

(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2013-200417  
(P2013-200417A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 5/14 (2006.01)</b>	G03G 5/14 101F	2H068
<b>G03G 5/06 (2006.01)</b>	G03G 5/14 101E	
<b>G03G 5/047 (2006.01)</b>	G03G 5/06 371	
<b>G03G 5/05 (2006.01)</b>	G03G 5/047	
	G03G 5/06 313	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-68293 (P2012-68293)  
(22) 出願日 平成24年3月23日 (2012. 3. 23)

(71) 出願人 000005496  
富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂九丁目7番3号  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳  
(74) 代理人 100084995  
弁理士 加藤 和詳  
(74) 代理人 100099025  
弁理士 福田 浩志  
(72) 発明者 杉浦 聡哉  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内  
(72) 発明者 橋場 成人  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

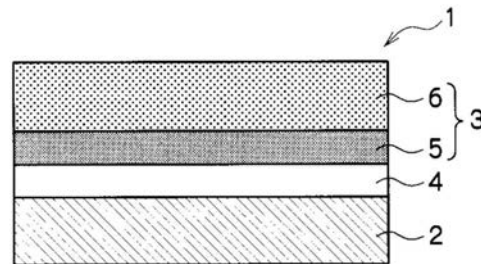
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ、及び、画像形成装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい電子写真感光体の提供。

【解決手段】 導電性支持体2と、導電性支持体2上に設けられた下引き層4と電荷発生層5と電荷輸送層6と、をこの順に有し、下引き層4が、金属酸化物粒子と、特定構造の水酸基を有するアントラキノン構造を含む反応性アクセプター物質と、バインダー樹脂と、を少なくとも含み、電荷発生層5が、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含み、電荷輸送層6を除いたときの電荷発生層5表面における波長780nmの入射光の反射率が、17%以上である電子写真感光体。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられた下引き層と電荷発生層と電荷輸送層と、をこの順に有し、

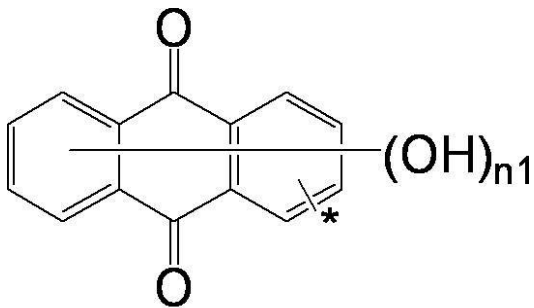
前記下引き層が、金属酸化物粒子と、下記一般式(1)に示すアントラキノン構造を含む反応性アクセプター物質と、バインダー樹脂と、を少なくとも含み、

前記電荷発生層が、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含み、

前記電荷輸送層を除いたときの前記電荷発生層表面における波長780nmの入射光の反射率が、17%以上である電子写真感光体。

## 【化 1】

10



## 一般式(1)

20

(一般式(1)に示すアントラキノン構造は、\*の位置で他の構造と結合して反応性アクセプター物質をなす。

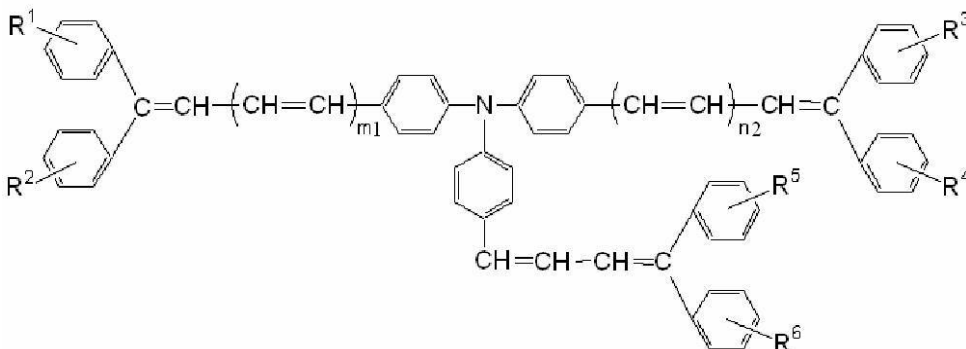
一般式(1)において、n1は1以上7以下の整数を表す。)

## 【請求項 2】

前記電荷輸送層が、電荷輸送能を有する下記一般式(2)に示すプタジエン構造を有する化合物と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位及び下記一般式(4)で表される繰り返し単位を含むポリカーボネート共重合体と、を含む請求項1に記載の電子写真感光体。

30

## 【化 2】



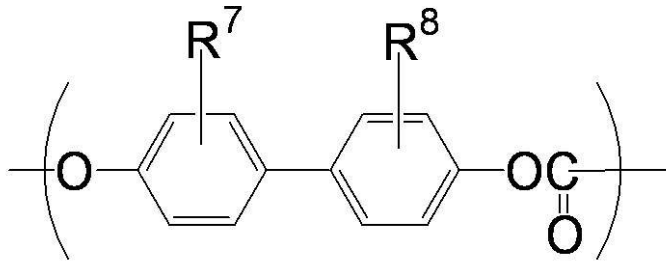
40

## 一般式(2)

(一般式(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及び、R<sup>6</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、又は、置換若しくは無置換のアリール基を示す。m<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は0又は1を示す。)

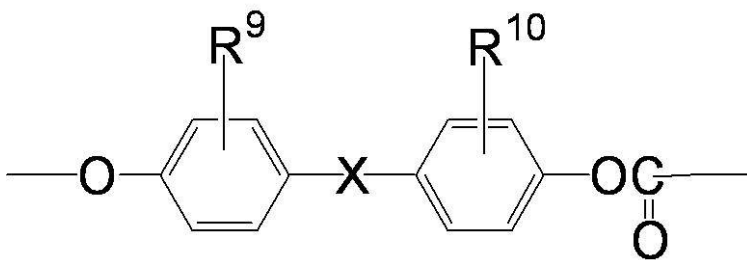
50

【化 3】



一般式 (3)

10



一般式 (4)

20

(一般式(3)及び一般式(4)中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び、 $R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数5以上7以下のシクロアルキル基、又は、炭素数6以上12以下のアリアル基を表す。 $X$ は、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、直鎖若しくは分岐アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。)

【請求項3】

30

請求項1又は請求項2に記載の電子写真感光体と、  
前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体に形成された静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段、及び前記電子写真感光体の表面に残存したトナーを除去するトナー除去手段からなる群より選ばれる少なくとも1つと、

を備えるプロセスカートリッジ。

【請求項4】

40

請求項1又は請求項2に記載の電子写真感光体と、  
前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、  
帯電された前記電子写真感光体の表面を露光して静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、

前記トナー像を被転写媒体に転写する転写手段と、

を有する画像形成装置。

【請求項5】

前記帯電手段が、接触型帯電手段である請求項4に記載の画像形成装置。

【請求項6】

前記接触型帯電手段による帯電電位が絶対値で650V以上である請求項5に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、電子写真感光体、プロセスカートリッジ、及び、画像形成装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真方式の画像形成は、高速且つ高印字品質という利点を有するため、複写機及びレーザービームプリンター等の分野において広く利用されている。複写機やレーザービームプリンター等の画像形成装置においては、一般にカールソン法が用いられており、コロナ帯電器や導電性ローラー等による帯電及び露光装置により電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像工程で現像した後、転写工程で記録紙等の記録媒体に転写し、次に定着工程で熱と圧力で記録紙等の記録媒体に定着して画像を形成している。

10

## 【0003】

該電子写真装置に用いられる電子写真感光体（以下、単に「感光体」と称することがある）としては、無機光導電材料を用いた感光体に比べ、安価で製造性及び廃棄性の点で優れた利点を有する有機光導電材料を用いた電子写真感光体が主流を占めるようになってきている。中でも、露光により電荷を発生する電荷発生層と電荷を輸送する電荷輸送層とを積層させた機能分離型の有機感光体は、電子写真特性の点で優れており、種々の提案が成され、実用化されている。近年は技術進展に伴い、より一層の高速化、高画質化、長寿命化が図られている。

## 【0004】

下引き層においては、通電履歴によるバルク劣化や導電性基材との界面の劣化にともなう残留電位発生を抑えるため、下引き層にアクセプターを含有する構成がよく知られている。またアクセプターを増量することで、さらに長期に渡って残留電位発生を抑えることができる。

20

## 【0005】

例えば、干渉縞の抑制を目的として、下引き層が9.8MPa圧粉体の電気抵抗が1乃至 $10^4 \cdot \text{cm}$ である黒色の無機化合物と、n型性の金属化合物粒子を含有し前記下引き層の、780nmにおける透過率および拡散反射率が、ともに15%以下であることを特徴とする電子写真感光体が知られている（例えば、特許文献1参照）。

## 【0006】

また、濃度制御を精度よく行うことを目的として、導電性支持体上に少なくともバインダー樹脂と白色顔料とからなる下引き層と電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真用感光体において、感光体表面に入射角5°での800nm乃至900nmの波長領域の単波長を持つ濃度像形成光に対して電子写真感光体の正反射率が5%以上10%以下であり、下引き層の膜厚が1.0 $\mu\text{m}$ 以上5.0 $\mu\text{m}$ 以下の電子写真用感光体を用いたことを特徴とする電子写真感光体が知られている（例えば、特許文献2参照）。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開2005-62521号公報

【特許文献2】特開2006-195041号公報

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい電子写真感光体を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

即ち、請求項1に係る発明は、

導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられた下引き層と電荷発生層と電荷輸送層

50

と、をこの順に有し、

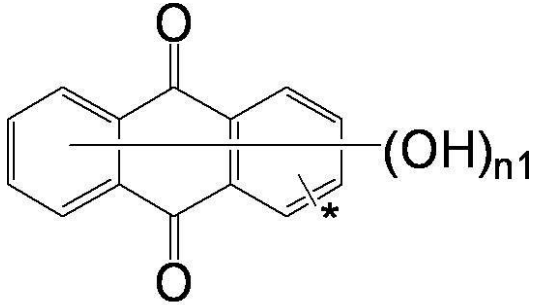
前記下引き層が、金属酸化物粒子と、下記一般式(1)に示すアントラキノン構造を含む反応性アクセプター物質と、バインダー樹脂と、を少なくとも含み、

前記電荷発生層が、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含み、

前記電荷輸送層を除いたときの前記電荷発生層表面における波長780nmの入射光の反射率が、17%以上である電子写真感光体である。

【0010】

【化1】



10

## 一般式(1)

【0011】

一般式(1)に示すアントラキノン構造は、\*の位置で他の構造と結合して反応性アクセプター物質をなす。

一般式(1)において、n1は1以上7以下の整数を表す。

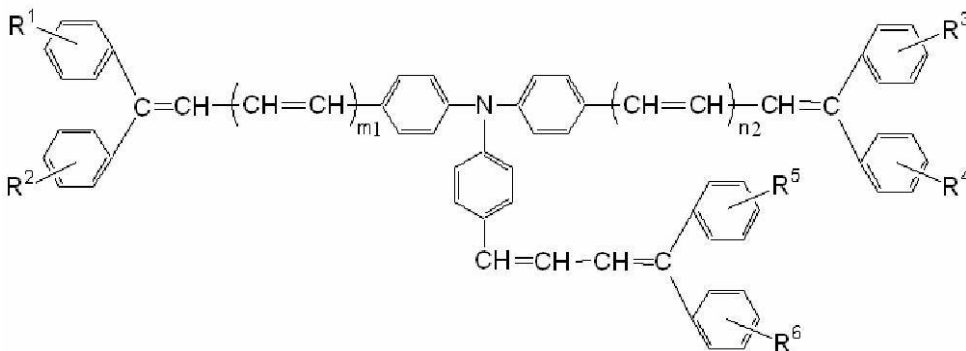
【0012】

請求項2に係る発明は、

前記電荷輸送層が、電荷輸送能を有する下記一般式(2)に示すブタジエン構造を有する化合物と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位及び下記一般式(4)で表される繰り返し単位を含むポリカーボネート共重合体と、を含む請求項1に記載の電子写真感光体である。

【0013】

【化2】



40

一般式(2)

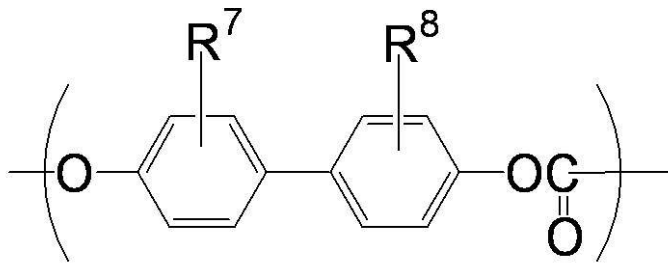
【0014】

一般式(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及び、R<sup>6</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、又は、置換若しくは無置換のアリール基を示す。m1及びn2は0又は1を示す。

50

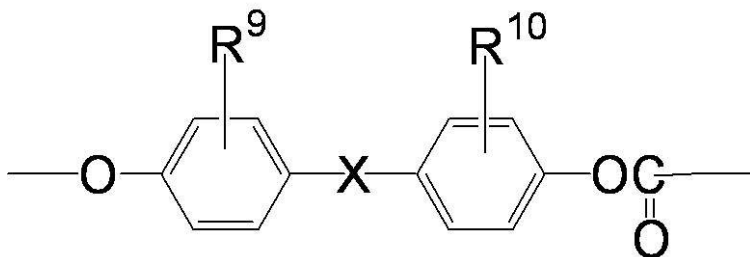
【 0 0 1 5 】

【 化 3 】



一般式 ( 3 )

10



一般式 ( 4 )

20

【 0 0 1 6 】

一般式 ( 3 ) 及び一般式 ( 4 ) 中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び、 $R^{10}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、炭素数 5 以上 7 以下のシクロアルキル基、又は、炭素数 6 以上 12 以下のアリアル基を表す。 $X$  は、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、直鎖若しくは分岐アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

30

【 0 0 1 7 】

請求項 3 に係る発明は、

請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体に形成された静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段、及び前記電子写真感光体の表面に残存したトナーを除去するトナー除去手段からなる群より選ばれる少なくとも 1 つと、

を備えるプロセスカートリッジである。

【 0 0 1 8 】

請求項 4 に係る発明は、

請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子写真感光体と、

40

前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、

帯電された前記電子写真感光体の表面を露光して静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記静電潜像を現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、

前記トナー像を被転写媒体に転写する転写手段と、

を有する画像形成装置である。

【 0 0 1 9 】

請求項 5 に係る発明は、

前記帯電手段が、接触型帯電手段である請求項 4 に記載の画像形成装置である。

【 0 0 2 0 】

50

請求項 6 に係る発明は、

前記接触型帯電手段による帯電電位が絶対値で 650 V 以上である請求項 5 に記載の画像形成装置である。

【発明の効果】

【0021】

請求項 1 に係る発明によれば、下引き層が特定の反応性アクセプター物質を含有しないか、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含まないか、又は、電荷発生層表面における波長 780 nm の入射光の反射率が 17 % 未満である場合に比較して、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい電子写真感光体が提供される。

【0022】

請求項 2 に係る発明によれば、電荷輸送層が特定のブタジエン構造を有する化合物、又は、特定のポリカーボネート共重合体を含有しない場合に比較して、感度が向上すると共に長寿命化が図られる。

【0023】

請求項 3 に係る発明によれば、下引き層が特定の反応性アクセプター物質を含有しないか、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含まないか、又は、電荷発生層表面における波長 780 nm の入射光の反射率が 17 % 未満である場合に比較して、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい電子写真感光体の取り扱いを容易にし、種々の構成の画像形成装置への適応性が高められる。

【0024】

請求項 4 に係る発明によれば、下引き層が特定の反応性アクセプター物質を含有しないか、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含まないか、又は、電荷発生層表面における波長 780 nm の入射光の反射率が 17 % 未満である場合に比較して、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい電子写真感光体を用いた画像形成装置が提供される。

【0025】

請求項 5 に係る発明によれば、帯電手段として接触型帯電手段を用いた場合であっても、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい。

【0026】

請求項 6 に係る発明によれば、接触型帯電手段による帯電電位を絶対値で 650 V 以上にした場合であっても、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】本実施形態の電子写真感光体の一部の断面を示す概略図である。

【図 2】第 1 実施形態の画像形成装置の基本構成を示す概略図である。

【図 3】第 2 実施形態の画像形成装置の基本構成を示す概略図である。

【図 4】プロセスカートリッジの一例の基本構成を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の電子写真感光体、プロセスカートリッジ、及び、画像形成装置の実施形態について詳細に説明する。

【0029】

< 電子写真感光体 >

本実施形態の電子写真感光体は、導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられた下引き層と電荷発生層と電荷輸送層と、をこの順に有し、前記下引き層が、金属酸化物粒子と、下記一般式 (1) に示すアントラキノン構造を含む反応性アクセプター物質と、バインダー樹脂と、を少なくとも含み、前記電荷発生層が、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含み、前記電荷輸送層を除いたときの前記電荷発生層表面における波長 780 nm の入射光の反射率が、17 % 以上である感光体である。

【0030】

10

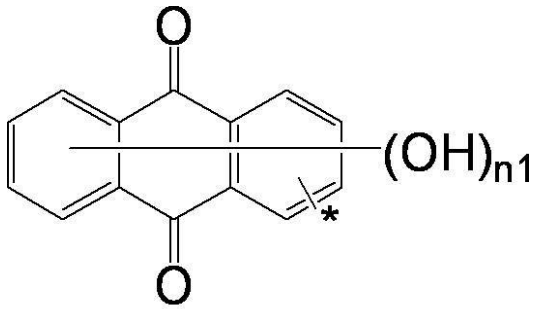
20

30

40

50

【化 4】



10

## 一般式 (1)

【0031】

一般式(1)に示すアントラキノンは、\*の位置で他の構造と結合して反応性アクセプター物質をなす。

一般式(1)において、 $n_1$ は1以上7以下の整数を表す。

【0032】

上述のように、通電履歴によるバルク劣化や導電性基材との界面の劣化にともなう残留電位発生を抑えるため、下引き層にアクセプター物質を含有する構成がよく知られている。しかし、下引き層のアクセプター物質を増量することで長寿命化を図る場合、下引き層と電荷発生層界面のエネルギー障壁が小さくなり、界面に蓄積したキャリアが電荷発生層、電荷輸送層を通過し最表面に到達しやすくなってしまふことがある。すなわち、下引き層と電荷発生層との界面に蓄積したキャリアが内部電場を歪め、局所的に高電場となり、次サイクルの帯電時にホールプロッキング性が低下する。これが、帯電部の電位低下をもたらし、前サイクルの作像履歴部が次サイクルで画像濃度低下するという、所謂ゴーストが発生することがある。特に、高生産性を目的として、露光と次帯電、および除電と次帯電の通過時間を短くした高速機においては、移動度の小さい蓄積キャリアの開放が困難であるため、画質上顕著に顕在化してしまうことがある。

20

【0033】

本実施形態の電子写真感光体は、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい。その結果、ゴーストの発生が抑制される。電子写真感光体が本実施形態の構成とされることで作像履歴が次サイクルに残りにくくなる理由は明確ではないが、以下のように推察される。

30

下引き層に本実施形態の構成を用いることで、下引き層と電荷発生層界面のエネルギー障壁が大きくなり、界面に蓄積したキャリアにより内部電場が歪んだとしても、ホールプロッキング性が十分に維持できるためであると推察される。

【0034】

本実施形態の電子写真感光体は、導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられた下引き層と電荷発生層と電荷輸送層と、をこの順に有し、必要に応じて中間層等を有していてもよい。以下に、図面に基づいて本実施形態の電子写真感光体を説明する。

40

【0035】

図1は本実施形態の電子写真感光体の一部の断面を概略的に示している。図1に示した電子写真感光体1は電荷発生層5と電荷輸送層6とが別個に設けられた機能分離型の感光層3を備えるもので、導電性支持体2上に下引き層4、電荷発生層5、電荷輸送層6がこの順序で積層された構造を有している。

なお本実施形態において、絶縁性とは、体積抵抗率で $10^{12}$  cm以上の範囲を意味する。一方、導電性とは、体積抵抗率で $10^{10}$  cm以下の範囲を意味する。

以下、電子写真感光体1の各要素について説明する。

【0036】

- 導電性支持体 -

50

導電性支持体 2 としては、従来から使用されているものであれば、如何なるものを使用してもよい。例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、及びアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、導電性付与剤を塗布又は含浸させた紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。

導電性支持体 2 の形状はドラム状に限られず、シート状、プレート状としてもよい。

【0037】

導電性支持体 2 として金属パイプを用いる場合、表面は素管のままであってもよいし、予め鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウエットホーニングなどの処理が行われていてもよい。

10

【0038】

- 下引き層 -

下引き層 4 は、導電性支持体 2 の表面における光反射の防止、導電性支持体 2 から感光層 3 への不要なキャリアの流入の防止などの目的で設けられる。

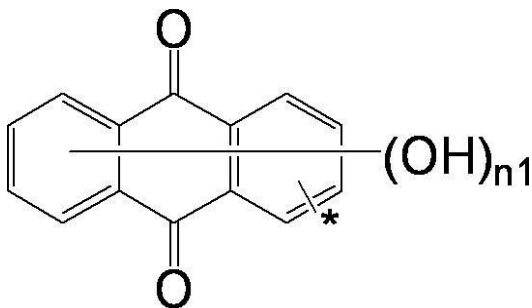
下引き層 4 は、金属酸化物粒子と、下記一般式 (1) に示すアントラキノン構造を含む反応性アクセプター物質 (以下、特定のアクセプター物質と称することがある) と、バインダー樹脂と、を少なくとも含む。

本実施形態において、反応性アクセプター物質とは、下引き層 4 に含有される金属酸化物粒子の表面と化学反応する材料、あるいは金属酸化物粒子の表面に吸着する材料を指し、金属酸化物粒子の表面に選択的に存在することの出来る材料を指す。

20

【0039】

【化 5】



30

## 一般式 (1)

【0040】

一般式 (1) に示すアントラキノン構造は、\* の位置で他の構造と結合して反応性アクセプター物質をなす。他の構造には、複数の原子から構成される構造以外にも、水素原子等の一つの原子の場合も含まれる。

一般式 (1) において、n1 は 1 以上 7 以下の整数を表し、1 以上 4 以下が好ましい。

【0041】

以下に、一般式 (1) に示すアントラキノン構造を含む反応性アクセプター物質の具体例を示すが、本実施形態は、下記具体例に限定されるものではない。

40

【0042】

## 【化 6】

1-1	
1-2	
1-3	
1-4	
1-5	
1-6	
1-7	
1-8	
1-9	
1-10	

10

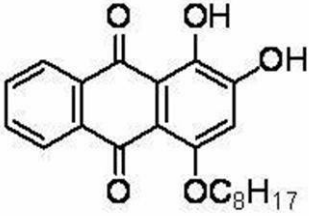
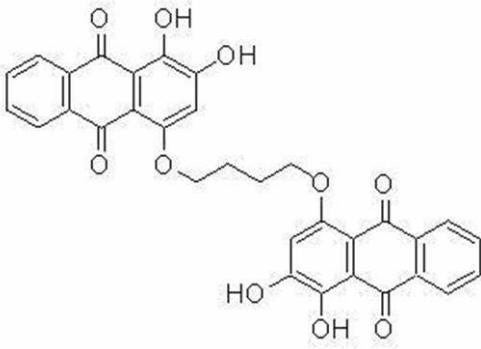
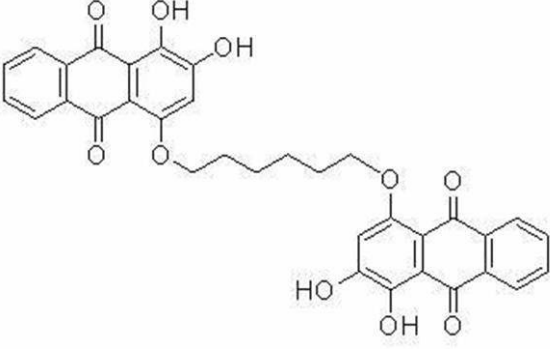
20

30

40

## 【 0 0 4 3 】

## 【化 7】

1-11	
1-12	
1-13	

10

20

## 【 0 0 4 4 】

本実施形態においては、特定のアクセプター物質と共にその他のアクセプター物質を併用してもよい。その他のアクセプター物質としては、キノン系、クマリン系、フタロシアンニン系、トリフェニルメタン系、アントシアニン系、フラボン系、フラレン系、ルテニウム錯体、キサントン系、ベンゾキサジン系、ポルフィリン系の材料が挙げられる。

30

その他のアクセプター物質を併用する際の、全アクセプター物質に占める特定のアクセプター物質の割合は、50質量%以上が好ましく、75質量%以上がさらに好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

反応性アクセプター物質の添加量は、化学反応あるいは吸着する相手である金属酸化物粒子の表面積、各材料の電子輸送能力、金属酸化物粒子の含有量を考慮して決められるが、通常は下引き層中の全固形分に対して0.1質量%以上10質量%以下の範囲で用いられる。より望ましくは0.5質量%以上5質量%以下の範囲で用いられる。反応性アクセプター物質の添加量が0.1質量%未満であるとアクセプター物質の効果が発現し難い可能性がある。逆に10質量%を越えると金属酸化物粒子同士の凝集を引き起こしやすくなり、金属酸化物粒子が下引き層内で分布が不均一になりやすく、良好な導電路を形成しにくくなる。そのため、残留電位を上昇させるだけでなく、黒点の発生、ハーフトーン濃度の不均一が発生する可能性がある。

40

## 【 0 0 4 6 】

本実施形態において、金属酸化物粒子としては、望ましくは粒径が100nm以下、特に10nm以上100nm以下の導電粉が望ましく用いられる。ここでいう粒径とは、平均1次粒径を意味する。金属酸化物粒子の平均1次粒径は、SEM（走査型電子顕微鏡）により観察し、測定される値である。

50

金属酸化物粒子の粒径が10nm未満の場合、金属酸化物粒子の表面積が大きくなり、分散液の均一性が低下する可能性がある。一方、金属酸化物粒子の粒径が100nmを越える場合、2次粒子、あるいはそれ以上の高次粒子は1μm程度の粒径になると予想され、下引き層内で金属酸化物粒子の存在する部分と存在しない部分、いわゆる海島構造となりやすく、ハーフトーン濃度の不均一など画質欠陥が発生する可能性がある。

【0047】

下引き層2は、電子写真プロセス速度に対応した周波数で適切なインピーダンスを得ることが必要であり、そのため金属酸化物粒子としては $10^4 \cdot \text{cm}$ 以上 $10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下程度の粉体抵抗とすることが望ましい。中でも上記抵抗値を有する酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物粒子を用いるのが望ましく、酸化亜鉛を用いることがさらに望ましい。金属酸化物粒子の抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm}$ よりも低いと、インピーダンスの粒子添加量依存性の傾きが大きすぎて、インピーダンスの制御が難しくなる可能性がある。一方、金属酸化物粒子の抵抗値が $10^{10} \cdot \text{cm}$ よりも高いと残留電位上昇を引き起こす場合がある。

10

【0048】

金属酸化物粒子は、必要に応じて分散性等の諸特性の改善のため少なくとも1種のカップリング剤で被覆されていることが望ましい。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、及びアルミネート系カップリング剤から選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

具体的なカップリング剤の例としてはビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル-トリス( $\gamma$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N'-ビス( $\gamma$ -ヒドロキシエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジソプロピレート等のアルミネート系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス(ジオクチルピロホフェート)、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート等のチタネート系カップリング剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらのカップリング剤は2種以上を混合して使用してもよい。

20

30

【0049】

これらの金属酸化物粒子は、上記カップリング剤で表面処理後、必要に応じて抵抗値の環境依存性等の改善のために熱処理を行ってもよい。熱処理温度は150以上300以下、処理時間は30分以上5時間以下が望ましい。

【0050】

下引き層2における金属酸化物粒子の含有量は、電気特性維持の観点から、30質量%以上60質量%以下が望ましく、35質量%以上55質量%以下がより望ましい。

【0051】

金属酸化物粒子を分散させる方法としては公知の分散方法が用いられる。例えば、ロールミル、ポールミル、振動ポールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカーなどが挙げられる。

40

【0052】

本実施形態に用いられるバインダー樹脂としては、ポリビニルブチラールなどのアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂などの高分子樹脂化合物などが用いられる。

50

## 【 0 0 5 3 】

金属酸化物粒子を予備混合あるいは予備分散したものを、バインダー樹脂に分散させて下引き層形成用塗布液が得られる。

下引き層形成用塗布液を得るために用いる溶剤としては前述したバインダー樹脂を溶解する公知の有機溶剤、例えばアルコール系、芳香族系、ハロゲン化炭化水素系、ケトン系、ケトンアルコール系、エーテル系、エステル系の溶剤が用いられる。これらの溶剤は単独あるいは2種類以上混合して用いてもよい。

## 【 0 0 5 4 】

露光装置にレーザー等のコヒーレント光を用いた場合、モアレ像を防止する必要がある。そのためには下引き層の表面粗さを、使用する露光用レーザー波長の  $1/4n$  ( $n$ は上層の屈折率) 以上  $1/2$  以下に調整する。下引き層中に樹脂ボールを添加して表面粗さを調整してもよい。樹脂ボールとしてはシリコン樹脂、架橋型PMMMA樹脂等が用いられる。

10

## 【 0 0 5 5 】

下引き層の塗布方法としては浸漬塗布法、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法など公知の塗布方法が用いられる。

## 【 0 0 5 6 】

下引き層の厚みは、外来異物によるリーク防止の観点から、 $15\mu\text{m}$ 以上が望ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより望ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下が更に望ましい。

20

## 【 0 0 5 7 】

下引き層は、ピッカース強度が35以上50以下であることが望ましい。

## 【 0 0 5 8 】

下引き層と感光層との間には、電気特性向上、画質向上、画質維持性向上、感光層接着性向上などのために必要に応じて中間層を設けてもよい。

中間層を構成する材料としては、ポリビニルブチラルなどのアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂などの高分子樹脂化合物のほかに、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム、マンガ、シリコン原子などを含有する有機金属化合物などがある。

30

これらの化合物は単独にあるいは複数の化合物の混合物あるいは重縮合物として用いてもよい。中でも、ジルコニウムもしくはシリコンを含有する有機金属化合物は、残留電位が低く、環境による電位変化が少なく、繰り返し使用による電位の変化が少ないなど性能上優れている。

## 【 0 0 5 9 】

ケイ素化合物としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシシラン)、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル-トリス( $\gamma$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -ブチロキシプロピル(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス( $\gamma$ -ヒドロキシエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシランなどである。特に望ましく用いられるケイ素化合物は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシシラン)、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

40

50

、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、 N - - ( アミノエチル ) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - - ( アミノエチル ) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

有機ジルコニウム化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシドなどが挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

有機チタン化合物の例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ ( 2 - エチルヘキシル ) チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレートなどが挙げられる。

20

【 0 0 6 2 】

有機アルミニウム化合物の例としてはアルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス ( エチルアセトアセテート ) などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

また、中間層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。

30

【 0 0 6 4 】

中間層は上層の濡れ性改善の他に、電気的なブロッキング層の役割も果たすが、膜厚が大きすぎる場合には電気的な障壁が強くなりすぎて減感や繰り返しによる電位の上昇を引き起こす可能性がある。したがって、中間層を形成する場合には、0 . 1  $\mu$  m 以上 3  $\mu$  m 以下の膜厚範囲に設定されることが望ましい。

【 0 0 6 5 】

- 電荷発生層 -

電荷発生層 5 は、電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む。電荷発生層 5 は、電荷発生材料であるヒドロキシガリウムフタロシアニンを真空蒸着して形成するか、電荷発生材料を、有機溶剤、バインダー樹脂、添加剤等とともに分散して塗布することにより形成される。

40

本実施形態において、電荷発生材料としては、高速化、高画質化を目的とした電荷発生効率の高さの観点からヒドロキシガリウムフタロシアニンが用いられる。

【 0 0 6 6 】

ヒドロキシガリウムフタロシアニンとしては、特に、Cu K 特性 X 線に対するブラッグ角 (  $2 \pm 0.2^\circ$  ) の少なくとも  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  及び  $28.3^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

50

本実施形態においては、ヒドロキシガリウムフタロシアニン以外のその他の電荷発生材料をヒドロキシガリウムフタロシアニンと併用してもよい。その他の電荷発生材料としては、無金属フタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ジクロロスズフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等のフタロシアニン顔料が挙げられる。フタロシアニン顔料としては、CuK 特性X線に対するブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の少なくとも  $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$  及び  $28.3^\circ$  に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、CuK 特性X線に対するブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の少なくとも  $7.7^\circ$ 、 $9.3^\circ$ 、 $16.9^\circ$ 、 $17.5^\circ$ 、 $22.4^\circ$  及び  $28.8^\circ$  に強い回折ピークを有する無金属フタロシアニン結晶、CuK 特性X線に対するブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の少なくとも  $9.6^\circ$ 、 $24.1^\circ$  及び  $27.2^\circ$  に強い回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶、CuK 特性X線に対するブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の少なくとも  $7.6^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $23.2^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $27.3^\circ$  に強い回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶が挙げられる。また、キノ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、ビスベンゾイミダゾール顔料、アントロン顔料、キナクリドン顔料等を用いてもよい。これらその他の電荷発生材料は、単独又は2種以上を混合して用いてもよい。

10

## 【0068】

その他の電荷発生材料を併用する場合、電荷発生材料の合計量に占めるヒドロキシガリウムフタロシアニンの割合は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。

20

## 【0069】

本実施形態に用いる電荷発生材料は、例えば、公知の方法で製造される顔料結晶を、自動乳鉢、遊星ミル、振動ミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダー等で機械的に乾式粉碎するか、乾式粉碎後、溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うことによって製造される。上記の処理において使用される溶剤は、芳香族類（トルエン、クロロベンゼン等）、アミド類（ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）、脂肪族アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、脂肪族多価アルコール類（エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等）、芳香族アルコール類（ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等）、エステル類（酢酸エステル、酢酸ブチル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、ジメチルスルホキシド、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、さらには数種の混合系、水とこれら有機溶剤の混合系があげられる。

30

溶剤は、顔料結晶100部に対して、1部以上200部以下、望ましくは10部以上100部以下の範囲（質量比）で用いる。

処理温度は、0 以上溶剤の沸点以下、望ましくは10 以上60 以下の範囲で行う。

## 【0070】

また、粉碎の際に食塩、ぼう硝等の磨砕助剤が用いられる。磨砕助剤は顔料に対し0.5倍以上20倍以下、望ましくは1倍以上10倍以下用いればよい。

また、公知の方法で製造される顔料結晶を、アシッドペースティングあるいはアシッドペースティングと前述したような乾式粉碎あるいは湿式粉碎を組み合わせることにより、結晶制御されてもよい。アシッドペースティングに用いる酸としては、硫酸が望ましく、濃度70%以上100%以下、望ましくは95%以上100%以下のものが使用され、溶解温度は、-20 以上100 以下、望ましくは0 以上60 以下の範囲に設定される。濃硫酸の量は、顔料結晶の質量に対して、1倍以上100倍以下、望ましくは3倍以上50倍以下の範囲に設定される。析出させる溶剤としては、水あるいは、水と有機溶剤の混合溶剤が用いられる。析出させる温度については特に制限はないが、発熱を防ぐために、氷等で冷却することが望ましい。

40

## 【0071】

電荷発生層に用いるバインダー樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択される。ポリ

50

- N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシランなどの有機光導電性ポリマーから選択してもよい。

望ましいバインダー樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのバインダー樹脂は単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。これらの中で特にポリビニルアセタール樹脂が望ましく用いられる。

10

#### 【0072】

また、電荷発生材料とバインダー樹脂との配合比（質量比）は、10：1乃至1：10の範囲が望ましい。塗布液を調整するための溶媒としては公知の有機溶剤、例えばアルコール系、芳香族系、ハロゲン化炭化水素系、ケトン系、ケトンアルコール系、エーテル系、エステル系等から選択してもよい。例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i s o - プロパノール、n - ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤が用いられる。

分散に用いる溶剤は単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤としてバインダー樹脂を溶かす溶剤であれば、いかなるものでも使用してもよい。

20

#### 【0073】

分散方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカーなどの方法が用いられる。

分散の際、粒子を0.5 μm以下、望ましくは0.3 μm以下、さらに望ましくは0.15 μm以下の粒子サイズにすることが有効である。

#### 【0074】

電荷発生層形成用塗布液には電気特性向上、画質向上などのために種々の添加剤を添加してもよい。添加物としては、クロラニル、プロモアニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2, 4, 7 - トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7 - テトラニトロ - 9 - フルオレノン等のフルオレノン化合物、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールや2, 5 - ビス(4 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(4 - ジエチルアミノフェニル) 1, 3, 4 オキサジアゾールなどのオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3, 3', 5, 5' テトラ - t - ブチルジフェノキノンのジフェノキノン化合物などの電子輸送性物質、多環縮合系、アゾ系等の電子輸送性顔料、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等の公知の材料が用いられる。

30

40

#### 【0075】

シランカップリング剤の例としてはビニルトリメトキシシラン、 - メタクリルオキシプロピル - トリス( - メトキシエトキシ)シラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス( - ヒドロキシエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - クロルプロピルトリメトキシシランなどである。

#### 【0076】

50

ジルコニウムキレート化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシドなどが挙げられる。

【0077】

チタニウムキレート化合物の例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレートなどが挙げられる。

10

【0078】

アルミニウムキレート化合物の例としてはアルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)などが挙げられる。

20

これらの化合物は単独にあるいは複数の化合物の混合物あるいは重縮合物として用いられる。

【0079】

電荷発生層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。

電荷発生層の厚みは、望ましくは0.01 μm以上5 μm以下、より望ましくは0.05 μm以上2.0 μm以下の範囲に設定される。

【0080】

- 電荷輸送層 -

30

電荷輸送層6は、電荷輸送材料がバインダー樹脂中に分散して形成される。

本実施形態で用いられる電荷輸送材料としては、例えば、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニル-ピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノスチリル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、N,N-ビス(3,4-ジメチルフェニル)ピフェニル-4-アミン、トリ(p-メチルフェニル)アミノル-4-アミン、ジベンジルアニリン等の芳香族第3級アミノ化合物、N,N-ビス(3-メチルフェニル)-N,N-ジフェニルベンジジン等の芳香族第3級ジアミノ化合物、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(4-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,1-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-スチリル-キナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2,3-ジ(p-メトキシフェニル)ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2,2-ジフェニルビニル)-N,N-ジフェニルアニリン等のスチルベン誘導体、エナミン誘導体、N-エチルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体などの正孔輸送物質、クロラニル、プロアントラキノン等のキノン系化合物、テトラアノキノジメタン系化合物、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物等の電子輸送物質、および上記した化合物からなる基を主鎖または側鎖に有する重合体などが挙げられる。

40

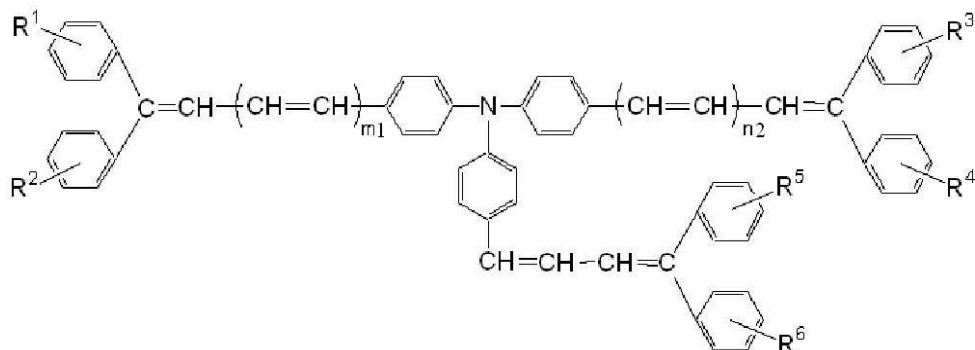
50

## 【 0 0 8 1 】

本実施形態では、電荷輸送材料として下記一般式(2)に示すプタジエン構造を有する化合物を用いることが高速化、高画質化を目的とした電荷輸送能向上の観点から好ましい。

## 【 0 0 8 2 】

## 【 化 8 】



一般式(2)

10

20

## 【 0 0 8 3 】

一般式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び、 $R^6$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、又は、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 $m_1$ 及び $n_2$ は0又は1を示す。

アルキル基としては炭素数1以上20以下のアルキル基が好ましく、アルコキシル基としては炭素数1以上20以下のアルコキシル基が好ましい。アリール基を置換する置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシル基、アルキル基、アリール基が挙げられる。

## 【 0 0 8 4 】

一般式(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び、 $R^6$ としては、上記の中でも、水素原子、アルキル基、又は、アルコキシル基が好ましく、水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、又は炭素数1以上3以下のアルコキシル基が好ましい。また、一般式(2)中の $m_1$ は1が好ましく、 $n_2$ は1が好ましい。

## 【 0 0 8 5 】

一般式(2)に示すプタジエン構造を有する化合物の好ましい具体例である例示化合物2-1から2-20を以下に示すが、本実施形態は、これら化合物に限定されるものではない。

## 【 0 0 8 6 】

30

40

## 【化 9】

例示 化合物 番号	n <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
2-1	1	0	H	H	H	H	H	H
2-2	1	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
2-3	1	0	4-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
2-4	1	0	H	H	4-Me	4-Me	H	H
2-5	1	0	H	H	3-Me	3-Me	H	H
2-6	1	0	4-Me	H	H	H	4-Me	H
2-7	1	0	4-MeO	H	H	H	4-MeO	H
2-8	1	0	H	H	4-MeO	4-MeO	H	H
2-9	1	0	4-MeO	H	4-MeO	H	4-MeO	4-MeO
2-10	1	0	3-Me	H	3-Me	H	3-Me	H
2-11	1	1	H	H	H	H	H	H
2-12	1	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me
2-13	1	1	4-Me	4-Me	H	H	4-Me	4-Me
2-14	1	1	H	H	4-Me	4-Me	H	H
2-15	1	1	H	H	3-Me	3-Me	H	H
2-16	1	1	4-Me	H	H	H	4-Me	H
2-17	1	1	4-MeO	H	H	H	4-MeO	H
2-18	1	1	H	H	4-MeO	4-MeO	H	H
2-19	1	1	4-MeO	H	4-MeO	H	4-MeO	4-MeO
2-20	1	1	3-Me	H	3-Me	H	3-Me	H

10

20

30

40

## 【0087】

電荷輸送層6に用いられるバインダー樹脂としては公知の樹脂を使用してもよいが、電気絶縁性のフィルムとして形成される樹脂が望ましい。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-Nカルバゾール、ポリビニルブチラル、ポリビニルフォルマル、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシ-メチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーワックス、ポリウレタン等があげられるが、これらに限定されるものではない。

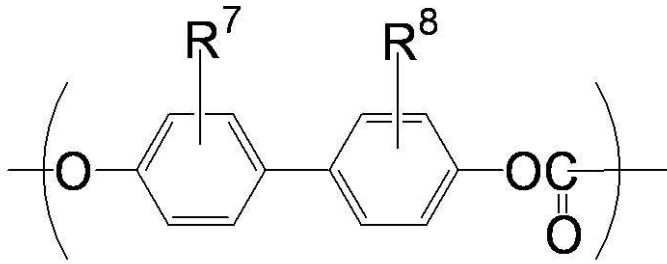
これらのバインダー樹脂は、単独又は2種類以上混合して用いられる。

## 【0088】

電荷輸送層6に用いられるバインダー樹脂として好ましくは、下記一般式(3)で表される繰り返し単位及び下記一般式(4)で表される繰り返し単位を含むポリカーボネート共重合体が挙げられる。

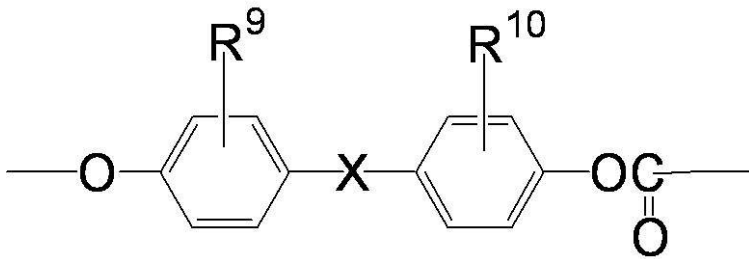
## 【0089】

【化10】



一般式 (3)

10



一般式 (4)

20

【0090】

一般式(3)及び一般式(4)中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び、 $R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数5以上7以下のシクロアルキル基、又は、炭素数6以上12以下のアリール基を表す。 $X$ は、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、直鎖若しくは分岐アルキレン基(好ましくは炭素数1以上12以下)、又は、シクロアルキレン基(好ましくは炭素数3以上12以下)を表す。

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び、 $R^{10}$ としては、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数6以上12以下のアリール基が好ましく、水素原子、メチル基、フェニル基がさらに好ましい。

30

【0091】

ポリカーボネート樹脂が上記一般式(3)で表される繰り返し単位と上記一般式(4)で表される繰り返し単位とを含むポリカーボネート共重合体である場合、ポリカーボネート共重合体中における上記一般式(3)で表される繰り返し単位の含有量としては、例えば5モル%以上95モル%以下が挙げられ、5モル%以上50モル%以下であってもよく、15モル%以上25モル%以下であってもよい。

【0092】

上記ポリカーボネート共重合体は、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル化合物等の原料を用い、ホスゲン等の炭酸エステル形成性化合物との重縮合又はビスアリールカーボネートとのエステル交換反応等の方法によって合成する。

40

【0093】

上記ポリカーボネート共重合体の粘度平均分子量としては、例えば、20000以上100000以下が挙げられ、30000以上80000以下であってもよく、40000以上70000以下であってもよい。

【0094】

電荷輸送層6は、フッ素粒子を含んでもよい。

フッ素粒子としては、例えばフッ素樹脂の粒子が挙げられ、フッ素樹脂としては、例えば、4フッ化エチレン樹脂、3フッ化塩化エチレン樹脂、6フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2フッ化2塩化エチレン樹脂およびそれらの共重

50

合体等が挙げられる。これらの中でも特に、4フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

【0095】

フッ素粒子の一次粒径としては、例えば0.05 μm以上1 μm以下の範囲が挙げられ、0.1 μm以上0.5 μm以下の範囲であってもよい。

電荷輸送層6中におけるフッ素粒子の含有量としては、例えば2質量%以上15質量%以下の範囲が挙げられる。

【0096】

上記電荷輸送層形成用の塗布液中にフッ素粒子を分散させるための分散方法としては、例えば、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル等のメディア分散機や、攪拌、超音波分散機、ロールミル、高圧ホモジナイザー、ナノマイザー等のメディアレス分散機を利用する方法が挙げられる。さらに、高圧ホモジナイザーとして、高圧状態で分散液を液-液衝突や液-壁衝突させて分散する衝突方式や、高圧状態で微細な流路を貫通させて分散する貫通方式などが挙げられる。

10

【0097】

また、塗布液中におけるフッ素粒子の分散安定剤として、例えば、フッ素系界面活性剤や、フッ素系グラフトポリマーを用いてもよい。フッ素系グラフトポリマーとしては、例えば、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、スチレン化合物等からなるマクロモノマー及びパーフルオロアルキルエチルメタクリレートよりグラフト重合された樹脂等が挙げられる。

20

上記フッ素系界面活性剤やフッ素系グラフトポリマーの添加量としては、例えば、フッ素粒子の質量に対して1%以上5%以下の質量が挙げられる。

【0098】

電荷輸送層6の厚みは5 μm以上50 μm以下、望ましくは10 μm以上35 μm以下が適当である。

電荷輸送層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。塗布に用いる溶剤としては、ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いられる。

30

【0099】

さらに、本実施形態の電子写真感光体には、画像形成装置中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光・熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤などの添加剤を添加してもよい。

たとえば、酸化防止剤としてはヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリーラルカン、ヒドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物などが挙げられる。

【0100】

酸化防止剤の具体的な化合物例として、フェノール系酸化防止剤では2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-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、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-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)、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、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、3,9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。ヒンダ

40

50

ードアミン系化合物ではビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ[4, 5]ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイミル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 3, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物などが挙げられる。有機イオウ系酸化防止剤としてジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-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、ペンタエリスリトール-テトラキス(-ラウリル-チオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。有機燐系酸化防止剤としてトリスノニルフェニルフォスフィート、トリフェニルフォスフィート、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)-フォスフィートなどが挙げられる。

有機硫黄系および有機燐系酸化防止剤は2次酸化防止剤と言われ、フェノール系あるいはアミン系などの1次酸化防止剤と併用することにより相乗効果が得られる。

#### 【0101】

光安定剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ジチオカルバメート系、テトラメチルピペリジン系などの誘導体が挙げられる。

ベンゾフェノン系光安定剤として2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。ベンゾトリアゾール系光安定剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラ-ヒドロフタルイミド-メチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラ-ヒドロフタルイミド-メチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-t-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-アミルフェニル)-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。その他の化合物として2, 4, ジ-t-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ニッケルジブチル-ジチオカルバメートなどがある。

#### 【0102】

また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として少なくとも1種の電子受容性物質を本実施形態の電子写真感光体に含有せしめてもよい。本実施形態の感光体に使用される電子受容性物質としては、例えば無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸などが挙げられる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系や、Cl、CN、NO<sub>2</sub>等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が

特によい。

【0103】

また、塗布液には、塗膜の平滑性向上のためのレベリング剤としてシリコンオイルを添加してもよい。

【0104】

本実施形態の電子写真感光体は、必要に応じて電荷輸送層6上に保護層を設けてもよい。この保護層は、帯電時の電荷輸送層の化学的变化を防止したり、感光層の機械的強度をさらに改善する為に用いられる。この保護層は、公知の保護層が用いられる。

【0105】

保護層の厚みは1 μm以上20 μm以下、望ましくは2 μm以上10 μm以下が適当である。

保護層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。

塗布に用いる溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いてよいが、下層を溶解しにくい溶剤を用いることが望ましい。

【0106】

本実施形態の電子写真感光体においては、電荷輸送層6を除いたときの電荷発生層5表面における波長780 nmの入射光の反射率が17%以上とされる。当該反射率が17%未満であると、前サイクル画像履歴が次の画像形成サイクルにて画質上観察される問題を生ずることがある。当該反射率は20%以上が好ましい。

反射率測定試料の調製方法としては、導電性支持体上に下引き層と電荷発生層と電荷輸送層とをこの順に積層して本実施形態の電子写真感光体を得た後に、電子写真感光体をトルエンなどの有機溶剤に浸漬し電荷輸送層を溶解することにより除去する方法が挙げられる。また、導電性支持体上に下引き層と電荷発生層とをこの順に積層した状態の試料を測定対象としてもよい。

【0107】

本実施形態において、電荷発生層5表面における波長780 nmの入射光の反射率は、例えば、下引き層形成用塗布液の粘度、塗布速度、及び、乾燥条件、並びに、電荷発生層形成用塗布液の粘度、及び、塗布速度を調整することで予め定められた値に設定される。

下引き層形成用塗布液の粘度としては、塗布温度において100 mPa・s以上300 mPa・s以下が望ましく、150 mPa・s以上250 mPa・s以下がさらに望ましい。下引き層形成用塗布液を浸漬塗布法により塗布する際の塗布速度としては、100 mm/min以上300 mm/min以下が望ましく、150 mm/min以上250 mm/min以下がさらに望ましい。下引き層形成用塗布液を塗布した後の乾燥条件としては、乾燥温度が150 以上200 以下が好ましく、170 以上190 以下がさらに好ましい。乾燥時間としては、15分以上50分以下が好ましく、20分以上40分以下がさらに好ましい。

電荷発生層形成用塗布液の粘度としては、塗布温度において1.2 mPa・s以上2.5 mPa・s以下が望ましく、1.4 mPa・s以上2.0 mPa・s以下がさらに望ましい。電荷発生層形成用塗布液を浸漬塗布法により塗布する際の塗布速度としては、30 mm/min以上200 mm/min以下が望ましく、40 mm/min以上120 mm/min以下がさらに望ましい。

【0108】

次に、本実施形態の電子写真感光体を備えた本実施形態の画像形成装置及びプロセスカートリッジについて説明する。

【0109】

< 画像形成装置 >

- 第1実施形態 -

10

20

30

40

50

図2は、第1実施形態の画像形成装置の基本構成を概略的に示している。図2に示す画像形成装置200は、本実施形態の電子写真感光体1と、電源209に接続され、電子写真感光体1を帯電させる接触帯電方式の帯電装置208と、帯電装置208により帯電された電子写真感光体1を露光して静電潜像を形成する静電潜像形成装置(露光装置)210と、露光装置210により形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像装置211と、電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像を被転写媒体500に転写する転写装置212と、転写後、電子写真感光体1の表面に残留するトナーを除去するトナー除去装置213と、電子写真感光体1の残留電位を除去する除電器214と被転写媒体500に転写されたトナー像を定着する定着装置215とを備える。なお、例えば、除電器214は必ずしも設けられている必要はないが、電子写真感光体が繰り返し使用される場合に、電子写真感光体の残留電位が次のサイクルに持ち込まれる現象が防止されるので、画像品質がより高められる。

10

また、本実施形態の電子写真感光体を用いることにより、例えば、電子写真感光体1が露光装置210を通過したのち帯電装置208を通過する間隔が240ms以下、また、電子写真感光体1が除電器214を通過したのち帯電装置208を通過する間隔が35ms以下のようにサイクル間隔が短い場合であっても、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい。

#### 【0110】

帯電装置208は接触型帯電手段である帯電ロールを有しており、電子写真感光体1を帯電させる際には帯電ロールに電圧が印加される。電圧の範囲としては、直流電圧は要求される感光体帯電電位に応じて絶対値で650V以上が望ましく、700V以上がさらに望ましい。また、電圧の範囲としては、1500V以下が望ましい。

20

接触型帯電手段は、帯電時に接触直前の微小ギャップによる放電、接触部での電荷交換、接触部通過後の微小ギャップによる放電という工程を持つため、感光体の内部電場を歪ませやすいという理由から前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りやすい。しかし、本実施形態の電子写真感光体を用いることで、作業履歴が次サイクルに残りにくくなる。

また、接触型帯電手段は非接触型の帯電手段に比較して帯電電位を上げにくく、仮に帯電電位を絶対値で650V以上と高帯電とした場合に、均一に電子写真感光体の表面を帯電させることが難しく作業履歴が次サイクルに残りやすいときがある。しかし、本実施形態の電子写真感光体を用いることで、接触型帯電手段による帯電電位が絶対値で650V以上と高帯電の場合であっても作業履歴が次サイクルに残りにくくなる。

30

#### 【0111】

また、電子写真感光体1を帯電させる際に交流電圧を重畳する場合は、ピーク間電圧が400V以上1800V以下、望ましくは800V以上1600V以下、さらに望ましくは1200V以上1600V以下が望ましい。交流電圧の周波数は50Hz以上2000Hz以下、望ましくは100Hz以上5000Hz以下である。

#### 【0112】

帯電ロールとしては、芯材の外周面に弾性層、抵抗層、保護層等を設けたものが好適に用いられる。帯電ロールは、感光体1に接触させることにより特に駆動手段を有しなくとも感光体1の回転に伴って回転し、帯電手段として機能するが、帯電ロールに駆動手段を取り付け、感光体1とは異なる周速度で回転させて帯電させてもよい。なお、印加電圧は直流電圧、直流電圧に交流電圧を重畳したもののいずれでもよい。

40

#### 【0113】

露光装置210としては、電子写真感光体表面を、半導体レーザ、LED(Light Emitting Diode)、液晶シャッター等の光源により所望の像様に露光する光学系装置等が用いられる。

#### 【0114】

現像装置211としては、一成分系、二成分系等の正規又は反転現像剤を用いた公知の現像装置等が用いられる。現像装置211に使用されるトナーの形状については、特に制限はなく、不定形、球形あるいは他の特定形状のものを使用してもよい。

50

## 【0115】

転写装置212としては、ローラー状の接触型帯電部材の他、ベルト、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、あるいはコロナ放電を利用したスコロトロン転写帯電器やコロトロン転写帯電器等、が挙げられる。

## 【0116】

トナー除去装置213は、転写工程後の電子写真感光体1の表面に付着する残存トナーを除去するためのもので、これにより清浄面化された電子写真感光体1は上記の画像形成プロセスに繰り返し供される。トナー除去装置213としては、異物除去部材(クリーニングブレード)の他、クリーニングブラシ、クリーニングロール等が用いられるが、これらの中でもクリーニングブレードを用いることが望ましい。また、クリーニングブレードの材質としてはウレタンゴム、ネオプレンゴム、シリコンゴム等が挙げられる。

10

## 【0117】

- 第2実施形態 -

図3は第2実施形態の画像形成装置の基本構成を概略的に示している。図3に示す画像形成装置220は中間転写方式の画像形成装置であり、ハウジング400内において4つの電子写真感光体1a, 1b, 1c, 1dが中間転写ベルト409に沿って相互に並列に配置されている。例えば、感光体1aがイエロー、感光体1bがマゼンタ、感光体1cがシアン、感光体1dがブラックの色からなる画像をそれぞれ形成する。

## 【0118】

ここで、画像形成装置220に搭載されている電子写真感光体1a, 1b, 1c, 1dは、それぞれ本実施形態の電子写真感光体である。

20

電子写真感光体1a, 1b, 1c, 1dはそれぞれ一方向(紙面上は反時計回り)に回転し、その回転方向に沿って帯電ロール402a, 402b, 402c, 402d、現像装置404a, 404b, 404c, 404d、1次転写ロール410a, 410b, 410c, 410d、クリーニングブレード415a, 415b, 415c, 415dが配置されている。現像装置404a, 404b, 404c, 404dはそれぞれトナーカートリッジ405a, 405b, 405c, 405dに収容されたブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの4色のトナーを供給し、また、1次転写ロール410a, 410b, 410c, 410dはそれぞれ中間転写ベルト409を介して電子写真感光体1a, 1b, 1c, 1dに接している。

30

## 【0119】

さらに、ハウジング400内にはレーザ光源(露光装置)403が配置されており、レーザ光源403から出射されたレーザ光を帯電後の電子写真感光体1a, 1b, 1c, 1dの表面に照射する。これにより、電子写真感光体1a, 1b, 1c, 1dの回転工程において帯電、露光、現像、1次転写、クリーニング(トナー等の異物除去)の各工程が順次行われ、各色のトナー像が中間転写ベルト409上に重ねて転写される。中間転写ベルト409は駆動ロール406、背面ロール408及び支持ロール407によって張力をもって支持されており、これらのロールの回転によりたわみを生じることなく回転する。また、2次転写ロール413は、中間転写ベルト409を介して背面ロール408と接するように配置されている。背面ロール408と2次転写ロール413との間を通った中間転写ベルト409は、例えば駆動ロール406の近傍に配置されたクリーニングブレード416により清浄面化された後、次の画像形成プロセスに繰り返し供される。

40

## 【0120】

また、ハウジング400内には被転写媒体を収容する容器411が設けられており、容器411内の紙などの被転写媒体500が移送ロール412により中間転写ベルト409と2次転写ロール413との間、さらには相互に接する2個の定着ロール414の間に順次移送された後、ハウジング400の外部に排出される。

## 【0121】

なお、上述の説明においては中間転写体として中間転写ベルト409を使用する場合について説明したが、中間転写体は、上記中間転写ベルト409のようにベルト状であって

50

もよいし、ドラム状であってもよい。ベルト状とする場合、中間転写体の基材を構成する樹脂材料としては、公知の樹脂が用いられる。例えば、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂（PC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアルキレンテレフタレート（PAT）、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）/PC、ETFE/PAT、PC/PATのブレンド材料、ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド等の樹脂材料及びこれらを主原料としてなる樹脂材料が挙げられる。さらに、樹脂材料と弾性材料をブレンドして用いてもよい。

#### 【0122】

また、上記実施形態にかかる被転写媒体とは、電子写真感光体上に形成されたトナー像を転写する媒体であれば特に制限はない。例えば、図2に示した第1実施形態のように電子写真感光体1から直接、紙等の被転写媒体に転写する場合は、紙等が被転写媒体である。また、図3に示した第2実施形態のように中間転写体を用いる場合には、中間転写体が被転写媒体である。

10

#### 【0123】

上記のように本実施形態の電子写真感光体1を備えた画像形成装置200、220であれば、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい。

#### 【0124】

<プロセスカートリッジ>

図4は、本実施形態の電子写真感光体を備えるプロセスカートリッジの一例の基本構成を概略的に示している。このプロセスカートリッジ300は、電子写真感光体1と共に、帯電装置208、現像装置211、トナー除去装置213、露光のための開口部218、及び、除電露光のための開口部217を、取り付けレール216を用いて組み合わせて一体化したものである。

20

そして、このプロセスカートリッジ300は、転写装置212と、定着装置215と、図示しない他の構成部分とからなる画像形成装置本体に対して着脱自在としたものであり、画像形成装置本体とともに画像形成装置を構成する。

#### 【0125】

上記のように本実施形態の電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ300であれば、前サイクルの作像履歴が次サイクルに残りにくい。

#### 【実施例】

30

#### 【0126】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0127】

[実施例1]

酸化亜鉛（平均粒子径：70nm、テイカ社製、比表面積値：15m<sup>2</sup>/g）100質量部をメタノール500質量部と攪拌混合し、シランカップリング剤として、KBM603（信越化学社製）0.75質量部を添加し、2時間攪拌した。その後、メタノールを減圧蒸留にて留去し、120℃で3時間焼き付けを行い、シランカップリング剤表面処理酸化亜鉛粒子を得た。

40

#### 【0128】

前記表面処理を施した酸化亜鉛粒子60質量部と、上記特定の反応性アクセプター物質の具体例1-6を1.2質量部と、硬化剤としてブロック化イソシアネート（スミジュール3173、住友バイエルンウレタン社製）13.5質量部と、ブチラル樹脂（BM-1、積水化学社製）15質量部とを、メチルエチルケトン85質量部に溶解した溶液38質量部と、メチルエチルケトン25質量部とを混合し、直径1mmのガラスビーズを用いてサンドミルにて4時間の分散を行い、分散液を得た。得られた分散液に、触媒としてジオクチルスズジラウレート0.005質量部と、シリコーン樹脂粒子（トスパール145、GE東芝シリコーン社製）4.0質量部とを添加し、下引き層形成用塗布液を得た。下引き層形成用塗布液の塗布温度（24℃）における粘度は235mPa・sであった。

50

この塗布液を、浸漬塗布法にて塗布速度  $220 \text{ mm/min}$  で直径  $30 \text{ mm}$  のアルミニウム基材上に塗布し、 $180$ 、 $40$  分の乾燥硬化を行い厚さ  $25 \mu\text{m}$  の下引き層を得た。

【0129】

次に、電荷発生材料として、CuK 特性 X 線に対するブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の少なくとも  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  及び  $28.3^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶  $15$  質量部、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体樹脂 (VMCH、日本ユニオンカーバイド社製)  $10$  質量部および *n*-ブチルアルコール  $300$  質量部からなる混合物を、直径  $1 \text{ mm}$  のガラスビーズを用いてサンドミルにて  $4$  時間分散して電荷発生層形成用塗布液を得た。電荷発生層形成用塗布液の塗布温度 ( $24$ ) における粘度は  $1.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であった。この塗布液を前記下引き層上に浸漬塗布法にて塗布速度  $65 \text{ mm/min}$  で浸漬塗布し、 $150$  で  $10$  分間乾燥して電荷発生層を得た。

10

【0130】

次に、4フッ化エチレン樹脂粒子  $8$  質量部 (平均粒径:  $0.2 \mu\text{m}$ ) と、フッ化アルキル基含有メタクリルコポリマー (重量平均分子量  $30000$ )  $0.01$  質量部とを、テトラヒドロフラン  $4$  質量部、トルエン  $1$  質量部とともに  $20$  の液温に保ち、 $48$  時間攪拌混合し、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液 A を得た。

次に、電荷輸送物質として下記構造式 1 を示す化合物 (一般式 (2) において、 $n_2 = 1$ 、 $m_1 = 1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び  $R^6$  が全て H のもの、トリス [4-(4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエニル)フェニル]アミン) を  $4$  質量部、バインダー樹脂として、下記構造式 2 および下記構造式 3 の繰り返し単位からなるポリカーボネート共重合体 (粘度平均分子量  $40000$ )  $6$  質量部、酸化防止剤として 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール  $0.1$  質量部を混合して、テトラヒドロフラン  $24$  質量部及びトルエン  $11$  質量部を混合溶解して、混合溶解液 B を得た。

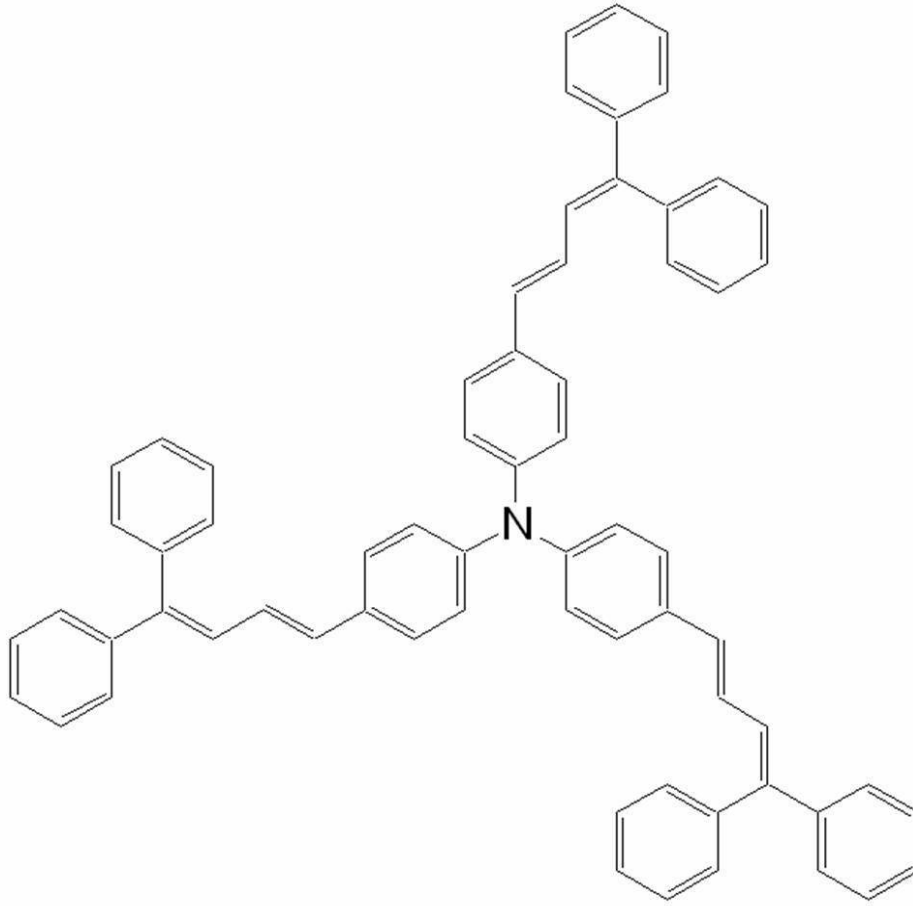
20

この B 液に前記 A 液を加えて攪拌混合した後、微細な流路を持つ貫通式チャンバーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興行株式会社製) を用いて、 $500 \text{ kgf/cm}^2$  まで昇圧しての分散処理を  $6$  回繰り返した液に、フッ素変性シリコンオイル (商品名: FL-100 信越シリコン社製) を  $5 \text{ ppm}$  添加し、十分に攪拌して電荷輸送層形成用塗布液を得た。この塗布液を電荷発生層上に  $24 \mu\text{m}$  の厚さで塗布して  $135$  で  $25$  分間乾燥して電荷輸送層を形成し、目的の電子写真感光体を得た。このようにして得た電子写真感光体を感光体 1 とした。

30

【0131】

【化 1 1】



10

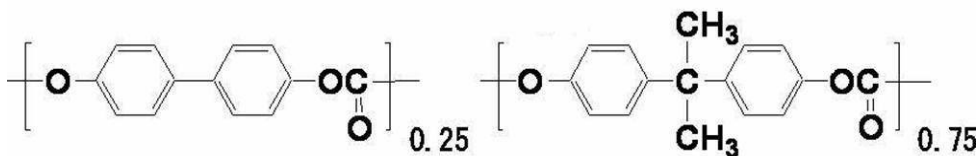
20

構造式 1

【 0 1 3 2】

30

【化 1 2】



構造式 2

構造式 3

【 0 1 3 3】

&lt; 評価 &gt;

感光体 1 を用いて、下記評価を実施した。

40

【 0 1 3 4】

- ゴースト -

ゴーストは、DocuPrint 505（富士ゼロックス社製）の改造機（図 2 に示す構成を有する画像形成装置）に感光体 1 を組みこんで、28 ～ 85 RH% の雰囲気下で幅 2 mm の画像密度 100% チャートを 2000 枚連続プリントし、その直後に画像密度 30% の全面ハーフトーン画像をプリントし、当該プリント上の濃度変化を目視することで評価した。評価基準は以下のとおりである。得られた結果を表 1 に示す。

なお、DocuPrint 505 の帯電手段は接触型帯電手段であり、帯電電位を - 650 V に調整した。

【 0 1 3 5】

50

：濃度変化なし。

- ：かすかに濃度変化を認識できるが実用上問題のないレベル。

：わずかな濃度変化があり実用上問題のあるレベル。

x ：顕著な濃度変化があり実用上問題のあるレベル。

【0136】

- 残留電位 -

残留電位 (V) は、DocuPrint 505 (富士ゼロックス) の改造機に感光体 1 を組みこんで、28 85RH% の雰囲気下で画像密度 5% のランダムチャートを 5000 枚連続プリントし、その直後に帯電装置 208 と露光装置 210 の中間に表面電位プローブを設置し、表面電位計トレック 334 (トレック社製) を用いて測定することで評価した。得られた結果を表 1 に示す。

10

【0137】

- 反射率 -

反射率 (%) は、電荷発生層まで形成したドラムをハロゲンランプにより光照射し、反射した光の波長 780nm の光強度を分光光度計 (大塚電子社製 MPCD-3000) により、ドラム周方向 24 点、軸方向 10 点測定した平均値を用いて評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【0138】

[ 実施例 2 ]

実施例 1 において、特定の反応性アクセプター物質の具体例 1-6 を 3.3 質量部用いた以外は実施例 1 と同様にして感光体 2 を作成し、実施例 1 と同様にして評価した。

20

得られた結果を表 1 に示す。

【0139】

[ 実施例 3 ]

実施例 1 において、下引き層の乾燥温度を 185 とし、電荷発生層の塗布速度を 55 mm/min とした以外は実施例 1 と同様にして感光体 3 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

【0140】

[ 実施例 4 ]

電荷輸送材料として、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1, 1'] ビフェニル - 4, 4' - ジアミン 4 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感光体 4 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

30

得られた結果を表 1 に示す。

【0141】

[ 実施例 5 ]

帯電ロール端部に絶縁性の樹脂カラーを装着し、感光体と帯電ロール間のギャップを 50 μm に調整し非接触帯電を行った以外は実施例 1 と同様の構成としたものを実施例 5 とし、実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

40

【0142】

[ 実施例 6 ]

帯電電位を -630V に調整した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

【0143】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 において、下引き層の乾燥温度を 195 とし、電荷発生層の塗布速度を 140 mm/min とした以外は実施例 1 と同様にして感光体 C1 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

50

## 【 0 1 4 4 】

## [ 比較例 2 ]

実施例 1 において、下引き層の乾燥温度を 1 9 2 . 5 とし、電荷発生層の塗布速度を 8 0 m m / m i n とした以外は実施例 1 と同様にして感光体 C 2 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 5 】

## [ 比較例 3 ]

酸化亜鉛（平均粒子径：7 0 n m、テイカ社製、比表面積値：1 5 m<sup>2</sup> / g）1 0 0 質量部をメタノール 5 0 0 質量部と攪拌混合し、シランカップリング剤として、K B M 6 0 3（信越化学社製）0 . 7 5 質量部を添加し、2 時間攪拌した。その後、メタノールを減圧蒸留にて留去し、1 2 0 で 3 時間焼き付けを行い、シランカップリング剤表面処理酸化亜鉛粒子を得た。

10

前記表面処理を施した酸化亜鉛粒子 6 0 質量部と、硬化剤としてブロック化イソシアネート（スミジュール 3 1 7 3、住友バイエルンウレタン社製）1 3 . 5 質量部と、ブチラール樹脂（B M - 1、積水化学社製）1 5 質量部とを、メチルエチルケトン 8 5 質量部に溶解した溶液 3 8 質量部と、メチルエチルケトン 2 5 質量部とを混合し、直径 1 m m のガラスビーズを用いてサンドミルにて 4 時間の分散を行い、分散液を得た。得られた分散液に、触媒としてジオクチルスズジラウレート 0 . 0 0 5 質量部と、シリコーン樹脂粒子（トスパール 1 4 5、G E 東芝シリコーン社製）4 . 0 質量部とを添加し、下引き層形成用塗布液を得た。塗布液を得たのち、大気下で塗布液を静置して溶剤を揮発させ、下引き層形成用塗布液の塗布温度（2 4 ）における粘度を 2 3 5 m P a ・ s とした以外は実施例 1 と同様にして感光体 C 3 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

20

得られた結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 6 】

## [ 比較例 4 ]

下引き層に、反応性アクセプター物質としてトリスビピリジニルテニウム錯体（アルドリッチ社製）0 . 5 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感光体 C 4 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 1 4 7 】

## [ 比較例 5 ]

電荷発生材料として、C u K 特性 X 線に対するブラッグ角（2 ± 0 . 2 °）の少なくとも 7 . 4 °、1 6 . 6 °、2 5 . 5 ° 及び 2 8 . 3 ° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶 1 5 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして感光体 C 5 を作製し、実施例 1 と同様にして評価した。

得られた結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 8 】

表 1 には、露光から帯電装置による一次帯電までの経過時間、除電から帯電装置による一次帯電までの経過時間、及び、帯電電位についても併せて記載する

40

## 【 0 1 4 9 】

【表 1】

	反射率 (%)	露光一次帯 電時間 (msec)	除電一次帯 電時間 (msec)	帯電電位 (-V)	ゴース ト	残留電位 (-V)
実施例1	17	235	30	650	○	40
実施例2	17	235	30	665	○	25
実施例3	20	210	27	875	○	30
実施例4	17	235	30	635	○	65
実施例5	17	235	30	635	○	45
実施例6	17	235	47	630	○-	100
比較例1	10	235	30	650	×	50
比較例2	15	338	47	660	×	40
比較例3	12	235	30	650	×	60
比較例4	10	235	30	650	×	100
比較例5	10	235	30	650	△	200

10

20

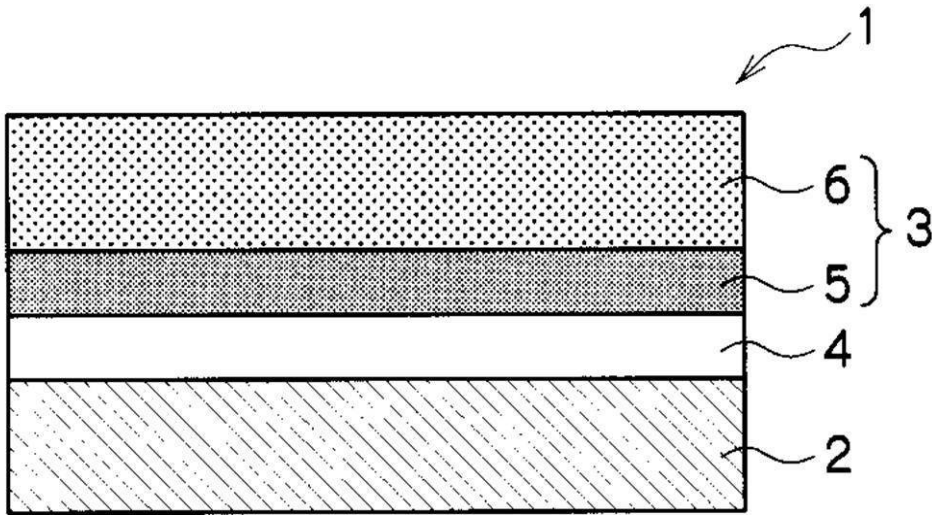
## 【符号の説明】

## 【0150】

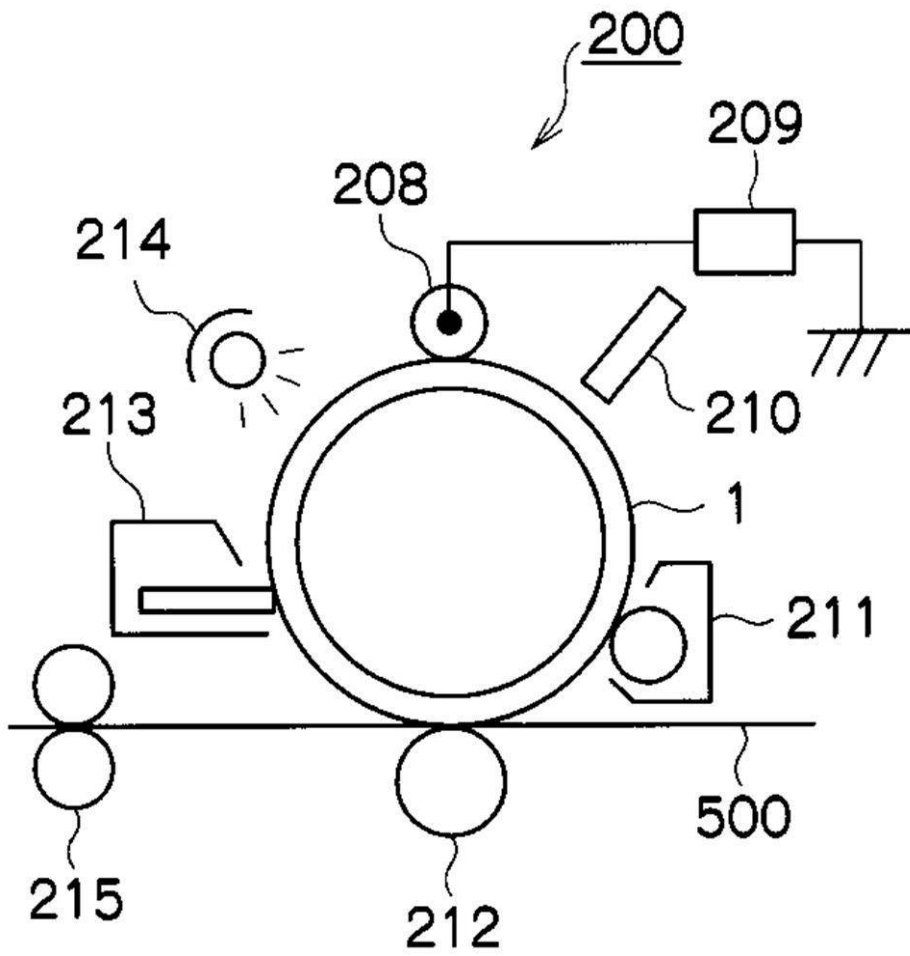
1, 1a, 1b, 1c, 1d 電子写真感光体、2 導電性支持体、3 感光層、4 下引き層、5 電荷発生層、6 電荷輸送層、200 画像形成装置、208 帯電装置、210 露光装置、211 現像装置、212 転写装置、213 トナー除去装置、214 除電器、215 定着装置、220 画像形成装置、300 プロセカートリッジ、404a, 404b, 404c, 404d 現像装置、500 被転写媒体

30

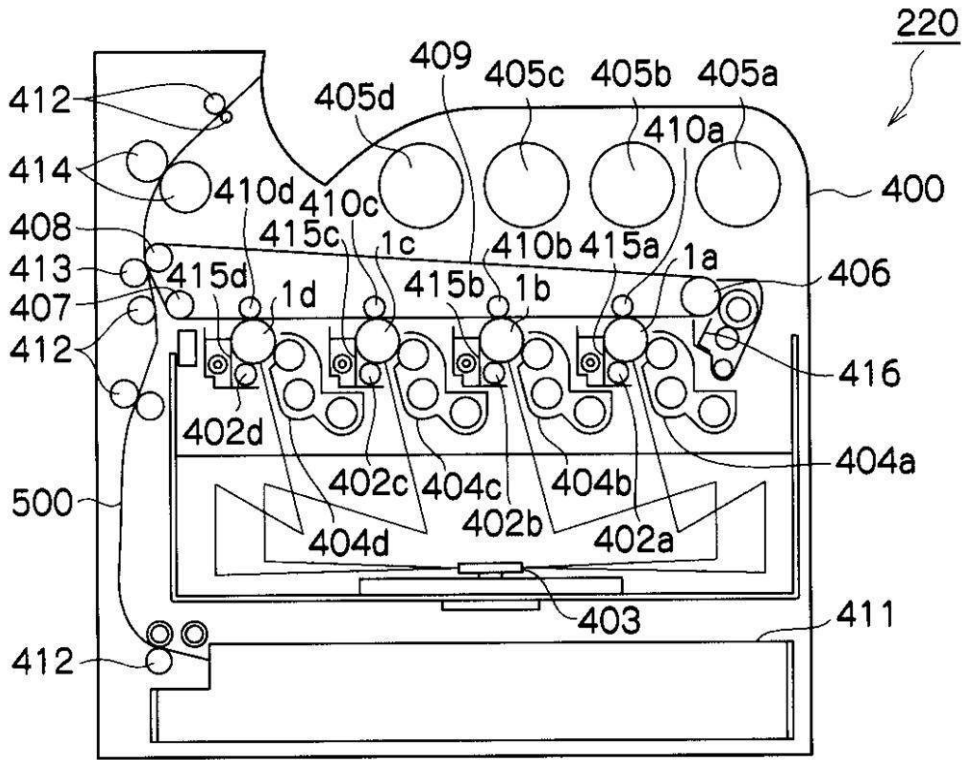
【図1】



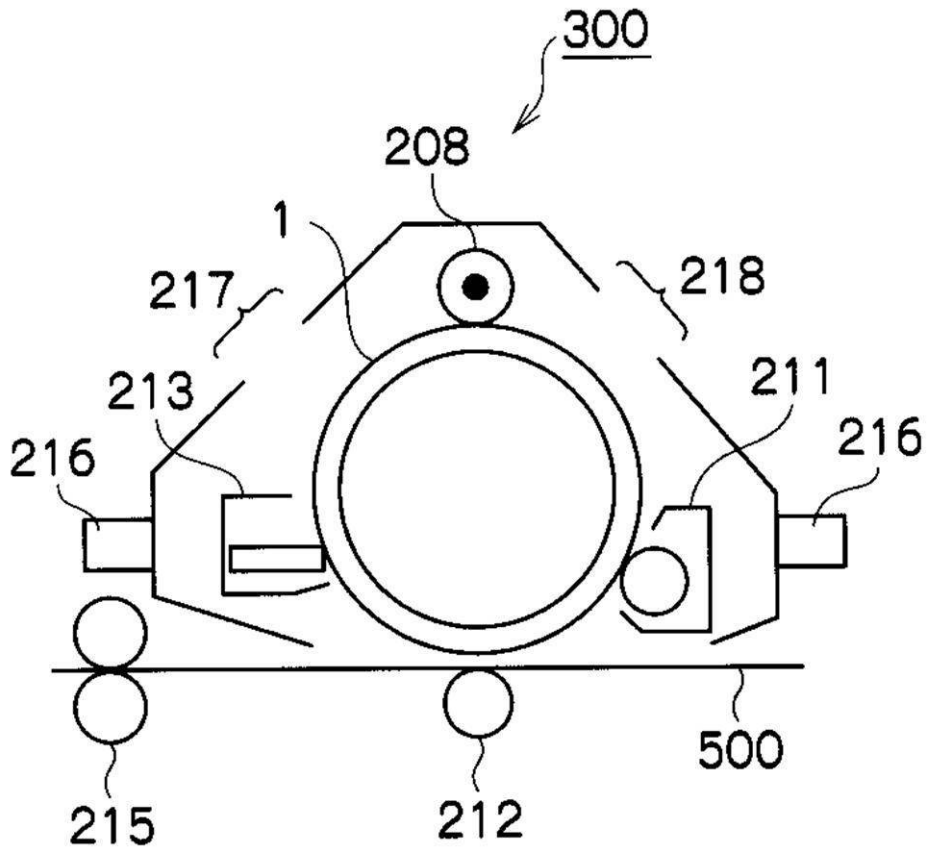
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



## 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 1

(72)発明者 小関 一浩  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 中村 博史  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 井手 健太  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 野中 聡洋  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 成田 幸介  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 川崎 晃弘  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA13 AA19 AA20 AA28 AA34 AA37 AA44 BA13 BA14 BA39  
BA63 BB20 BB26 CA22 FA18 FA27 FC01