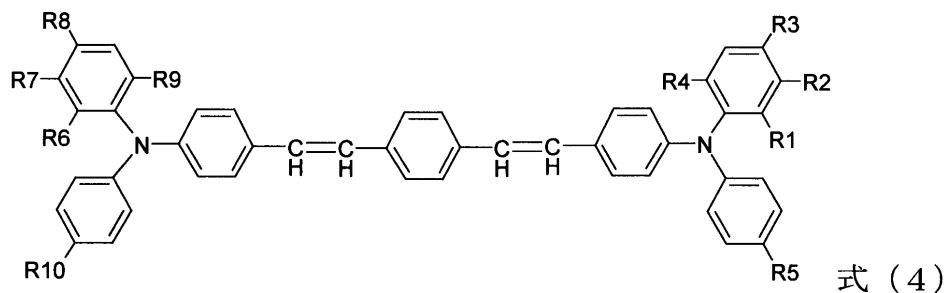
前記ポリビニルアセタール樹脂の重量平均分子量が60,000～130,000であることを特徴とする請求項7又は8に記載の電子写真感光体。

20

【請求項10】

前記式(1)で表されるジスチリル化合物が、下記式(4)で表されることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化3】



30

(上式中、R1～R10は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアルキル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。)

【請求項11】

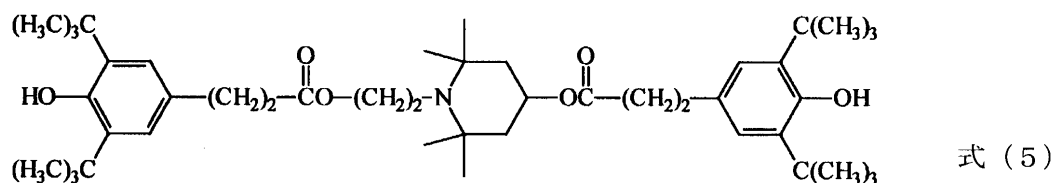
前記電荷輸送層中にアミン系酸化防止剤が前記ジスチリル化合物100重量部に対して、3～10重量部含まれていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の電子写真感光体。

40

【請求項12】

前記アミン系酸化防止剤が下記式(5)で表されることを特徴とする請求項11に記載の電子写真感光体。

【化 4】



【請求項 13】

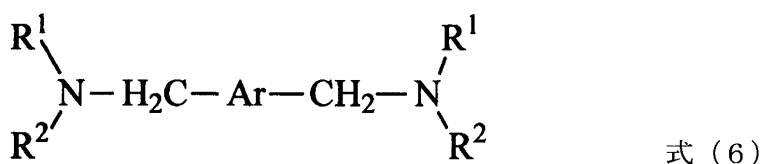
前記電荷輸送層中に少なくとも 1 つの置換または無置換のアルキルアミノ基を有する化合物が前記ジスチリル化合物 100 重量部に対して、3 ~ 20 重量部含まれていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の電子写真感光体。

10

【請求項 14】

前記アルキルアミノ基を有する化合物が下記式 (6) で表されることを特徴とする請求項 13 に記載の電子写真感光体。

【化 5】



20

[式中、 R^1 、 R^2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよい。但し、 R^1 、 R^2 のいずれか 1 つは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。Ar は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。]

【請求項 15】

前記電荷輸送層の上に保護層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 16】

前記保護層が架橋型電荷輸送層であることを特徴とする請求項 15 に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 17】

導電性支持体上に、少なくとも、バインダー樹脂と、無機顔料とを含み、且つ前記無機顔料の総含有量が 75 wt % ~ 86 wt % である下引き層を形成し、

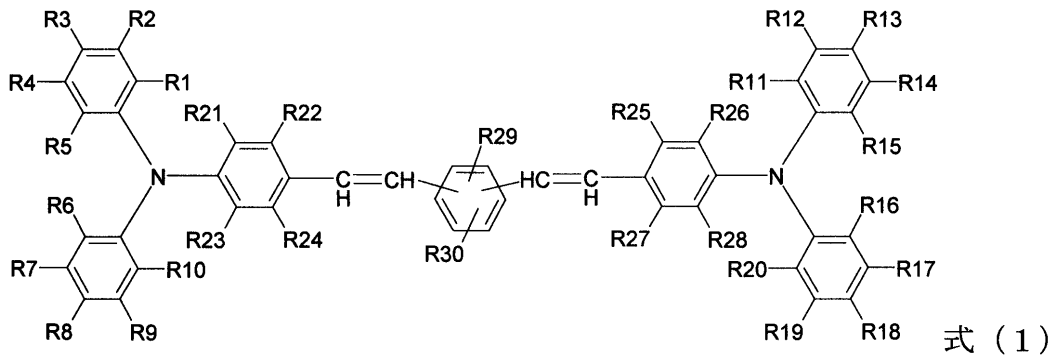
前記下引き層の上に、少なくともバインダー樹脂と、Cu K α 線 (波長 1.542) に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク ($\pm 0.2^\circ$) として少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料とを含み、且つ前記チタニルフタロシアニン顔料の含有量が 70 wt % ~ 85 wt % である電荷発生層を形成し、

前記電荷発生層の上に、下記式 (1) で表されるジスチリル化合物を含む電荷輸送層を形成する電子写真感光体の製造方法であって、

40

該下引き層中の無機顔料が平均一次粒径の異なる 2 種以上の無機顔料の混合物であり、そのうち最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F1)$ [μm]、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F2)$ [μm]、前記電荷発生層に含まれる前記チタニルフタロシアニン顔料の平均粒径を $D(G)$ [μm] としたときに、下記 (2-1)、(2-2) 式を満たしていることを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【化 6】



10

(上式中、R 1 ~ R 3 0 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。R 1 ~ R 3 0 は隣り合う置換基と結合して環を形成してもよい。)

$$0.2 \quad (D(F2) / D(G)) \quad 0.5 \quad \text{式(2-1)}$$

$$0.2 \quad D(F1) \quad \text{式(2-2)}$$

【請求項 18】

前記チタニルフタロシアニン顔料において平均粒径 D (G) [μ m] を 0 . 1 5 μ m 以上 0 . 3 μ m 以下となるように分散して用いることを特徴とする請求項 17 に記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項 19】

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 1 乃至 16 のいず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 20】

電子写真感光体と帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び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カートリッジを搭載し、かつ該カートリッジが装置本体に対し着脱自在であることを特徴とする請求項 19 に記載の画像形成装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、帯電安定性と高感度の両方を実現し、静電特性に優れた電子写真感光体に関する。また、本発明は、それらの感光体を使用した画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

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く、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レーザープリンタやデジタル複写機は、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。急速に普及しているこれらのレーザープリンタやデジタル複写機は、今後高画質化と同時にさらなる高速化あるいは小型化が要求されている。さらに、最近ではフルカラープリントが可能なフルカラーレーザープリンタやフルカラーデジタル複写機の需要も急激に高くなっている。フルカラープリントを行なう場合には少なくとも 4 色のトナー画像を重ね合わせる必要があることから、特に装置の高速化並びに小型化がより一層重要な課題とされている。

40

【0003】

装置の高速化及び小型化を実現するためには、電子写真感光体の耐久性を向上させ、かつ、さらなる高感度化が必要となる。特に、フルカラー化と高速化を両立させる上で有効なタンデム方式の場合には、少なくとも 4 本の感光体が装置に内包されるため、感光体の

50

小径化の要求度は非常に高い。また、感光体の小径化が進むに従い、より高速下で用いられ、過酷な状況で使用されることになるため、従来の感光体ではその交換頻度が大幅に早まることになる。従って、装置の高速化並びに小型化を実現するためには、感光体の高感度化、高耐久化が必要不可欠である。

【 0 0 0 4 】

画像形成装置に使用される電子写真感光体としては、有機系の感光材料を用いたものが、コスト、生産性及び環境安定性等の理由から一般に広く応用されている。これらの電子写真感光体の層構成としては、電荷発生機能を有する電荷発生層と電荷輸送機能を有する電荷輸送層とに機能分離した積層型、電荷発生機能と電荷輸送機能を一つの層に備えた単層型の感光体に大別される。積層型感光体の方が、材料の選択範囲が広いことや、感度や繰り返し安定性や機械的強度の向上が進んだことによって、現在ではこちらが主流として用いられている。

10

【 0 0 0 5 】

積層型有機感光体の電荷発生層に用いられる電荷発生物質としては、各種アゾ顔料や各種フタロシアニン顔料など様々なものが開発されている。それらの中でも、フタロシアニン顔料は600nm～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やデジタル複写機用の感光体材料として極めて有用である。

【 0 0 0 6 】

フタロシアニンには、チタニルフタロシアニン顔料や無金属フタロシアニン顔料やヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料などが挙げられる。チタニルフタロシアニン顔料としては、特許文献1に記載されているα型、特許文献2に記載されているY型、特許文献3に記載されているI型、特許文献4に記載されているA型、特許文献5および特許文献6に記載されているC型、特許文献7に記載されているB型、特許文献8に記載されているm型、特許文献9に記載されている準非晶質型などが挙げられる。無金属フタロシアニン顔料の具体例としては、特許文献10に開示されたX型無金属フタロシアニン、特許文献11に開示されているτ型無金属フタロシアニンなどが挙げられる。ヒドロキシガリウム顔料の具体例としては、特許文献12及び特許文献13に開示されている。

20

【 0 0 0 7 】

このようにフタロシアニン顔料は種々あり、顔料種により感度や安定性などの特性が異なることはもちろんであるが、顔料の粒径、電荷発生層中のバインダー樹脂との組み合わせやバインダー樹脂と顔料の組成比、電荷輸送物質との組み合わせなどによっても、感光体特性が異なることは言うまでもない。また、同じ種類、同じ結晶型のフタロシアニン顔料であっても、合成方法により一次粒子径が異なり、電荷発生層用塗工液を作製する際の分散性や、感光体としての電気特性が異なることもあるため、フタロシアニン顔料の合成方法も特性を決める上で重要である。感光体の感度向上を狙い、非常に小粒径なチタニルフタロシアニン顔料を合成する方法が、特許文献14に開示されている。電荷発生材料を小粒径化することで電荷輸送層との接触部が増加し高感度化が見込まれるが、一方で電荷発生層用塗工液を作製する際の分散が困難になり、分散方法や、バインダー樹脂種、顔料とバインダー樹脂の組成比が制限され、顔料の分散性を維持するために電荷発生層の処方が限定され、結果的に電荷発生物質の感度を十分に引き出せないという副作用があるのも事実である。

30

40

【 0 0 0 8 】

特に電荷発生層中のバインダー樹脂は、顔料の分散安定性や結晶安定性に大きな影響があると考えられており、顔料と樹脂の比(P/R)を大きくし、顔料リッチにすると顔料の凝集や結晶転移が生じることが一般的に懸念されている。よって、電荷発生層中のP/Rは顔料の分散性を維持できる範囲で決定せざるを得ないのが実情である。特許文献15には、チタニルフタロシアニン顔料の分散性を維持するために好適なバインダー樹脂とP/Rを規定する技術が開示されている。この特許文献では、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量をポリビニルアセタール樹脂100重量部に対して、50～350重量部含有させている。これによるとチタニルフタロシアニン顔料が50重量部以下の

50

場合、電荷発生量が不十分となり感度が十分ではなく、また、350重量部以上ではチタニルフタロシアニン顔料の分散安定性に問題が生じると記されている。電荷発生層中のバインダー樹脂は電荷のトラップサイトとなりえることもあるので、感度を向上させるためには樹脂は出来るだけ少ない方が良くと考えられるが、実際のところ顔料の分散安定性に対して副作用のない範囲で顔料と樹脂の比を決定せざるを得ない。

【0009】

また、感光体特性に対して、電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせが非常に重要であることは言うまでもない。特にフタロシアニン顔料は、量子効率が高く、高感度化において有利であるが、一般的にフタロシアニン顔料はイオン化ポテンシャルが低く、電荷発生層と電荷輸送層の電荷注入障壁を減らし残留電位上昇を抑制するためには、フタロシアニン顔料と同等またはそれ以下のイオン化ポテンシャルの電荷輸送物質を選択する必要がある。このように低イオン化ポテンシャルの電荷輸送物質を用いることで残留電位の低減と高感度化を図った従来技術として、例えば特許文献16等がある。しかし、一般的に低イオン化ポテンシャルの電荷輸送物質を用いた場合、使用経時で帯電特性が低下することが知られており、フタロシアニン顔料にエネルギーレベルがマッチングした低イオン化ポテンシャルの電荷輸送物質を使いこなすために、特許文献17、特許文献18などに示されるように電荷輸送層に酸化防止剤を添加する技術も開示されている。この方法によれば、多かれ少なかれ感度低下を引き起こすことは免れない。

【0010】

また、電荷発生物質に高感度のフタロシアニン顔料を用いても、電荷輸送層での電荷輸送が十分でなければ感光体として感度向上は見込めない。そこで、電荷輸送性が非常に優れたジスチリル化合物を電荷輸送物質に用い、フタロシアニン顔料の中でも量子効率の高いチタニルフタロシアニン顔料を電荷発生物質に用いた技術として、例えば特許文献19～23等がある。これらは、高感度化、残留電位の抑制を実現出来る技術ではあるが、帯電安定性に課題が残されるとともに、さらなる高感度化を実現する余地があるにも関わらず、そこまでには至っていない。

【0011】

感光体の画像品質の安定性を維持し、高耐久化を実現する上で下引き層は必要不可欠である。基体上に直接感光層を設けた場合、導電性基体の欠陥、即ち、傷、不純物、腐食物といった表面欠陥が画像にそのまま反映し、黒ボチや白抜けという異常画像の原因となる場合が多い。特に、積層型感光体における電荷発生層は通常数 μm 以下の薄膜にする必要があり、基体表面の欠陥がある場合、塗膜欠陥が生じやすい。また、導電性基体と感光層との接着性が悪い場合も多い。また、下引き層を設けない場合、感光体に帯電を施した場合に、導電性基体に誘起されるそれとは逆極性の電荷が局所的にリークし、感光層、更には感光体の表面へ注入され、その部分が帯電低下を起こす。その結果未露光部が白地となる反転現像方式の画像形成装置において、白地領域に微小な斑点が無数に現像されてしまう画像欠陥(地汚れ)が生じてしまう。これらを防止するために、下引き層を設けることは非常に有効であり、高画質化が求められる昨今において、必要不可欠である。しかし一方で、下引き層を設けることで生じている課題もある。

【0012】

下引き層として樹脂単独膜を用いている例としては以下のようなものがある。

例えば、硝酸セルロース系樹脂下引き層に関する例(特許文献24)が、ナイロン系樹脂下引き層に関する例(特許文献25)が、マレイン酸系樹脂下引き層に関する例(特許文献26)が、ポリビニルアルコール樹脂下引き層に関する例(特許文献27)が、それぞれ知られている。

しかしながら、これらの樹脂単独の下引き層は電気抵抗が高いため、残留電位が上昇し、反転現像方式においては画像濃度低下や階調性の低下を引き起こす。また、これらの下引き層は、不純物等に起因するイオン伝導性を示すことから、低温低湿下では下引き層の電気抵抗が特に高くなり、残留電位の環境依存性が大きくなる。また、高温高湿下では下引き層の電気抵抗が低下し、帯電低下を引き起こす場合も見られる。それを軽減するため

には、下引き層を薄膜化する必要があるが、地汚れとの両立が非常に困難な状況にあった。

【 0 0 1 3 】

これらの問題点を解消するため、下引き層の電気抵抗を制御する技術として、導電性添加物を下引き層に分散させる方法が提案されている。

例えば、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下引き層に関する例（特許文献 2 8）が、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下引き層に関する例（特許文献 2 9）が、抵抗調節剤を添加した樹脂下引き層に関する例（特許文献 3 0）が、有機金属化合物を添加した樹脂下引き層に関する例（特許文献 3 1）が、それぞれ知られている。

10

しかし、下引き層を上記提案の樹脂単体からなる層とする構成では、地汚れ抑制効果が大幅に低減するだけでなく、反転現像方式に用いられる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、光干渉縞が画像に現れる（所謂、モアレを発生する）という問題点を有している。

【 0 0 1 4 】

このモアレの発生を抑制し、下引き層の電気抵抗を同時に制御する目的で、下引き層に顔料を含有させた感光体が提案されている。

例えば、アルミニウム又はスズの酸化物を分散した樹脂下引き層に関する例（特許文献 3 2）が、導電性粒子を分散した樹脂下引き層に関する例（特許文献 3 3）が、マグネタイトを分散した下引き層に関する例（特許文献 3 4）が、酸化チタンと酸化スズを分散した樹脂下引き層に関する例（特許文献 3 5）が、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下引き層に関する例（特許文献 3 6 ~ 4 1）が、それぞれ知られている。

20

上記提案におけるような顔料を分散させた下引き層は、モアレを十分に抑制するためにはある程度顔料の粒径が大きい必要があり、一方顔料の粒径を大きくすると、下引き層中の顔料体積率が下がり、下引き層中の電荷トラップが増大するなどの問題が生じ、これらの課題の両立が課題であった。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

30

本発明が解決しようとする課題は、感光体のさらなる高感度化を実現するとともに、使用経時による帯電機能の安定性を高め、感光体の小径化を実現するとともに、使用経時においても画像安定性に優れた感光体ならびにそれを用いた画像形成装置を提供することにある。具体的には、感光体の整流性を高め、電荷発生層で発生したホールとエレクトロンがそれぞれ表面と導電性支持体に滞ることなく流れることにより、これまで達成し得なかった、飛躍的な高感度化ならびに帯電安定性の向上（特に感光体 1 周目における帯電低下の抑制効果の向上）、画像安定性の両立を実現することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 6 】

40

本発明者等は、特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン顔料を電荷発生物質として用い、ジスチリル化合物を電荷輸送物質に用い、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料と樹脂の比、下引き層における顔料と樹脂の比、またチタニルフタロシアニン顔料の平均粒径と下引き層中の顔料の平均一次粒径を鋭意検討したことにより、非常に高感度かつ帯電安定性に優れ、使用経時の画質安定性に非常に優れた感光体を発明するに至った。

【 0 0 1 7 】

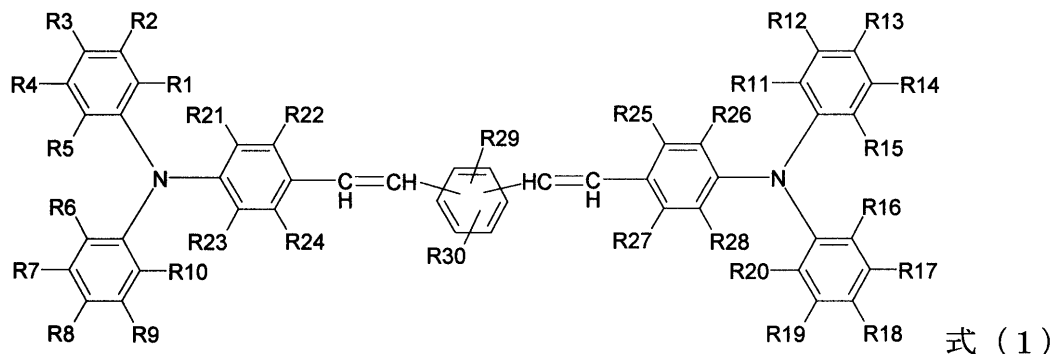
すなわち本発明は以下の < 1 > ~ < 2 0 > よりなる。

< 1 > 導電性支持体上に少なくとも下引き層と電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷輸送層中に少なくとも下記式（ 1 ）で表されるジスチリル化合物を含有し、該電荷発生層中に少なくとも C u K α 線（波長 1 . 5 4 2 ）に対する

50

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するチタニルフタロシアニン顔料とバインダー樹脂とを含み、該電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量が $70\text{ wt}\% \sim 85\text{ wt}\%$ であり、該下引き層中に少なくとも無機顔料とバインダー樹脂が含有されており、該下引き層中の無機顔料の含有量が $75\text{ wt}\% \sim 86\text{ wt}\%$ であり、該無機顔料が平均一次粒径の異なる 2 種以上の無機顔料の混合物であり、そのうち最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F1)$ [μm]、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F2)$ [μm]、またチタニルフタロシアニン顔料の平均粒径を $D(G)$ [μm] としたとき下記 (2-1)、(2-2) 式を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



(上式中、 $R1 \sim R30$ は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。 $R1 \sim R30$ は隣り合う置換基と結合して環を形成してもよい。)

$$0.2 \leq (D(F2) / D(G)) \leq 0.5 \quad \text{式 (2-1)}$$

$$0.2 \leq D(F1) \leq 0.5 \quad \text{式 (2-2)}$$

【0018】

< 2 > 前記電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量が $80\text{ wt}\% \sim 85\text{ wt}\%$ であることを特徴とする < 1 > に記載の電子写真感光体。

< 3 > 前記 $D(G)$ [μm] が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする < 1 > 又は < 2 > に記載の電子写真感光体。

< 4 > 前記平均一次粒径の異なる 2 種以上の無機顔料の混合比が、平均一次粒径が $D(F1)$ である無機顔料の含有量を $T1$ 、平均一次粒径が $D(F2)$ である無機顔料の含有量を $T2$ としたとき、重量比で $0.2 \leq T2 / (T1 + T2) \leq 0.8$ の関係を満たすことを特徴とする < 1 > 乃至 < 3 > のいずれかに記載の電子写真感光体。

< 5 > 前記無機顔料が金属酸化物であることを特徴とする < 1 > 乃至 < 4 > のいずれかに記載の電子写真感光体。

< 6 > 前記金属酸化物が酸化チタンであることを特徴とする < 5 > に記載の電子写真感光体。

【0019】

< 7 > 前記電荷発生層中のバインダー樹脂が下記式 (3) で表されるポリビニルアセタール樹脂であることを特徴とする < 1 > 乃至 < 6 > のいずれかに記載の電子写真感光体。

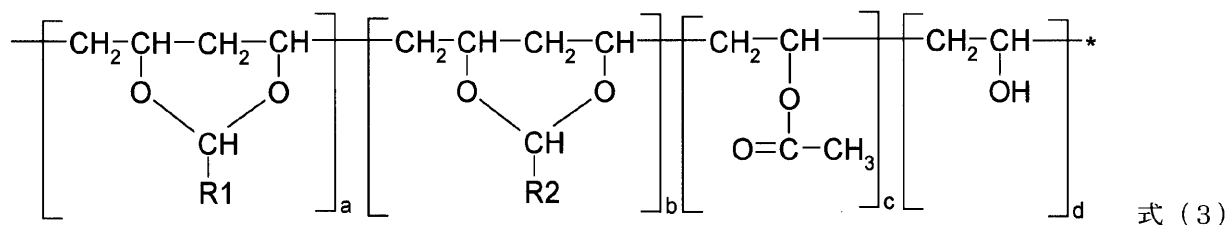
10

20

30

40

【化 2】



(R 1、R 2 は炭素数 1 から 5 のアルキル基を示し、R 1 と R 2 は同一でも異なっても良い。a, b, c, d は組成比を表し、0.60 ≤ a+b ≤ 0.80、0 ≤ c ≤ 0.06、0.20 ≤ d ≤ 0.40。)

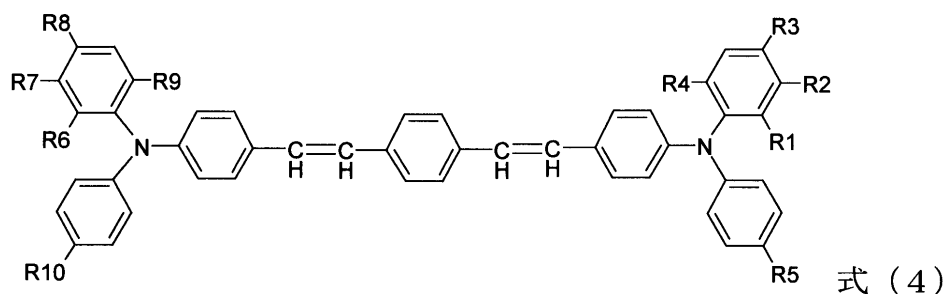
< 8 > 前記式 (3) で表されるポリビニルアセタール樹脂の式中の d が、0.30 ≤ d ≤ 0.40であることを特徴とする< 7 >に記載の電子写真感光体。

< 9 > 前記ポリビニルアセタール樹脂の重量平均分子量が 60,000 ~ 130,000であることを特徴とする< 7 >又は< 8 >に記載の電子写真感光体。

【 0 0 2 0 】

< 1 0 > 前記式 (1) で表されるジスチリル化合物が、下記式 (4) で表されることを特徴とする< 1 >乃至< 9 >のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化 3】

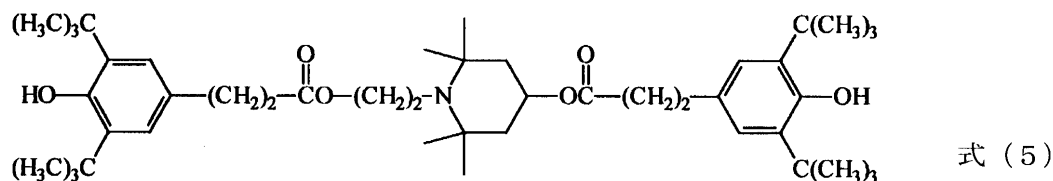


(上式中、R 1 ~ R 1 0 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。)

< 1 1 > 前記電荷輸送層中にアミン系酸化防止剤が前記ジスチリル化合物 100 重量部に対して、3 ~ 10 重量部含まれていることを特徴とする< 1 >乃至< 1 0 >のいずれかに記載の電子写真感光体。

< 1 2 > 前記アミン系酸化防止剤が下記式 (5) で表されることを特徴とする< 1 1 >に記載の電子写真感光体。

【化 4】

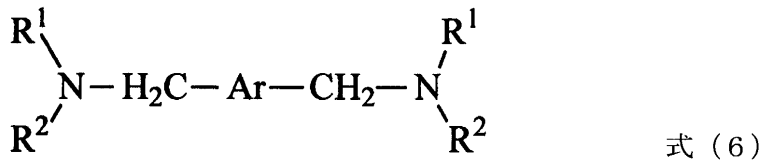


【 0 0 2 1 】

< 1 3 > 前記電荷輸送層中に少なくとも 1 つの置換または無置換のアルキルアミノ基を有する化合物が前記ジスチリル化合物 100 重量部に対して、3 ~ 20 重量部含まれていることを特徴とする< 1 >乃至< 1 2 >のいずれかに記載の電子写真感光体。

< 1 4 > 前記アルキルアミノ基を有する化合物が下記式 (6) で表されることを特徴とする < 1 3 > に記載の電子写真感光体。

【化 5】



[式中、 R^1 、 R^2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよい。但し、 R^1 、 R^2 のいずれか 1 つは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。Ar は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。]

< 1 5 > 前記電荷輸送層の上に保護層を有することを特徴とする < 1 > 乃至 < 1 4 > のいずれかに記載の電子写真感光体。

< 1 6 > 前記保護層が架橋型電荷輸送層であることを特徴とする < 1 5 > に記載の電子写真感光体。

【0022】

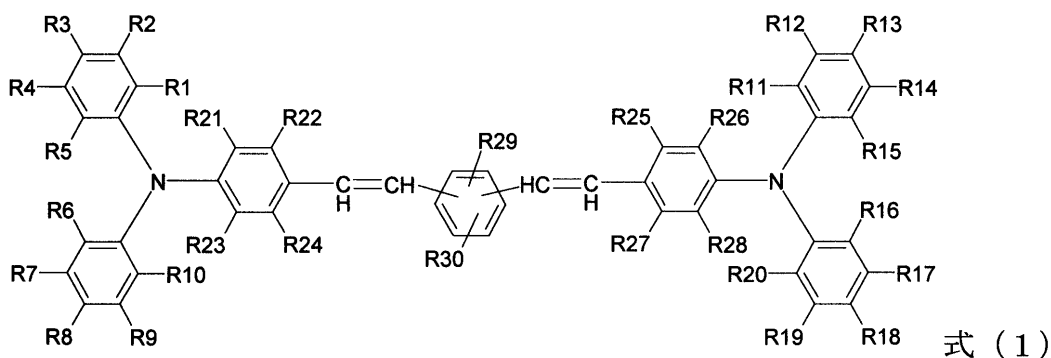
< 1 7 > 導電性支持体上に、少なくとも、バインダー樹脂と、無機顔料とを含み、且つ前記無機顔料の総含有量が 7 5 w t % ~ 8 6 w t % である下引き層を形成し、

前記下引き層の上に、少なくともバインダー樹脂と、Cu K α 線 (波長 1 . 5 4 2) 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 $27 . 2^\circ$ に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料とを含み、且つ前記チタニルフタロシアニン顔料の含有量が 7 0 w t % ~ 8 5 w t % である電荷発生層を形成し、

前記電荷発生層の上に、下記式 (1) で表されるジスチリル化合物を含む電荷輸送層を形成する電子写真感光体の製造方法であって、

該下引き層中の無機顔料が平均一次粒径の異なる 2 種以上の無機顔料の混合物であり、そのうち最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F1)$ [μm]、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F2)$ [μm]、前記電荷発生層に含まれる前記チタニルフタロシアニン顔料の平均粒径を $D(G)$ [μm] としたときに、下記 (2 — 1)、(2 — 2) 式を満たしていることを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【化 6】



(上式中、 $\text{R}1 \sim \text{R}30$ は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。 $\text{R}1 \sim \text{R}30$ は隣り合う置換基と結合して環を形成してもよい。)

$$0.2 \leq (D(F2) / D(G)) \leq 0.5 \quad \text{式 (2-1)}$$

$$0.2 \leq D(F1) \leq 0.5 \quad \text{式 (2-2)}$$

< 1 8 > 前記チタニルフタロシアニン顔料において平均粒径 $D(G) [\mu m]$ を $0.15 \mu m$ 以上 $0.3 \mu m$ 以下となるように分散して用いることを特徴とする < 1 7 > に記載の電子写真感光体の製造方法。

【 0 0 2 3 】

< 1 9 > 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 < 1 > 乃至 < 1 6 > のいず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。

< 2 0 > 電子写真感光体と帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び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カートリッジを搭載し、かつ該カートリッジが装置本体に対し着脱自在であることを特徴とする < 1 9 > に記載の画像形成装置。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、感光体の高感度化によって感光体の小径化ならびに高速印刷対応を画像形成装置の小型化ならびに高速化を実現するとともに、使用経時による帯電機能の安定性を高め、高速印刷においても 1 枚目から良好な画像が得られ、かつ使用経時においても画像安定性に優れた感光体、ならびに画像形成装置を提供することができる。

具体的には、高感度を実現するために特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン顔料を電荷発生物質として用い、また非常に電荷輸送特性に優れるジスチリル化合物を電荷輸送物質として用いることにより感度向上は実現できたが、それだけでは 1 周目に帯電不良を生じたり、使用経時で画像が変化するという課題があった。しかし、本発明においては電荷発生層ならびに下引き層の顔料含有量と、各々の顔料の粒径を鋭意検討することにより、これらの副作用を排除し、かつ飛躍的に感度向上し、1 周目の帯電不良をなくし、長期的使用においても安定した画像を出力することを実現した。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 本発明の電子写真感光体の構成の一例を示す概略断面図である。

【 図 2 】 本発明の電子写真感光体の構成の他の例を示す概略断面図である。

【 図 3 】 本発明の電子写真感光体の構成の他の例を示す概略断面図である。

【 図 4 】 本発明の画像形成装置の一例の概略図である。

【 図 5 】 感光体と帯電ローラが近接配置している帯電部材の一例の概略図である。

【 図 6 】 タンデム方式のフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

【 図 7 】 本発明にかかるプロセスカートリッジの一例の概略図である。

【 図 8 】 チタニルフタロシアニン顔料の合成例 1 で得られた顔料 1 の X 線回折スペクトルである。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

【 0 0 2 6 】

本発明の感光体の構成の一例を図面で説明する。

図 1 は、導電性支持体 (1) 上に、平均一次粒径の異なる 2 種類以上の無機顔料の混合物と樹脂から構成される下引き層 (2)、特定の結晶型のチタニルフタロシアニン顔料を主成分とする電荷発生層 (3) と、ジスチリル化合物を電荷輸送物質として含有する電荷輸送層 (4) が積層された構成となっている。なお、図 2 のように、導電性支持体 (1) と下引き層 (2) との間に、樹脂から形成される中間層 (5) を形成してもよい。また図 3 のように電荷輸送層 (4) の上に保護層 (6) を形成しても良い。

【 0 0 2 7 】

以下、本発明について各層ごとに説明する。

< 電 荷 発 生 層 >

まず電荷発生層について説明する。本発明においては、特定の結晶型のチタニルフタロシアニン顔料を用い、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量、チタニルフタロシアニン顔料の平均粒子径とそれを実現するための顔料の合成方法や分散方法を鋭意

10

20

30

40

50

検討したことで、本発明における電荷輸送層と下引き層と組み合わせた場合に、これまで実現し得なかった、高感度化と帯電特性や光減衰特性の安定化を実現することが出来た。

【0028】

背景技術でも述べたように、従来、電荷発生層中の顔料の含有量は、顔料の分散安定性や結晶安定性を保つためにあまり高く出来なかった。しかし、電荷発生層中の樹脂は、電荷のトラップサイトとなったり、電荷発生物質からの電荷輸送層や導電性支持体または下引き層への電荷注入を妨げるため、発生電荷の再結合が生じ、量子効率が低下する原因にもなり得る。よって、感光体の電気特性の観点からは、電荷発生層中の顔料の含有量を高くし、バインダー樹脂の量は少ないことが好ましい。すなわち本発明において電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量は70wt%～85wt%であり、80wt%～85wt%であることがより好ましい。この電荷発生層中のチタニルフタロシアニンの含有量を結晶安定性や分散安定性を維持したまま実現するために後述するように、チタニルフタロシアニン顔料の平均粒径や用いる樹脂種や分散方法を鋭意検討することで、実現するに至った。

10

【0029】

また本発明に有効に用いられるチタニルフタロシアニンとエネルギーレベルが近いジスチリル化合物を電荷輸送物質として用いた場合、一周目の書き込みの際に帯電不良が生じやすいという課題があった。これは、使用経時に蓄積された電荷により局部電界が生じ、それによって発生したフリーキャリアが、一周目の帯電で電界がかかった際にリリースされ、感光体表面の電荷を打ち消すためであると考えられ、特にチタニルフタロシアニンとエネルギーレベルが適したジスチリル化合物を用いた場合、電荷発生層から電荷輸送層への電荷注入がスムーズであるため、発生したフリーキャリアがリリースされやすいため、この現象が起こりやすいと考えられる。しかし、本発明において電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量を制御することで、電荷発生層中の電荷蓄積が解消され、1周目の帯電低下も抑制されるが、それだけでは十分ではなく、本発明のように、フタロシアニン顔料の含有量のみならず、下引き層中の無機顔料の含有量ならびに、フタロシアニン顔料と無機顔料の粒径を組み合わせることで、電荷発生層から導電性支持体までの電荷輸送が飛躍的に向上し、1周目帯電低下は発生しなくなった。

20

【0030】

本発明の電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量を実現するためには、チタニルフタロシアニン顔料の平均一次粒径や電荷発生層に用いるバインダー樹脂種や分散方法が重要である。機械的分散により、平均一次粒径より小さくすることは過剰なエネルギーが必要であり、困難である。よって、分散液中の顔料は最も小さくても平均一次粒径で用いられるのが一般的である。感光体の感度に影響するのは顔料の平均粒径であり、平均一次粒径をどれだけ小さくしても、分散液粒の顔料の二次粒子の平均粒径が大きければ、高感度は望めない。一般的には、感度向上を狙い、チタニルフタロシアニン顔料の一次粒子径は出来るだけ小さくすることが好ましいと考えられるが、平均一次粒径が小さい場合には、平均一次粒径までの分散が困難となったり、仮に平均一次粒径まで分散できたとしても、分散安定性を保つためにバインダー樹脂の量はある程度の量が必要であったりする課題がある。一方で、平均一次粒径が大きすぎる場合には、一次粒子まで分散したとしても、分散液中の平均粒径が大きくなるため、感度低下が懸念される。しかし、そもそもチタニルフタロシアニンは非常に高感度であるため、電荷輸送性に優れた電荷輸送物質と組み合わせて用いる場合には、顔料の平均粒径は必要以上に小粒径化する必要はなく、むしろ、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の割合を高くした場合においても十分な分散安定性を実現出来る平均粒径にすることで、感光体として優れた特性を発揮出来ることを本発明者等は見出した。

30

40

【0031】

次に本発明を実現するに至った、電荷発生物質、バインダー樹脂、分散方法について順番に説明する。

・電荷発生物質

50

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顔料の合成方法について述べる。初めにチタニルフタロシアニン顔料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; Frank H. Moser AL, CRC PRESS, 1963, P.1-13」、「The Phthalocyanines; Frank H. Moser AL, REINHOLD PUBLISHING CORPORATION, 1983, 29-52」、特開平6-293769号公報等に記載されている。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、極めて有用な方法であり、本発明においては極めて有効に使用される。

10

20

30

40

50

【0032】

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くは氷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。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。

【0033】

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。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。

【0034】

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、 $\text{CuK}\alpha$ 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する結晶型を有するチタニルフタロシアニン顔料に変換する工程である。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。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た少なくとも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。この際、本発明で得られるチタニルフタロシアニン顔料の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。

【0035】

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顔料の粒子サイズを所望の大きさにすることにより、本発明で有効な電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の割合を実現するとともに、感度も十分となった。すなわち、チタニルフタロシアニン顔料の平均粒径は、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、これ以上大きい場合は十分な感度が発現しないという問題や地汚れが発生しやすいという問題があり、またこれ以上小さい場合は、顔料の比表面積が大きくなるため、必然的に電荷発生層中の樹脂の比率を大きくしなければ、十分な分散安定性や結晶安定性が得られないという問題が生ずる。

【0036】

感光層に含有されるチタニルフタロシアニン顔料の一次粒径をコントロールするための方法の1つに、結晶変換の際の時間を制御する方法がある。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 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるが、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確認されている（例えば特開2005-148725号公報など）。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顔料を得るものである。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（ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より大）を得ているものである。このような一次粒径の大きなものを分散する場合、非常に大きなシェアを与えることで、一次粒径より小さい粒子に粉砕することは不可能ではないが、その場合、結晶型が轉移してしまい所望の感度が得られない。よって、合成段階からチタニルフタロシアニン顔料の一次粒径を制御することは重要である。その具体的手法は、結晶変換に際して結晶成長がほとんど起こらない範囲（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、概ね $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 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、本発明において好適な粒径のチタニルフタロシアン顔料を得ようというものである。結晶変換後の粒径は、結晶変換時間に比例して大きくなる。よって結晶変換の時間は出来るだけ短時間でいい、その後の結晶成長の時間により一次粒径を制御する手法が良い。

【 0 0 3 7 】

結晶変換を短時間に行うための方法として、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がある。もう1つは、溶媒とチタニルフタロシアン水ペースト（前述の如く作製した原料：不定形チタニルフタロシアン）を充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。また、これらの場合において、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ン中に含まれる不純物を確実に取り除くことが出来る。また所望の一次粒径のチタニルフタロシアン顔料を得るために、結晶成長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、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出来る。このようにして、本発明において好適に用いられる一次粒径に制御することが出来る。一次粒径は、チタニルフタロシアン顔料粉末、あるいは分散液を電子顕微鏡観察することで把握することが出来る。

【 0 0 3 8 】

続いて、結晶変換されたチタニルフタロシアン顔料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ン顔料は、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10 mmHgよりも真空度が高い状態で乾燥することが有効である。

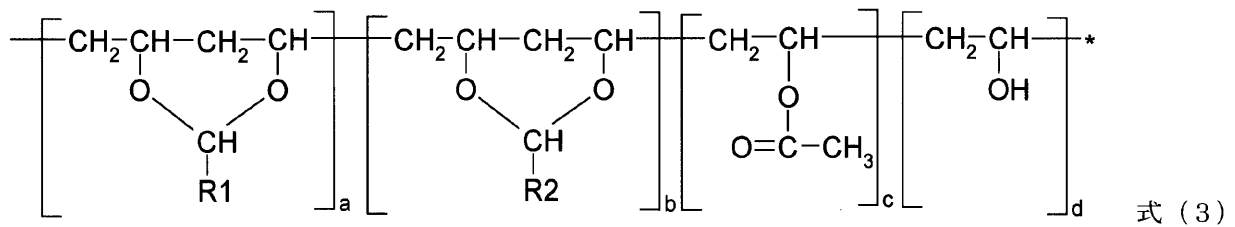
【 0 0 3 9 】

・ バインダー樹脂

本発明の電荷発生層中のチタニルフタロシアン顔料の割合を実現するためには電荷発生層のバインダー樹脂種も重要である。バインダー樹脂としてポリアミド、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、ポリビニルアセタール、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従来用いられているもののなかで、いずれを用いても良いが、特に下記式（3）で表されるポリビニルアセタール樹脂が有効に用いられる。

【 0 0 4 0 】

【化 7】



(R 1、 R 2 は炭素数 1 から 5 のアルキル基を示し、 R 1 と R 2 は同一でも異なっても良い。 a , b , c , d は組成比を表し、 0 . 6 0 a + b 0 . 8 0、 0 c 0 . 0 6、 0 . 2 0 d 0 . 4 0。)

【 0 0 4 1 】

また、ポリビニルアセタール樹脂の中でも、水酸基の量が分散性に影響することが確認されており、式 (3) において水酸基量を示す d が 0 . 3 0 以上が好ましい。また樹脂合成の際、水酸基量を増やすには限界があり、一般的に d が 0 . 4 0 以下であるためこの範囲で用いられることが好ましい。また、樹脂の分子量も分散性に対する影響は大きく、分子量が小さすぎると、液粘度が下がり、分散安定性が悪化する場合がある。よってポリビニルアセタール樹脂の分子量は 4 0 0 0 0 から 1 3 0 0 0 0 が好ましく、より好ましくは、 6 0 0 0 0 から 1 3 0 0 0 0 がより好ましい。

【 0 0 4 2 】

・分散方法

本発明の電荷発生層を実現するためには、電荷発生層用塗工液の分散方法も重要である。前述の方法により合成された本発明で用いられるチタニルフタロシアニン顔料は、凝集体として得られるため、分散して用いることが望ましい。ボールミル、ビーズミル、アトライター、サンドミル、超音波などの公知の分散方法のいずれを用いて分散してもよいが、分散性や結晶安定性を考慮すると、ビーズミルによる分散が特に有効である。分散時に顔料へ与える負荷が大きすぎると、結晶転移することが懸念され、また、本発明で好適な粒径のチタニルフタロシアニン顔料を得るためには、メディア径は小さい方が好ましく、そういう点からビーズミルによる分散が好ましい。ただ、メディア径が小さすぎても、分散効率が低下するため、メディア径は 0 . 3 mm 以上 1 . 0 mm 以下が好ましい。メディアの材質はジルコニアやアルミナなどが用いられ、特に限定されるものではないが、メディアが摩耗しやすい場合、電荷発生層用塗工液中に不純物が混入して感度低下などの悪影響を及ぼす可能性があるため、メディアは摩耗しにくいジルコニアを選択することが好ましい。また、バインダー樹脂の添加は、チタニルフタロシアニン顔料の分散前あるいは分散後のどちらでも良いが、分散前に添加しておいたほうが、分散中の結晶安定性が保たれるため好ましい。また、電荷発生層用塗工液に用いる溶媒は、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、リグロイン等の一般に用いられる有機溶剤が挙げられるが、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。これらは単独で用いても 2 種以上混合して用いてもよい。

【 0 0 4 3 】

分散が十分に行われたかどうかは、顔料の粒径により判断できる。顔料の粒径は分散液を電子顕微鏡観察、レーザー顕微鏡観察などを行うことでも可能だが、簡易的には分散液の粒度分布測定により判断できる。粒度分布測定法は、どのような手法も用いても良いが、本発明では超遠心式自動粒度分布測定装置：CAPA - 700 (堀場製作所製) により測定を行った。これにより求められる平均粒径は体積平均粒径のことで、累積分布の 5 0 % に相当する粒径 (Median 径) として算出されたものである。この測定方法であると、約 1 . 0 μ m 以上の粗大粒子は検出できない場合があるが、本発明において好適な顔

料粒径の $0.15\ \mu\text{m}$ から $0.3\ \mu\text{m}$ は検出可能である。また、分散液を直接顕微鏡観察すれば、粗大粒子も含めて粒径を正確に把握することが出来る。超遠心式自動粒度分布測定を用いて測定した平均粒径は、分散液もしくは塗工後の電荷発生層中において大半の顔料の粒径とほぼ同じであることが確認されているため、分散液の分散性評価を行うための簡易的な方法として超遠心式自動粒度分布測定法は有効に用いられる。

【0044】

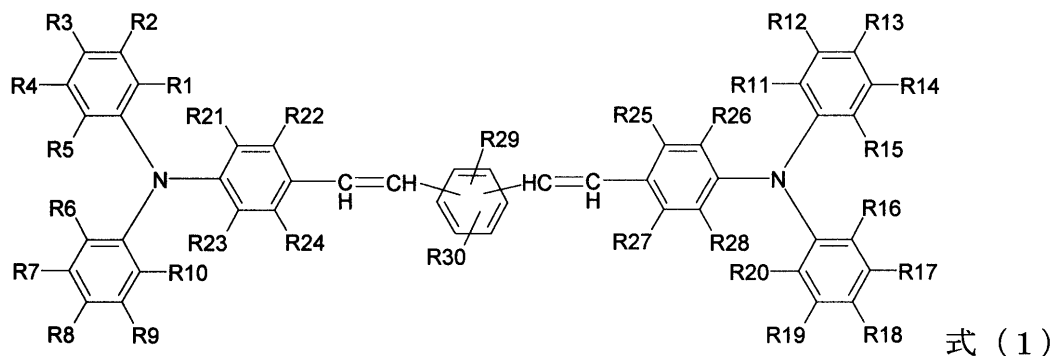
また、電荷発生層用塗工液には感光体にした場合の画像安定性などを考慮して、粗大粒子が含まれないことが好ましい。粗大粒子が含まれると地汚れ等の画像欠陥が生じることが懸念される。上述した分散方法により、粗大粒子が全くない分散液を得られれば良いが、それを実現するためには分散に非常にエネルギーを要したり、1 バッチあたりの分散液量が制限されるなど、製造効率の課題が大きい。よって、分散液に残存してしまう粗大粒子は、ろ過により取り除くのも有効な手段である。粗大粒子が電荷発生層中に存在すると地汚れなどの画像欠陥が生じる場合があることが確認されているが、そのような画像欠陥を発生させる粗大粒子の大きさは、画像形成装置のプロセス条件や感光体の層構成などによって異なる。よって、ろ過フィルターのふるいサイズは適宜選択する必要があるが、あまり小さすぎると、ろ過効率の低下や、顔料濃度の低下などの問題が生じる。本発明の電荷発生層用塗工液においては、ろ過フィルターのふるいサイズは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。ろ過は製造効率を考慮し、減圧ろ過が好ましい。

【0045】

< 電荷輸送層 >

次に電荷輸送層について説明する。本発明において電荷輸送物質は下記式(1)で表されるジスチリル化合物が用いられる。

【化8】

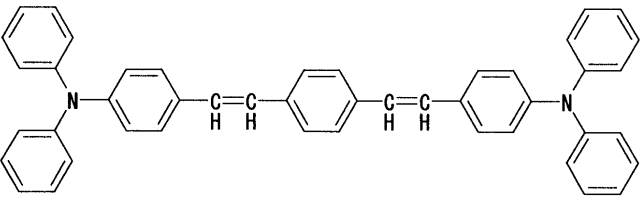
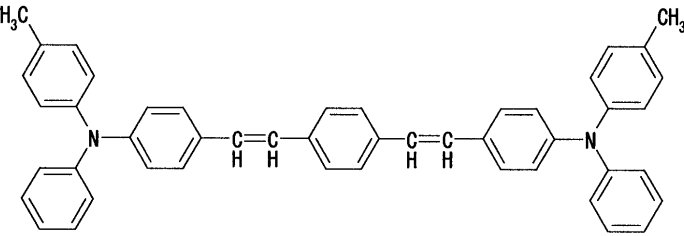
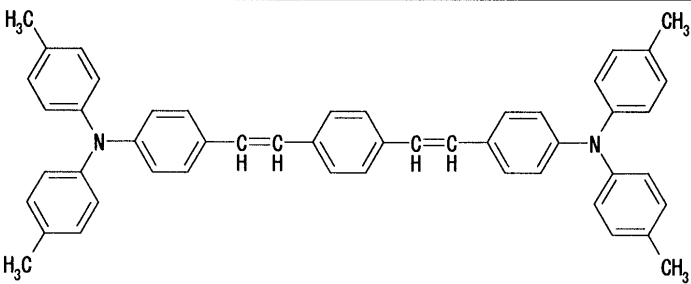
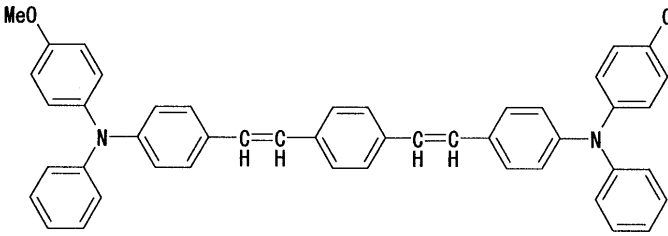
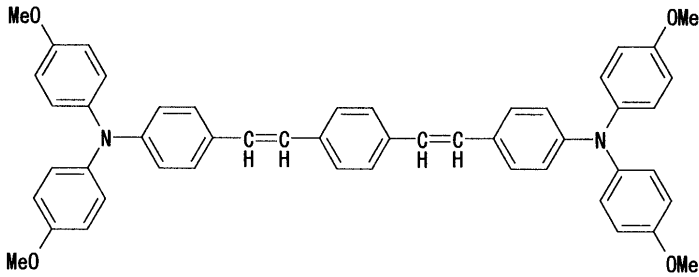
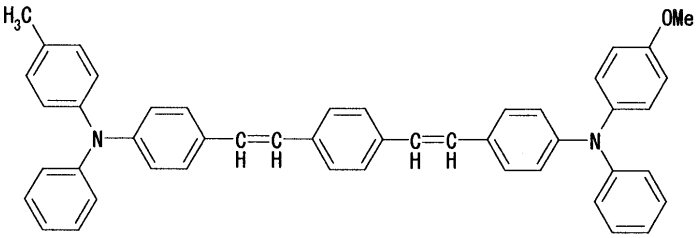


(上式中、R1～R30は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアルキル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基によって置換されたアリール基または無置換のアリール基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。R1～R30は隣り合う置換基と結合して環を形成してもよい。)

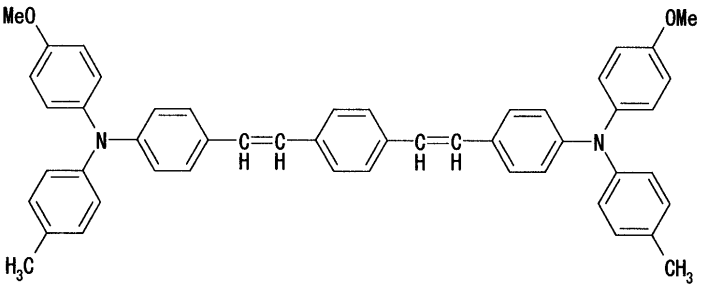
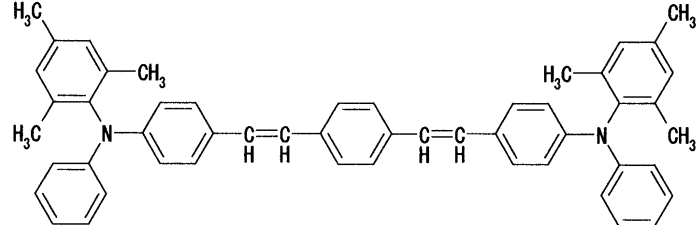
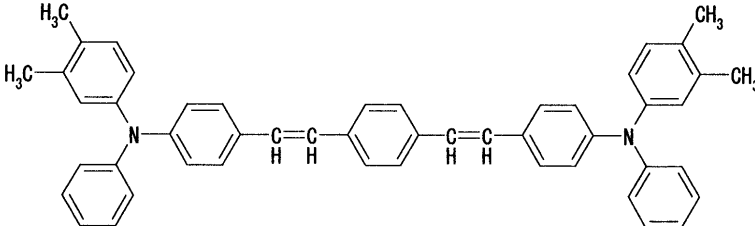
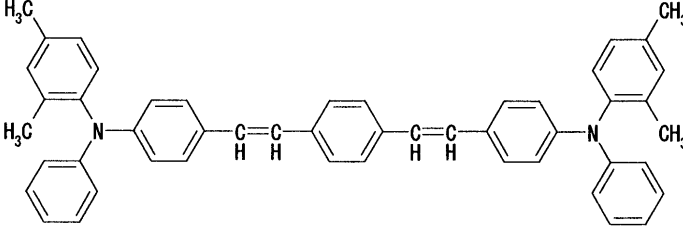
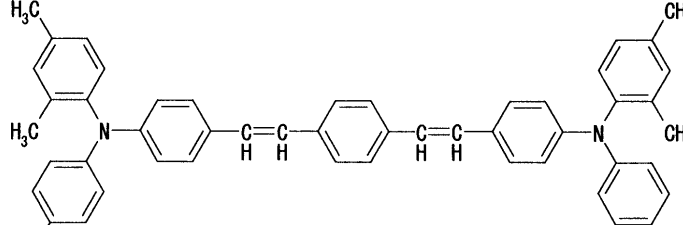
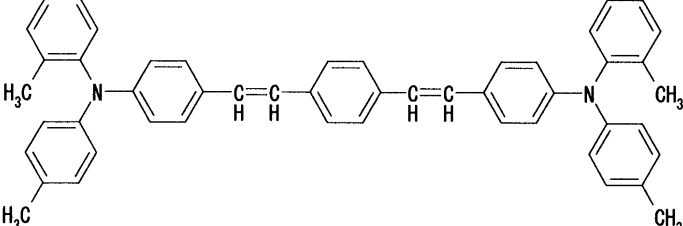
【0046】

以下に、本発明において有効に用いられるジスチリル化合物について表1に例示するが、これに限られるものではない。

【表 1 - 1】

No. 1		
No. 2		10
No. 3		20
No. 4		30
No. 5		
No. 6		40

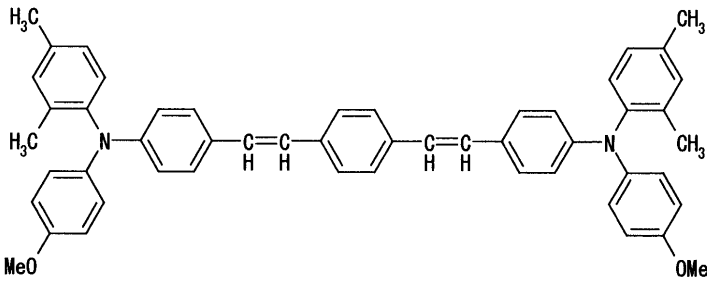
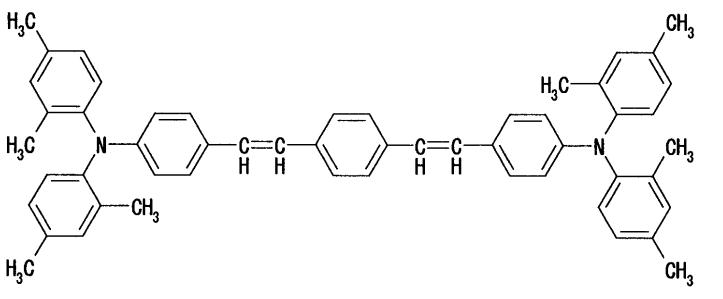
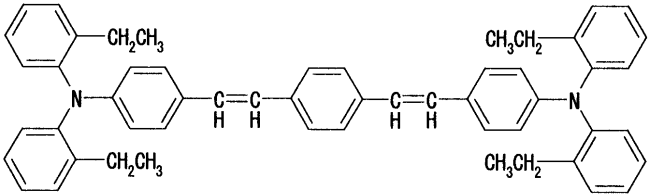
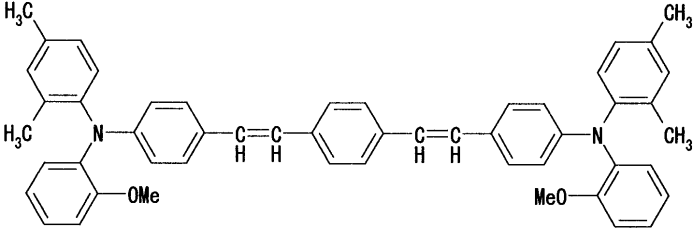
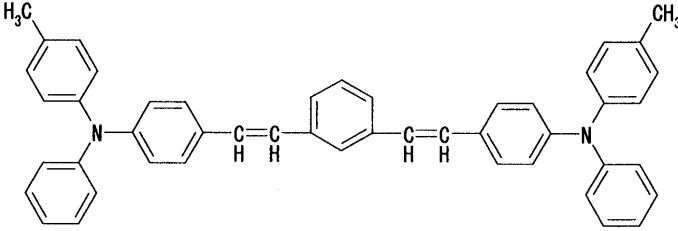
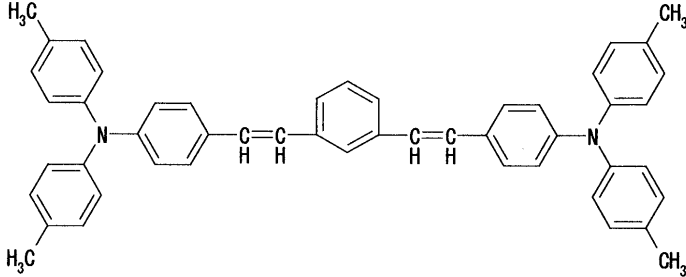
【表 1 - 2】

No. 7		10
No. 8		20
No. 9		30
No. 10		40
No. 11		50
No. 12		

【表 1 - 3】

No. 13		
No. 14		10
No. 15		20
No. 16		30
No. 17		
No. 18		40

【表 1 - 4】

No. 19		10
No. 20		20
No. 21		30
No. 22		40
No. 23		50
No. 24		

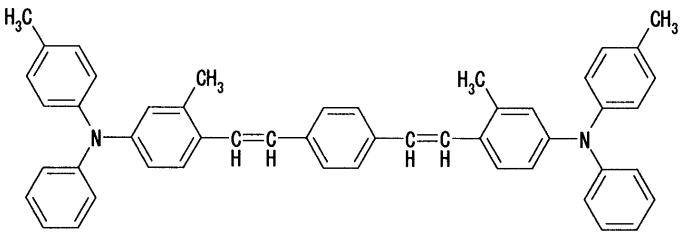
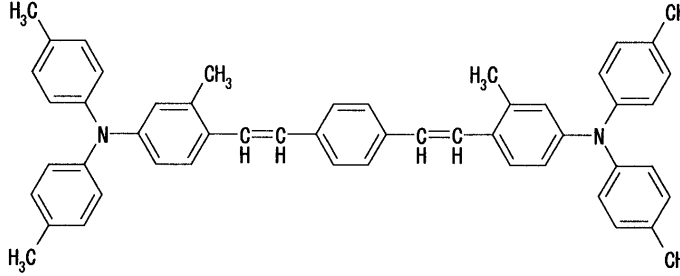
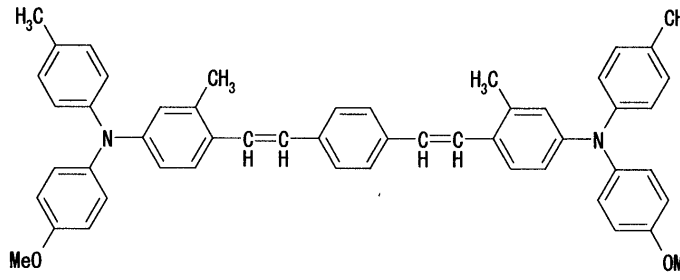
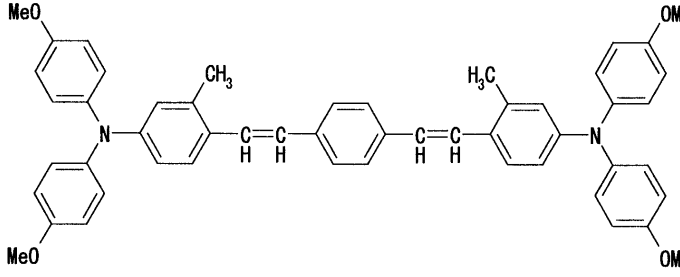
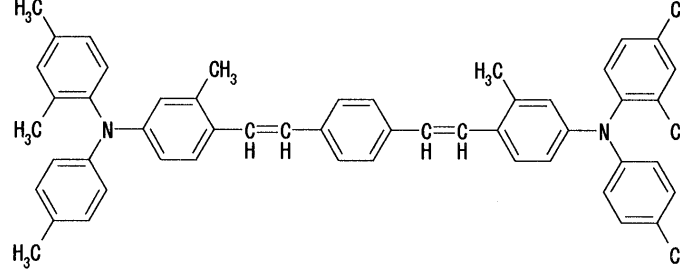
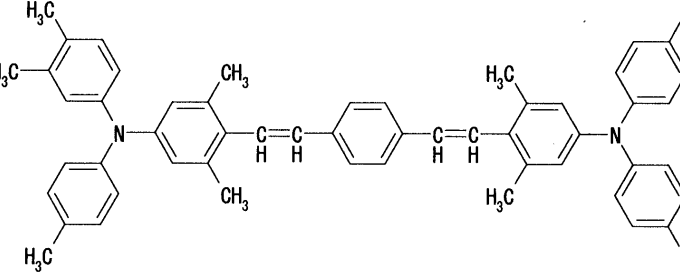
【表 1 - 5】

No. 25		10
No. 26		20
No. 27		30
No. 28		40
No. 29		
No. 30		

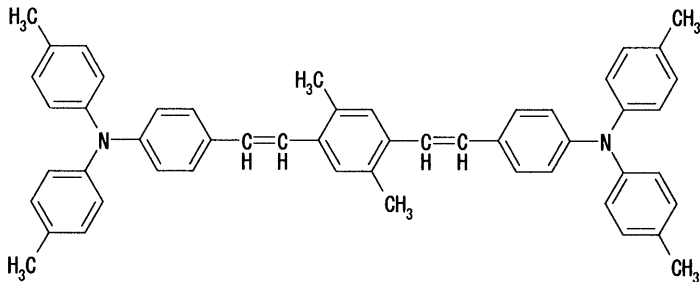
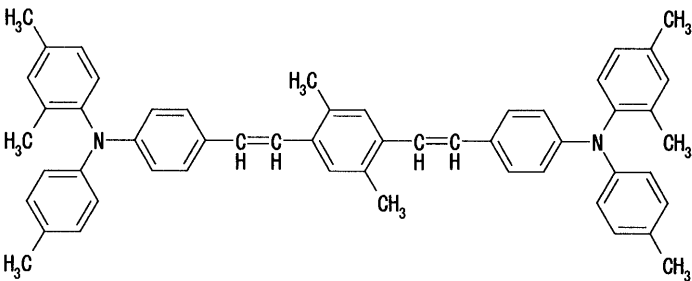
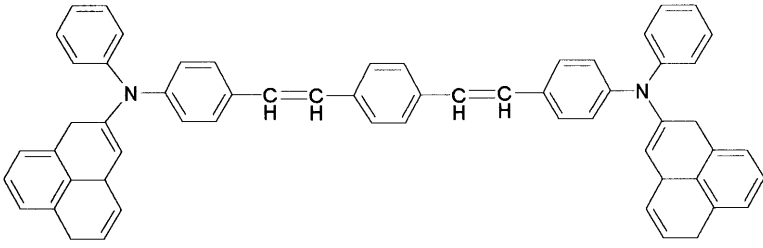
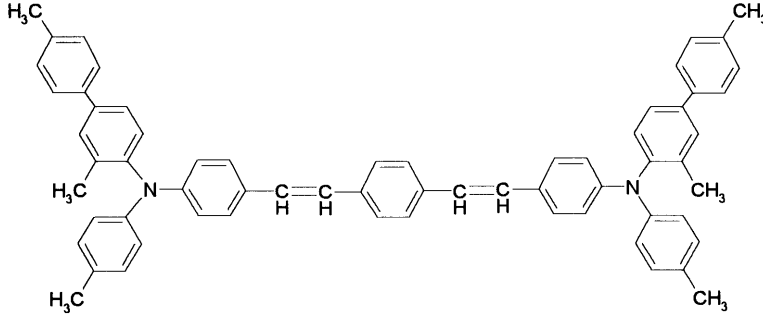
【表 1 - 6】

No. 31		10
No. 32		20
No. 33		30
No. 34		40
No. 35		
No. 36		

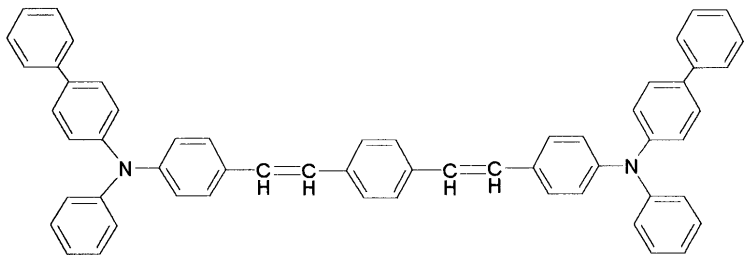
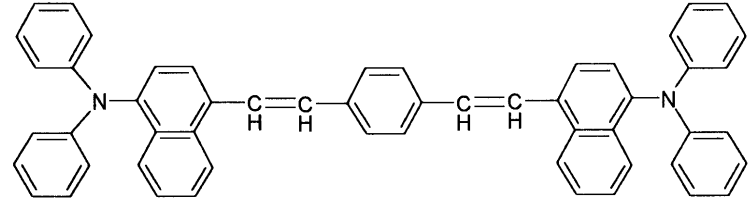
【表 1 - 7】

No. 37		
No. 38		10
No. 39		20
No. 40		30
No. 41		40
No. 42		

【表 1 - 8】

No. 43		10
No. 44		20
No. 45		30
No. 46		40

【表 1 - 9】

No. 47	
No. 48	

10

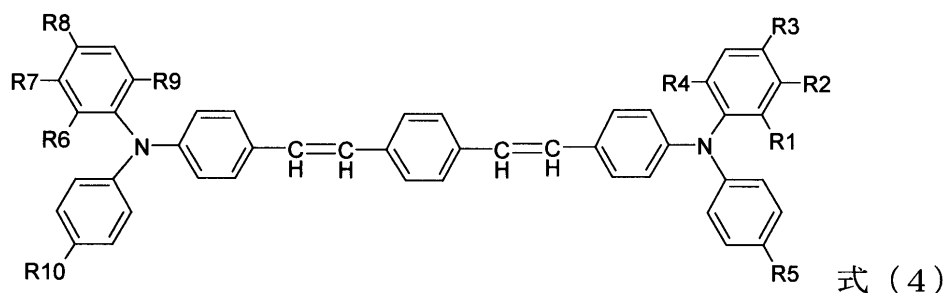
20

【 0 0 5 5 】

ジスチリルベンゼン化合物は、特開昭 5 0 - 1 6 5 3 8 号公報、特許第 2 5 5 2 6 9 5 号公報などに記載されている。

これらのジスチリル化合物のなかでも、下記式 (4) に示されるものが本発明において特に有効に用いられる。

【化 9】



30

(上式中、R 1 ~ R 1 0 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシル基を表し、それぞれ同一でも異なっても良い。)

40

これは例示化合物 No . 1 ~ 1 9 に示される。

【 0 0 5 6 】

これらのジスチリル化合物は π 共役の広がりが大きいため、移動度も早く非常に電荷輸送性に優れ、また電荷の受け渡しサイトであるトリフェニルアミン構造を 2 つ有していることから、電荷輸送層中での電荷トラップが発生しにくく、また電荷発生物質から電荷を受け取りやすいため、本発明において、高感度化を実現するために大きく貢献している。

【 0 0 5 7 】

このように、ジスチリル化合物はその構造から、電子写真特性を向上させる上で非常に有効であるが、さらに電荷発生物質とのエネルギーレベルをマッチングさせることで、より優れた電子写真特性を実現することが出来る。すなわち本発明において用いられるチタ

50

ニルフトロシアニン顔料のイオン化ポテンシャルを $I_p(G)$ 、ジスチリル化合物のイオン化ポテンシャルを $I_p(T)$ とする場合に、 $-0.16 \leq I_p(T) - I_p(G) \leq 0.07$ であることが好ましい。本発明で規定するイオン化ポテンシャルとは、材料の基底状態から電子一個を取り出すのに必要なエネルギー量を意味する。本発明では、大気雰囲気中で紫外線を照射して放出される光電子スペクトルを測定する装置（理研計器社製の表面分析装置、AC-1、AC-2、AC-3）を用い、サンプルにモノクロメーターで分光した紫外光をエネルギーを変化させながら照射して、光電効果により、光電子が放出され始める最低エネルギーを求めることでイオン化ポテンシャルを求めた。測定サンプルは、表面平滑な Al 板上に測定したい電荷輸送物質のみを電荷輸送物質として含有する電荷輸送層が最表面にくるように形成していれば、その他の層が積層されていてもよい。測定条件は以下のように行った。

10

【0058】

- 測定条件 -

(1) 光量：100 nW

(2) 入射光のエネルギー範囲：4.0 eV ~ 6.2 eV

(3) 単位光量子： 1×10^{11} [CPS]

(4) 計測時間：10 sec

上記と同様の原理法則によって求められるのであれば、特に上記装置、条件で測定されたものでなくても良い。

【0059】

20

ただ、このようなエネルギーレベルのジスチリル化合物を用いた場合、帯電機から発生する酸化性ガスなどの影響を受けやすく、帯電性が低下するという不具合が生じる場合がある。そういう場合には、酸化防止剤などの添加物を電荷輸送層に添加することが有効である。

添加物は従来知られるものであれば、いずれのものであっても良いが、感度を悪化させるなど他の副作用が生じにくいものを用いることが好ましい。また本発明では下引き層や電荷発生層により、このような添加剤による副作用も許容できるほど、大きく高感度化が実現されていることから、従来帯電安定性といった課題を有していた低イオン化ポテンシャルのジスチリル化合物を用いた場合においてもこのような添加剤を用いることにより、これまで達成し得なかった、帯電安定性と高感度化の両立を実現することが出来た。

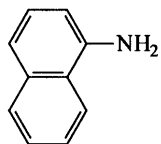
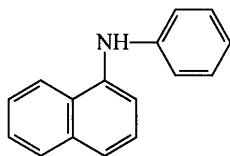
30

【0060】

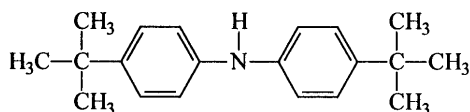
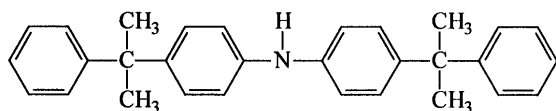
本発明において有効に用いられる添加物としては、アミン系の酸化防止剤が有効に用いられる。またアミン系添加剤はジスチリル化合物 100 重量部に対して、3 ~ 10 重量部含まれることが好ましい。アミン系の酸化防止剤を、以下に例示するがこれに限定されるものではない。

【0061】

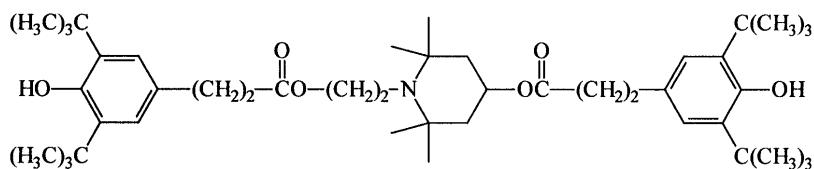
【化 1 0】



10



20

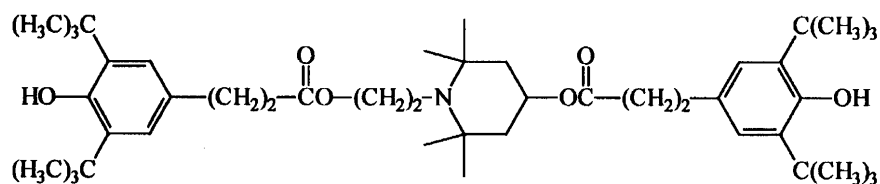


【 0 0 6 2】

これらの中でも、下記式(5)で表されるものが特に好ましい。

【化 1 1】

30



式(5)

【 0 0 6 3】

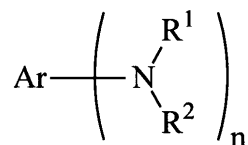
また、本発明における電荷輸送層には、少なくとも1つの置換または無置換のアルキルアミノ基を有する化合物を電荷輸送物質としてジスチリル化合物と併用することが出来る。またアルキルアミノ基を有する電荷輸送物質は、ジスチリル化合物100重量部に対して、3～20重量部含まれていることが好ましい。

40

【 0 0 6 4】

本発明にて電荷輸送層中に含有させるアルキルアミノ基を有する化合物の一般式としては以下のものが挙げられるがこれに限定されることはない。

【化 1 2】

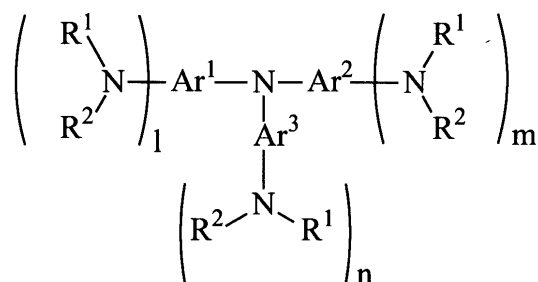


(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているいてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 n は 1 ~ 4 の整数を表す。 Ar は置換もしくは無置換の芳香環基を表す。)

10

【0065】

【化 1 3】

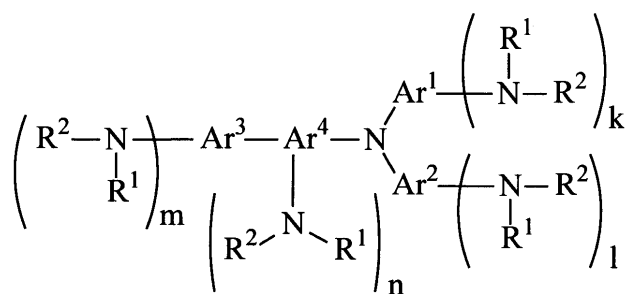


20

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているいてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 l 、 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。ただし l 、 m 、 n が同時に 0 となることはない。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているいてもよい。また、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^2 と Ar^3 、もしくは Ar^3 と Ar^1 はそれぞれ共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。)

【0066】

【化 1 4】



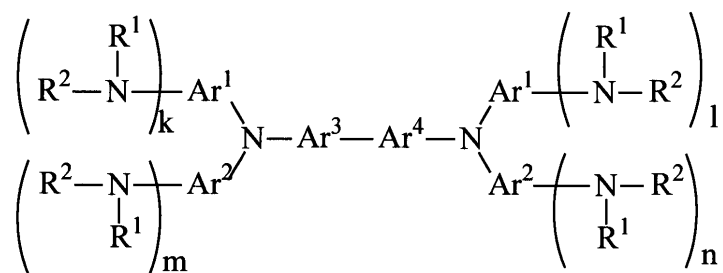
30

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているいてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。ただし k 、 l 、 m 、 n が同時に 0 となることはない。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっているいてもよい。また、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^1 と Ar^4 はそれぞれ共同で環を形成してもよい。)

40

【0067】

【化 15】

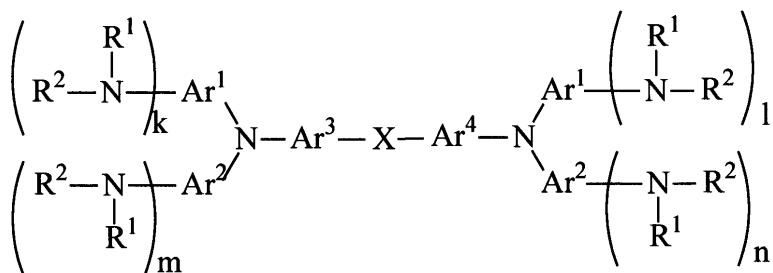


10

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m 、 n は0～3の整数を表す。ただし k 、 l 、 m 、 n が同時に0となることはない。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっていてよい。また、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^1 と Ar^3 はそれぞれ共同で環を形成してもよい。)

【0068】

【化 16】



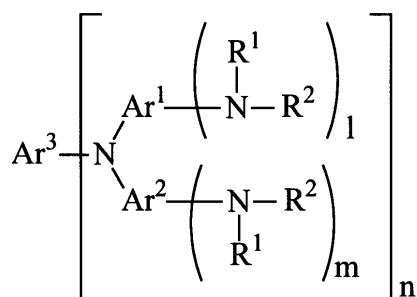
20

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m 、 n は0～3の整数を表す。ただし k 、 l 、 m 、 n が同時に0となることはない。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっていてよい。また、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^1 と Ar^3 、もしくは Ar^1 と Ar^4 はそれぞれ共同で環を形成してもよい。 X はメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子、硫黄原子などを表す。)

30

【0069】

【化 17】



40

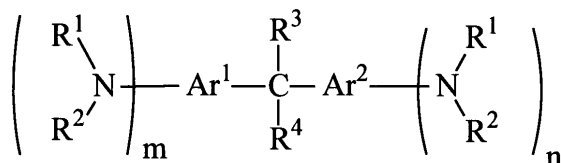
(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 l 、 m は0～3の整数を表す。ただし l 、 m が同時に0となることはない。 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっていてよい。また、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^1 と Ar^3 はそれぞれ共同で環を形成して

50

もよい。n は 1 ~ 4 の整数を表す。)

【 0 0 7 0 】

【 化 1 8 】

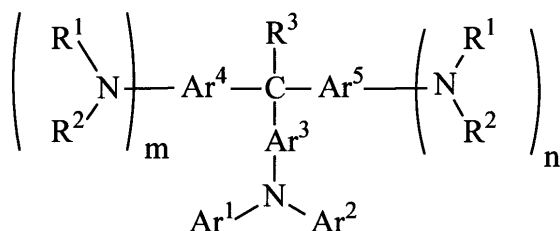


(式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。ただし m と n が同時に 0 となることはない。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 11 のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっているもよい。また、 Ar^1 、 Ar^2 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっているもよい。ただし、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^3 もしくは R^4 のいずれか 1 つは芳香族複素環基である。)

10

【 0 0 7 1 】

【 化 1 9 】



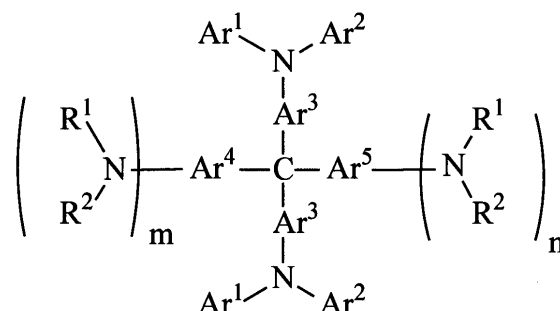
20

(式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。ただし m と n が同時に 0 となることはない。 R^3 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 11 のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香環基を表す。また、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 Ar^1 と Ar^2 、もしくは Ar^1 と Ar^3 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。)

30

【 0 0 7 2 】

【 化 2 0 】



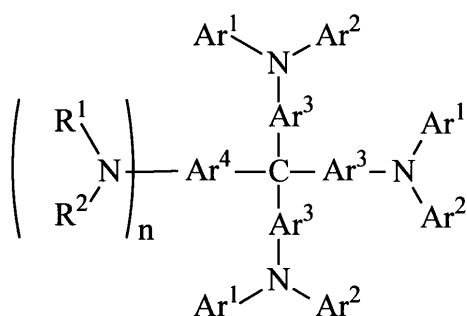
40

(式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。ただし m と n が同時に 0 となることはない。また、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。 Ar^1 と Ar^2 、もしくは Ar^1 と Ar^3 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。)

50

【 0 0 7 3 】

【 化 2 1 】

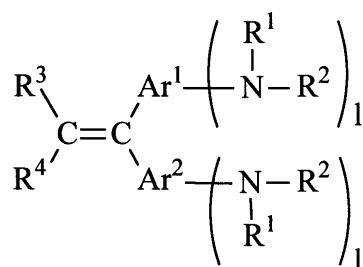


10

(式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。 n は 1 ~ 3 の整数を表す。また、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、および Ar^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。 Ar^1 と Ar^2 、もしくは Ar^1 と Ar^3 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。)

【 0 0 7 4 】

【 化 2 2 】

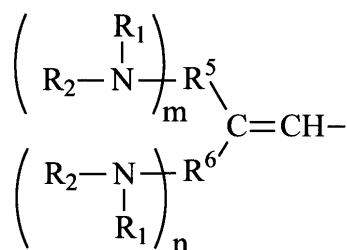


20

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 1 は 1 ~ 3 の整数を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基、あるいは

30

【 化 2 3 】



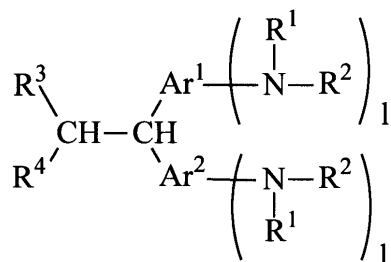
40

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表す。 R^5 、 R^6 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。)

を表し、同一でも異なっているもよい。 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、もしくは Ar^1 と Ar^2 は共同で環を形成してもよい。)

【 0 0 7 5 】

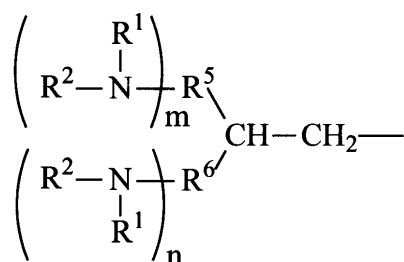
【化 2 4】



〔式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。1 は 1～3 の整数を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基、あるいは

10

【化 2 5】



20

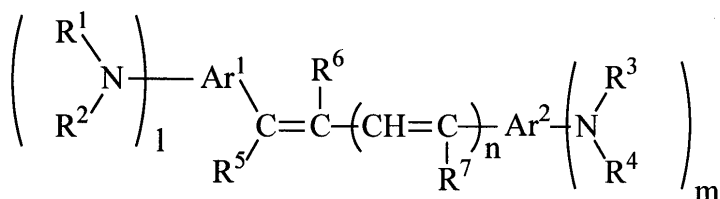
〔式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 m 、 n は 0～3 の整数を表す。 R^5 、 R^6 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。〕

を表し、同一でも異なっているもよい。ただし、 R^3 、 R^4 は同時に水素原子となることはない。 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、もしくは Ar^1 と Ar^2 は共同で環を形成してもよい。〕

30

【0 0 7 6】

【化 2 6】

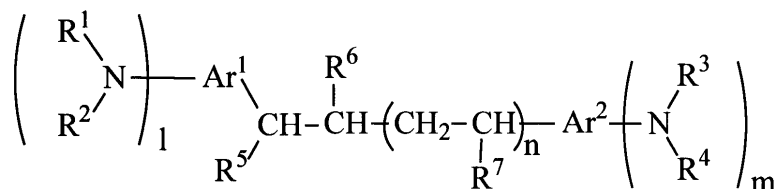


〔式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基を表し、同一でも異なっているもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。 R^5 、 R^6 、及び R^7 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっているもよい。 R^3 と R^4 、もしくは Ar^2 と R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。また Ar^1 と R^5 は共同で環を形成してもよい。1 は 1～3 の、 m は 0～3 の、 n は 0 または 1 の整数を表す。〕

40

【0 0 7 7】

【化 2 7】

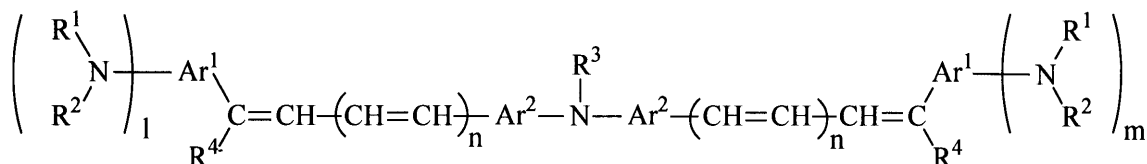


(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なってもよい。 R^5 、 R^6 、及び R^7 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なってもよい。 R^3 と R^4 、もしくは Ar^2 と R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。また Ar^1 と R^5 は共同で環を形成してもよい。 l は1～3の、 m は0～3の、 n は0または1の整数を表す。)

10

【0078】

【化 2 8】



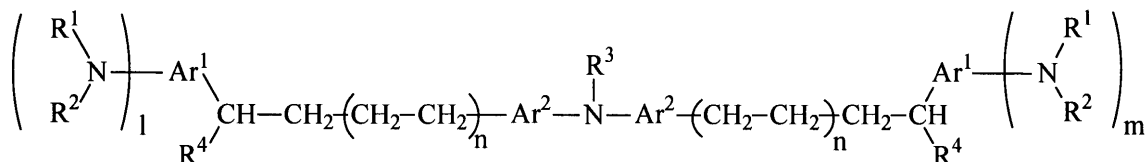
20

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 l 、 m は0～3の整数を表す。ただし l と m が同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 と R^4 、 Ar^2 と R^3 、もしくは Ar^2 同士は、共同で環を形成してもよい。 n は0または1の整数を表す。)

30

【0079】

【化 2 9】



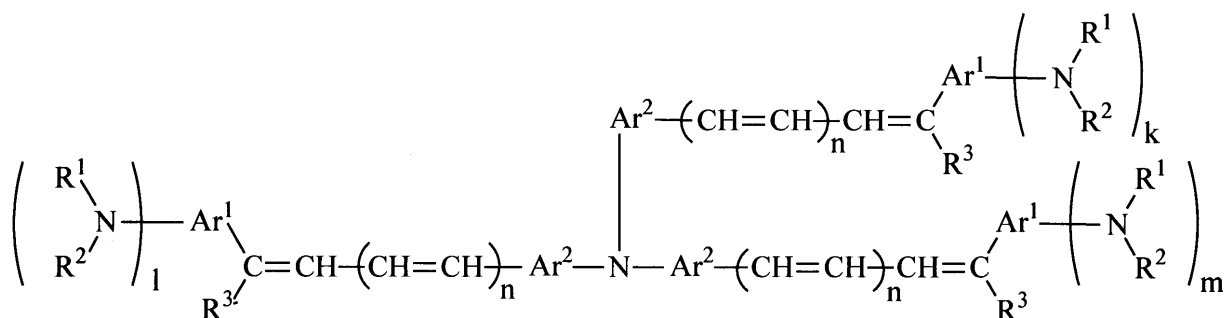
40

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 l 、 m は0～3の整数を表す。ただし l と m が同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 と R^4 、 Ar^2 と R^3 、もしくは Ar^2 同士は、共同で環を形成してもよい。 n は0または1の整数を表す。)

50

【0080】

【化 3 0】



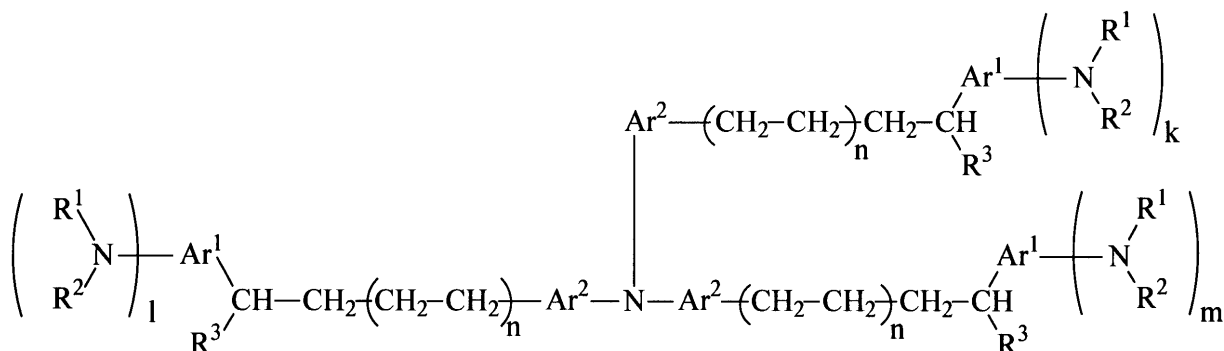
10

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m は0～3の整数を表す。ただし k 、 l 、 m が同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 と R^3 、もしくは Ar^2 同士は、共同で環を形成してもよい。 n は0または1の整数を表す。)

【0081】

【化 3 1】

20

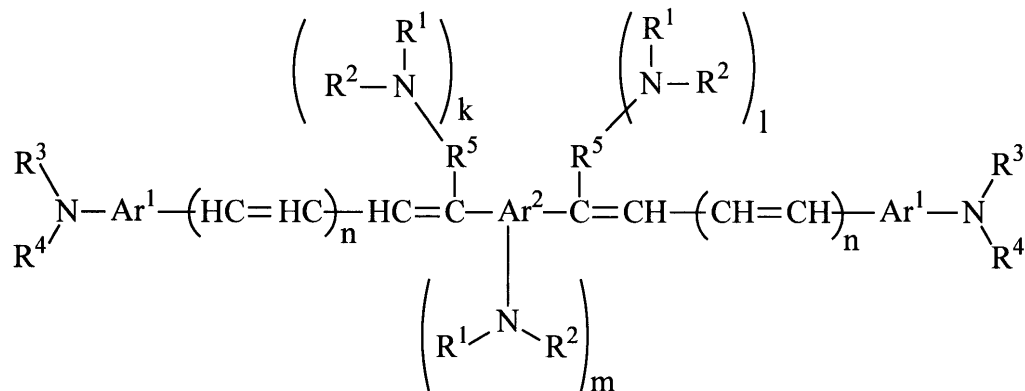


30

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m は0～3の整数を表す。ただし k 、 l 、 m が同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 と R^3 、もしくは Ar^2 同士は、共同で環を形成してもよい。 n は0または1の整数を表す。)

【0082】

【化 3 2】



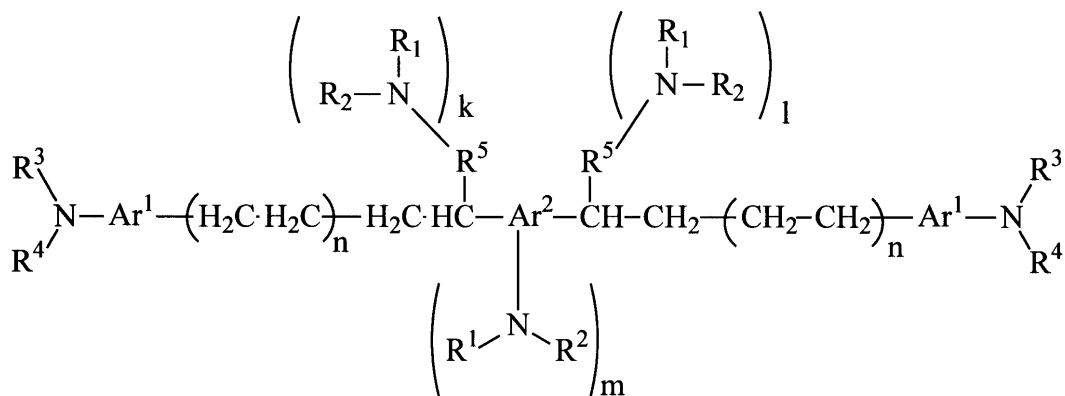
10

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてよい。 R^5 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 と R^4 、もしくは Ar^1 と R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m は0～3の整数を表す。 n は1または2の整数を表す。ただし、 k 、 l 、 m が同時に0の場合は、 R^3 、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよく、また、 R^3 と R^4 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。)

20

【0083】

【化 3 3】



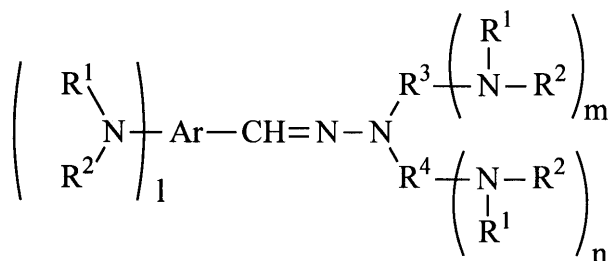
30

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてよい。 R^5 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～4のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 と R^4 、もしくは Ar^1 と R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 k 、 l 、 m は0～3の、 n は1または2の整数を表す。ただし、 k 、 l 、 m が同時に0の場合は、 R^3 、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基を表し、同一でも異なっていてよく、また、 R^3 、 R^4 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。)

40

【0084】

【化 3 4】

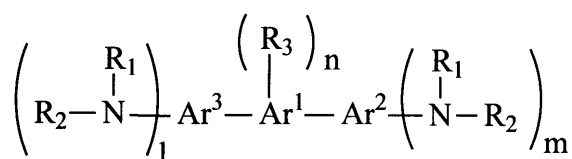


(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 Ar は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 1 、 m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表し、同時に 0 となることはない。)

10

【0085】

【化 3 5】



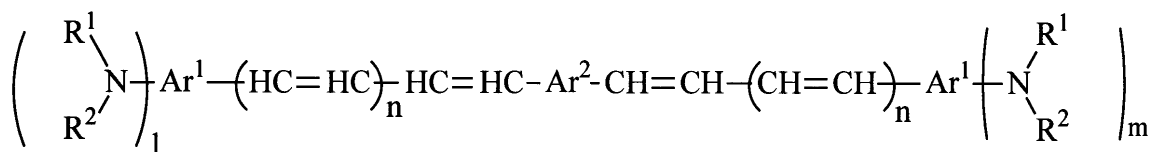
20

(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 1 、 m は 0 ~ 3 の整数を表し、同時に 0 となることはない。 n は 1 ~ 3 の整数を表す。)

【0086】

【化 3 6】

30

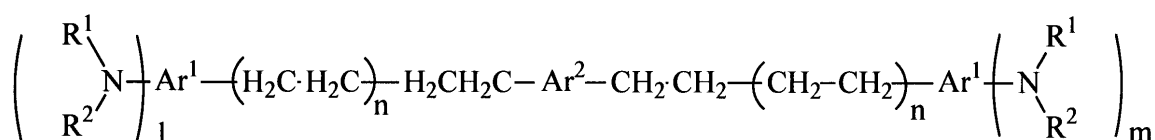


(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香族炭化水素基置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 1 、 m はそれぞれ 0 ~ 3 の整数を表す。ただし、 1 、 m が同時に 0 となることはない。 n は 1 または 2 の整数を表す。)

40

【0087】

【化 3 7】



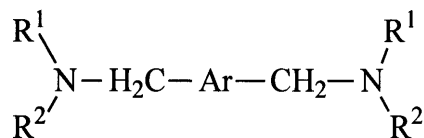
(式中、 R^1 、 R^2 は、芳香族炭化水素基置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成し

50

てもよい。 Ar^1 , Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 l , m はそれぞれ0～3の整数を表す。ただし、 l , m が同時に0となることはない。 n は1または2の整数を表す。)

【0088】

【化38】



10

[式中、 R^1 , R^2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なっているもよい。但し、 R^1 , R^2 のいずれか1つは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である。また、 R^1 , R^2 は互いに結合し、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。 Ar は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。]

【0089】

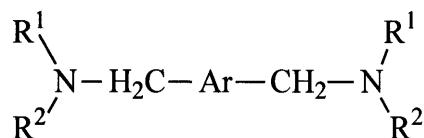
一般式の説明にある、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、及びウンデカニル基などを挙げることができる。また、芳香族炭化水素基としてはベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、アントラセン、フルオレン及びピレンなどの芳香族環、並びにピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾールなど芳香族複素環の基が挙げられる。また、これらの置換基としては、上記アルキル基の具体例で挙げたもの、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子、前記芳香族炭化水素基、及びピロリジン、ピペリジン、ピペラジンなどの複素環の基などが挙げられる。更に、 R^1 , R^2 が互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成する場合、その複素環基としてはピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基などに芳香族炭化水素基が縮合した縮合複素環基を挙げることができる。

20

【0090】

これらの1つの置換または無置換のアルキルアミノ基を有する化合物中でも、特に上述の下記式(6)で表される化合物がより好ましく用いられる。

【化39】



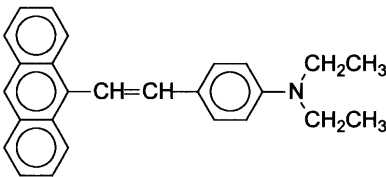
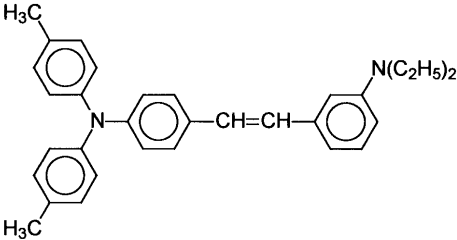
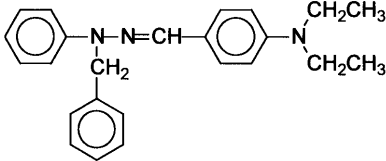
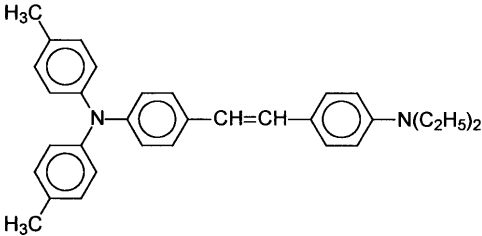
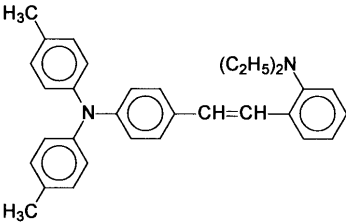
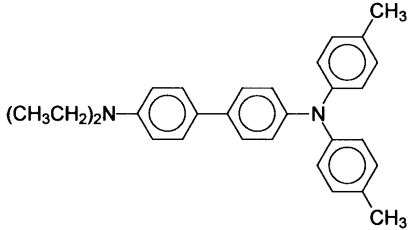
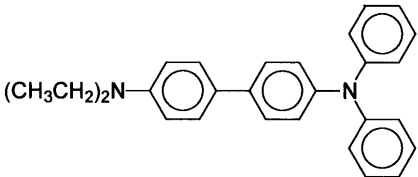
式(6)

30

【0091】

以下に1つの置換または無置換のアルキルアミノ基を有する化合物を表2に例示するが、これらに限られるものではない。

【表 2 - 1】

化合物No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

10

20

30

40

【表 2 - 2】

化合物No.	構造式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	

10

20

30

40

【表 2 - 3】

化合物No.	構造式
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	

10

20

30

40

【表 2 - 4】

化合物No.	構造式
28	
29	
30	
31	
32	
33	
34	

10

20

30

【0095】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、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。

40

【0096】

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、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、キシレン、アセトン、ジエチルエーテル、メチルエチルケトン等が用いられる。これらは、単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。

50

電荷輸送層の膜厚は、解像度や応答性の点から、 $15\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0097】

<下引き層>

本発明の下引き層は、少なくとも無機顔料とバインダー樹脂とを含有し、かつ無機顔料が平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合物であることを特徴とする。

下引き層の主な機能としては、モアレ防止や導電性支持体からの電荷注入の抑制などがある。モアレとは、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ってモアレと呼ばれる干渉縞が画像に形成される画像欠陥の一種である。基本的に、入射されたレーザー光をこの下引き層によって光散乱させることによりモアレ発生を防止するため、屈折率の大きな材料を含有させる必要がある。モアレを防止する上では、バインダー樹脂に無機顔料を分散させた構成が最も有効である。使用される無機顔料としては、白色の顔料が有効に使用され、金属酸化物、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、酸化錫などが良好に用いられる。

【0098】

また、下引き層には、感光体表面に帯電される電荷と同極性の電荷を、感光層から導電性支持体側へ移動できる機能を有することが残留電位低減の観点から好ましく、無機顔料はその役割をも果たしている。例えば、負帯電型の感光体の場合、下引き層は電子伝導性を有することによって残留電位を大幅に低減できる。これらの無機顔料としては、前述の金属酸化物が有効に用いられるが、抵抗の低い金属酸化物を用いたり、バインダー樹脂に対する金属酸化物の添加比率を必要以上に増加させたりすることによって残留電位を低減させる効果が高くなる反面、地汚れ抑制効果が低下する恐れもある。従って、感光体における下引き層の層構成や膜厚によってそれらを使い分けたり、添加量を調整したりすることによって、地汚れ抑制と残留電位低減の両立を図ることが必要である。

【0099】

本発明に用いられる無機顔料としては、前述の金属酸化物が好適に用いられるが、導電性金属酸化物を用いた場合には、残留電位を低減させる上では有効であるが、地汚れが増加する恐れがあり、抵抗の高い金属酸化物を用いた場合には、地汚れの抑制には有効であるが、残留電位が上昇しやすくなる傾向が見られる。本発明においては、無機顔料を含有しない中間層が形成され機能分離されていることにより、無機顔料はより広範囲に選択することが可能ではあるが、無機顔料を含有しない中間層を有していたとしても、無機顔料を含有する下引き層に含まれる無機顔料の抵抗は、少なからず地汚れや残留電位に影響する。したがって、地汚れを抑制する上では、導電性の金属酸化物よりも抵抗の高い金属酸化物を用いることが好ましく、上記金属酸化物の中でも酸化チタンを用いることが画質安定性の面から最も好ましい。用いる酸化チタンとしては、残留電位上昇を軽減する上で、高純度の方がより好ましい。純度としては99.0%以上が好ましく、99.5%以上がより好ましい。

【0100】

本発明に用いられる無機顔料は平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合物であり、そのうち最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F1)[\mu\text{m}]$ 、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F2)[\mu\text{m}]$ と表し、電荷発生層で用いられるチタニルフトロシアニン顔料の平均粒径を $D(G)[\mu\text{m}]$ としたとき、下記式(2-1)、(2-2)を満たすことにより、モアレ防止効果、感度、1周目帯電低下の抑制効果が飛躍的に向上することが見出された。

$$0.2 \leq (D(F2)/D(G)) \leq 0.5 \quad \text{式(2-1)}$$

$$0.2 \leq D(F1) \leq 0.5 \quad \text{式(2-2)}$$

下引き層に用いられる無機顔料の平均一次粒径は、電子顕微鏡観察により求めることができる。具体的には、電界放出型走査線電子顕微鏡FE-SEM(日立製作所製:S-4200)を用い、SEM試料台の上にカーボンテープを貼り付け、これに無機顔料を付着

させ、粒径に合わせて数千から数万倍の倍率で撮影した。得られたSEM画像を画像解析ソフトメディアサイバネティックス社イメージプロプラスにより2軸平均粒径を算出した。

【0101】

また本発明においては電荷発生物質であるチタニルフタロシアニン顔料との粒径の関係も重要である。本発明で有効に用いられるチタニルフタロシアニン顔料の平均粒径 $D(G)$ [μm]は、感度や本発明の電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の割合を実現するために $0.15 \mu m \sim 0.3 \mu m$ が好ましいが、その粒径の $1/2 \sim 1/5$ の大きさの粒子径の無機顔料が下引き層に含まれていることが好ましい。すなわち $0.2 (D(F2) [\mu m] / D(G) [\mu m]) \sim 0.5$ の関係を満たすことにより、飛躍的に感度10が向上する。その理由として、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料と下引き層中の無機顔料の接触状態が大きく寄与していると考えられる。前述の通り、モアレを抑制するためには $0.2 \mu m$ 以上の無機顔料を下引き層に含有させることが好ましいが、その大きさの無機顔料だけで下引き層を形成すると、下引き層と電荷発生層の界面において、下引き層の表面粗さが大きくなり、またチタニルフタロシアニン顔料がその無機顔料とほぼ同等の大きさであるため、チタニルフタロシアニン顔料と無機顔料の接触性が悪く、チタニルフタロシアニンで発生した電荷が下引き層に注入されにくく、結果的に電荷の再結合や電荷の蓄積が生じ、感度低下や残留電位といった問題を生じる。しかし、本発明のように、下引き層中にチタニルフタロシアニン顔料の $1/2 \sim 1/5$ の粒子径の無機顔料が含まれていると、下引き層と電荷発生層の界面にそのような小さな粒子径の無機顔料が存在することで、チタニルフタロシアニン顔料と無機顔料の接触性が向上し、結果的に高感度化と残留電位の抑制を実現するに至ったと考えられる。また、 $D(F2) [\mu m] / D(G) [\mu m]$ が 0.2 よりも小さくなる範囲では、 $D(F2) [\mu m]$ が小さくなりすぎ、無機顔料の分散が困難となり実用的ではないか、あるいは、チタニルフタロシアニン顔料の粒径が大きすぎ感度が悪いという問題が生じる。20

【0102】

また、これらの平均一次粒径が異なる2種以上の無機顔料の混合比は、平均一次粒径が $D(F1) [\mu m]$ である無機顔料の含有量を $T1$ 、平均一次粒径が $D(F2) [\mu m]$ である無機顔料の含有量を $T2$ としたとき、重量で $0.2 T2 / (T1 + T2) \sim 0.8$ の関係を満たすことが好ましい。これよりも小さい場合には、地汚れ抑制効果が低下する恐れがあり、これよりも大きいとモアレ防止効果が低下する恐れがある。30

また、 $T1$ と $T2$ の合計含有量は、下引き層中の無機顔料の総含有量の $80 wt\%$ から $100 wt\%$ であることが好ましい。 $T1$ と $T2$ の合計含有量がこの範囲の場合、地汚れ抑制及びモアレ防止を両立できるので好ましい。

【0103】

また、電荷発生層から下引き層への電荷注入性については、このように粒子径の制御に加え、下引き層中の無機顔料の割合と電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の割合が重要である。

電荷発生層の説明において、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量が $70 wt\% \sim 85 wt\%$ にすることで、電荷発生層から下引き層への電荷注入性が向上することについて説明したが、なおかつ、下引き層中の無機顔料の含有量が $75 wt\% \sim 86 wt\%$ 、より好ましくは $85 wt\% \sim 86 wt\%$ であると、飛躍的な感度向上が認められた。電荷発生層と下引き層のどちらか一方を、本発明の含有量にすることで感度は実現するが、本発明等は、両方を本発明の含有量にすることにより、飛躍的に感度が向上することを見出した。40

【0104】

これらの無機顔料を含有する下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、従来下引き層に用いられてきた汎用樹脂を使用することができるが、この下引き層の上層に積層される際に用いられる溶媒に不溶性を示すバインダー樹脂が適している。これらのバインダー樹脂としては、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50

性樹脂、ポリアミド、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、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。これらの樹脂の中でも、硬化型樹脂は、硬化されていることによって下引き層の上に感光層が塗工される際に有機溶剤による溶出の影響が極めて少ないことから、最も好ましく用いられる。上記硬化型樹脂の中でも、残留電位や環境安定性の面から、アルキッドメラミン樹脂が好適である。

【0105】

但し、この場合、主剤と硬化剤の比率が適当でないと、熱硬化による体積収縮が大きくなり、塗膜欠陥が発生しやすくなったり、残留電位が上昇したりする恐れがある。特に、下引き層の塗膜欠陥は、電荷のリークを引き起こし、黒斑点や地汚れの発生を促すことから、注意が必要である。また、硬化剤の含有比率が増加するに伴い、残留電位上昇が大きくなる傾向が見られる。本発明において、下引き層の樹脂としてアルキッドメラミン樹脂を用いた場合には、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の含有比率は重量比で1/1乃至4/1の範囲内であることが好ましい。これにより、塗膜欠陥の発生もなく、また残留電位上昇の影響を軽減することが可能となる。

10

【0106】

無機顔料は、溶剤及びバインダー樹脂と共に従来公知の方法、例えばボールミル、サンドミル、アトライラー等により分散することにより塗工液を得ることができる。バインダー樹脂は分散前に添加しても分散後に樹脂溶液として添加しても良い。いかなる分散方法を用いても良いが、本発明で有効に用いられる2種の粒径の無機顔料は、それぞれ平均一次粒径とほぼ同等の分散状態となることが好ましい。また、必要に応じて硬化(架橋)に必要な薬剤、溶剤、添加剤、硬化促進剤等を加えることも可能であり有効である。これらの塗工液を用い、従来公知の方法、例えば浸漬塗工法、スプレーコート、リングコート、ビートコート、ノズルコート法などを用いて導電性基体上に形成される。塗布後は乾燥や加熱、必要に応じて光照射等の硬化処理により乾燥あるいは硬化させることにより作製できる。

20

【0107】

無機顔料を含有する下引き層の膜厚は、無機顔料に酸化チタンを用いた場合には地汚れと残留電位との両立を図る上で、1~10 μm 、好ましくは2~6 μm が適当である。膜厚が1 μm 未満ではモアレ防止効果が低下したり、疲労による帯電低下が増加する場合があります。必要以上に厚くなると残留電位の上昇を引き起こす恐れがある。また、無機顔料に導電性の金属酸化物を用いた場合には、膜厚を厚くしても残留電位の影響は少なく、3~20 μm 、好ましくは5~15 μm が適当である。

30

【0108】

また、上記の無機顔料を有する下引き層に加え、バインダー樹脂のみからなる中間層を積層しても良い。このバインダー樹脂のみからなる中間層は、導電性支持体からの電荷注入をさらに抑制するために有効である。

バインダー樹脂のみからなる中間層に用いられるバインダー樹脂の一例としては、ポリアミド、ポリエステル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂例えば、活性水素(-OH基、-NH₂基、-NH基等の水素)を複数個含有する化合物とイソシアネート基を複数個含有する化合物及び/又はエポキシ基を複数個含有する化合物とを熱重合させた熱硬化性樹脂等も使用できる。この場合活性水素を複数個含有する化合物としては、例えばポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ヒドロキシエチルメタアクリレート基等の活性水素を含有するアクリル系樹脂等があげられる。イソシアネート基を複数個含有する化合物としては、たとえば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等とこれらのプレポリマー等があげられ、エポキシ基を複数有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等があげられる。また、オイルフリーアルキッド樹脂とアミノ樹脂例えば、ブチル化メラミン樹脂等を熱重合させた熱硬化性樹脂、さらにま

40

50

た、不飽和結合を有するポリウレタン、不飽和ポリエステル等の不飽和結合を有する樹脂と、チオキサントン系化合物、メチルベンジルフォルメート等の光重合開始剤との組合せ等の光硬化性樹脂もバインダー樹脂として使用できる。このような、アルコール可溶性樹脂や熱硬化性樹脂は、絶縁性が高い上に、上層に塗工される液にはケトン系溶剤が多く用いられているために、塗工時に膜が溶出することなく、均一な膜が維持されるため、地汚れ抑制効果の安定性並びに均一性に優れる。

【0109】

本発明においては、これらの樹脂の中でもポリアミドが好ましく、その中でもN-メトキシメチル化ナイロンが最も好ましい。ポリアミド樹脂は、電荷の注入を抑制する効果が高い上に残留電位に与える影響が少ない。また、これらのポリアミド樹脂は、アルコール可溶性の樹脂であって、ケトン系溶媒には不溶性を示し、また浸漬塗工においても均一な薄膜を形成することができ、塗工性に優れている。特に、この中間層は残留電位上昇の影響を最小限にするために薄膜にする必要がある上、膜厚の均一性が要求されるため、塗工性は画質安定性において重要な意味を持っている。

10

【0110】

しかし、一般にアルコール可溶性樹脂は湿度依存性が大きく、それにより低湿環境下では抵抗が高くなり残留電位上昇が、高湿環境下では抵抗が低くなり、帯電低下が引き起こされ、環境依存性が大きいことが大きな課題であった。しかし、N-メトキシメチル化ナイロンは、高い絶縁性を示し、導電性支持体から注入される電荷のブロッキング性に非常に優れている上、残留電位に与える影響が少なく、さらに環境依存性が大幅に低減され、画像形成装置の使用環境が変化しても常に安定した画質を維持することが可能であるため、中間層を積層した場合に最も好適に用いられる。加えて、N-メトキシメチル化ナイロンを用いた場合には残留電位の膜厚依存性が小さく、そのため残留電位への影響を低減し、かつ高い地汚れ抑制効果を得ることが可能となる。

20

【0111】

N-メトキシメチル化ナイロンにおけるメトキシメチル基の置換率は、特に限定されるものではないが、15mol%以上であることが好ましい。N-メトキシメチル化ナイロンを用いたことによる上記効果は、メトキシメチル化度によって影響され、メトキシメチル基の置換率がこれより低い場合には、湿度依存性が増加したり、アルコール溶液とした場合に白濁したりする傾向が見られ、塗工液の経時安定性がやや低下する場合がある。

30

【0112】

本発明においては、N-メトキシメチル化ナイロンを単独で使用することも可能であるが、場合によっては架橋剤や酸触媒を添加することも可能である。架橋剤としては従来公知のメラミン樹脂、イソシアネート樹脂等市販されている材料を、触媒としては、酸性触媒が用いられ、酒石酸等の汎用触媒を用いることが可能である。但し、酸触媒の添加によって中間層の絶縁性が低下し、地汚れ抑制効果が低減される恐れがあるため、添加量はごく微量にする必要がある。樹脂に対して5wt%以下が好ましい。また、場合によっては他のバインダー樹脂を混合させることも可能である。混合可能なバインダー樹脂としては、アルコール可溶性を示すポリアミド樹脂が用いられ、液の経時安定性が高まる場合がある。

40

【0113】

また、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）性の樹脂あるいは低分子化合物、その他各種添加剤を加えることも可能であり、残留電位の低減に対し有効となる場合がある。但し、上層を浸漬塗工によって積層させる場合には、それらの添加剤が溶け出す恐れがあるため、添加量は最小限に留める必要がある。

【0114】

塗工溶媒としては、N-メト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。

上記中間層は、従来公知の浸漬塗工法、スプレーコート、リングコート、ビートコート

50

、ノズルコート法などにより塗布される。塗布後は、加熱乾燥することによって膜形成が完了されるが、硬化させる場合には必要に応じて加熱あるいは光照射等の硬化処理を行うこともできる。

上記無機顔料が含有されない中間層の膜厚は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $2.0\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以上、 $1.0\mu\text{m}$ 以下が適当である。この中間層の膜厚がそれ以上に厚くなると、帯電と露光の繰返しによって、残留電位の上昇が発生しやすくなり、また、膜厚が薄すぎると地汚れ抑制効果が乏しくなる。

【0115】

無機顔料を含む下引き層に加え、バインダー樹脂のみを含有する中間層を形成する場合において、無機顔料を含む下引き層が、バインダー樹脂のみを含有する中間層の上層に形成されるか下層に形成されるかによって二つの層構成が考えられる。

10

【0116】

前者の無機顔料を含む下引き層が、導電性支持体上に形成された無機顔料を含まない中間層と感光層との間に形成される層構成では、高い地汚れ抑制効果を発揮しつつ、残留電位上昇や疲労による帯電劣化の影響が非常に少なく、静電安定性に優れている。また、感光層との接着性も向上し、感光体の高耐久化において有効性が高い。この場合、特に導電性の金属酸化物を用いなくても残留電位に与える影響が少なく、無機顔料としては前述の金属酸化物の中でも酸化チタンが有効に使用できる。これにより、残留電位に与える影響を軽減しつつ、高い地汚れ抑制効果を得ることが可能となる。

20

【0117】

一方、後者の無機顔料を含む下引き層が、導電性支持体と無機顔料を含まない中間層との間に形成される場合には、地汚れの抑制効果は十分に得られるが、疲労による残留電位上昇や帯電劣化の影響が増加する。それを抑制するためには、無機顔料のバインダー樹脂に対する添加比率を大幅に高めるか、抵抗の低い無機顔料を添加することによって導電性を高めることによって可能となる。これに用いられる無機顔料としては、残留電位の点から酸化錫等の導電性顔料が好ましい。本発明においては、地汚れ抑制に対し大きな効果を有し、かつ疲労による残留電位や帯電性の経時安定性を両立でき、さらに導電性支持体の欠陥の隠蔽性や感光層の接着性に優れていることから、前者の構成が適しており、これにより本発明の効果をより高めることが可能となる。

30

【0118】

< 添加剤 >

本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、保護層、中間層等の少なくとも1層に、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質及びレベリング剤を添加することができる。

【0119】

以下に添加剤の一例を示す。

・フェノール系化合物

2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、ステアリル - β - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス - (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス - (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3' - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコ - ルエステル、トコフェロール類など。

40

50

【 0 1 2 0 】

・パラフェニレンジアミン類

N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジ - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N' - ジメチル - N , N' - ジ - t - ブチル - p - フェニレンジアミンなど。

・ハイドロキノン類

2 , 5 - ジ - t - オクチルハイドロキノン、2 , 6 - ジドデシルハイドロキノン、2 - ドデシルハイドロキノン、2 - ドデシル - 5 - クロロハイドロキノン、2 - t - オクチル - 5 - メチルハイドロキノン、2 - (2 - オクタデセニル) - 5 - メチルハイドロキノンなど。

10

【 0 1 2 1 】

・有機硫黄化合物類

ジラウリル - 3 , 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3 , 3' - チオジプロピオネート、ジテトラデシル - 3 , 3' - チオジプロピオネートなど。

・有機燐化合物類

トリフェニルホスフィン、トリ (ノニルフェニル) ホスフィン、トリ (ジノニルフェニル) ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ (2 , 4 - ジブチルフェノキシ) ホスフィンなど。

【 0 1 2 2 】

20

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

本発明における酸化防止剤の添加量は、添加する層の総重量に対して、好ましくは 0 . 1 % ~ 1 0 % である。

【 0 1 2 3 】

< 保護層 >

本発明においては、感光体の最表面に耐摩耗性の向上のために、保護層を設けることができる。保護層としては、電荷輸送成分とバインダー成分とを重合させた高分子電荷輸送物質型、フィラーを含有させたフィラー分散型、架橋させた架橋型などが知られている。本発明においては従来公知のいずれの保護層を用いても良いが、高耐久化という点で、特に架橋型電荷輸送層を保護層として設けることがより好ましい。架橋型電荷輸送層の一例を以下に説明する。

30

【 0 1 2 4 】

架橋型電荷輸送層には、耐摩耗性を維持しつつ電荷を輸送させる必要があるため、電荷輸送機能を有しないラジカル重合性モノマーと電荷輸送機能を有するラジカル重合性化合物とを硬化させて用いる。硬化とは、一般に複数の官能基を有する低分子化合物の分子間反応や高分子化合物が、熱、光、電子線等のエネルギーを与えることによって分子間で結合 (例えば、共有結合) し、三次元網目構造を形成する反応である。

硬化性樹脂としては、熱によって重合する熱硬化性樹脂、紫外線や可視光線等の光によって重合する光硬化性樹脂、電子性によって重合する電子線硬化性樹脂等があり、必要に応じて硬化剤や触媒、重合開始剤等と組み合わせて用いられる。

40

上記硬化性樹脂を硬化させるには、反応性化合物 (例えば、モノマーやオリゴマー等) 中に重合反応を起こす官能基を有していることが必要である。それらの官能基の一例として、アクリロイル基及び / またはメタクリロイル基が挙げられる。また、硬化反応において、反応性モノマーの 1 分子に有する官能基数は、より多い方が 3 次元網目構造はより強固になり、3 官能以上で特に有効である。これにより、硬化密度が高まり、高硬度で高弾性、かつ均一で平滑性も向上し、感光体の高耐久化や高画質化に有効となる。

【 0 1 2 5 】

本発明においては、前記のように感光体の表面に電荷輸送性構造を有さないラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化反応させ、3 次元

50

的に発達した網目構造を形成する。この場合、硬化剤や触媒、重合開始剤等を予め混合することで、硬化度をさらに高めることが可能であり、本発明においては特に有効である。これにより、架橋型電荷輸送層の耐摩耗性が一段と向上し、さらに未反応官能基も残存しにくくなるため、耐摩耗性の向上や静電特性劣化の抑制に有効である。また、反応が均一であるためにクラックや歪みが生じにくくなり、クリーニング性が改善できる等、感光体の高耐久化、高画質化に対して高い効果を得ることができる。

【0126】

前記電荷輸送性を有しない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何れでもよい。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。

【0127】

(1) 1-置換エチレン官能基

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、-CO-基、-COO-基、-CON(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-S-基を表す。)

これらの置換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。

【0128】

(2) 1,1-置換エチレン官能基

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、-COOR₁₁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-CONR₁₂R₁₃(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いてもよい。)、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 の少なくとも何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。)

これらの置換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。

【0129】

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

10

20

30

40

50

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。

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る。電荷輸送性構造を有さないラジカル重合性モノマーもしくはオリゴマーの官能基数はより多官能の方が好ましく、3官能以上がより好ましい。3官能以上のラジカル重合性モノマーを硬化した場合、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層が得られ、かつ均一で平滑性も高く、高い耐摩耗性、耐キズ性が達成される。しかし、硬化条件や用いる材料によっては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し、クラックや膜剥がれが発生しやすくなる場合がある。その場合には1官能あるいは2官能のラジカル重合性モノマーを用いたり、あるいはそれらを混合して用いたりすることで改善できる場合がある。

10

【0130】

以下、耐摩耗性の向上に有効な3官能以上の電荷輸送性構造を有さないラジカル重合性モノマーについて説明する。

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。

20

【0131】

電荷輸送性構造を有しない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、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、HPA変性トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ECH変性トリメチロールプロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパン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(PETTA)、グリセロールトリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、PO変性グリセロールトリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性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、EO変性リン酸トリアクリレート、2, 2, 5, 5, -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、2-エチルヘキシルアクリレート、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、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、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールF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、その中でもトリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA)、HPA変性トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ECH変性トリメチロールプロパントリアクリレートが例示され

30

40

50

るが、本発明においてはこれに限定されるものではない。なおエチレンオキシ変性をEO変性、プロピレンオキシ変性をPO変性、エピクロロヒドリン変性をECH変性、アルキレン変性をHPA変性と記載している。

【0132】

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。

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。

【0133】

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、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、架橋型電荷輸送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、架橋型電荷輸送層全量に対し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%未満では架橋型電荷輸送層の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%以上では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架橋型電荷輸送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。

【0134】

< 電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の説明 >

本発明に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物としては、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力芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つ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何れでもよい。

【0135】

本発明の架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物としては、官能基がいくつのものでも使用可能であるが、1官能のものが静電特性の安定性や膜質の点からより好ましい。2官能の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層構造の歪みが大きくなり、層の内部応力が高まる可能性がある。また、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、残留電位の上昇が発生しやすくなる恐れがある。3官能以上のものはその傾向が特に顕著である。

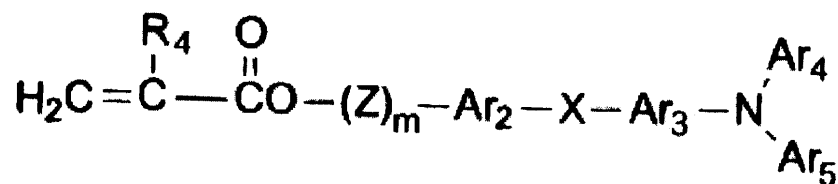
【0136】

電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送性構造としては、電荷輸送機能を付与できるものであれば如何なる材料でも使用可能であるが、中でもトリアリールアミン構造が高い効果を有し有用である。これは、ホッピングサイトを多く有し、 π 共役が広がっているためであると考えられる。また、トリアリールアミンは、ラジカルカチオン状態時に互いに共役しやすい。これらの理由から、トリアリールアミン構造は電荷輸送機能に優れる。特に、式(I)又は(II)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。

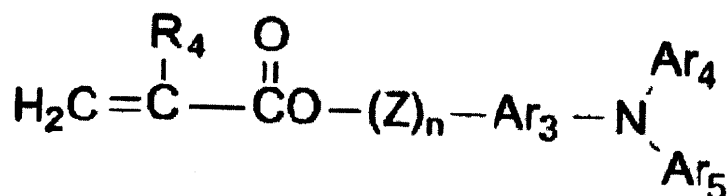
【0137】

【化 4 0】

一般式 (I)



一般式 (II)



10

〔式中、 R_4 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、 $-\text{COOR}_5$ (R_5 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を表わす。)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_6R_7 (R_6 及び R_7 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_2 、 Ar_3 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_4 、 Ar_5 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基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。 m 、 n は0～3の整数を表わす。〕

20

30

【0138】

以下に、一般式 (I)、(II) における置換基の具体例を示す。

前記一般式 (I)、(II) において、 R_4 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よい。

40

R_4 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。

【0139】

Ar_4 、 Ar_5 は置換もしくは無置換のアリール基であり、本発明において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が含まれる。

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、ピフェニレニル基、*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、アセアントリレニル基、トリフェニレル基、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

50

れる。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。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。

【0140】

10

また、前記 Ar_4 、 Ar_5 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

【0141】

(3) アルコキシ基 ($-OR_{30}$)；

(式中、 R_{30} 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。

(4) アリールオキシ基；

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、 $C_1 \sim C_4$ 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；

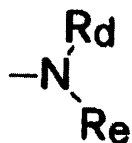
具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、 p -メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0142】

(6) 以下の式で表わされる置換基；

【化41】

40



(式中、 Rd 及び Re 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。 Rd 及び Re 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。

【 0 1 4 3 】

(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。

(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。

【 0 1 4 4 】

前記 $A r_2$ 、 $A r_3$ で表わされるアリーレン基としては、前記 $A r_4$ 、 $A r_5$ で表わされるアリール基から誘導される 2 価基が挙げられる。

10

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。

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、C 1 ~ C 12、好ましくは C 1 ~ C 8、さらに好ましくは C 1 ~ C 4 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、C 1 ~ C 4 のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C 1 ~ C 4 のアルキル基もしくは C 1 ~ 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。

20

【 0 1 4 5 】

置換もしくは無置換のシクロアルキレン基としては、C 5 ~ C 7 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、C 1 ~ C 4 のアルキル基、C 1 ~ C 4 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。

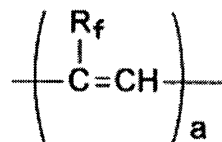
置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基等のアルキレンオキシ基、エチレングリコール、プロピレングリコール等から誘導されるアルキレンジオキシ基、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等から誘導されるジまたはポリ (オキシアルキレン) オキシ基等が挙げられ、アルキレンエーテル基のアルキレン基はヒドロキシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有していてもよい。

30

【 0 1 4 6 】

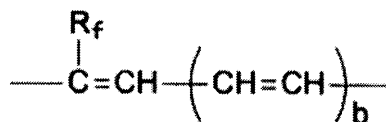
ビニレン基としては、以下の一般式で表わされる置換基が挙げられる。

【 化 4 2 】



40

または



〔式中、 R_f 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 $A r_4$ 、 $A r_5$ で表わされるアリール基と同じ)、a は 1 または 2、b は 1 ~ 3 を表わす。〕

50

【 0 1 4 7 】

前記 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基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。

置換もしくは無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基としては、前記 X のアルキレンエーテル基が挙げられる。

アルキレンオキシカルボニル基としては、カプロラクトン変性基が挙げられる。

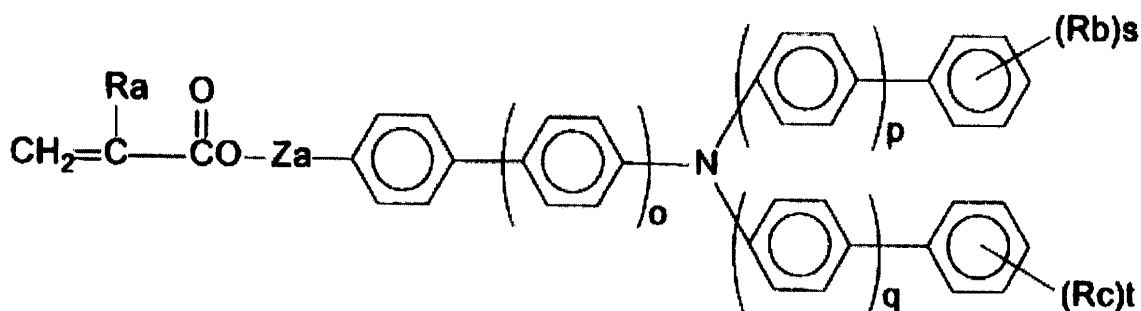
【 0 1 4 8 】

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 (III) の構造の化合物が挙げられる。

10

【化 4 3】

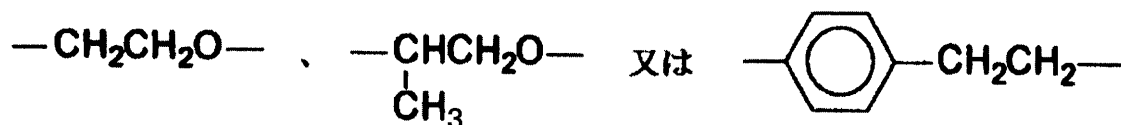
一般式 (III)



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よい。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 4】



30

を表わす。)

上記一般式 (III) 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。

【 0 1 4 9 】

本発明で用いる上記一般式 (I) および (II)、特に (III) 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電荷輸送性構造を有しない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して懸下しているため立体的位置取りに融通性の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、電子写真感光体の架橋型電荷輸送層

40

50

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とりうるものと推測される。

【 0 1 5 0 】

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。

【化 4 5】

No. 1		No. 2	
No. 3		No. 4	
No. 5		No. 6	
No. 7		No. 8	

10

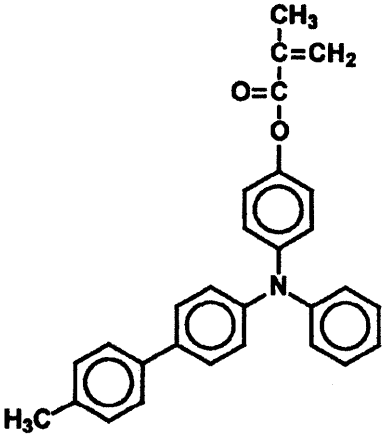
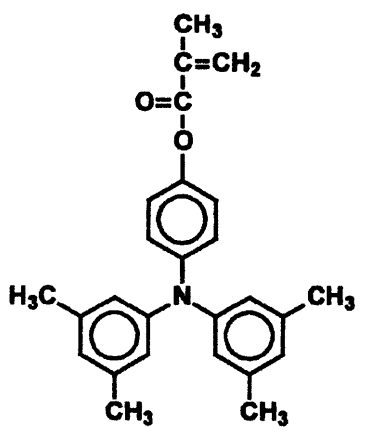
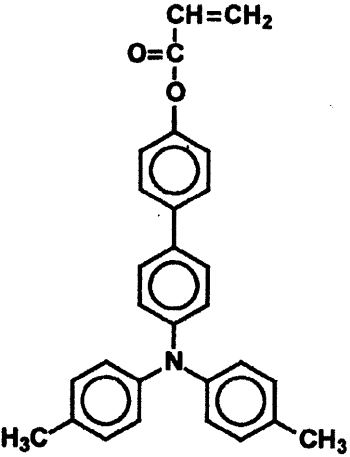
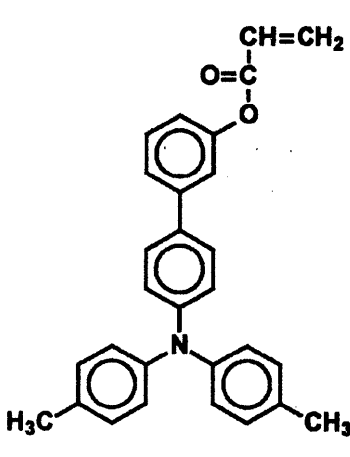
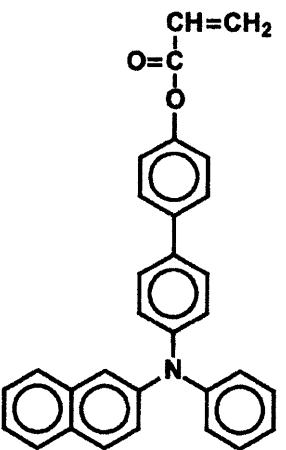
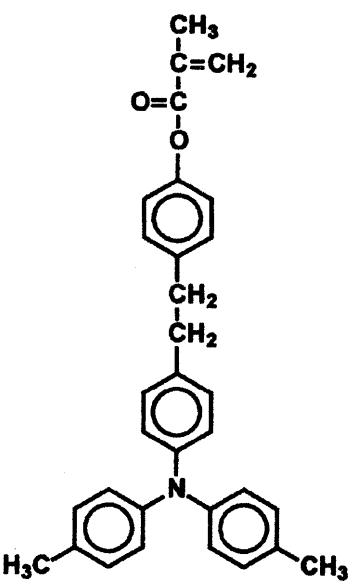
20

30

40

【 0 1 5 1 】

【化 4 6】

No. 9		No. 10	
No. 11		No. 12	
No. 13		No. 14	

10

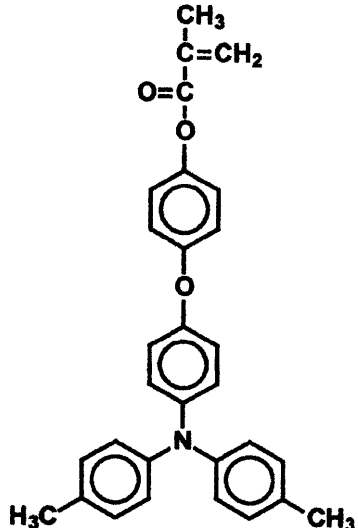
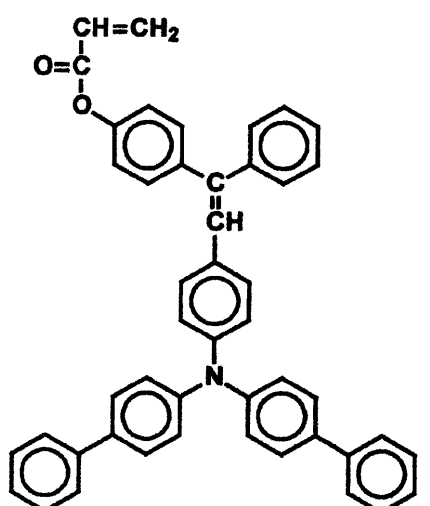
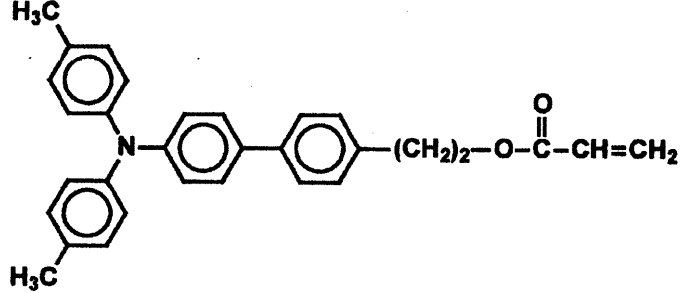
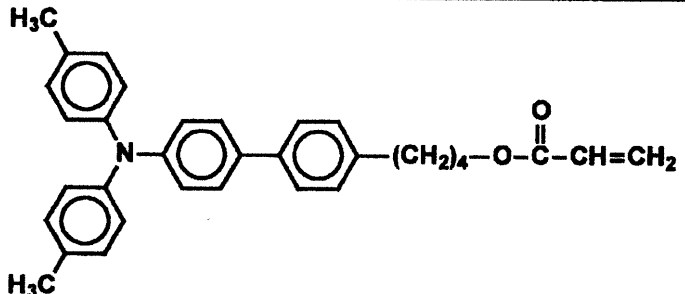
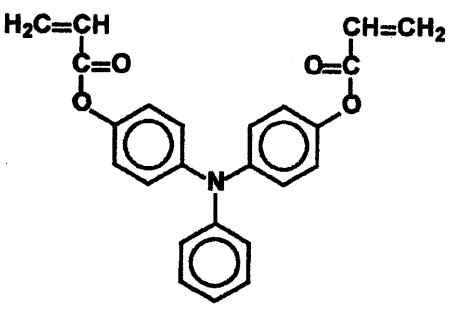
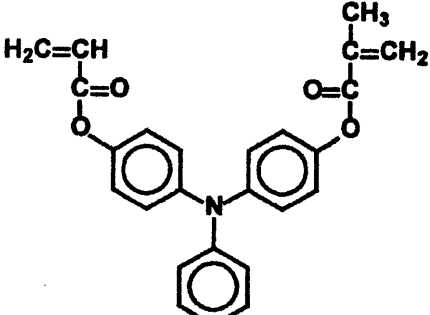
20

30

40

【 0 1 5 2 】

【化 4 7】

No. 15		No. 16	
No. 17			
No. 18			
No. 19		No. 20	

【 0 1 5 3 】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、この成分は架橋型電荷輸送層全量に対し20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。この成分が20重量%未満では架橋型電荷輸送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構造を有しないラジカル重合性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

10

20

30

40

50

気特性や耐摩耗性が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。

【0154】

以上に説明したように、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が特に有効であるが、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を用いることも可能であり、材料によっては非常に有効な場合がある。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。

【0155】

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

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。

【0156】

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。

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。

【0157】

< 開始剤の説明 >

また、本発明の架橋型電荷輸送層は、電荷輸送性構造を有しないラジカル重合性モノマー（好ましくは3官能以上）及び電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（好ましくは1官能）を、熱、光、電離性放射線の少なくとも何れかを用いて同時に硬化させた架橋型電荷輸送層であるが、熱エネルギーや光エネルギーを用いて架橋型電荷輸送層を形成する場合には、必要に応じてこの架橋反応を効率よく進行させるために架橋型電荷輸送層中に重合開始剤を使用してもよい。電離性放射線を用いた架橋を行う場合は、通常重合開始剤を用いることなく架橋反応を得ることが可能であるが、電離性放射線照射後に残存する未硬化成分を硬化させるために、後処理として熱エネルギー及び/又は光エネルギーを付与することも可能であるが、その場合でも下記に示す重合開始剤を添加すると効果的である。

【0158】

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サイド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。

【0159】

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 - (o - 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、o - 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、ビス(シクロペンタジエニル) - ジ - クロロ - チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル) - ジ - フェニル - チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 3, 4, 5, 6ペンタフルオロフェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピロール - 1 - イル)フェニル)チタニウムなどのチタノセン系光重合開始剤、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。

【0160】

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。これらの重合開始剤は単独で用いてもよいし、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。

【0161】

本発明の架橋型電荷輸送層は、電荷輸送性構造を有しないラジカル重合性モノマー(好ましくは3官能以上)及び電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物(好ましくは1官能)を同時に硬化させた架橋型電荷輸送層であるが、これ以外に耐摩耗性の向上を目的としてフィラー微粒子を含有させることができる。

フィラーの平均一次粒径は、1 ~ 0.5 μmであることが架橋型電荷輸送層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が1 μm未満の場合は、分散性の低下等を引き起こし、耐摩耗性の向上効果が十分に発揮されず、0.5 μmを超える場合には、分散液中においてフィラーの沈降性が促進されたり、トナーのフィルミングが発生したりする可能性がある。

架橋型電荷輸送層中のフィラー材料濃度は、高いほど耐摩耗性が高いので良好であるが、高すぎる場合には残留電位の上昇、架橋型電荷輸送層の書き込み光透過率が低下し、副

作用を生じる場合がある。従って、概ね全固形分に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下程度である。

【0162】

また更に、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、更には耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤を使用することができるが、フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。

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、フィラー重量に対して3～30重量%が適しており、5～20重量%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。

【0163】

更に、本発明の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1重量部に対し20重量部以下、好ましくは10重量部以下に抑えられる。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重量部以下が適当である。

【0164】

本発明の架橋型電荷輸送層は、少なくとも電荷輸送性構造を有しないラジカル重合性モノマー（好ましくは3官能以上）と電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（好ましくは1官能）とを含有する塗工液を、感光層上に塗布、硬化することにより形成される。塗布に用いられ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。ここで用いられる溶剤としては、通常用いられるものであれば特に限定されない。例えば、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。

【0165】

架橋型電荷輸送層形成の際に用いる塗工方法としては、一般に用いられている塗工方法であれば特に限定されない。塗工液の粘性、所望とする架橋型電荷輸送層の膜厚などによって適宜塗工方法を選択するとよい。例えば、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が例示される。

【0166】

本発明においては、かかる塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与えることにより、架橋型電荷輸送層を硬化させる。このとき用いられる外部エネルギーとしては、熱エネルギー、光エネルギー、電離性放射線を用いたエネルギーを用いることが可能であるが、電離性放射線を用いた場合には、そのエネルギー浸入深さ、エネルギー強度のために、電子写真感光体の構成材料の劣化に伴う電子写真特性の低下が懸念されることから、好ましくは熱エネルギー、光エネルギーを用いて硬化すると良い。また、光エネルギーを用いた硬化は製造時に使用する溶剂量低減や架橋に必要なエネルギーの低減、さらには架橋膜の強

度増加が期待できるため、より好ましくは光エネルギーを用いると良く、効果的に架橋させるために前記いずれか2つの手段を併用しても良い。

【0167】

熱エネルギーとしては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用いることができ、塗工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 以下が好ましい。100 未満の場合、反応速度が遅いために生産性が低下するとともに、未反応の材料が膜中に残留する原因となる。一方、170 より高い温度で処理した場合、架橋による膜の収縮が大きくなり、表面にゆず肌状の欠陥や亀裂が生じたり、隣接層との界面で剥離が生じることがある。また、感光層中の揮発性成分が外部に霧散するなどした場合には、所望の電気特性を得られなくなるなどのことがあるため好ましくない。架橋による収縮が大きい樹脂を使用する際には、100 未満の低温で予備架橋した後に100 以上の高温で架橋を完結させる方法も有効である。

10

【0168】

光エネルギーとしては、主に超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアークメタルハライドランプ等の光源を利用してもよく、好ましくは使用する電荷輸送性構造を有しない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（好ましくは1官能）、さらには併用する光重合開始剤の吸収特性を考慮して選定することがよい。使用光源の発光強度としては、一般に365nmの波長を基準として50～2000mW/cm²の照度で露光されるのがよい。また、最大発光波長近傍における照度測定が可能である場合は、上記照度域で露光することがさらに好ましい。照度が小さい場合には硬化に要する時間が多くなるため、生産性の観点から好ましくない。一方、照度が大きい場合には硬化収縮が起こりやすく、表面にゆず肌状の欠陥や亀裂が生じたり、隣接層との界面で剥離が生じることがある。

20

【0169】

電離性放射線とは、物質に電離作用を及ぼすことができる放射線であり、アルファ線や電子線に代表される直接電離性放射線や、X線や中性子線に代表される間接電離性放射線が挙げられる。本発明において用いることのできる電離性放射線は一般に用いられるものであれば特に限定されないが、人体への影響を鑑みた場合、好ましくは電子線が良い。電子線照射装置としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器等を用いた装置を使用すると良い。電子線の照射量は用いる材料、架橋型電荷輸送層の厚みに応じて適宜決定すると良いが、通常100～1000keV、好ましくは100～3000keVのエネルギーを持つ電子を0.1～30Mrad程度照射すると好ましい。照射量が0.1Mrad未満の場合、電子線が架橋型電荷輸送層内部まで到達することができず、層深部の硬化不良が生じる恐れがあり好ましくない。又、照射量が30Mradを超えると、電子線が後述する電荷輸送層や電荷発生層に到達し、各層の構成材料に影響を及ぼす恐れがあるため好ましくない。

30

【0170】

UV照射時または電離性放射線照射時には光源からの生じる熱線などの影響により、感光体架橋型電荷輸送層の温度が上昇する。感光体表面温度が上昇しすぎると、架橋型電荷輸送層の硬化収縮が起こりやすいこと、隣接層中に含まれる低分子成分が架橋型電荷輸送層に移行するために、硬化阻害などが生じたり、電子写真感光体としての電気特性が低下するなど好ましくない。そのためUV照射時の感光体表面温度は100 以下、好ましくは80 以下にするとよい。冷却方法としては感光体内部への助冷剤封入、感光体内部の気体や液体による冷却などを使用することができる。

40

【0171】

硬化後の架橋型電荷輸送層に対して、必要に応じて後加熱をしてもよい。例えば、膜中に残留溶媒が多く残留している場合などは、電気的特性の低下や経時劣化の原因となりうるため、後加熱により残留溶媒を揮発させることが好ましい。

50

架橋型電荷輸送層の膜厚としては、感光層の保護の観点から $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ がよい。

【0172】

< 導電性支持体 >

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を施した管などを使用することができる。また、特公昭52-36016号公報に開示され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。

10

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当なバインダー樹脂に分散して塗工したものについても、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挙げられる。

【0173】

また、同時に用いられるバインダー樹脂には、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、熱架橋性樹脂または光架橋性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体とバインダー樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、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。

20

【0174】

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、ポリテトラフロロエチレン系フッ素樹脂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。

30

【0175】

< 画像形成装置 >

次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに画像形成装置を詳しく説明する。

図4は、本発明の電子写真プロセス及び画像形成装置を説明するための概略図であり、下記のような例も本発明の範疇に属するものである。感光体(21)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(23)、転写前チャージャ(26)、転写チャージャ(29)、分離チャージャ(30)、クリーニング前チャージャ(32)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)のほか、ローラ状の帯電部材あるいはブラシ状の帯電部材等が用いられ、公知の手段がすべて使用可能である。

40

【0176】

帯電部材は、コロナ帯電等の非接触帯電方式やローラあるいはブラシを用いた帯電部材による接触帯電方式が一般的であり、本発明においてはいずれも有効に使用することが可能である。特に、帯電ローラは、コロトロンやスコロトロン等に比べてオゾンの発生量を大幅に低減することが可能であり、感光体の繰り返し使用時における安定性や画質劣化防止に有効である。しかし、感光体と帯電ローラとが接触していることにより、繰り返し使

50

用によって帯電ローラが汚染され、それが感光体に影響を及ぼし異常画像の発生や耐摩耗性の低下等を助長する原因となっていた。特に、耐摩耗性の高い感光体を用いる場合、表面の摩耗によるリフェイスがしにくいことから、帯電ローラの汚染を軽減させる必要があった。

【0177】

そこで、図5のごとく帯電ローラを感光体に対してギャップを介して、近接配置させることによって、汚染物質が帯電ローラに付着しにくく、あるいは除去しやすくなり、それらの影響を軽減することが可能である。この場合、感光体と帯電ローラとのギャップは小さい方が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。しかし、帯電ローラを非接触とすることによって、放電が不均一になり、感光体の帯電が不安定になる場合がある。直流成分に交流成分を重畳させることによって帯電の安定性を維持し、これによりオゾンの影響、帯電ローラの汚染の影響及び帯電性の影響を同時に軽減することが可能となる。

10

【0178】

画像露光部(24)、除電ランプ(22)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。これらの中でも半導体レーザー(LD)や発光ダイオード(LED)が主に用いられる。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。

20

【0179】

光源等は、図4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。但し、除電工程における感光体への露光は、感光体に与える疲労の影響が大きく、特に帯電低下や残留電位の上昇を引き起こす場合がある。従って、露光による除電ではなく、帯電工程やクリーニング工程において逆バイアスを印可することによっても除電することが可能な場合もあり、感光体の高耐久化の面から有効な場合がある。

【0180】

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、ポジ画像が得られるし、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。

30

【0181】

転写手段には、一般に前述の帯電器を使用することができるが、図4に示されるように転写チャージャ(29)と分離チャージャ(30)を併用したものが効果的である。また、このような転写手段を用いて、感光体からトナー像を紙に直接転写されるが、本発明においては感光体上のトナー像を一度中間転写体に転写し、その後中間転写体から紙に転写する中間転写方式であることが感光体の高耐久化あるいは高画質化においてより好ましい。感光体表面に付着する汚染物質の中でも帯電によって生成する放電物質やトナー中に含まれる外添剤等は、湿度の影響を拾いやすく異常画像の原因となっているが、このような異常画像の原因物質には、紙粉もその一つであり、それらが感光体に付着することによって、異常画像が発生しやすくなるだけでなく、耐摩耗性を低下させたり、偏摩耗を引き起こしたりする傾向が見られる。従って、上記の理由により感光体と紙とが直接接触しない構成であることが高画質化の点からより好ましい。

40

【0182】

また、中間転写方式は、フルカラー印刷が可能な画像形成装置に特に有効であり、複数のトナー像を一度中間転写体上に形成した後に紙に一度に転写することによって、色ズレの防止の制御もしやすく高画質化に対しても有効である。しかし、中間転写方式は、一枚

50

のフルカラー画像を得るのに4回のスキャンが必要となるため、感光体の耐久性が大きな問題となっていた。本発明における感光体は、ドラムヒーターなしでも画像ボケが発生しにくいことから中間転写方式の画像形成装置に組み合わせて用いることが容易であり、特に有効かつ有用である。中間転写体には、ドラム状やベルト状など種々の材質あるいは形状のものがあるが、本発明においては従来公知である中間転写体のいずれも使用することが可能であり、感光体の高耐久化あるいは高画質化に対し有効かつ有用である。

【0183】

現像ユニット(25)により感光体(21)上に現像されたトナーは、転写紙(28)に転写されるが、すべてが転写されるわけではなく、感光体(21)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(33)あるいはブレード(34)により、感光体より除去される。このクリーニング工程は、クリーニングブラシだけで行なわれたり、ブレードと併用して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。

【0184】

クリーニングは、前述のとおり転写後に感光体上に残ったトナー等を除く工程であるが、上記のブレードあるいはブラシ等によって感光体が繰り返し擦られることにより、感光体の摩耗が促進されたり、傷が入ったりすることによって異常画像が発生することがある。また、クリーニング不良によって感光体の表面が汚染されたりすると異常画像の発生の原因となるだけでなく、感光体の寿命を大幅に低減させることにつながる。特に、耐摩耗性の向上のためにフィラーを含有させた層を最表面に形成された感光体の場合には、感光体表面に付着した汚染物質が除去されにくいことから、フィルミングや異常画像の発生を助長することになる。従って、感光体のクリーニング性を高めることは感光体の高耐久化及び高画質化に対し非常に有効である。

【0185】

感光体のクリーニング性を高める手段としては、感光体表面の摩擦係数を低減させる方法が知られている。感光体表面の摩擦係数を低減させる方法としては、各種の潤滑性物質を感光体表面に含有させる方法と、外部より感光体表面に潤滑性物質を供給させる方法とに分類される。前者はエンジン廻りのレイアウトの自由度が高いため、小径感光体には有利であるが、繰り返し使用によって摩擦係数は顕著に増加するため、その持続性に課題が残されている。一方、後者は潤滑性物質を供給する部品を備える必要があるが、摩擦係数の安定性は高いことから感光体の高耐久化に対しては有効である。その中で、潤滑性物質を現像剤に含有させることによって現像時に感光体に付着させる方法は、エンジン廻りのレイアウトにも制約を受けずに、感光体表面の摩擦係数低減効果の持続性も高いため、感光体の高耐久化及び高画質化に対しては非常に有効な手段である。

【0186】

これらの潤滑性物質としては、シリコンオイル、フッ素オイル等の潤滑性液体、PTFE、PFA、PVDF等の各種フッ素含有樹脂、シリコン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコングリース、フッ素グリース、パラフィンワックス、脂肪酸エステル類、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、黒鉛、二硫化モリブデン等の潤滑性液体や固体、粉末等が挙げられるが、特に現像剤に混合させる場合には粉末状である必要があり、特にステアリン酸亜鉛は悪影響が少なく、極めて有効に使用することができる。ステアリン酸亜鉛粉末をトナーに含有させる場合には、それらのバランスやトナーに与える影響を考慮する必要があり、トナーに対して0.01~0.5重量%が好ましく、0.1~0.3重量%がより好ましい。

【0187】

本発明による感光体は、高光感度化と帯電特性と光減衰特性の安定化を実現したことから小径感光体に適用できる。従って、上記の感光体がより有効に用いられる画像形成装置あるいはその方式としては、複数色のトナーに対応した各々の現像部に対して、対応した複数の感光体を具備し、それによって並列処理を行なう、いわゆるタンデム方式の画像形成装置に極めて有効に使用される。上記タンデム方式の画像形成装置は、フルカラー印刷

に必要とされるイエロー（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）、ブラック（Ｋ）の少なくとも４色のトナー及びそれらを保持する現像部を配置し、さらにそれらに対応した少なくとも４本の感光体を具備することによって、従来のフルカラー印刷が可能な画像形成装置に比べ極めて高速なフルカラー印刷を可能としている。

【０１８８】

図６は、本発明のタンデム方式のフルカラー画像形成装置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６において、符号（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）はドラム状の感光体であり、感光体は本発明の感光体である。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）、

10

【０１８９】

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

20

【０１９０】

図６に示す構成のカラー画像形成装置において、画像形成動作は次のようにして行なわれる。まず、各画像形成要素（６Ｃ，６Ｍ，６Ｙ，６Ｋ）において、感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）が矢印方向（感光体と連れ周り方向）に回転する帯電部材（２Ｃ，２Ｍ，２Ｙ，２Ｋ）により帯電され、次に感光体の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。

30

【０１９１】

次に現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）により潜像を現像してトナー像が形成される。現像部材（４Ｃ，４Ｍ，４Ｙ，４Ｋ）は、それぞれＣ（シアン）、Ｍ（マゼンタ）、Ｙ（イエロー）、Ｋ（ブラック）のトナーで現像を行なう現像部材で、４つの感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）上で作られた各色のトナー像は転写紙上で重ねられる。転写紙（７）は給紙コ口（８）によりトレイから送り出され、一對のレジストローラ（９）で一旦停止し、上記感光体上への画像形成とタイミングを合わせて転写搬送ベルト（１０）に送られる。転写搬送ベルト（１０）上に保持された転写紙（７）は搬送されて、各感光体（１Ｃ，１Ｍ，１Ｙ，１Ｋ）との当接位置（転写部）で各色トナー像の転写が行なわれる。

40

【０１９２】

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

【０１９３】

50

なお、図 6 の例では画像形成要素は転写紙搬送方向上流側から下流側に向けて、C（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、K（ブラック）の色の順で並んでいるが、この順番に限るものではなく、色順は任意に設定されるものである。また、黒色のみの原稿を作成する際には、黒色以外の画像形成要素（6C、6M、6Y）が停止するような機構を設けることは本発明に特に有効に利用できる。更に、図 6 において帯電部材は感光体と当接しているが、図 5 に示したような帯電機構にすることにより、両者の間に適当なギャップ（10 - 200 μ m 程度）を設けてやることにより、両者の摩耗量が低減できると共に、帯電部材へのトナーフィルミングが少なく済み良好に使用できる。

【0194】

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、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、各々の電子写真要素は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。

【0195】

上記のタンデム方式による画像形成装置は、複数のトナー像を一度に転写できるため高速フルカラー印刷が実現される。しかし、感光体が少なくとも 4 本を必要とすることから、装置の大型化が避けられず、また使用されるトナー量によっては、各々の感光体の摩耗量に差が生じ、それによって色の再現性が低下したり、異常画像が発生したりするなど多くの課題を有していた。それに対し、本発明による感光体は、高光感度が実現されたことにより小径感光体でも適用可能であり、かつ残留電位上昇や感度劣化等の影響が低減されたことから、4 本の感光体の使用量が異なっても、残留電位や感度の繰り返し使用経時における差が小さく、長期繰り返し使用しても色再現性に優れたフルカラー画像を得ることが可能となる。

【0196】

以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態でも可能である。

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 7 に示すものが挙げられる。感光体（101）は図 1 ~ 図 3 に示される本発明の電子写真感光体である。

【実施例】

【0197】

以下、本発明の実施例を示すことにより本発明の構成及び効果を説明する。

なお、以下の記載における「部」は「重量部」を表す。

< チタニルフタロシアニン顔料の合成 >

（合成例 1）

特開 2004 - 83859 号公報、実施例 1 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 292 部とスルホラン 1800 部を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド 204 部を滴下する。滴下終了後、徐々に 180 まで昇温し、反応温度を 170 ~ 180 の間に保ちながら 5 時間攪拌して反応を行った。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、次にメタノールで数回洗浄し、更に 80 の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。

得られた熱水洗浄処理した粗チタニルフタロシアニン顔料のうち 60 部を 96% 硫酸 1000 部に 3 ~ 5 下攪拌、溶解し、ろ過した。得られた硫酸溶液を氷水 35000 部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を繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料の水ペーストを得た。

この水ペーストにテトラヒドロフラン 1500 部を加え、室温下でホモミキサー（ケニス、MARK, fモデル）により強烈に攪拌（2000 rpm）し、ペーストの色が濃紺色から淡い青色に変化したら（攪拌開始後約 20 分）、攪拌を停止し、直ちに減圧濾過を行った。ろ過装置上で得られた結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、顔料のウェットケーキ 98 部を得た。これを減圧下（5 mmHg）、70℃で 2 日間乾燥してチタニルフタロシアニン顔料 78 部を得た。これを顔料 1 とする。

【0198】

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 線（波長 1.542 Å）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、更に $9.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.0 \pm 0.2^\circ$ 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、更に 26.3° にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果を図 8 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

【0199】

（比較合成例 1）

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、合成例 1 よりも一次粒子の大き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 40 部をテトラヒドロフラン 200 部に投入し、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 2 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ーキに対する重量比は 33 倍である。尚、比較合成例 1 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

また得られた顔料 2 の粉末を合成例 1 と同様に X 線回折スペクトル測定を行ったところ、顔料 1 と同じスペクトルが得られた。

【0200】

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 質量% 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径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った。平均粒径として、以下のように求めた。

【0201】

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、平均一次粒径とした。以上の方法により求められた合成例 1 における水ペースト（ウェットケーキ）中の平均一次粒径は、 $0.06 \mu\text{m}$ であった。

【0202】

また、比較合成例 1 及び合成例 1 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顔料を、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一次粒径を表 3 に示す。なお、比較合成例 1 及び合成例 1 で作製されたチタニルフタロシアニン顔料は、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。

【 0 2 0 3 】

【 表 3 】

	平均粒子サイズ (μm)	備考
比較合成例1(顔料2)	0.31	0.3~0.4 μm 程度の大きな粒子を含んでいる
合成例1(顔料1)	0.15	結晶の大きさはほぼ揃っている

【 0 2 0 4 】

10

< 電荷発生層用塗工液の製造 >

(1) 電荷発生層用塗工液 1

下記組成の分散液を下に示す条件でビーズミリングを行い作製した。

チタニルフタロシアニン顔料(顔料1) 55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 500部

ビーズミル分散機(VMA-GETZMANN GmbH社製:DISPERMAT
 SL-C-Ex 5-200)に、ポリビニルブチラールを2-ブタノンに溶解した液と
 、顔料を投入し、直径0.5mmのジルコニアビーズを用い、ロータ回転数3000r.
 p.m.にて分散を行った。体積平均粒径は超遠心式自動粒度分布測定装置:CAPA-
 700(堀場製作所製)により測定を行った。その後、1250部の2-ブタノンをビー
 ズミル装置に注入して分散液を払い出し、得られた液を電荷発生層用塗工液1とした。

20

【 0 2 0 5 】

(2) 電荷発生層用塗工液 2

電荷発生層用塗工液1において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗
 工液1と同様にして作製し、これを電荷発生層用塗工液2とした。

チタニルフタロシアニン顔料(顔料1) 40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 500部

【 0 2 0 6 】

30

(3) 電荷発生層用塗工液 3

電荷発生層用塗工液1において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗
 工液1と同様にして作製し、これを電荷発生層用塗工液3とした。

チタニルフタロシアニン顔料(顔料1) 30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 500部

【 0 2 0 7 】

(4) 電荷発生層用塗工液 4

電荷発生層用塗工液1において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗
 工液1と同様にして作製し、これを電荷発生層用塗工液4とした。

40

チタニルフタロシアニン顔料(顔料1) 25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 500部

【 0 2 0 8 】

(5) 電荷発生層用塗工液 5

電荷発生層用塗工液1において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗
 工液1と同様にして作製し、これを電荷発生層用塗工液5とした。

チタニルフタロシアニン顔料(顔料1) 40部
 ポリビニルブチラール(積水化学製:BH-3) 10部
 2-ブタノン 500部

50

【 0 2 0 9 】

(6) 電荷発生層用塗工液 6

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 6 とした。

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	4 0 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B H - S)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

【 0 2 1 0 】

(7) 電荷発生層用塗工液 7

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 7 とした。 10

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	4 0 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B L - 1)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

【 0 2 1 1 】

(8) 電荷発生層用塗工液 8

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 8 とした。

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	4 0 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B M - 1)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

20

【 0 2 1 2 】

(9) 電荷発生層用塗工液 9 (比較例)

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 9 とした。

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	1 0 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B X - 1)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

【 0 2 1 3 】

(1 0) 電荷発生層用塗工液 1 0 (比較例)

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 1 0 とした。 30

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	1 5 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B X - 1)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

【 0 2 1 4 】

(1 1) 電荷発生層用塗工液 1 1 (比較例)

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 1 1 とした。 40

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	2 0 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B X - 1)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

【 0 2 1 5 】

(1 2) 電荷発生層用塗工液 1 2 (比較例)

電荷発生層用塗工液 1 において分散液の組成を下記に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 1 と同様に作製し、これを電荷発生層用塗工液 1 2 とした。

チタニルフタロシアニン顔料 (顔料 1)	6 0 部
ポリビニルブチラール (積水化学製 : B X - 1)	1 0 部
2 - ブタノン	5 0 0 部

【 0 2 1 6 】

50

(1 3) 電荷発生層用塗工液 1 3 (比較例)

電荷発生層用塗工液 2 においてチタニルフタロシアニン顔料を顔料 2 に変更した以外は、電荷発生層用塗工液 2 と同様にして作製し、これを電荷発生層用塗工液 1 3 とした。

【 0 2 1 7 】

以下に電荷発生層用塗工液に使用したバインダー樹脂の物性を示す。

【 表 4 】

	平均分子量	式(3)中の a+b	式(3)中の c	式(3)中の d
BX-1	100,000	0.66	0.03	0.33
BH-3	110,000	0.65	0.03	0.34
BH-S	66,000	0.73	0.06	0.22
BL-1	19,000	0.63	0.03	0.36
BM-1	40,000	0.65	0.03	0.34

10

【 0 2 1 8 】

以上のように作製した分散液中のチタニルフタロシアニン粒子の平均粒径を、堀場製作所：CAPA-700にて測定した。結果を下表に示す。

【 表 5 】

塗工液No.	顔料No.	平均粒径(μm)
塗工液1	顔料1	0.22
塗工液2	顔料1	0.21
塗工液3	顔料1	0.23
塗工液4	顔料1	0.24
塗工液5	顔料1	0.23
塗工液6	顔料1	0.31
塗工液7	顔料1	0.33
塗工液8	顔料1	0.28
塗工液9	顔料1	0.26
塗工液10	顔料1	0.19
塗工液11	顔料1	0.22
塗工液12	顔料1	0.35
塗工液13	顔料2	0.36

20

30

40

【 0 2 1 9 】

《 実施例 1 》

導電性支持体としての直径 30 mm のアルミニウムシリンダーに、下記組成の中間層塗工液、下引き層塗工液、電荷発生層塗工液 1、下記組成の電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、約 0.8 μm の中間層、約 3.5 μm の下引き層、電荷発生層、約 2.3 μm の電荷輸送層を形成し、積層感光体を作製した。また、電荷発生層の膜厚は、780 nm における電荷発生層の透過率が 20 % になるように調整した。電荷発生層の透過率は、下記組成の電荷発生層塗工液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き付けたアルミシリンダーに感光体作製と同じ条件で塗工を行ない、電荷発生層を塗工していないポリエチ

50

レンテレフタレートフィルムを比較対照とし、市販の分光光度計（島津：UV-3100）にて、780nmの透過率を評価した。なお、各層の塗工後に自然乾燥を行った後、中間層は130、下引き層は130、電荷発生層は95、電荷輸送層は120で各々20分乾燥を行い電子写真感光体を得た。

【0220】

（中間層用塗工液）

N-メトキシメチル化ナイロン（FR101：鉛市製）	5部
メタノール	70部
n-ブタノール	30部

（下引き層用塗工液）

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均一次粒径：約0.25μm）	55部
酸化チタン（PT-401M：石原産業社製、平均一次粒径：約0.07μm）	35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〕	18部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-145-60（固形分60%）、大日本インキ化学工業製〕	10部
2-ブタノン	80部

10

20

【0221】

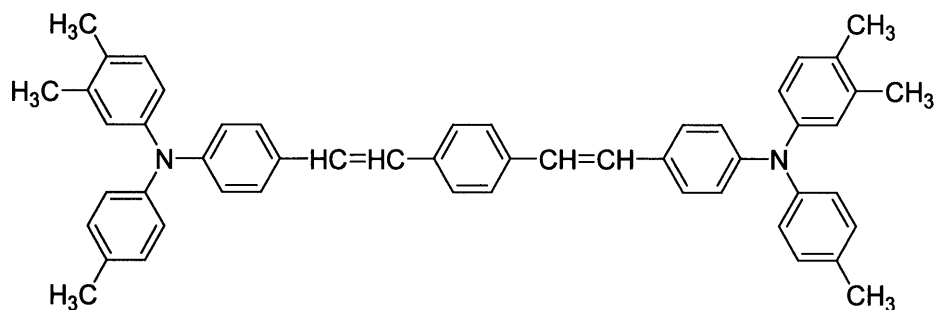
（電荷輸送層用塗工液）

ビスフェノールZポリカーボネート	10部
（パンライトTS-2050、帝人化成製）	
下記構造式の電荷輸送物質1	10部
下記構造式の電荷輸送物質2	1部
下記構造式の酸化防止剤	0.5部
テトラヒドロフラン	80部
1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液	0.2部
（KF50-1CS、信越化学工業製）	

30

【化48】

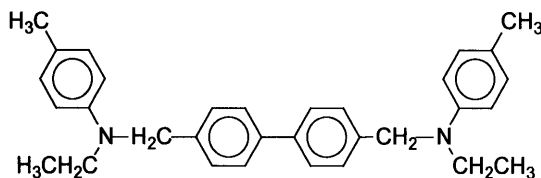
電荷輸送物質1



40

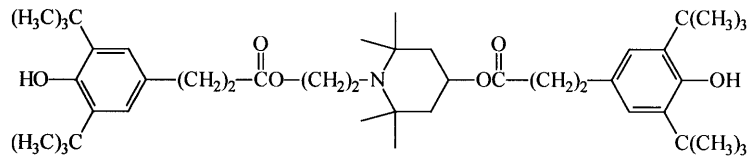
【化49】

電荷輸送物質2



【化 5 0】

酸化防止剤



【 0 2 2 2 】

《 実施例 2 》

10

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 2 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。

《 実施例 3 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 3 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。

《 実施例 4 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 4 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。

【 0 2 2 3 】

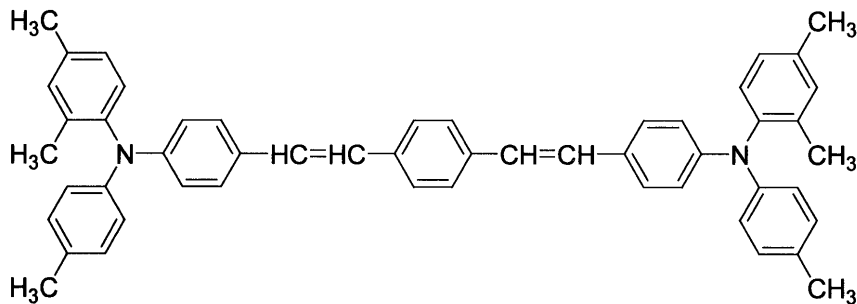
《 実施例 5 》

20

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【化 5 1】

電荷輸送物質 3



30

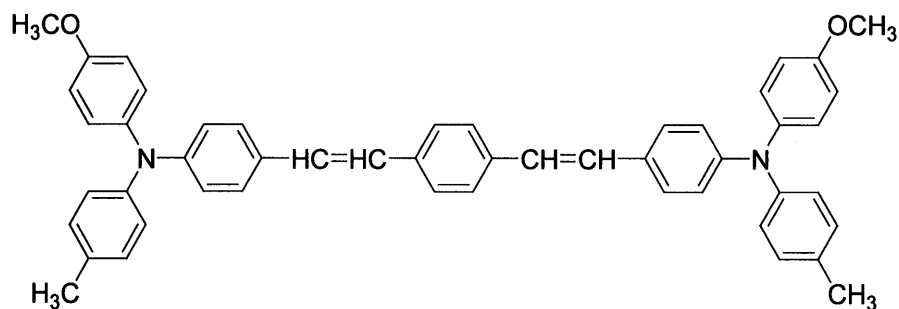
【 0 2 2 4 】

《 実施例 6 》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【化 5 2】

電荷輸送物質 4



40

50

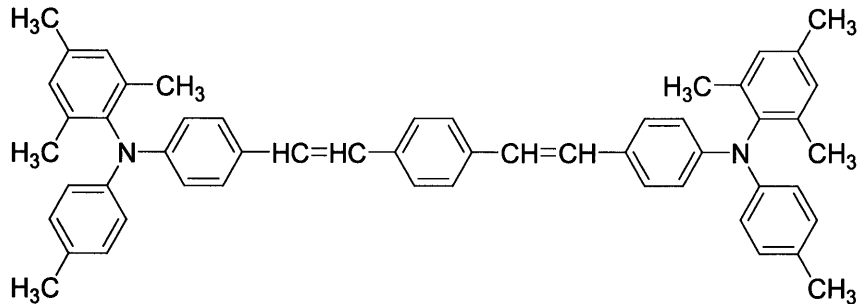
【 0 2 2 5 】

《 実施例 7 》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【 化 5 3 】

電荷輸送物質 5



10

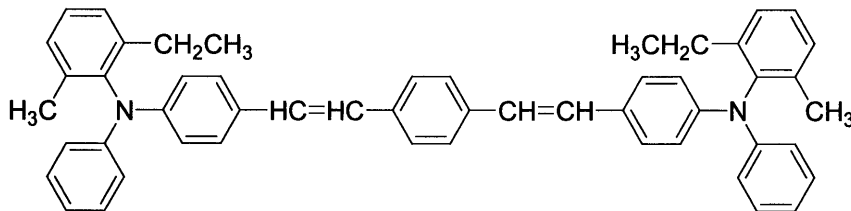
【 0 2 2 6 】

《 実施例 8 》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【 化 5 4 】

電荷輸送物質 6



20

【 0 2 2 7 】

《 実施例 9 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 5 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。

《 実施例 1 0 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 6 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。

《 実施例 1 1 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 7 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。

《 実施例 1 2 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 8 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。

《 実施例 1 3 》

実施例 2 において、中間層を形成しなかった以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 2 2 8 】

《 実施例 1 4 》

実施例 2 において、電荷輸送層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 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)

30

40

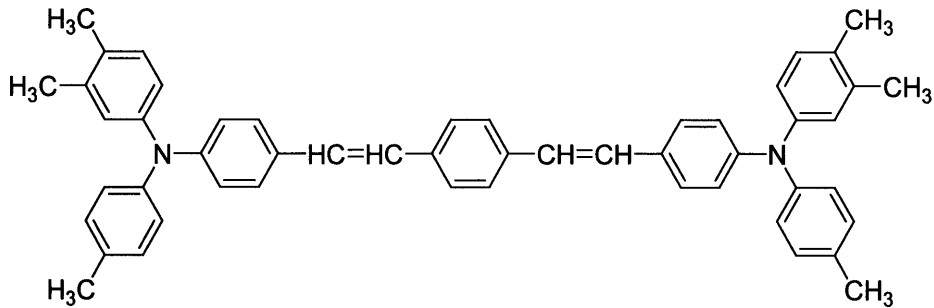
50

ビスフェノール Z ポリカーボネート	10 部
(パンライト TS - 2050、帝人化成製)	
下記構造式の電荷輸送物質 1	10 部
下記構造式の酸化防止剤	0.5 部
テトラヒドロフラン	80 部
1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液	0.2 部
(KF50-1CS、信越化学工業製)	

【化 5 5】

電荷輸送物質 1

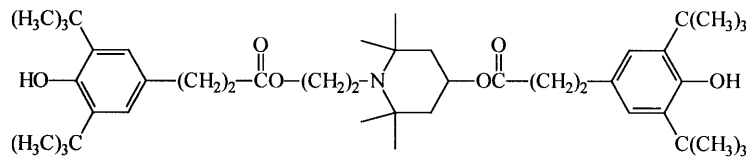
10



【化 5 6】

20

酸化防止剤



【0229】

《実施例 15》

実施例 2 において、電荷輸送層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

30

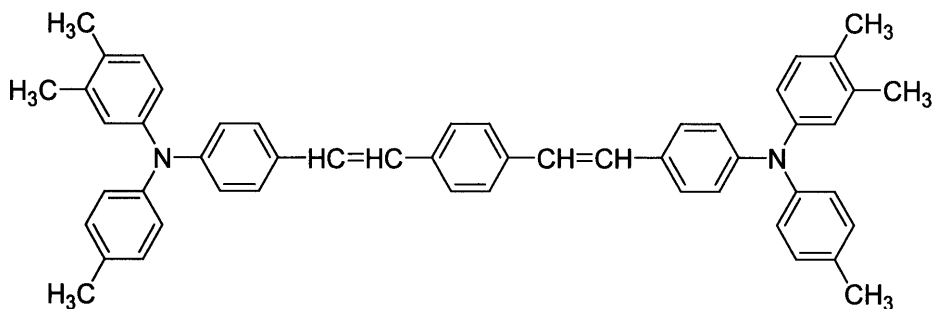
(電荷輸送層用塗工液)

ビスフェノール Z ポリカーボネート	10 部
(パンライト TS - 2050、帝人化成製)	
下記構造式の電荷輸送物質 1	10 部
下記構造式の電荷輸送物質 2	1 部
テトラヒドロフラン	80 部
1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液	0.2 部
(KF50-1CS、信越化学工業製)	

【化 5 7】

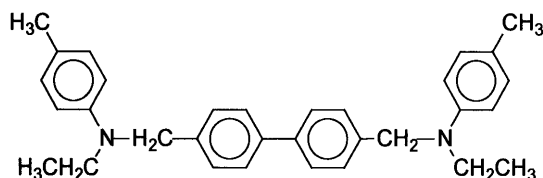
40

電荷輸送物質 1



【化 5 8】

電荷輸送物質 2



【 0 2 3 0 】

《実施例 1 6》

10

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様に電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
5 0 部

酸化チタン (PT - 4 0 1 M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 0 7 μ m)
3 0 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %)、
大日本インキ化学工業製]
3 0 部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %)、
大日本インキ化学工業製]
1 7 部
2 - ブタノン
8 0 部

20

【 0 2 3 1 】

《実施例 1 7》

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様に電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
5 4 部

酸化チタン (PT - 5 0 1 A : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 1 0 μ m)
3 5 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %)、
大日本インキ化学工業製]
1 8 部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %)、
大日本インキ化学工業製]
1 0 部
2 - ブタノン
8 0 部

30

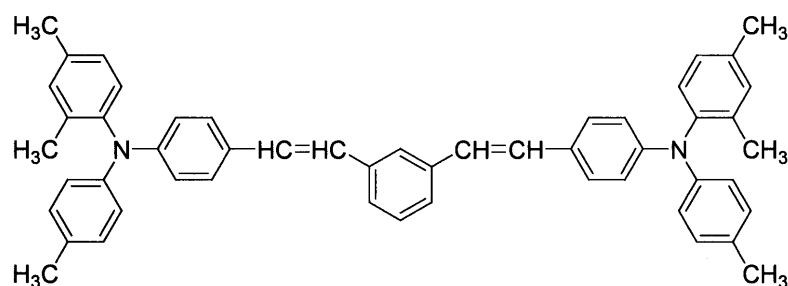
【 0 2 3 2 】

《実施例 1 8》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様に電子写真感光体を作成した。

40

【化 5 9】



50

【 0 2 3 3 】

《 実施例 1 9 》

実施例 5 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 4 に変更した以外は実施例 5 と同様にして電子写真感光体を作製した。

《 実施例 2 0 》

実施例 5 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 1 に変更した以外は実施例 5 と同様にして電子写真感光体を作製した。

《 実施例 2 1 》

実施例 1 4 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 4 に変更した以外は実施例 1 4 と同様にして電子写真感光体を作製した。

10

【 0 2 3 4 】

《 実施例 2 2 》

実施例 2 1 において、電荷輸送層の上に下記の様に作製した架橋型保護層を設けた以外は、実施例 2 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

架橋型電荷輸送層は、下記組成の架橋型電荷輸送層塗工液を前記導電性支持体 / 下引き層 / 電荷発生層 / 電荷輸送層からなる積層感光体上に塗布した後に UV ランプ (バルブ種 H バルブ) (F u s i o n U V システムズ社製) を用いて、ランプ出力 2 0 0 W / c m 、照度 : 4 5 0 m W / c m²、照射時間 : 3 0 秒の条件で光照射を行なうことで架橋させた。この後、1 3 0 2 0 分の乾燥を行なうことにより、導電性支持体 / 下引き層 / 電荷発生層 / 電荷輸送層 / 架橋型電荷輸送層からなる電子写真感光体を得た。

20

【 0 2 3 5 】

(保護層用塗工液)

電荷輸送性構造を有さないラジカル重合性モノマー 1 0 部

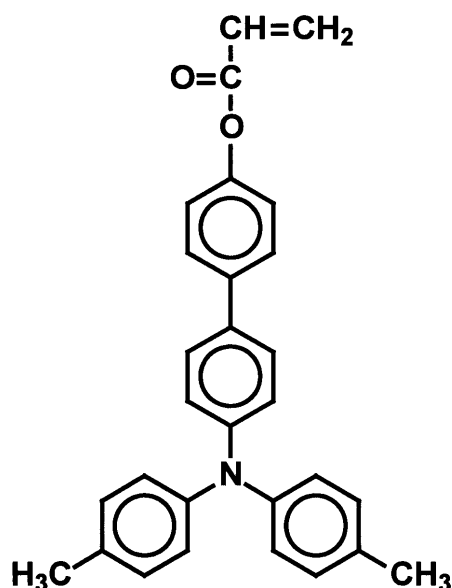
トリメチロールプロパントリアクリレート

(K A Y A R A D T M P T A、日本化薬製)

分子量 : 2 9 6、官能基数 : 3 官能、分子量 / 官能基数 = 9 9

下記電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 1 0 部

【 化 6 0 】



30

40

光重合開始剤

1 部

(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 1 8 4、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

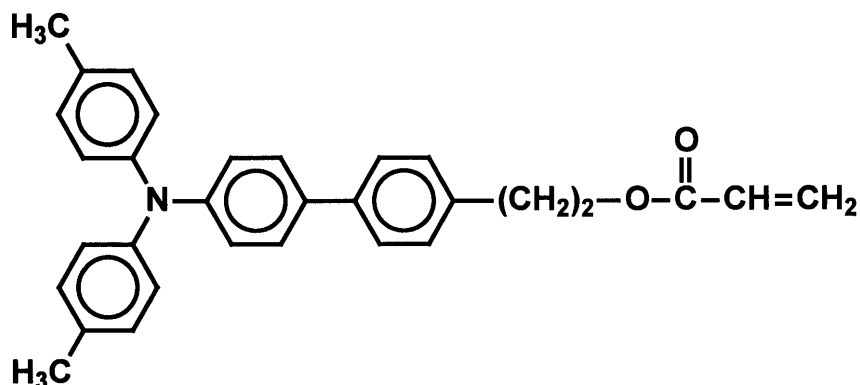
【 0 2 3 6 】

50

《実施例 2 3》

実施例 2 2 において架橋型保護層の電荷輸送性構造を有するラジカル重合化合物を下記構造式のものに変えた以外は、実施例 2 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【化 6 1】



10

【0 2 3 7】

《実施例 2 4》

実施例 2 1 において、電荷輸送層の上に下記の様に作製した架橋型保護層を設けた以外は、実施例 2 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

下記組成の保護層用塗工液をスプレー塗工によって 5 μm の保護層を塗布し、オーブンで乾燥を行い、電子写真感光体を作製した。膜厚 5 μm の保護層を形成させるのに、スプレー噴霧を 3 回繰り返して、塗り重ねた。なお、保護層の乾燥条件は、150℃、20 分に設定した。

20

(保護層用塗工液)

α - アルミナのスミコランダム AA - 0 3

(平均一次粒径 0.3 μm、比抵抗 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、住友化学工業社製) 3 部

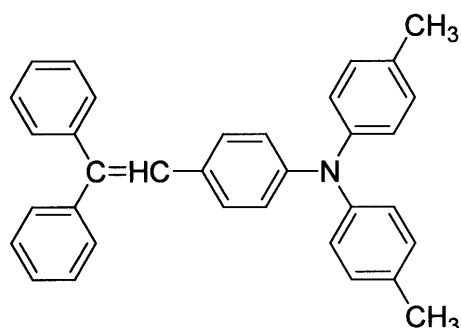
湿潤分散剤 BYK - P 1 0 4

(不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液、酸価 180 mg KOH / g、固形分 50 重量 %、BYK ケミー社製) 0.03 部

30

下記構造式の電荷輸送物質 7 部

【化 6 2】



40

ポリカーボネート Z ポリカ (帝人化成社製)

1 0 部

テトラヒドロフラン

3 7 0 部

シクロヘキサノン

1 0 0 部

【0 2 3 8】

《比較例 1》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 9 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。

《比較例 2》

50

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 10 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。

《比較例 3》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 11 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。

《比較例 4》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 12 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。

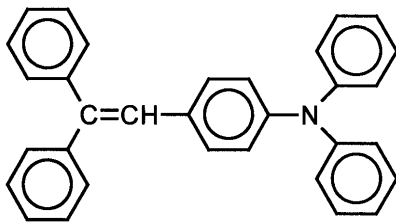
【0239】

《比較例 5》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【化 63】

電荷輸送物質 7



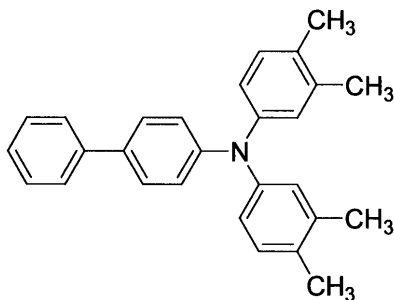
【0240】

《比較例 6》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【化 64】

電荷輸送物質 8



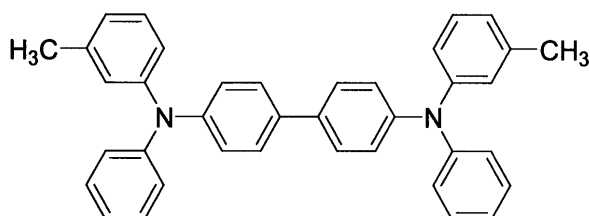
【0241】

《比較例 7》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【化 65】

電荷輸送物質 9



10

20

30

40

50

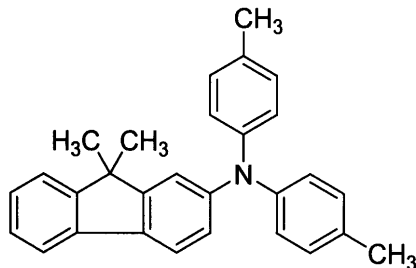
【 0 2 4 2 】

《 比較例 8 》

実施例 2 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【 化 6 6 】

電荷輸送物質 1 0



10

【 0 2 4 3 】

《 比較例 9 》

実施例 1 において、電荷発生層用塗工液を電荷発生層用塗工液 1 3 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。

【 0 2 4 4 】

20

《 比較例 1 0 》

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
5 5 部

酸化チタン (P T - 4 0 1 M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 0 7 μ m)
4 0 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %) 、
大日本インキ化学工業製]
1 2 部

30

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %) 、
大日本インキ化学工業製]
5 部

2 - ブタノン
8 0 部

【 0 2 4 5 】

《 比較例 1 1 》

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
4 5 部

40

酸化チタン (P T - 4 0 1 M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 0 7 μ m)
3 0 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %) 、
大日本インキ化学工業製]
4 0 部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %) 、
大日本インキ化学工業製]
1 7 部

2 - ブタノン
8 0 部

【 0 2 4 6 】

《 比較例 1 2 》

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子

50

写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (PT - 501R : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.18 μ m)
55部

酸化チタン (PT - 401M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.07 μ m)
35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] 18部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 145 - 60 (固形分 60%)、
大日本インキ化学工業製] 10部

2 - ブタノン 80部

10

【0247】

《比較例 13》

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (PT - 401M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.07 μ m)
90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] 18部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 145 - 60 (固形分 60%)、
大日本インキ化学工業製] 10部

2 - ブタノン 80部

20

【0248】

《比較例 14》

実施例 2 において、下引き層の組成を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.25 μ m)
55部

酸化チタン (PT - 501R : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.18 μ m)
35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] 18部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 145 - 60 (固形分 60%)、
大日本インキ化学工業製] 10部

2 - ブタノン 80部

30

【0249】

《比較例 15》

実施例 23 において電荷発生層用塗工液を、電荷発生層用塗工液 10 に変更した以外は実施例 23 と同様にして電子写真感光体を作製した。

40

【0250】

《比較例 16》

実施例 23 において、下引き層用塗工液の組成を下記に変更した以外は実施例 23 と同様にして電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.25 μ m)
45部

酸化チタン (PT - 401M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.07 μ m)
30部

50

アルキッド樹脂〔ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %)、
大日本インキ化学工業製〕 4 0 部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %)、
大日本インキ化学工業製〕 1 7 部
2 - ブタノン 8 0 部

【 0 2 5 1 】

《 比較例 1 7 》

実施例 2 3 において、下引き層用塗工液の組成を下記に変更した以外は実施例 2 3 と同様に電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (P T - 5 0 1 R : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 1 8 μ m) 5 5 部

酸化チタン (P T - 4 0 1 M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 0 7 μ m) 3 5 部

アルキッド樹脂〔ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %)、
大日本インキ化学工業製〕 1 8 部

メラミン樹脂〔スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %)、
大日本インキ化学工業製〕 1 0 部

2 - ブタノン 8 0 部

【 0 2 5 2 】

《 比較例 1 8 》

実施例 2 3 において、下引き層用塗工液の組成を下記に変更した以外は実施例 2 3 と同様に電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m) 5 5 部

酸化チタン (P T - 5 0 1 R : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 1 8 μ m) 3 5 部

アルキッド樹脂〔ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %)、
大日本インキ化学工業製〕 1 8 部

メラミン樹脂〔スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分 6 0 %)、
大日本インキ化学工業製〕 1 0 部

2 - ブタノン 8 0 部

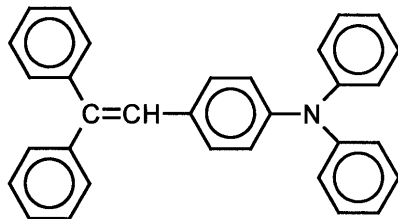
【 0 2 5 3 】

《 比較例 1 9 》

実施例 2 3 において、電荷輸送物質 1 を下記化合物に変更した以外は実施例 2 3 と同様に電子写真感光体を作製した。

【 化 6 7 】

電荷輸送物質 7



【 0 2 5 4 】

《 比較例 2 0 》

実施例 1 3 において下引き層用塗工液の組成を下記に変更した以外は実施例 1 3 と同様

10

20

30

40

50

にして電子写真感光体を作製した。

(下引き層用塗工液)

酸化チタン (PT - 501R : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.18 μm)
55部

酸化チタン (PT - 401M : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0.07 μm)
35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] 18部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 145 - 60 (固形分 60%)、
大日本インキ化学工業製] 10部

2 - ブタノン 80部

10

【0255】

実施例 / 比較例における、電荷発生層中のチタニルフタロシアニン顔料の含有量、下引き層中の無機顔料の含有量、下引き層中の最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F1)$ [μm]、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を $D(F2)$ [μm] とチタニルフタロシアニン顔料の平均粒子径を $D(G)$ [μm] の比を示す。

【0256】

【表 6】

実施例／ 比較例	チタニルフタロシ アニン顔料含有量 [wt%]	下引き層中の 無機顔料含有量 [wt%]	D(F1) [μm]	D(F2)／D(G) [-]
実施例1	85	86	0.25	0.32
実施例2	80	86	0.25	0.33
実施例3	75	86	0.25	0.30
実施例4	71	86	0.25	0.29
実施例5	80	86	0.25	0.33
実施例6	80	86	0.25	0.33
実施例7	80	86	0.25	0.33
実施例8	80	86	0.25	0.33
実施例9	80	86	0.25	0.30
実施例10	80	86	0.25	0.23
実施例11	80	86	0.25	0.21
実施例12	80	86	0.25	0.25
実施例13	80	86	0.25	0.33
実施例14	80	86	0.25	0.33
実施例15	80	86	0.25	0.33
実施例16	80	76	0.25	0.33
実施例17	80	86	0.25	0.48
実施例18	80	86	0.25	0.33
実施例19	71	86	0.25	0.29
実施例20	85	86	0.25	0.33
実施例21	71	86	0.25	0.29
実施例22	71	86	0.25	0.29
実施例23	71	86	0.25	0.29
実施例24	71	86	0.25	0.29
比較例1	50	86	0.25	0.27
比較例2	60	86	0.25	0.36
比較例3	67	86	0.25	0.32
比較例4	86	86	0.25	0.20
比較例5	80	86	0.25	0.33
比較例6	80	86	0.25	0.33
比較例7	80	86	0.25	0.33
比較例8	80	86	0.25	0.33
比較例9	80	86	0.25	0.19
比較例10	80	91	0.25	0.33
比較例11	80	71	0.25	0.33
比較例12	80	86	0.18	0.33
比較例13	80	86	—	0.33
比較例14	80	86	0.25	0.86
比較例15	60	86	0.25	0.37
比較例16	71	71	0.25	0.29
比較例17	71	86	0.18	0.29
比較例18	71	86	0.25	0.75
比較例19	71	86	0.25	0.29
比較例20	80	86	0.18	0.33

< 実機試験 >

実機による通紙ランニングは、電子写真用プロセスカートリッジに前記電子写真感光体を装着し、リコー製 *imagio Neo 751* 改造機（感光体線速（プロセス線速）：350 mm/sec）を用いて、40万枚の実機通紙試験（A4、NBSリコー製 *My Paper*、スタート時帯電電位 - 800 V）を実施し、明部電位測定、画像濃度評価、地汚れ評価、モアレ評価、1周目帯電低下評価を行った。結果を下記表にそれぞれ示す。明部電位測定、画像濃度評価及び地汚れ評価及びモアレ評価は以下の条件で実施した。

【0258】

・明部電位測定：

現像ユニットを分解し、表面電位計に接続された電位計プローブを現像ユニットに取り付け、それに感光体をセットして、暗部電位が - 800 (V) になるようにグリッド電位を調節した後、黒ベタ画像を出力することによって、ランニング前における明部電位を測定した。さらに、ランニング40万枚後においても同様にして明部電位を測定した。表面電位計は *TREK MODEL 344* を用いた。

10

・画像濃度評価：

ランニング前、40万枚終了後に画像濃度50%のハーフトーン画像を出力し、ランニング前後で濃度変化を確認した。

・地汚れ評価：

ランニング前、40万枚終了後に白ベタ画像（光書き込みなし）を出力し、目視観察により地汚れを確認した。

20

・モアレ評価：

ランニング前、40万枚終了後に画像濃度50%のハーフトーン画像を出力し、ランニング前後でのモアレを確認した。

【0259】

・1周目帯電低下評価

明部電位測定と同様にして感光体の表面電位を測定できるようにし、ランニング40万枚終了から5分後に、白ベタ画像を出力し暗部電位を測定し感光体の1周目と2周目の暗部電位差 ΔV_d を測定した。なお、評価は、明部電位測定前に行い、グリッド電位は、ランニング前に暗部電位が - 800 V となった電位で固定して行った。表面電位計は *TREK MODEL 344* を用いた。

30

【0260】

画像濃度評価、地汚れ評価、モアレ評価は以下の基準によった。

：画像品質にほとんど低下がないレベル。

○：画像品質は若干低下したが、目視観察では問題ないレベル

：目視観察でも画像品質の低下がわかるレベル

×：画像品質上重大な問題があるレベル

【0261】

【表 7】

実施例／ 比較例	分散液	初期				40万枚印刷後				
		VL (-V)	画像 濃度	地 汚 れ	モ ア レ	VL (-V)	画像 濃度	地 汚 れ	モ ア レ	1 周目 帯電低下 ΔVd[-V]
実施例1	分散液1	70	◎	◎	◎	75	◎	○	◎	0
実施例2	分散液2	70	◎	◎	◎	75	◎	○	◎	5
実施例3	分散液3	75	◎	◎	◎	75	◎	○	◎	5
実施例4	分散液4	80	◎	◎	◎	85	◎	○	◎	10
実施例5	分散液2	75	◎	◎	◎	80	◎	○	◎	10
実施例6	分散液2	65	◎	◎	◎	70	◎	○	◎	5
実施例7	分散液2	70	◎	◎	◎	75	◎	○	◎	10
実施例8	分散液2	85	◎	◎	◎	95	◎	○	◎	5
実施例9	分散液5	65	◎	◎	◎	70	◎	○	◎	10
実施例10	分散液6	80	◎	◎	◎	90	◎	○	◎	5
実施例11	分散液7	90	◎	◎	◎	100	◎	○	◎	15
実施例12	分散液8	80	◎	◎	◎	85	◎	○	◎	5
実施例13	分散液2	65	◎	○	◎	70	◎	○	◎	5
実施例14	分散液2	60	◎	◎	◎	60	◎	○	◎	0
実施例15	分散液2	70	◎	◎	◎	70	◎	○	◎	0
実施例16	分散液2	85	◎	◎	◎	100	○	○	◎	10
実施例17	分散液2	90	◎	◎	◎	110	◎	○	◎	10
実施例18	分散液2	90	◎	◎	◎	100	○	○	◎	5
実施例19	分散液4	80	◎	◎	◎	90	◎	○	◎	10
実施例20	分散液1	80	◎	◎	◎	80	◎	○	◎	0
実施例21	分散液4	70	◎	◎	◎	70	◎	○	◎	10
実施例22	分散液4	100	◎	◎	◎	110	◎	◎	◎	10
実施例23	分散液4	100	◎	◎	◎	105	◎	◎	◎	10
実施例24	分散液4	85	◎	◎	◎	90	◎	○	◎	10
比較例1	分散液9	105	◎	◎	◎	115	△	○	◎	40
比較例2	分散液10	105	◎	◎	◎	120	△	○	◎	40
比較例3	分散液11	100	◎	◎	◎	120	△	○	◎	35
比較例4	分散液12	120	◎	○	◎	140	△	△	◎	5
比較例5	分散液2	120	◎	◎	◎	190	×	○	◎	5
比較例6	分散液2	110	◎	◎	◎	170	×	○	◎	10
比較例7	分散液2	115	◎	◎	◎	140	×	○	◎	10
比較例8	分散液2	130	◎	◎	◎	185	×	○	◎	5
比較例9	分散液13	95	◎	◎	◎	115	△	○	◎	5
比較例10	分散液2	60	◎	△	◎	70	◎	×	◎	5
比較例11	分散液2	95	◎	◎	◎	125	×	○	◎	20
比較例12	分散液2	75	◎	◎	△	90	◎	○	△	5
比較例13	分散液2	80	◎	◎	×	100	◎	○	×	0
比較例14	分散液2	115	◎	◎	◎	155	×	○	◎	25
比較例15	分散液10	120	○	◎	◎	150	×	◎	◎	40
比較例16	分散液4	125	○	◎	◎	160	×	◎	◎	25
比較例17	分散液4	115	○	◎	△	145	×	○	△	15
比較例18	分散液4	125	○	◎	◎	160	×	◎	◎	25
比較例19	分散液4	150	△	◎	◎	195	×	◎	◎	5
比較例20	分散液2	100	○	○	◎	135	×	×	◎	5

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【 0 2 6 2 】

(図 1 ～ 3 について)

- 1 導電性支持体
- 2 下引き層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 中間層
- 6 保護層

【 0 2 6 3 】

(図 4 について)

10

- 2 1 感光体
- 2 2 除電ランプ
- 2 3 帯電チャージャ
- 2 4 画像露光部
- 2 5 現像ユニット
- 2 6 転写前チャージャ
- 2 7 レジストローラ
- 2 8 転写紙
- 2 9 転写チャージャ
- 3 0 分離チャージャ
- 3 1 分離爪
- 3 2 クリーニング前チャージャ
- 3 3 ファーブラシ
- 3 4 クリーニングブレード

20

【 0 2 6 4 】

(図 6 について)

- 1 C、1 M、1 Y、1 K 感光体
- 2 C、2 M、2 Y、2 K 帯電部材
- 3 C、3 M、3 Y、3 K レーザー光
- 4 C、4 M、4 Y、4 K 現像部材
- 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 レジストラー
- 1 0 転写搬送ベルト
- 1 1 C、1 1 M、1 1 Y、1 1 K 転写ブラシ
- 1 2 定着装置

30

【 0 2 6 5 】

(図 7 について)

40

- 1 0 1 感光体
- 1 0 2 帯電手段
- 1 0 3 像露光
- 1 0 4 現像手段
- 1 0 5 転写体
- 1 0 6 転写手段
- 1 0 7 クリーニング手段

【 先行技術文献 】

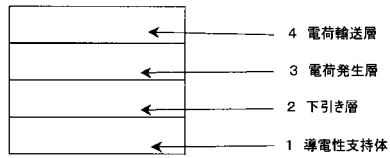
【 特許文献 】

【 0 2 6 6 】

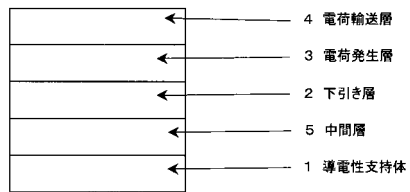
50

【特許文献 1】特開昭 6 1 - 2 3 9 2 4 8 号公報	
【特許文献 2】特開平 1 - 1 7 0 6 6 号公報	
【特許文献 3】特開昭 6 1 - 1 0 9 0 5 6 号公報	
【特許文献 4】特開昭 6 2 - 6 7 0 9 4 号公報	
【特許文献 5】特開昭 6 3 - 3 6 4 号公報	
【特許文献 6】特開昭 6 3 - 3 6 6 号公報	
【特許文献 7】特開 2 0 0 5 - 1 5 6 8 2 号公報	
【特許文献 8】特開昭 6 3 - 1 9 8 0 6 7 号公報	
【特許文献 9】特開平 1 - 1 2 3 8 6 8 号公報	
【特許文献 10】米国特許第 3 , 3 5 7 , 9 8 9 号明細書	10
【特許文献 11】特開昭 5 8 - 1 8 2 6 3 9 号公報	
【特許文献 12】特開平 5 - 2 6 3 0 0 7 号公報	
【特許文献 13】特開平 5 - 2 7 9 5 9 1 号公報	
【特許文献 14】特開平 0 4 - 1 9 8 3 6 7 号公報	
【特許文献 15】特開 2 0 0 7 — 2 1 2 6 7 0 号公報	
【特許文献 16】特開 2 0 0 7 - 7 2 1 3 9 号公報	
【特許文献 17】特許第 3 2 8 7 1 2 6 号公報	
【特許文献 18】特開平 0 7 - 2 4 4 3 8 9 号公報	
【特許文献 19】特開 2 0 0 4 - 0 0 2 8 7 4 号公報	
【特許文献 20】特開平 1 1 - 3 5 2 7 1 0 号公報	20
【特許文献 21】特開平 1 1 - 1 4 3 0 9 8 号公報	
【特許文献 22】特開平 1 0 - 0 3 9 5 2 9 号公報	
【特許文献 23】特開平 0 8 - 2 0 9 0 2 3 号公報	
【特許文献 24】特開昭 4 7 - 6 3 4 1 号公報	
【特許文献 25】特開昭 6 0 - 6 6 2 5 8 号公報	
【特許文献 26】特開昭 5 2 - 1 0 1 3 8 号公報	
【特許文献 27】特開昭 5 8 - 1 0 5 1 5 5 号公報	
【特許文献 28】特開昭 5 1 - 6 5 9 4 2 号公報	
【特許文献 29】特開昭 5 2 - 8 2 2 3 8 号公報	
【特許文献 30】特開昭 5 5 - 1 1 3 0 4 5 1 号公報	30
【特許文献 31】特開昭 5 8 - 9 3 0 6 2 号公報	
【特許文献 32】特開昭 5 8 - 5 8 5 5 6 号公報	
【特許文献 33】特開昭 6 0 - 1 1 1 2 5 5 号公報	
【特許文献 34】特開昭 5 9 - 1 7 5 5 7 号公報	
【特許文献 35】特開昭 6 0 - 3 2 0 5 4 号公報	
【特許文献 36】特開昭 6 4 - 6 8 7 6 2 号公報	
【特許文献 37】特開昭 6 4 - 6 8 7 6 3 号公報	
【特許文献 38】特開昭 6 4 - 7 3 3 5 2 号公報	
【特許文献 39】特開昭 6 4 - 7 3 3 5 3 号公報	
【特許文献 40】特開平 1 - 1 1 8 8 4 8 号公報	40
【特許文献 41】特開平 1 - 1 1 8 8 4 9 号公報	

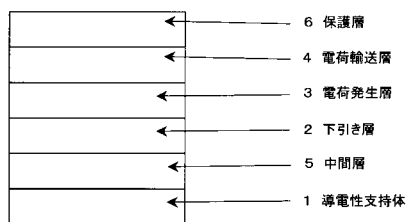
【図 1】



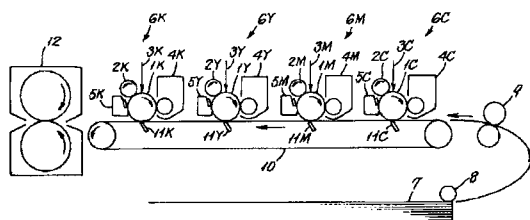
【図 2】



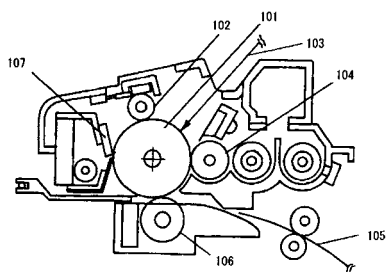
【図 3】



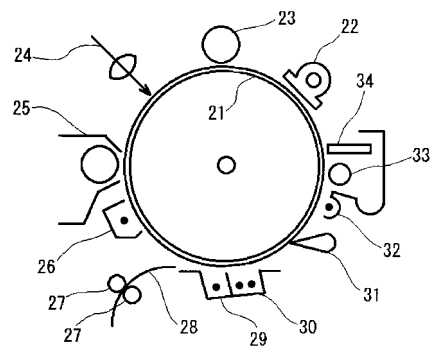
【図 6】



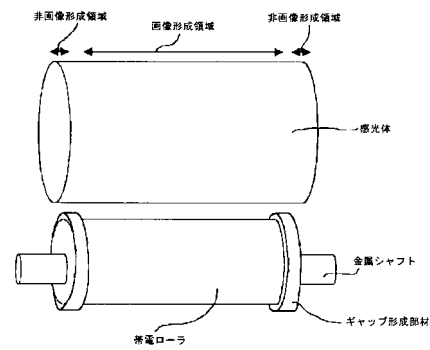
【図 7】



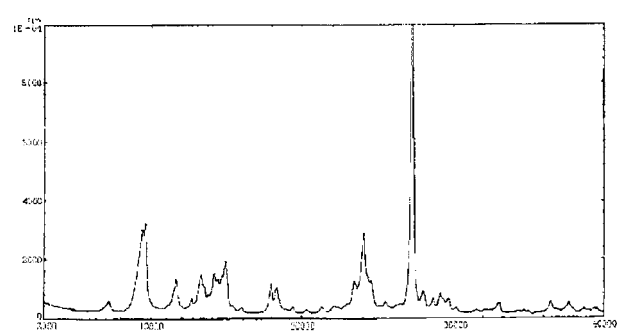
【図 4】



【図 5】



【図 8】



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 5/05 1 0 4 B	
	G 0 3 G 5/147 5 0 2	

(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

(72)発明者 岩本 貴文
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 AA13 AA16 AA19 AA20 AA34 AA35 AA44 BA13 BA39
BA60 BB14 BB15 BB16 BB52 CA29 FA27