(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3707229号
(P3707229)
(45)発行日　平成17年10月19日(2005.10.19)　(24)登録日　平成17年8月12日(2005.8.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03G 5/14	G03G	5/14	101B
G03G 15/02	G03G	15/02	101
G03G 21/00	G03G	21/00	350

請求項の数 2　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平10-41931
(22)出願日　平成10年2月24日(1998.2.24)
(65)公開番号　特開平11-72940
(43)公開日　平成11年3月16日(1999.3.16)
審査請求日　平成15年3月14日(2003.3.14)
(31)優先権主張番号　特願平9-171590
(32)優先日　平成9年6月27日(1997.6.27)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　303000372
コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　徳竹　重明
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　山口　貞子
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真感光体およびこれを用いた電子写真画像形成装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルミニウムまたはアルミニウム合金支持体の表面を陽極酸化した後、低温封孔処理および高温封孔処理をその順に施して得られる感光体基体に、少なくとも感光層を設けてなり、低温封孔処理が低温封孔剤を含む４０℃以下の処理液中に陽極酸化層を浸漬させることにより行われる封孔処理であり、低温封孔剤がフッ化ニッケルまたは赤血塩であり、前記高温封孔処理が、高温封孔剤を含む６５℃以上の処理液中で陽極酸化層を浸漬させることにより行われる封孔処理であり、高温封孔剤が酢酸ニッケルであることを特徴とする電子写真感光体。
【請求項２】
少なくとも感光体の表面を帯電させる手段、像露光後トナーにて現像させる手段、該トナーを転写材に転写させる手段からなる電子写真画像形成装置において、前記感光体は請求項１の感光体であり、前記感光体を帯電させる手段は感光体表面に接触して、感光体を帯電させる接触帯電手段であることを特徴とする電子写真画像形成装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は電子写真装置において用いられる電子写真感光体およびこれを用いた電子写真画像形成装置に関する。
【０００２】

【従来の技術】
電子写真の技術は、複写機の分野で発展してきており、最近では従来の装置とは比較にならない程の高画質、高速性、静粛性により急速に普及し、中でもデジタル信号のデータ処理システムの目覚ましい進歩に伴い、レーザービームプリンタ、デジタル複写機等が特に注目されてきた。これらの装置に用いられる画像形成方法としては、光を照射した部分以外にトナーを付着させて画像を形成する、従来からの正規現像方式だけでなく、光の有効利用あるいは解像力を上げる目的から、レーザービーム等の光を照射した部分にトナーを付着させて画像を形成する反転現像方式が採用されている。
【０００３】
これらの電子写真装置で使用される感光体は、一般にアルミニウムまたはアルミニウム合金等の導電性の感光体基体上に感光層を形成してなり、層構成としては、導電性基体上に、電荷発生層、電荷輸送層を順次積層した機能分離積層型構成が広く用いられている。このような感光体においては、現像時に導電性基体から電荷発生層への電荷の注入が起こってトナー像が形成されるべきでない所に形成される、いわゆる黒ポチ、あるいはトナー像が形成されるべき所に形成されない、いわゆる白ポチと言われる画像ノイズが発生するのを防止するため、感光体基体表面を陽極酸化して陽極酸化層を設けるのが一般的であるが、かかる陽極酸化層を有する基体上に上記感光層を形成しても感光層から陽極酸化層への電荷の移動がスムーズにいかず、得られる感光体の特性に悪影響を及ぼしたり、陽極酸化処理による該基体表面積の増加により、処理液あるいは洗浄液中の不純物が付着し、再び黒ポチあるいは白ポチが発生するという問題が生じていた。
【０００４】
そこで、特開昭６３－１１６１６３号公報では陽極酸化処理した感光体基体表面を５０～８０℃の酢酸ニッケル水溶液により封孔処理する技術が、特開昭６３－２１４７５９号公報では陽極酸化処理した感光体基体表面を２５～４０℃のフッ化ニッケル水溶液により封孔処理する技術が、特開昭６３－３１１２６０号公報では陽極酸化処理した感光体基体表面を４０℃以下の赤血塩水溶液等により低温封孔処理する技術が開示されている。しかしながら、いずれの技術においても１段階の封孔処理が行われるのみであり、上記問題を完全に解決するには至っていないの現状である。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、いかなる環境下においても黒ポチあるいは白ポチ等の画像ノイズを発生しない電子写真感光体を提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金支持体の表面を陽極酸化した後、低温封孔処理および高温封孔処理をその順に施して得られる感光体基体に、少なくとも感光層を設けてなり、低温封孔処理が低温封孔剤を含む４０℃以下の処理液中に陽極酸化層を浸漬させることにより行われる封孔処理であり、低温封孔剤がフッ化ニッケルまたは赤血塩であり、前記高温封孔処理が、高温封孔剤を含む６５℃以上の処理液中で陽極酸化層を浸漬させることにより行われる封孔処理であり、高温封孔剤が酢酸ニッケルであることを特徴とする電子写真感光体に関する。
本発明はまた、少なくとも感光体の表面を帯電させる手段、像露光後トナーにて現像させる手段、該トナーを転写材に転写させる手段からなる電子写真画像形成装置において、感光体は上記感光体であり、前記感光体を帯電させる手段は感光体表面に接触して、感光体を帯電させる接触帯電手段であることを特徴とする電子写真画像形成装置に関する。
【０００７】
本発明においては、このようにアルミニウムまたはアルミニウム合金支持体表面を陽極酸化処理した後、低温封孔処理および高温封孔処理の２段階の封孔処理を行うことによって得られる感光体基体上に感光層を形成してなる電子写真感光体を用いることにより、いかなる環境下においても黒ポチ等のノイズが発生しない優れた画像を提供することができる

。
【０００８】
本発明の感光体に用いられるアルミニウムまたはアルミニウム合金支持体の材質については特に限定されるものではなく、従来から用いられているものが使用可能である。しかし、アルミニウム合金中の混在異種金属の結晶粒径が大きいと酸化層の薄い部分ができて抵抗値が低くなり、支持体から感光層側への電荷の注入が生じやすくなる傾向があるため、混在異種金属の結晶粒径が小さい材質のアルミニウム合金を用いることが好ましい。
【０００９】
本発明において行われる陽極酸化処理は、一般に、例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、ホウ酸、スルファミン酸等の酸性浴中、公知の方法で行われるが、本発明においては硫酸中での陽極酸化処理が最も良好である。硫酸中での陽極酸化の場合、硫酸濃度は１００～３００ｇ／ｌ、好ましくは１００～２００ｇ／ｌ、溶存アルミニウム濃度は２～１５ｇ／ｌ、液温は１５～３０℃、好ましくは１０～３０℃、電解電圧は５～２０Ｖ、好ましくは１０～２０Ｖの範囲に設定するのが望ましい。さらに本発明においては、画像品質の観点から電流密度０．３～１．５Ａ／ｄｍ^2、好ましくは０．６～１．２Ａ／ｄｍ^2、より好ましくは０．７～１．１Ａ／ｄｍ^{2}程度の低電流密度にて、１０分以上、好ましくは１５～６０分間程度の比較的長い時間にわたって陽極酸化処理することが望ましい。
【００１０】
なお、陽極酸化層の膜厚は１～１５μｍ、好ましくは２～１０μｍ、より好ましくは４～８μｍとするのが望ましい。１μｍ未満であると、電荷注入防止層としての陽極酸化層の機能が低下し、一方１５μｍを越えるとコスト高となるだけでこれ以上の膜厚は必要ない。
【００１１】
得られた陽極酸化層は封孔処理に供される。陽極酸化層における多孔質部分が不安定であるためであり、一般に封孔処理することにより陽極酸化層の抵抗値が増加し、陽極酸化層の電荷注入防止層としての機能（ブロッキング性）がさらに向上する。
【００１２】
本発明においては、封孔処理として低温封孔処理および高温封孔処理の２段階封孔処理が行われる。これら２種類の封孔処理の処理順序は、特に限定されないが、低温封孔処理を行った後、高温封孔処理を行うことが好ましい。この理由としては、低温封孔処理することにより、陽極酸化処理層表面に形成された多孔質部分の底部が充填され、高温封孔処理することにより多孔質部分の入口付近が閉じて狭くなることから、先に孔の底部が充填されてから、孔の入口が狭くなる順序の方が封孔処理がスムーズにおこなわれるものと考えられる。
【００１３】
低温封孔処理とは、４０℃以下の処理液中に陽極酸化層を浸漬させることにより行われる封孔処理を意味し、その他の諸条件は公知の方法と同様である。処理液中には所望により低温封孔剤として、例えば、フッ化ニッケル、赤血塩等が含有されている。
【００１４】
具体的には、低温封孔剤としてフッ化ニッケルを用いる場合、フッ化ニッケルを濃度２～７ｇ／ｌ、好ましくは３～６ｇ／ｌで含む水溶液を、ｐＨ５．０～６．０、温度２０～４０℃、好ましくは２０～３５℃に調整し、これに上記陽極酸化層を有する感光体基体を１～１５分間、好ましくは２～１５分間浸漬することにより行われる。温度が２５℃以下では水溶液の拡散が悪く、処理後の基体表面の封孔度が低下して、ブロッキング性が低下し、耐刷時にカブリが生じるおそれがある。一方、４０℃を越えると得られる感光体基体と、その上に形成される感光層との接着性が低下したり、封孔度がかえって低下し、ブロッキング性が低下して耐刷時にカブリを生じる。
【００１５】
低温封孔剤として赤血塩を用いる場合、赤血塩を濃度３～２０ｇ／ｌ、好ましくは１０～２０ｇ／ｌで含む水溶液を、ｐＨ５．５～６．０、温度２５～４０℃、好ましくは２５～

３５℃に調整し、これに上記陽極酸化層を有する感光体基体を１～２０分間、好ましくは５～１５分間浸漬することにより行われる。温度が２５℃以下では水溶液の拡散が悪く、処理後の基体表面の封孔度が低下して、ブロッキング性が低下し、耐刷時にカブリが生じるおそれがある。一方、４０℃を越えると得られる感光体基体と、その上に形成される感光層との接着性が低下したり、封孔度がかえって低下し、ブロッキング性が低下して耐刷時にカブリを生じる。

【００１６】

また、低温封孔処理としては上記のように低温封孔剤を用いる場合の他、例えば、純水による蒸気封孔処理や加湿封孔処理を行ってもよい。蒸気封孔処理を行う場合には、３．０～６．０ｋｇ／ｃｍ^{2}の水蒸気圧下、３０～４０℃で１０～３０分間、好ましくは２０～３０分間放置することにより行われる。加湿封孔処理を行う場合、相対湿度８０％ＲＨ以上、温度３０～４０℃で１～１０日間放置することにより行われる。

【００１７】

このように低温封孔処理された陽極酸化層は次いで高温封孔処理に供される。その際、低温封孔処理後、純水により流水洗浄したものを高温封孔処理に供することが好ましい。

【００１８】

高温封孔処理とは、６５℃以上の処理液中で陽極酸化層を浸漬させることにより行われる封孔処理を意味し、その他の諸条件は公知の方法と同様である。処理液中には所望により高温封孔剤、例えば、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸鉛、酢酸ニッケル－コバルト、酢酸バリウム等の金属塩が含有されるが、特に酢酸ニッケルを用いることが最も好ましい。

【００１９】

具体的には、高温封孔剤として酢酸ニッケルを用いる場合、酢酸ニッケルを濃度３～２０ｇ／ｌ、好ましくは４～１２ｇ／ｌで含む水溶液を、ｐＨ５．５～６．０、温度６５～１００℃、好ましくは８０～９８℃に調整し、これに上記低温封孔処理済み陽極酸化層を有する感光体基体を５～４０分間、好ましくは１０～３０分間浸漬することにより行われる。温度が６５℃以下では処理後の基体表面の封孔度が低下して、ブロッキング性が低下し、耐刷時にカブリが生じるおそれがある。一方、１００℃を越えると、実質的に処理器具等がコスト高となり現実的でなく、また、得られる感光体基体と、その上に形成される感光層との接着性が低下したり、封孔度がかえって低下し、ブロッキング性が低下して耐刷時にカブリを生じる。高温封孔剤として酢酸ニッケル以外の酢酸コバルト、酢酸鉛、酢酸ニッケル－コバルト、酢酸バリウム等の金属塩を用いる場合も、酢酸ニッケルを用いる場合に準じて行われる。

【００２０】

高温封孔処理としては上記のように高温封孔剤を用いる場合の他、例えば、純水による熱水封孔処理または蒸気封孔処理等を行ってもよい。熱水封孔処理を行う場合、温度６５～１００℃、好ましくは９０～９８℃の熱水に１０～６０分間、好ましくは２０～４０分間浸漬することにより行われる。蒸気封孔処理を行う場合には、３．０～６．０ｋｇ／ｃｍ^{2}の水蒸気圧下、９５～９８℃で１０～３０分間、好ましくは１０～２０分間放置することにより行われる。

【００２１】

このように基体表面の陽極酸化層は、低温封孔処理、高温封孔処理の順に行われることが好ましいが、逆に処理することもできる。この場合において、それぞれの処理における具体的な方法および処理条件は上述の通りである。

【００２２】

上記のようにして得られた感光体基体上には、公知の方法により感光層が形成される。感光層としては電荷発生層および電荷輸送層を順次積層した形態、電荷輸送層および電荷発生層を順次積層した形態、電荷輸送材料と電荷発生材料とを含む単層型の形態のいずれであってもよい。

【００２３】

以下、感光層として電荷発生層および電荷輸送層を順次積層した形態の感光体を製造する場合について説明する。

【００２４】

電荷発生層は、電荷発生材料を真空蒸着するか、あるいはアミン等の溶媒に溶解せしめて塗布するか、顔料を適当な溶剤もしくは必要があれば結着樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布乾燥して電荷発生層を形成する。この上に、更に電荷輸送材料および結着樹脂を含む溶液を塗布乾燥して電荷輸送層を形成する。

【００２５】

本発明の感光体に用いられる電荷発生材料としては、例えばビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、アゾ系染料、キナクリドン系染料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機物質が挙げられる。この他、光を吸収して極めて高い効率で電荷担体を発生する材料であれば、いずれの材料であっても使用することができる。

【００２６】

また、本発明の感光体に用いられる電荷輸送材料としては、有機物質が好ましく、例えばヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、トリフェニルメタン化合物、オキサジアゾール化合物、カルバゾール化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、テトラフェニルベンジジン化合物、アジン化合物等種々の材料を使用することができる。

【００２７】

上記のような感光体の製造に使用される結着樹脂は電気絶縁性であり、単独で測定して１×１０^{12}Ω・ｃｍ以上の体積抵抗を有することが望ましい。例えば、それ自体公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、光導電性樹脂等の結着材を使用することができる。具体的には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン－酢酸ビニル樹脂、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、スチレン－ブタジエンブロック共重合体、ポリカーボネート、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂；光硬化性樹脂；ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピロール等の光導電性樹脂等が挙げられ、これらの結着樹脂は単独もしくは２種以上組み合わせて使用される。

なお、電荷輸送材料がそれ自身バインダーとして使用できる高分子電荷輸送材料である場合は、他の結着樹脂を使用しなくてもよい。

【００２８】

本発明の感光体は結着樹脂とともにハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、Ｏ－ターフェニルなどの可塑剤やクロラニル、テトラシアノエチレン、２，４，７－トリニトロフルオレノン、５，６－ジシアノベンゾキノン、テトラシアノキノジメタン、テトラクロル無水フタル酸、３，５－ジニトロ安息香酸等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンＢ、シアニン染料、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の増感剤を使用してもよい。

【００２９】

尚、本発明の感光体は、上述の低温封孔処理および高温封孔処理を施した陽極酸化層上に中間層を設けた構成であってもよい。中間層に用いられる材料としてはナイロン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロースポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等が適当である。膜厚は０．１～３０μｍ、好ましくは１～３０μｍ、より好ましくは１～２０μｍとする。

【００３０】

さらに本発明の感光体は、上記感光層上に膜厚０．１～１０μｍの表面保護層を設けても

よい。表面保護層に用いられる材料としては、アクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂などが使用できる。
また、表面保護層には、表面の硬度や粗さを調整するために、無機フィラーおよび有機微粒子等を添加してもよい。
無機フィラーとしては、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒素ケイ素、窒素アルミニウムおよびそれらの混合物等の金属窒素化物が挙げられる。これらの中で好ましいものは、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムである。
【００３１】
有機微粒子としては、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、オレフィン樹脂等の各種微粒子およびそれらの混合物が挙げられ、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂ならびにポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂からなる樹脂微粒子が好ましく挙げられる。
【００３２】
上記微粒子は球形粒子が好ましく、平均粒径あるいは長径が０．０５～２．０μｍ、望ましくは０．０５～１．０μｍのものを使用する。粒径が０．０５μｍを下回ると　、感光層表面に必要な機械的強度が得られず、繰り返し像形成の過程で表面層が磨耗、損傷し易くなり、かつ電子写真性能が劣化する。又、２μｍを上回ると感光層表面の表面粗さが大きくなり、クリーニング不良が起こる。
上記微粒子は表面層総重量に対して、５０重量％まで、好ましくは５～３５重量％である。その含有量が５０重量％より多くなると、感光体の感度が低下し、耐刷時に残留電位が上昇しカブリが発生する問題が生じる。
【００３３】
表面保護層として有機プラズマ重合膜を使用することもできる。有機プラズマ重合膜は必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第３族、第５族原子を含んでいてもよい。
【００３４】
本発明の感光体は感光層を選択することによって、反転現像方式、正規現像方式いずれの方式でも、本発明の効果を得つつ、有効に使用することができるが、反転現像方式で用いることが特に好ましい。
【００３５】
このようにして製造された感光体が組み込まれる装置としては特に規定されず、フルカラー、カラー、単色の複写機、プリンタ、リーダプリンタ等いずれであってもよい。また感光体の形状も特に限定されず、ドラム状、ベルト状、板状等が例示される。
【００３６】
また表面保護層を形成した本発明の感光体は、感光層表面の帯電を表面と接触しながら行う帯電部材で構成されている複写システム、すなわち少なくとも感光体の表面を帯電させる手段、像露光後トナーにて現像させる手段、転写材に転写する手段および転写後クリーニングする手段からなる電子写真画像形成装置において、該帯電する手段が感光体表面に接触させて帯電させる接触帯電手段であることを特徴としている電子写真画像形成装置に適している。かかる装置に使用される帯電部材はブラシ状、ブレード状、フィルム状、およびローラー状等で、レーヨン、ナイロン、ビニロン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、フッ化エチレン等の樹脂中にカーボンブラック、炭素繊維、金属粉、金属ウイスカー、金属酸化物等の抵抗調整剤を分散させた各種形態のものが知られている。
【００３７】
本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明する。
【実施例】
実施例１
ＪＩＳ５００５円筒状アルミニウム合金（外径１００ｍｍ、長さ３５０ｍｍ、厚さ１ｍｍ

）の表面を、切り刃に天然ダイヤモンドを用いたバイトで切削加工した。これを脱脂剤（界面活性剤）を用いて６０±５℃で５分間脱脂処理を行い、流水で洗浄した。次いで濃度１０ｇ／ｌの硝酸により２分間エッチング処理した後、純水で流水洗浄した。次に、電解液として１５０ｇ／ｌの硫酸を用いて、電解電圧１８Ｖ、電流密度０．８Ａ／ｄｍ^2、液温２０℃で２５分間陽極酸化処理を行い、厚さ７μｍの陽極酸化層を形成した。

【００３８】

これを純水で流水洗浄した後、赤血塩を主成分とする低温封孔剤（ＣＳ－１；クラリアント社製）水溶液（濃度１５ｇ／ｌ、ｐＨ５．８）を用いて、３０℃で１０分間低温封孔処理を行った。次に、これを純水で流水洗浄した後、酢酸ニッケルを主成分とする高温封孔剤（ＤＸ－５００；奥野製薬工業社製）水溶液（濃度７ｇ／ｌ、ｐＨ５．８）を用いて、８５℃で２０分間高温封孔処理を行い、純水洗浄後、乾燥させ、感光体基体を得た。

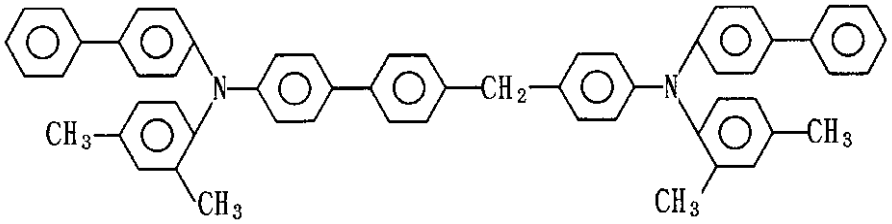
【００３９】

一方、τ型金属フタロシアニン（Ｌｉｏｐｈｏｔｏｎ：東洋インキ製造社製）１重量部とポリビニルブチラール樹脂（エスレックＢＸ－１、積水化学社製）０．５重量部とをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）５０重量部と共にサンドミルにより分散させた。得られたフタロシアニン系の分散液を上記感光体基体に、乾燥後の膜厚が０．３μｍとなるように塗布し電荷発生層を形成した。

【００４０】

下記式：

【化１】



【００４１】

で表されるトリフェニルアミン化合物１０重量部とポリカーボネート樹脂（パンライトＫ－１３００、帝人化成社製）１０重量部とをジクロルメタン１８０重量部に分散させてなる塗布液を上記電荷発生層上に塗布乾燥させて、膜厚２４μｍの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【００４２】

実施例２

円筒状アルミニウム合金としてＪＩＳ５６５７（外径１００ｍｍ、長さ３５０ｍｍ、厚さ１ｍｍ）を用いたこと、および低温封孔処理工程において低温封孔剤としてフッ化ニッケルを主成分とする封孔剤（Ｌ－１００；奥野製薬工業社製）を用い、これの水溶液（濃度５ｇ／ｌ、ｐＨ５．５）を用いて２５℃で５分間低温封孔処理を行ったこと以外、実施例１と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【００４３】

実施例３

円筒状アルミニウム合金としてＪＩＳ６０６３（外径１００ｍｍ、長さ３５０ｍｍ、厚さ１ｍｍ）を用いたこと以外、実施例２と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【００４４】

実施例４

高温封孔処理を行った後で低温封孔処理を行ったこと、高温封孔処理工程において純水（熱水）を用いて９５℃で３０分間高温封孔処理を行ったこと、および低温封孔処理工程において低温封孔剤としてフッ化ニッケルを主成分とする封孔剤（ＣＳ－Ｎ；クラリアントジャパン社製）を用い、これの水溶液（濃度４ｇ／ｌ、ｐＨ５．５）を用いて３０℃で１

０分間低温封孔処理を行ったこと以外、実施例１と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【００４５】

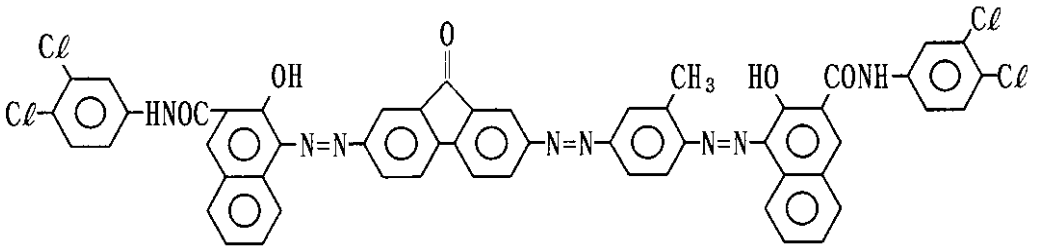
実施例５

実施例２と同様にして感光体基体を得た。この感光体基体上に、以下に従って感光層を形成し、電子写真感光体を得た。

【００４６】

下記式：

【化２】



【００４７】

で表されるトリスアゾ化合物０．４５重量部、ブチラール樹脂（エスレックＢＸ－１、積水化学社製）０．２５重量部およびフェノキシ樹脂（ＰＫＨＨ；ユニオンカーバイド社製）０．２５重量部をシクロヘキサノン５０重量部と共にサンドミルにより４８時間分散させた。

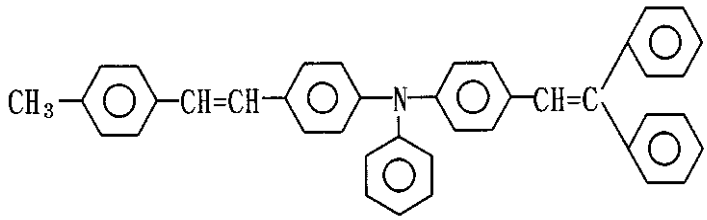
【００４８】

得られたトリスアゾ化合物の分散塗液を上記感光体基体に、乾燥後の厚さが０．４ｇ／ｍ^{2}となるように塗布し電荷発生層を形成した。

【００４９】

下記式：

【化３】



【００５０】

で表されるジスチリル化合物４０重量部、ポリカーボネート樹脂（ＴＳ－２０５０、帝人化成社製）６０重量部、およびジブチルヒドロキシトルエン６重量部をジクロルメタン４００重量部に溶解した溶液を上記電荷発生層上に塗布、乾燥させて、膜厚２８μｍの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【００５１】

実施例６

円筒状アルミニウム合金としてＪＩＳ６０６３（外径１００ｍｍ、長さ３５０ｍｍ、厚さ１ｍｍ）を用いたこと以外、実施例５と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【００５２】

比較例１

高温封孔処理を行わなかったこと以外、実施例１と同様にして、電子写真感光体を作成した。

【００５３】
比較例２
低温封孔処理を行わなかったこと以外、実施例１と同様にして、電子写真感光体を作成した。
【００５４】
比較例３
高温封孔処理を行わなかったこと以外、実施例２と同様にして、電子写真感光体を作成した。
【００５５】
比較例４
低温封孔処理を行わなかったこと以外、実施例３と同様にして、電子写真感光体を作成した。
【００５６】
比較例５
低温封孔処理を行わなかったこと以外、実施例５と同様にして、電子写真感光体を作成した。
【００５７】
（黒ポチ評価）
実施例１～４および比較例１～４で得られた電子写真感光体をそれぞれフルカラー複写機（ＣＦ８０；ミノルタ社製、光源波長：０．７８μｍ、最大光量１２．５ｅｒｇ／ｃｍ^2）に搭載し、システムスピードが１０９ｍｍ／秒になるように改造した。この複写機の４つの現像器全てに純製黒色トナーを補給し、黒色トナーによる４回重ねにより白ベタ画像を複写し、初期および１０００枚複写後における画像２５ｍｍ^{2}中の黒ポチ（黒斑点）の個数を目視によりカウントし、以下に従って評価した。なお、上記複写は低温低湿（１０℃、１５％ＲＨ）、中温中湿（２３℃、４５％ＲＨ）および高温高湿（３０℃、８５％ＲＨ）それぞれの環境下において行い、全ての場合について評価した。
○：１４個以下；
△：１５～２９個；
×：３０個以上。
【００５８】
この評価結果を以下の表１に示す。
【表１】

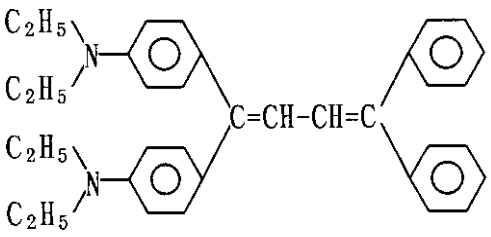
	評価					
	10℃、15%RH		23℃、45%RH		30℃、85%RH	
	初期	1000枚後	初期	1000枚後	初期	1000枚後
実施例1	○	○	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	△
実施例4	○	△	○	○	○	△
比較例1	△	×	△	×	△	×
比較例2	△	△	△	△	△	×
比較例3	△	△	○	△	○	×
比較例4	×	×	×	×	×	×

【００５９】
（白ポチ評価）
実施例５～６および比較例５で得られた電子写真感光体をそれぞれ複写機（ＥＰ９７６５；ミノルタ社製）に搭載し、黒色トナーを用いて黒ベタ画像を複写し、初期および２０万枚複写後における画像２５ｍｍ^{2}中の白ポチ（白斑点）の個数を目視によりカウントし、以下に従って評価した。なお、上記複写は低温低湿（１０℃、１５％ＲＨ）、中温中湿（２３℃、４５％ＲＨ）および高温高湿（３０℃、８５％ＲＨ）それぞれの環境下において行い、全ての場合について評価した。
◎：０個
○：１～１４個；
△：１５～２９個；
×：３０個以上。
【００６０】
この評価結果を以下の表２に示す。
【表２】

	評価					
	10℃、15%RH		23℃、45%RH		30℃、85%RH	
	初期	20万枚後	初期	20万枚後	初期	20万枚後
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	○	◎	○	◎	△
比較例5	◎	△	◎	△	◎	×

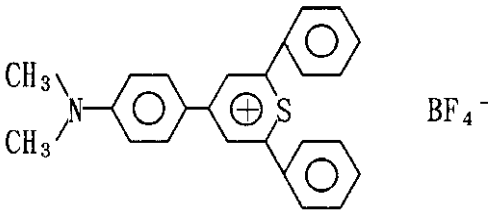
【００６１】
これらの結果から、陽極酸化処理後、低温封孔処理および高温封孔処理を行うことによって得られた感光体基体に感光層を形成した感光体を用いると黒ポチあるいは白ポチ等の画像ノイズのない優れた画像を提供でき、さらには低温封孔処理および高温封孔処理はいずれの処理を先に行っても良好な結果が得られることが明らかになった。また、このようにして得られた感光体基体は、該基体上に積層される感光層を選択することによって、反転現像方式および正規現像方式のいずれの方式によっても有効に用いられ、いかなる環境下でも本発明の感光体は黒ポチあるいは白ポチ等のない優れた画像を提供できることが明らかになった。
【００６２】
（単層型感光体）
実施例７
ＪＩＳ６０６３円筒状アルミニウム合金基板（外径５０ｍｍ、長さ２５４ｍｍ、厚さｌｍｍ）の表面を切り刃に　天然ダイヤモンドを用いたバイトで切削加エした。切削加工したアルミニウム合金を脱脂剤としての界面活性剤トップアルクリーン１６１（奥野製薬工業社製））３０ｇ／ｌを用いて６０土５℃で５分間脱脂処理を行い、流水で洗浄した。
洗浄したアルミニウム基板を１００ｇ／ｌの硝酸溶液に５分間浸漬し、エッチング処理を行い、流水洗浄した。
【００６３】
次に電解液として１５０ｇ／１の硫酸を用いて、電流密度１Ａ／ｄｍ^2、液温２０℃の条件で２５分間陽極酸化を行い、７μｍの陽極酸化層を形成した。酸化層を形成したアルミニウム基板を純水にて流水洗浄した後、低温封孔剤としてフッ化ニッケルを主成分とする封孔剤（クラリアントジャパン社製：ＣＳ－Ｎ）６ｇ／１の水溶液（ｐＨ５．７）を用いて、３０℃、５分間封孔処理を行なった。次に純粋にて流水洗浄した後、高温封孔として

純水により９５℃、３０分間封孔処理を行い、処理基板を純水にて洗浄し乾燥させた。
【００６４】
この陽極酸化層上に、下記構造のブタジエン化合物；
【化４】



10

５０重量部、ポリカーボネート（パンライトＫ１３００；帝人化成社製）５０重量部および下記構造；
【化５】



20

のチアピリリウム塩（ＴＰ；保土谷化学社製）２．５重量部をジクロロメタン４００重量部に溶解した液を乾燥膜厚が１８μｍとなるように塗布し、感光層を形成した。
【００６５】
（評価）
得られた感光体を市販のリーダープリンター（ＲＰ６０３Ｚ；ミノルタ社製）に搭載し、黒色トナーを用いて黒ベタ画像を複写し、初期および１０００枚複写後における画像２５mm^2中の白ポチ（白斑点）の個数を目視によりカウントし、以下に従って評価した。なお、上記複写は低温低湿（１０℃、１５％ＲＨ）、中温中湿（２３℃、４５％ＲＨ）および高温高湿（３０℃、８５％ＲＨ）それぞれの環境下において行い、全ての場合について評価した。

30

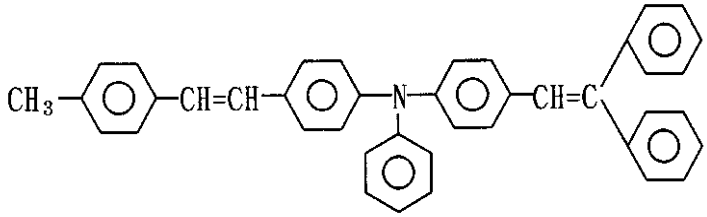
◎：０個
○：１～１５個；
△：１５～２９個；
×：３０個以上。
【００６６】
比較例６
実施例７において、低温封孔の代わりに、酢酸ニッケル含有の高温封孔剤（クラリアントジャパン社袋；シーリングソルトＡＳ）５ｇ／ｌ（ｐＨ５．６）とした水溶液を用いて、９５℃、２０分間処理を行う以外は実施例７と同様にして行い、本発明の電子写真感光体を作製した。得られた感光体を実施例７と同様に評価した。

40

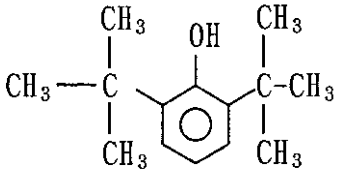
【００６７】
結果を下記表３に示した。
【表３】

	10℃、15%RH		23℃、45%RH		30℃、85%RH	
	初期	1000万枚後	初期	1000万枚後	初期	1000万枚後
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎	○
比較例6	◎	△	◎	△	○	×

【００６８】
（表面保護層を設けた積層型感光体）
実施例８
ＪＩＳ６０６３円筒状アルミニウム合金基板（外径３０ｍｍ、長さ２５０ｍｍ、厚さｌｍｍ）の表面を切り刃に天然ダイヤモンドを用いたバイトで切削加工した。切削加工したアルミニウム合金を脱脂剤としての界面活性剤トップアルクリーン１６１（奥野製薬工業社製））３０ｇ／ｌを用いて６０土５℃で５分間脱脂処理を行い、流水で洗浄した。
【００６９】
洗浄したアルミニウム基板を１００ｇ／ｌの硝酸溶液に５分間浸漬し、エッチング処理を行い、流水洗浄した。
【００７０】
次に電解液として１５０ｇ／１の硫酸を用いて、電流密度１Ａ／ｄｍ^2、液温２０℃の条件で１５分間陽極酸化を行い、８μｍの陽極酸化層を形成した。
酸化層を形成したアルミニウム基板を純水にて流水洗浄した後、低温封孔剤としてフッ化ニッケルを主成分とする封孔剤（ＣＳ－Ｎ；クラリアントジャパン社製）６ｇ／ｌ（ｐＨ５．７）の水溶液を用いて、３０℃、５分間封孔処理を行なった。
次に純粋にて流水洗浄した後、酢酸ニッケル含有の封孔剤（シーリングソルトＡＳ；クラリアントジャパン社製）を１０ｇ／ｌ（ｐＨ５．８）とした水溶液を用いて８０℃、１５分間封孔処理を行った。
【００７１】
このようにして陽極酸化層を封孔処理した感光体基体上に、以下のようにして感光層を形成した。
Ｘ型フタロシアニン（８１２０Ｂ；大日本インキ工業社製）４．５重量部とブチラール樹脂（エスレックＢＨ－３；積水化学社製）２．５重量部およびフェノキシ樹脂（ＰＫＨＨ；ユニオンカーバイド社製）２．５重量部をジクロロエタン５００重量部とともにサンドミルにより分散した。得られた分散液を上記感光体基体上に、乾燥後の膜厚が０．３μｍとなるように塗布し電荷発生層を形成した。
【００７２】
次に、下記式；
【化６】



で示されるスチリル化合物４０重量部、ポリカーボネート樹脂（ＴＳ－２０５０；帝人化成社製）６０重量部、下記構造；
【化７】



のフェノール化合物ブチルヒドロキシトルエン（特級；東京化成社製）２重量部をテトラヒドロフラン４００重量部に溶解させてなる塗布液を上記電荷発生層上に塗布乾燥させて、２０μｍの電荷輸送層を形成した。

【００７３】

次に上記化６で示されるスチリル化合物１．５重量部、ポリカーボネート樹脂（ユーロピアンＺ８００；三菱瓦斯化学社製）２重量部、フェノール化合物ブチルヒドロキシトルエン（特級；東京化成社製）０．３重量部およびシリカ微粒子（アエロジルＲ９７２；日本アエロジル社製）０．７重量部をジクロロメタン１００重量部に溶解、分散させてなる塗布液を上記電荷輸送層上に塗布乾燥させて、２μｍの表面層を形成して、本発明の電子写真感光体を作成した。

【００７４】

比較例７

実施例８において、フッ化ニッケルによる低温封孔を行なわないこと以外は実施例８と同様にして電子写真感光体を得た。

【００７５】

実施例９

実施例８において、表面保護層を設けない以外は実施例８と同様にして電子写真感光体を得た。

【００７６】

実施例１０

実施例８において、シリカ微粒子を酸化チタン微粒子（ＣＲ９０；石原産業社製）に代える以外は実施例８と同様にして電子写真感光体を得た。

【００７７】

実施例１１

実施例８において、シリカ微粒子を酸化アルミニウム微粒子（バイカロックスＣＰ２３２０；バイコウスキージャパン社製）に代える以外は実施例８と同様にして電子写真感光体を得た。

【００７８】

実施例１２

実施例８において、シリカ微粒子をポリテトラフルオロエチレン微粒子の分散液（ＫＤ－２００ＡＳ；喜多村社製）１．７５重量部に代える以外は実施例８と同様にして電子写真感光体を得た。

【００７９】

（評価）

実施例８～１２および比較例７で得られた電子写真感光体をそれぞれプリンター（ＳＰ１０１；ミノルタ社製）に搭載し、白ベタ画像を複写し、初期および５０００枚複写後における画像２５ｍｍ^{2}中の黒ポチ（黒斑点）の個数を目視によりカウントし、以下に従って評価した。なお、上記複写は低温低湿（１０℃、１５％ＲＨ）、中温中湿（２３℃、４５％ＲＨ）および高温高湿（３０℃、８５％ＲＨ）それぞれの環境下において行い、全ての場合について評価した。

○：１４個以下；

△：１５～２９個；

×：３０個以上。

また、連続コピー５０００枚後（高温高湿）の感光体の摩耗量も測定した。
上記結果を下記表４に示す。
【００８０】
【表４】

	10℃、15%RH		23℃、45%RH		30℃、85%RH		5000枚後の
	初期	5000枚後	初期	5000枚後	初期	5000枚後	摩耗量(μm)
実施例8	○	○	○	○	○	○	1.4
実施例9	○	○	○	○	○	△	4.2
実施例10	○	○	○	○	○	△	1.4
実施例11	○	○	○	○	○	△	1.6
実施例12	○	○	○	○	○	○	1.5
比較例7	△	△	△	△	△	×	1.4

【００８１】
（接触帯電への適用）
実施例１３
ＪＩＳ３００３円筒状アルミニウム合金基板（外径３０ｍｍ、長さ２５０ｍｍ、厚さｌｍｍ）の表面を切り刃に天然ダイヤモンドを用いたバイトで切削加工した。切削加工したアルミニウム合金を脱脂剤としての界面活性剤トップアルクリーン１６１（奥野製薬工業社製））３０ｇ／ｌを用いて６０土５℃で５分間脱脂処理を行い、流水で洗浄した。
洗浄したアルミニウム基板を１００ｇ／ｌの硝酸溶液に５分間浸漬し、エッチング処理を行い、流水洗浄した。
【００８２】
次に電解液として１５０ｇ／１の硫酸を用いて、電流密度１Ａ／ｄｍ^2、液温２０℃の条件で１５分間陽極酸化を行い、８μｍの陽極酸化層を形成した。
酸化層を形成したアルミニウム基板を純水にて流水洗浄した後、低温封孔剤としてフッ化ニッケルを主成分とする封孔剤（ＣＳ－Ｎ；クラリアントジャパン社製）６ｇ／ｌ（ｐＨ５．７）の水溶液を用いて、３０℃、５分間封孔処理を行なった。
次に純粋にて流水洗浄した後、酢酸ニッケル含有の封孔剤（ＤＸ－５００；奥野製薬工業社製）を１０ｇ／ｌ（ｐＨ５．６）とした水溶液を用いて８０℃、１５分間封孔処理を行った。
【００８３】
このようにして陽極酸化層を封孔処理した感光体基体上に、以下のようにして感光層を形成した。
Ｘ型フタロシアニン（８１２０Ｂ；大日本インキ工業社製）４．５重量部とブチラール樹脂（エスレックＢＨ－３；積水化学社製）２．５重量部およびフェノキシ樹脂（ＰＫＨＨ；ユニオンカーバイド社製）２．５重量部をジクロロエタン５００重量部とともにサンドミルにより分散した。得られた分散液を上記感光体基体上に、乾燥後の膜厚が０．３μｍとなるように塗布し電荷発生層を形成した。
【００８４】
次に、化６で示されるスチリル化合物４０重量部、ポリカーボネート樹脂（ユーロピンＺ８００；三菱瓦斯化学社製）６０重量部、化７のフェノール化合物ブチルヒドロキシトルエン（特級；東京化成社製）２重量部、シリカ微粒子（アエロジル２００ＣＦ；日本アエロジル社製）１５重量部をジクロロメタン４００重量部に溶解、分散させてなる塗布液を上記電荷発生層上に塗布乾燥させて、２０μｍの電荷輸送層を形成して、本発明の電子写

真感光体を作製した。

【００８５】

比較例８

実施例１３において、フッ化ニッケルにおける低温封孔を行なわないこと、酢酸ニッケルによる高温封孔を９０℃、２０分間行い、純水にて流水洗浄後、純水の沸騰水９５℃、１０分間浸漬処理を行った以外、実施例１３と同様にして電子写真感光体を得た。

【００８６】

比較例９

実施例１３において、フッ化ニッケルにおける低温封孔を行なわないこと、酢酸ニッケルによる高温封孔を９０℃、２０分間行い、純水にて流水洗浄後、純水の沸騰水９５℃、１０分間浸漬処理を行い、電荷発生層の形成時に無機微粒子を用いない以外は実施例１と同様にして電子写真感光体を得た。

【００８７】

（評価）

実施例１３および比較例８および９で得られたそれぞれの電子写真感光体を感光体帯電方式が接触帯電であるプリンター（ＳＰ１０００；ミノルタ社製）に搭載し、白ベタ画像を複写し、初期および５０００枚複写後における画像２５ｍｍ^{2}中の黒ポチ（黒斑点）の個数を目視によりカウントし、以下に従って評価した。なお、上記複写は低温低湿（１０℃、１５％ＲＨ）、中温中湿（２３℃、４５％ＲＨ）および高温高湿（３０℃、８５％ＲＨ）それぞれの環境下において行い、全ての場合について評価した。

○：１４個以下；

△：１５～２９個；

×：３０個以上。

また、連続コピー５０００枚後（低温低湿）の感光体の摩耗量も測定した。

上記結果を下記表５に示す。

【００８８】

【表５】

	10℃、15%RH		23℃、45%RH		30℃、85%RH		5000枚後の
	初期	5000枚後	初期	5000枚後	初期	5000枚後	摩耗量(μm)
実施例13	○	○	○	○	○	○	3.2
比較例8	△	△	△	△	△	△	3.2
比較例9	△	△	△	△	△	△	7.5

【００８９】

【発明の効果】

本発明により、いかなる環境下においても黒ポチあるいは白ポチ等の画像ノイズを発生しない電子写真感光体を提供することが可能となった。また、本発明の感光体は形成される感光層を選択することによって反転現像方式および正規現像方式のいずれの方式によっても有効に用いることができ、さらには耐久性にも優れている。

フロントページの続き

(72)発明者　稲垣　圭一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　坂本　光俊
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

審査官　磯貝　香苗

(56)参考文献　特開平０８－２４８６６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０３４９６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３１１２６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03G　5/14　101