

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4145513号
(P4145513)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G	5/047	(2006.01)	G03G	5/047	
G03G	5/06	(2006.01)	G03G	5/06	3 1 2
G03G	5/07	(2006.01)	G03G	5/07	1 0 3
G03G	9/08	(2006.01)	G03G	9/08	
G03G	15/01	(2006.01)	G03G	15/01	1 1 1 A

請求項の数 3 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2001-253849 (P2001-253849)
 (22) 出願日 平成13年8月24日(2001.8.24)
 (65) 公開番号 特開2002-148827 (P2002-148827A)
 (43) 公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)
 審査請求日 平成18年7月26日(2006.7.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-261932 (P2000-261932)
 (32) 優先日 平成12年8月30日(2000.8.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100105681
 弁理士 武井 秀彦
 (72) 発明者 紙 英利
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

審査官 高松 大

最終頁に続く

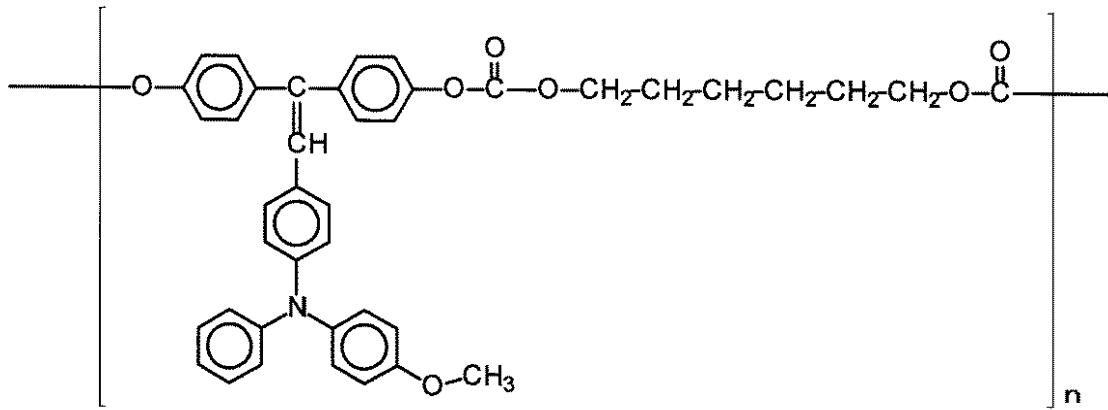
(54) 【発明の名称】フルカラー電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも電子写真感光体、帯電手段、および画像露光手段、現像手段、転写手段を具備してなる画像形成要素を少なくとも有するフルカラー電子写真装置であって、トナー像を形成する画像形成要素に搭載された現像手段に使用するカラートナーの体積平均粒径が6 μm以下であり、電子写真感光体が少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した有機系電子写真感光体であり、該電荷輸送層は、下記構造式(1)乃至(5)で表される高分子電荷輸送物質から選ばれる1種以上の高分子電荷輸送物質を含有し、且つ、CS-10 摩耗輪を装着したテーパ摩耗試験機により、荷重250gf、回転速度60rpmで1000回転させたときの該電荷輸送層の摩耗量が5.0mg以下を示し、且つ、この電荷輸送層の水蒸気透過度が $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{ h}^{-1}$ 以下である有機系電子写真感光体であることを特徴とするフルカラー電子写真装置。

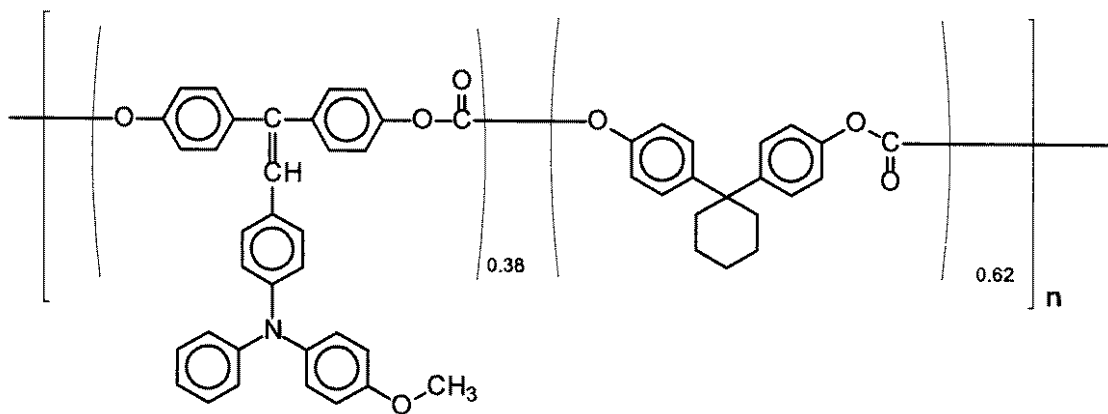
【化 1】



10

構造式 (1)

【化 2】

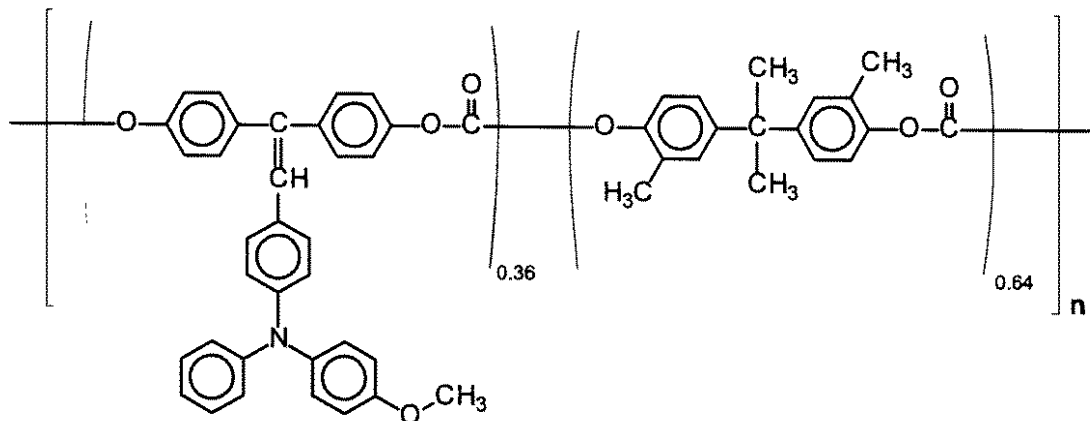


20

30

構造式 (2)

【化 3】

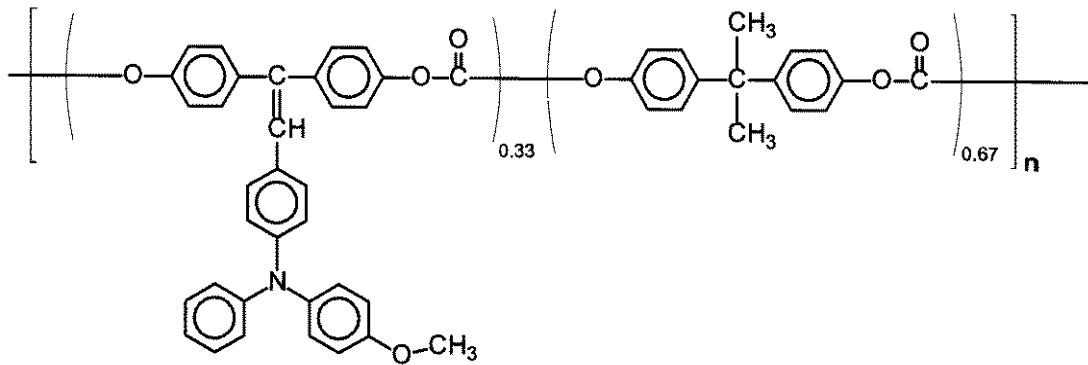


40

構造式 (3)

50

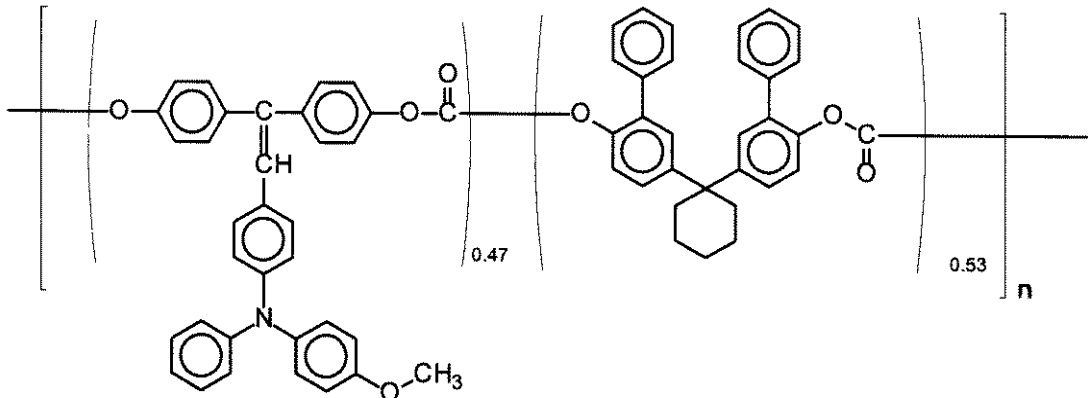
【化 4】



構造式 (4)

10

【化 5】



構造式 (5)

20

30

【請求項 2】

前記電子写真感光体の電荷輸送層膜厚が $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真装置。

【請求項 3】

中間転写体と、電子写真感光体上のトナー像を中間転写体上に転写する第 1 の転写手段と、前記中間転写体上のトナー像を受像媒体に転写する第 2 の転写手段を備えた中間転写方式のフルカラー電子写真装置であり、前記中間転写体上に各色のトナー像を順次重ね合わせた後に前記第 2 の転写手段により一括して受像媒体に転写して、フルカラー画像を形成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真装置。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特にフルカラー電子写真装置に好適な電子写真方式の画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真装置は画像形成装置の中でも高速記録性に優れていることから、オフィスユースだけでなくパーソナルユースにおいても幅広く用いられはじめている。これに伴

50

い、装置の小型化やマシントラブルの抑制化に対する具体化が市場から強く要求されている。また、情報技術の著しい発達により、電子写真装置もこれに応じた進化が要求されている。情報技術の発達は万人がカラードキュメントの作成を容易としており、これにより、例えば、会議用途にカラードキュメントを複数部、且つ短時間のうちにプリントアウトしたいシーンが頻繁に発生している。しかしながら、これに応える手段が現在欠如している。

【 0 0 0 3 】

更に、情報技術の発達はデジタルカメラやイメージスキャナーを用いた画像処理を万人が利用できるようにしている。人物画や風景画像などをコンピューターに取り込み、加工、保存、プリントアウトすることも一般的となりつつある。このため、電子写真装置による出力画像の画質もビジネスカラーからナチュラルカラーへの高画質化への転換が強く期待されている。

10

【 0 0 0 4 】

従来より電子写真プロセスで用いられるトナーは体積平均粒径が10 μ m程度のものが多い。印刷インキの顔料粒径がサブミクロンであることを勘案すると、トナー粒径は非常に大きな画像形成材料と言える。例えば、風景や人物などの画像を粒径の大きな(10 μ m前後)トナーでプリントアウトすると、解像度や階調性に限度があるため、出力画像にナチュラルな風合いは得られにくい。これは写真画質とは異なるいわば電子写真的な画質(ビジネスカラー画質)となる。

【 0 0 0 5 】

このため、電子写真装置が高画質化を獲得するためには小粒径トナーを使用する必要がある。一般的に、トナーの粒子径は小さければ小さいほど、高解像で高画質の画像を得るために有利であるといわれている。しかしながら、小粒径トナーはその流動性や感光体上の転写残トナーのクリーニング性に対して不利に作用する。また、感光体表面へのトナーフィルミングが生じやすい。このような不具合を解消するために流動化剤の多量併用やクリーニングブレードの感光体への押圧力を高める等のクリーニング条件の最適化が図られることになる。結果、感光体表面は多量の添加剤によって、あたかもクレンザーで研磨されてしまう如く、激しい摩耗を来してしまう。これに対して何らかの対策が講じられなければ、使用間もなくメダカ状の異常画像(トナー、現像剤による黒点または白点のメダカ形状の異常画像)を出力したり、カブリが発生することとなる。

20

30

【 0 0 0 6 】

したがって、電子写真プロセスにおける高画質化には小粒径トナーを用いた作像が必要であると同時に感光体の高耐久化が必要であり、これができない場合、高画質化は成立困難となる。

これまで、感光体の耐摩耗性を向上させる従来技術として、以下に記載する提案がなされてきた。

【 0 0 0 7 】

(1) 電荷輸送層の膜強度向上化による手段

例えば、特開平10-288846号公報、特開平10-239870号公報には、バインダーとしてポリアリレートを用いることによる感光体の耐摩耗性向上化が提案されている。また、特開平10-239871号公報、特開平9-160264号公報には、バインダーとしてポリカーボネートを用いることによる感光体の耐摩耗性向上化が提案されている。また更に、特開平10-186688号公報にはターフェニル骨格を有するポリエステル樹脂を、特開平10-186687号公報にはトリフェニルメタン骨格を有するポリエステル樹脂を、特開平5-40358号公報にはフルオレン骨格を有するポリエステル樹脂をそれぞれバインダーとして用いることによる感光体の耐摩耗性向上化が提案されている。

40

【 0 0 0 8 】

(2) 電荷輸送層の摩擦係数低減化による手段

例えば、特開平10-246978号公報、特開平10-20534号公報には、電荷

50

輸送層中にシロキサン成分を含有することによる感光体の摩擦係数の低減化が提案されている。また、特開平5 - 265241号公報、特開平8 - 328286号公報には、電荷輸送層中にフッ素樹脂粒子を含有することによる感光体の摩擦係数の低減化が提案されている。これらの提案は、感光体表面の摩擦係数を低減させることにより、感光体表面に印加される当接圧を低下せしめ、この結果、感光体の耐摩耗性を向上させる手段であると考えられる。

【0009】

(3) 電荷輸送層の改質による手段

例えば、特開平1 - 129260号公報、特開平8 - 101517号公報には、電荷輸送層にフィラーを含有させることによる感光体の耐摩耗性向上化が提案されている。また、特開平9 - 12637号公報、特開平9 - 235442号公報には、スチレン系エラストマーを含有したポリマーブレンドを電荷輸送層のバインダーとして用いることによる感光体の耐摩耗性向上化が提案されている。

【0010】

上記、(1) ~ (3) は、いずれも光減衰の感度の制約から感光層中に大量の低分子電荷輸送物質を含有する必要がある。低分子電荷輸送物質は、膜の脆化を著しくもたす材料であり、低分子電荷輸送物質の含有量に比例して感光層の耐摩耗性は急激に劣化する。このため、低分子電荷輸送物質に起因する感光体表面のキズの発生、及び膜削れが激しく、上記(1) ~ (3) に記載した如何なる手段を用いても大きな効果を得ることができなかった。

この他、感光体表層の耐摩耗性を向上させる手段としては、以下に示す提案がされている。

【0011】

(4) 保護層を設けることによる手段

例えば、特開平10 - 177268号公報には、電荷輸送層の更に上層に保護層を設けることによる感光体の耐摩耗性向上化が提案されている。

しかしながら、表面保護層を設けた場合、酸化性物質が感光体表面に滞留してしまい、画像流れを伴うことが少なくない。また、感度劣化等の静電特性が犠牲になる場合が多く、有効な手段であるということとはできない。

【0012】

(5) 高分子電荷輸送物質を含有することによる手段

以上の事情を鑑み、近年、低分子電荷輸送物質の代わりに高分子電荷輸送物質を用いる手段が提案されている(特開平7 - 325409号公報)。かかる手段は感光層中の樹脂成分比を極めて大きくすることが可能であるため、良好な耐摩耗性を示すことが期待される。しかしながら、単に低分子電荷輸送物質を高分子電荷輸送物質に変更するだけでは十分な耐摩耗性を感光体に付与できないケースも多く、電荷輸送物質の高分子化が直接、耐摩耗性向上に結びつくとは断定できない。

【0013】

また、本発明者は高分子電荷輸送物質が含有される感光体の耐久評価において、モノクロ画像出力とカラー画像出力の繰り返し印刷により、感光体の摩耗速度が異なる現象に直面した。特にカラー画像を出力した方が摩耗量が多く、概してカラートナーの方が感光体に与えるハザードが大きいものと推測している。これは従来型の電荷輸送層として、低分子電荷輸送物質とバインダー樹脂との固溶体(以下、簡単のため、低分子 - 電荷輸送層と称することがある。)でも同じ現象が見られ、且つ程度も高分子電荷輸送物質を用いるものよりも激しいことが多い。

【0014】

高分子電荷輸送物質を用いる場合においても、高耐久化が得られていないのが現状であり、更にカラートナーを使用した場合に膜削れが激しくなる知見も得られている。かかる問題の解決手段は見い出されていないのが現状であり、感光体の耐久性が電子写真装置のカラー出力の高画質化を遅らせていると見なされる。

【 0 0 1 5 】

次に、耐摩耗性以外の因子によって感光体の耐久性を改善する手段として、以下に示す提案がなされている。

(6) 酸化防止剤添加による手段

例えば、特開昭 5 7 - 1 2 2 4 4 4 号公報、特開昭 6 1 - 1 5 6 0 5 2 号公報には、感光層中に酸化防止剤を添加する提案がなされている。

【 0 0 1 6 】

(7) 可塑剤添加による手段

例えば、特開平 8 - 2 7 2 1 2 6 号公報、特開平 8 - 9 5 2 7 8 号公報には、感光層中に可塑剤を添加する提案がなされている。

【 0 0 1 7 】

上記(6)、(7)による手段は、大量印刷による感光層の帯電性劣化の抑制に有効な手段であるといえる。しかしながら、以上の化合物を低分子電荷輸送物質とバインダー樹脂から構成される低分子分散型電荷輸送層に適用する場合、既にバインダー樹脂には低分子電荷輸送物質が高濃度に分散されているため、これら化合物の添加量は極めて制限されたものとなる。したがって、添加による大きな効果は期待できない。

また、かかる低分子分散型電荷輸送層は、ガラス転移点が低い場合が多く、上記化合物を更に添加すると、ガラス転移点が機内温度まで低下するケースが少なくない。このとき、感光層の変形やトナーの融着などを誘発させてしまうため、かかる電荷輸送層に対しては必ずしも有用な手段とはいえない。

【 0 0 1 8 】

電子写真装置による画像形成では、帯電から除電に至る複数のプロセスの中に多くの不安定要因が内在し、一つでも安定性が欠如すると画像品質が確保できなくなる。このことは装置のカラー化を推進させた場合、プロセスの安定性に対する画像品質の影響は一層厳しいものとなる。現時点では装置のデジタル化が機械的変動や材料の変動要因を制御し安定化させているが、パーソナルユースやスモールオフィス用途への対応として、装置の小型化や低コスト化を図る場合、この制御を付加することが困難となる。このため、上記課題を解決するには感光体の高耐久化が必須となる。

【 0 0 1 9 】

しかしながら、以上に記載した如く、感光体の高耐久化について提案されてきた従来の技術は、耐摩耗性、静電特性上の耐久性に関わる一面を向上しようとするものであり、これらの耐久性を同時に向上させる技術とは言い難い。加えて、一方の耐久性向上化を試みた場合、他方の耐久性が劣化するような、両者の耐久性がトレードオフの関係になるケースが少なくない。従来提案されてきた技術は感光体の特定性能の向上には有用であると言えるものの、直接、感光体の高耐久化を果たす技術とは言いきれない。

【 0 0 2 0 】

また、小粒径のカラートナーを使用すると、従来のモノクロトナーと比較して感光体が受けるハザードが大きくなる知見が得られている。感光体がこのハザードの耐性を高めることが可能になれば、トナーや電子写真プロセスの種類に対する適用範囲が広がり、パーソナルユースへの応用も可能とするシンプルな高画質カラー電子写真装置の提供が実現される。しかしながら、従来技術ではこの答えが見あたらず、且つ、ハザードの機構も不明であるため、感光体の材料特性が電子写真装置の高画質化を停滞させているのが実状と言える。

【 0 0 2 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、高解像度フルカラー画像出力を可能とする電子写真感光体および電子写真装置を提供することを目的とする。

【 0 0 2 2 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は、特に小粒径のカラートナーを用いた感光層の膜削れについて、摩耗の形態

10

20

30

40

50

がモノクロトナーを用いた場合と異なることと、これによる耐摩耗性を向上させる因子がテーバー摩耗試験によるアブレッシブ摩耗と相関があることを見出した。また、このアブレッシブ摩耗の耐性を特定する感光体を用いることで、メダカ状の異常画像やカブリの発生が少ない高解像度の画像出力が可能な電子写真感光体と電子写真装置を提供できることを見出した。

【 0 0 2 3 】

更に、感光体の静電特性面の耐久性を感光体表層の水蒸気透過度と相関があることを確認し、これを特定することで繰り返し印刷を行なっても安定した高解像度の画像が得られることを見出した。これに加えて、感光体表面の水蒸気透過度を特定することが小粒径トナーを使用する際に問題となるトナーの感光体表面へのフィルミングが抑制される新規な効果を発見し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 2 4 】

すなわち、本発明によれば、少なくとも電子写真感光体、帯電手段、および画像露光手段、現像手段、転写手段を具備してなる画像形成要素を少なくとも有するフルカラー電子写真装置において、カラートナー像を形成する画像形成要素に搭載された現像手段に使用するトナーの体積平均粒径が $6\ \mu\text{m}$ 以下であり、且つ、電子写真感光体が感光層中に高分子電荷輸送物質を含有し、且つ、CS-10摩耗輪を装着したテーバー摩耗試験機により、荷重 $250\ \text{gf}$ 、回転速度 $60\ \text{rpm}$ で 1000 回転させたときの該感光体表層の摩耗量が $5.0\ \text{mg}$ 以下を示し、且つ、この感光層の水蒸気透過度が $200\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\ \text{h}^{-1}$ 以下である有機系電子写真感光体であることを特徴とするフルカラー電子写真装置が提供される。

20

【 0 0 2 5 】

従来、電子写真装置内における感光体の摩耗は機械的な摩耗のみで説明することは困難であると考えられてきた。これは装置内で受ける感光体のハザードが機械的な負荷に限らず、帯電、トナーの接触、温度、オゾン環境等が複雑に作用することが原因となっている。感光体の耐久性は使用する機械に搭載して印刷し、実際の削れ量を測定する以外、評価することが困難であった。このため、感光体の耐久性は装置の品種毎に異なり、耐久性を左右する因子は、今迄、魑魅魍魎としていたと言っても過言ではなかった。

【 0 0 2 6 】

感光体の摩耗は帯電過程などによって感光体表面が劣化する結果、帯電過程も摩耗速度を加速すると考えられるが、摩耗自体は機械的な負荷によって生じている。電子写真装置の内部においては感光体とクリーニング部（トナーとキャリアおよびクリーニング部材）および、転写部（プリント用紙）との擦擦によって摩耗現象が生じており、逆にこれらが介在しないと仮に帯電条件をきつくしても殆ど感光体は削れない。これより、感光体の摩耗自体は、硬いもので表面を掘削するアブレッシブ摩耗と、亀裂の生成・伝播により摩耗粒子を生成する凝着摩耗（疲労摩耗）が代表的なものと考えられる。

30

【 0 0 2 7 】

本発明者はトナーの種類と感光体の摩耗の関係について具体的に調べた結果、小粒径カラートナーは粒径の大きなものよりも削れやすく、また、モノクロトナーよりも摩耗が過酷である知見を得た。

40

トナーを小粒径化すると、トナーの流動性を確保するためにシリカなど硬い微粒子を多く併用する必要がある。小粒径カラートナーによる使用で感光体が著しく摩耗する結果は、この微粒子が感光体のアブレッシブ摩耗を促進したことに因るものと推定した。

【 0 0 2 8 】

そこで、本発明者は小粒径カラートナーを用いる場合、感光体の耐久性がアブレッシブ摩耗の耐性に関係があることを調べ、結果、これらに相関性があることを見出した。

従来のモノクロトナーや粒径の大きなトナーの場合は、必ずしもアブレッシブ摩耗と、電子写真装置内における感光体との摩耗について対応がとれていたとは言えない。アブレッシブ摩耗よりも凝着摩耗の方が、実機における摩耗と対応がとれるケースが多く、小粒径カラートナーを用いた感光体の摩耗は従来のもものと異なると考えられる。

50

【 0 0 2 9 】

アブレッシブ摩耗の耐性を計測する手段としては、CS - 10 摩耗輪によるテーバー摩耗試験が容易で適当な方法である。他の摩耗輪を用いたテーバー摩耗試験では感光体の耐摩耗性を計測するには摩耗が激しすぎて評価不能になるケースが多く、また別のケースでは、摩耗形態がアブレッシブ摩耗とは異なる場合もあり、適当な評価方法とは言えない。

【 0 0 3 0 】

本発明者はCS - 10 摩耗輪を装着したテーバー摩耗試験機によって、感光体の耐摩耗性を検討したところ以下の知見を見出した。

(1) 感光体の耐摩耗性として、CS - 10 摩耗輪を装着したテーバー摩耗試験機により、荷重 250 g f、回転速度 60 r p m で 1000 回転させたときの感光体表面層の摩耗 (以下、簡単のためテーバー摩耗と称することがある。) による質量減少量が 5 . 0 m g 以下を示す感光体は、小粒径トナーの使用に際し、極めて耐久性の高い耐摩耗性を発現する。

10

【 0 0 3 1 】

従来型の感光体の場合、テーバー摩耗による質量減少量は 10 . 0 m g 弱の摩耗量が計測されており、この場合、メダカ状の異常画像が出力されるケースが多い。すなわち、小粒径トナーの使用に対して全く不十分な耐久性であると判断される。他方、この質量減少量が 5 . 0 m g 以下の場合、メダカ状の異常画像発生が発生せず、感光層の膜厚減少量も小さく有用である。

かかる条件を満足し、且つ高品質な画像を出力することが可能な感光層としては、電荷輸送層に高分子電荷輸送物質を用いることが有用であるが、必ずしも充分とは言えない。

20

【 0 0 3 2 】

次に、本発明者は感光層のテーバー摩耗を減少させる手段として以下の方法を見出した。

(2) 感光層中に、テーバー摩耗量の少ない成分を、少なくとも 1 種類以上含有させることにより、上記の条件を容易に満足させることができる。これは、感光層中にブレンドすることや、高分子化合物の分子骨格中に共重合させてもよい。

これは、2 種類以上の成分からなる高分子材料の耐摩耗性が、多くの場合、個々の耐摩耗性の相加平均的な値を示すことに起因すると考えられる。

【 0 0 3 3 】

(3) 感光層中に高分子電荷輸送物質を少なくとも 1 種類以上含有させることにより、先の条件を容易に満足させることができる。これは、高分子電荷輸送物質を用いることにより、感光層中の低分子成分を激減させることが可能であることに起因する。特に、トリアリールアミン構造を有する高分子電荷輸送物質は電荷輸送能に十分な余裕があるため (16 V / μ m 時の移動度 (単位 ; $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1}$) が 10^{-6} オーダーを示すものが多い。)、別の樹脂をブレンドする等、処方設計上の自由度が高く、実使用上、好適に用いることができる。

30

【 0 0 3 4 】

特に、感光層中に高分子電荷輸送物質を含有させることは、感光層中に含有する低分子量成分の低減化に寄与し、耐摩耗性向上と同時に感光層のガラス転移点の上昇にも寄与する。これは感光体表面へのトナーフィルミング発生防止の余裕度を向上でき、出力画像の安定性にとりわけ有用な手段と言える。

40

また、十分な電荷輸送能を有する高分子電荷輸送物質を用いた場合、感光層の薄膜化が可能である。この場合、感光層中を移動する電荷の拡散を抑えることができ、結果、高画質化に対して有効に作用する。

【 0 0 3 5 】

以上、本発明者は、テーバー摩耗による感光体表面層の質量減少が 5 . 0 m g 以下を示す感光体は、小粒径トナーの使用に際し、極めて耐久性の高い耐摩耗性を発現することを確認し、これを実現する手段として、感光層中にテーバー摩耗量の少ない成分を少なくとも 1 種類以上含有させること、ないし感光層中に高分子電荷輸送物質を少なくとも 1 種類

50

以上含有させることにより実用的な高い耐摩耗性向上が可能になることを見出すに至った。

【0036】

上記の本発明の一部によって、感光層の膜削れがほとんど生じない場合も、例えば、電荷輸送層が酸化性ガスに曝されることによって、地汚れ等の異常画像や解像度の劣化が生じてしまう。本発明者は、電子写真感光体の長寿命化を目的として、上記の耐摩耗性向上化技術と併用できる静電特性面の耐久性向上化技術について検討した結果、以下の知見を得るに至った。

【0037】

(4) 繰り返し使用による感光体の帯電性劣化は、電荷輸送層の水蒸気透過度が大きいもののほど顕著である。

(5) 感光体表面層の水蒸気透過度が大きい感光体ほど、反応性ガス曝露による帯電性や感度の劣化が著しい。

【0038】

かかる現象は、感光体の帯電性が帯電手段より発生するオゾン、NO_xなどの反応性ガスに強く影響され、これらの物質が感光体表面層に、浸透することにより帯電性劣化が促進されるものと思われる。また、感度劣化は感光体表面層を透過した反応性ガスが、例えば電荷発生層等の下層に対して作用したことにより加速されると考えられる。

【0039】

更に、本発明者は、膜削れが激しい低分子 - 電荷輸送層の異常画像発生が耐摩耗性に優れた高分子電荷輸送物質が多分に含まれる電荷輸送層(以下、高分子 - 電荷輸送層と称する。)と、大差の見られないケースについて、原因を検討したところ、次の知見を得るに至った。

【0040】

(6) 低分子 - 電荷輸送層は、高分子 - 電荷輸送層と比較して水蒸気透過度が低い。

かかる知見から、低分子 - 電荷輸送層において、低分子電荷輸送物質が担う機能には、電荷輸送の機能に加え、感光層のガスバリアー性を高める機能を担っていると考えられる。このことから、低分子化合物を電荷輸送層中へ添加することにより水蒸気透過度を低減できることが推察される。

【0041】

そこで、本発明者は、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤及び低分子電荷輸送物質などの低分子化合物を添加した高分子 - 電荷輸送層と水蒸気透過度の関係について調査した結果、以下の知見を見出した。

(7) 高分子 - 電荷輸送層の水蒸気透過度は、酸化防止剤や可塑剤などの低分子量の化合物を少量添加することにより、著しい水蒸気透過度の低減が図れる。また、低分子化合物の添加量に比例して電荷輸送層の水蒸気透過度は低下する。

【0042】

上記知見から、更に本発明者は、以下の知見を得るに至った。

(8) 高分子 - 電荷輸送層の水蒸気透過度は、低分子化合物に限らず、ガスバリアー性の高い樹脂を添加することによっても低減する。また、電荷輸送物質にガスバリアー性の高い樹脂成分を共重合することによっても同様の結果が得られる。

【0043】

更に、本発明者は、電荷輸送層の水蒸気透過度と地汚れの関係について検討したところ、電荷輸送層の水蒸気透過度が $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 以下であれば、地汚れの発生がほとんど生じないことを見出した。また、電荷輸送層の水蒸気透過度が $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 以上になると、地汚れの度合いが水蒸気透過度の大きさに比例して大きくなることを見出すに至った。

【0044】

また、発明者は感光体の繰り返し使用により感光体とトナーとの離型性が劣化することを確認した。

10

20

30

40

50

この詳細は不明であるが、かかる劣化は感光体を繰り返し使用することで感光体表面の粘着性が増大したことが原因と考えられる。特に、小粒径カラートナーを使用した場合、この劣化は著しくなる。

このような劣化に対し、感光体表層の水蒸気透過度と繰り返し使用による離型性劣化との間に相関関係があることを見出した。特に感光層の水蒸気透過度を $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 以下に抑えることが、静電特性に加えて離型性の劣化を抑制できる効果を見出した。この効果は、とりわけ、小粒径トナーを用いるカラー電子写真装置において極めて大きな効果が得られる。

【0045】

以上の知見から、本発明者は、導電性支持体上の感光層として、CS-10 摩耗輪を装着したテーバー摩耗試験機により、荷重 250 gf 、回転速度 60 rpm で 1000 回転させたときの該感光体表層への摩耗量が 5.0 mg 以下を示し、且つ、この感光層の水蒸気透過度が $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 以下とすることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0046】

次に、本発明に用いられる高分子電荷輸送物質について述べる。高分子電荷輸送物質としては、一般的な以下のような高分子物質を用いることができる。

(a) カルバゾール環を有する重合体

例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、特開昭50-82056号公報、特開昭54-9632号公報、特開昭54-11737号公報、特開平4-175337号公報、特開平4-183719号公報、特開平6-234841号公報に記載の重合体等が例示される。

(b) ヒドラゾン構造を有する重合体

例えば、特開昭57-78402号公報、特開昭61-20953号公報、特開昭61-296358号公報、特開平1-134456号公報、特開平1-179164号公報、特開平3-180851号公報、特開平3-180852号公報、特開平3-50555号公報、特開平5-310904号公報、特開平6-234840号公報に記載の重合体等が例示される。

(c) ポリシリレン重合体

例えば、特開昭63-285552号公報、特開平1-88461号公報、特開平4-264130号公報、特開平4-264131号公報、特開平4-264132号公報、特開平4-264133号公報、特開平4-289867号公報に記載の重合体等が例示される。

(d) トリアリールアミン構造を有する重合体

例えば、N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アミノポリスチレン、特開平1-134457号公報、特開平2-282264号公報、特開平2-304456号公報、特開平4-133065号公報、特開平4-133066号公報、特開平5-40350号公報、特開平5-202135号公報に記載の重合体等が例示される。

(e) その他の重合体

例えば、ニトロピレンのホルムアルデヒド縮重合体、特開昭51-73888号公報、特開昭56-150749号公報、特開平6-234836号公報、特開平6-234837号公報に記載の重合体等が例示される。

【0047】

本発明に使用される電子供与性基を有する重合体は、上記重合体だけでなく、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平3-109406号公報に開示されているような電子供与性基を有する架橋重合体等を用いることも可能である。

【0048】

また、本発明において、とりわけ有効に用いられるトリアリールアミン構造を有する化合物としては、以下に記載の化合物が例示される。

10

20

30

40

50

例えば、特開昭64-1728号公報、特開昭64-13061号公報、特開昭64-19049号公報、特開平4-11627号公報、特開平4-225014号公報、特開平4-230767号公報、特開平4-320420号公報、特開平5-232727号公報、特開平7-56374号公報、特開平9-127713号公報、特開平9-222740号公報、特開平9-265197号公報、特開平9-211877号公報、特開平9-304956号公報等がある。

【0049】

また、本発明に用いられる高分子電荷輸送物質として、更に有用なトリアリールアミン構造を有する化合物としては、以下に記載の化合物が挙げられる。

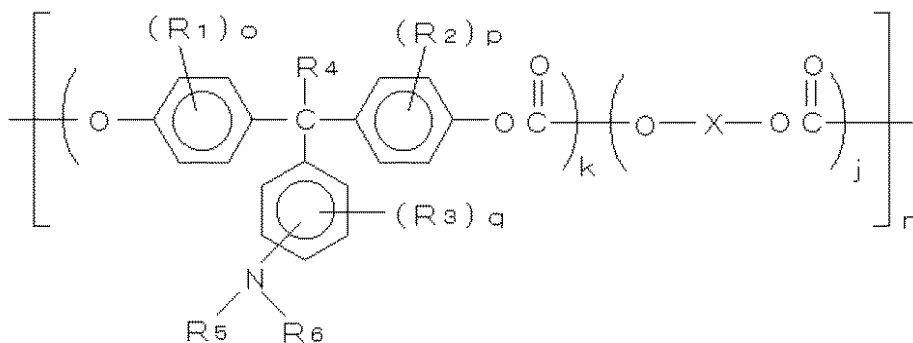
以下に、一般式(1)~(6)で表わされる電荷輸送物質を例示し、具体例を示す。

10

【0050】

【化6】

一般式(1)



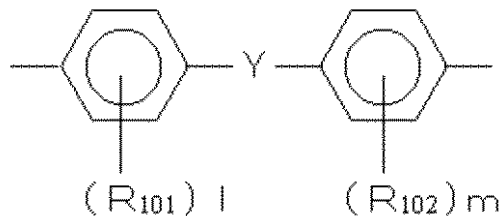
20

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子を表わし、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基を表わし、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基を表わす。また、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0~4の整数、 k 、 j は組成を表わし、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表わし、5~5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表わされる2価基を表わす。

30

【0051】

【化7】

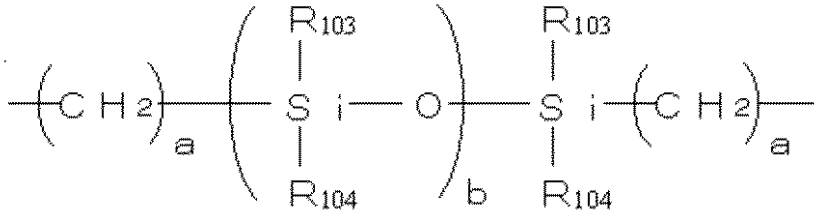


40

式中、 R_{101} 、 R_{102} は、各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表わす。 l 、 m は0~4の整数を表わし、 Y は単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ (式中 Z は脂肪族の2価基を表わす。)または、

【0052】

【化8】



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

【0053】

一般式(1)の具体例

R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

アルキル基として、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含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、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-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0054】

R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基を表わすが、そのアルキル基の具体例としては、上記の R_1 、 R_2 、 R_3 と同様のものが挙げられる。

【0055】

R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリアル基を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[*a*,*d*]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0056】

上述のアリアル基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) アルキル基。アルキル基としては、上記の R_1 、 R_2 、 R_3 と同様のものが挙げられる。

(3) アルコキシ基。アルコキシ基($-\text{OR}_{105}$)としては、 R_{105} 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、2-シアノエトキシ基、ベンジロキシ基、4-メチルベンジロキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

(4) アリールオキシ基。アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、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、 $C_1 \sim C_4$ 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良い。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-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基。置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、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。

(6) アルキル置換アミノ基。アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

10

(7) アシル基。アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0057】

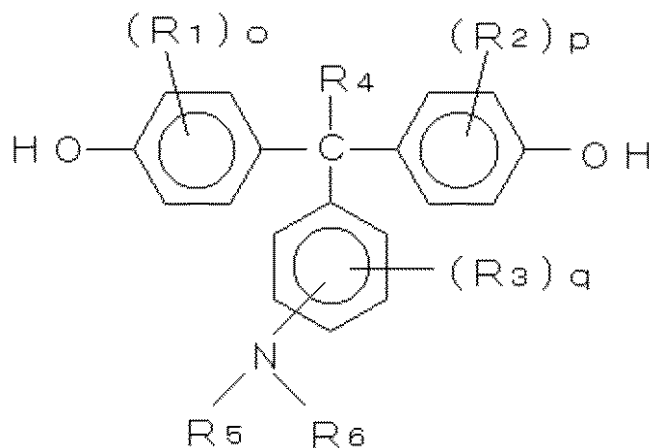
Xは下記一般式(A)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(A)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーメートの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

20

【0058】

【化9】

一般式(A)



30

【0059】

【化10】

一般式(B)



【0060】

一般式(B)のジオール化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

50

1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオールや、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、シクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノール等の環状脂肪族ジオールが挙げられる。

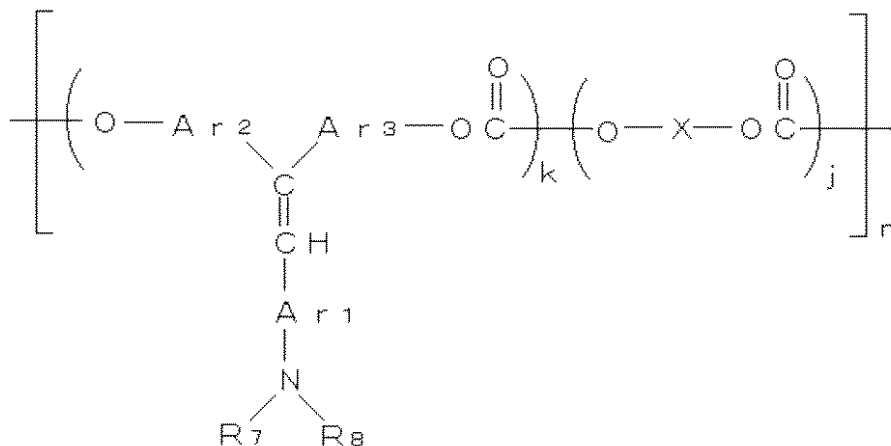
【0061】

また、芳香環を有するジオールとしては、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、2, 2 - ビス(3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキッド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルオキシド、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)キサンテン、エチレングリコール - ビス(4 - ヒドロキシベンゾエート)、ジエチレングリコール - ビス(4 - ヒドロキシベンゾエート)、トリエチレングリコール - ビス(4 - ヒドロキシベンゾエート)、1, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - テトラメチルジシロキサン、フェノール変性シリコンオイル等が挙げられる。

【0062】

【化11】

一般式(2)



式中、 R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、一般式(1)の場合と同じである。

【0063】

一般式(2)の具体例

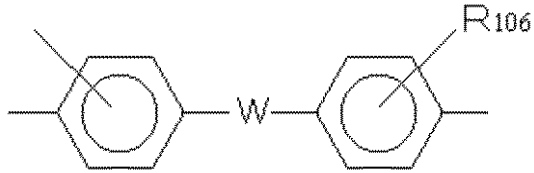
R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

【0064】

芳香族炭化水素基。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニル基、ターフェニル基、または、

【0065】

【化12】



10

(ここで、Wは - O -、 - S -、 - SO -、 - SO₂ -、 - CO - 及び以下の2価基を表わす。)

【0066】

【化13】



20

【0067】

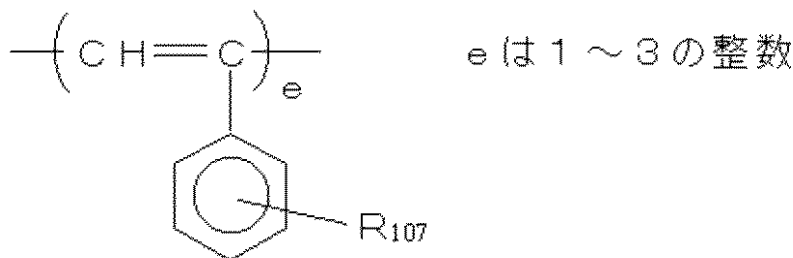
【化14】



30

【0068】

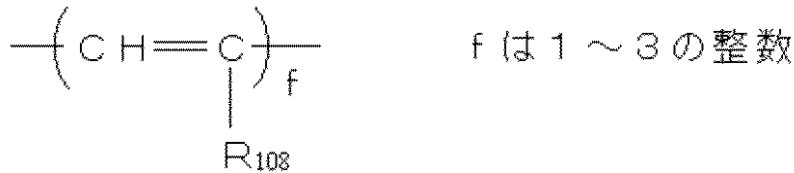
【化15】



40

【0069】

【化16】



で表わされる。

【0070】

複素環基。複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフランニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

10

また、 Ar_1 、 Ar_2 および Ar_3 で示されるアリレン基としては、 R_7 および R_8 で示したアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

【0071】

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。また、これら置換基は上記一般式中の R_{106} 、 R_{107} 、 R_{108} の具体例として表わされる。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) アルキル基。アルキル基としては、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ とりわけ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ 、さらに好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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は、さらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、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-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

20

(3) アルコキシ基($-\text{OR}_{109}$)。アルコキシ基($-\text{OR}_{109}$)としては、 R_{109} 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、*sec*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

30

(4) アリールオキシ基。アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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良い。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-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

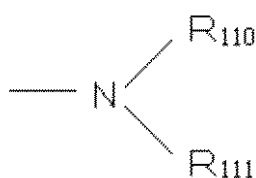
(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基。置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、*p*-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

40

(6) 次式で表わされる置換アミノ基。

【0072】

【化17】



50

式中、 R_{110} 及び R_{111} は、各々独立に(2)で定義したアルキル基またはアリール基を表わし、アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基、また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良い。またアリール基上の炭素原子と共同で環を形成しても良い。具体的には、ジエチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基、*N,N*-ジフェニルアミノ基、*N,N*-ジ(*p*-トリル)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、ユロリジル基等が挙げられる。

(7)メチレンジオキシ基、またはメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基、等が挙げられる。

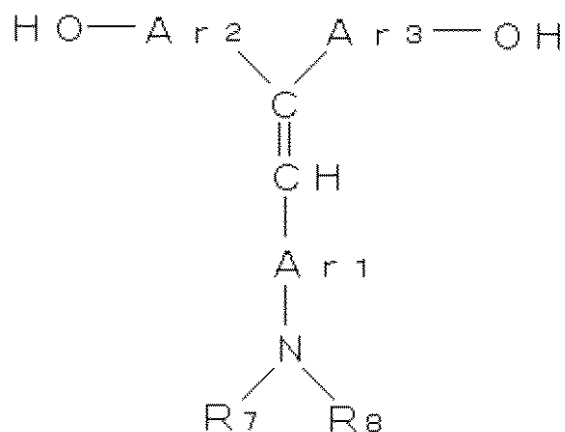
【0073】

Xは下記一般式(C)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(C)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーマートの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0074】

【化18】

一般式 (C)



【0075】

【化19】

一般式 (B)



一般式(B)のジオール化合物は一般式(1)と同じものが挙げられる。

【0076】

【化20】

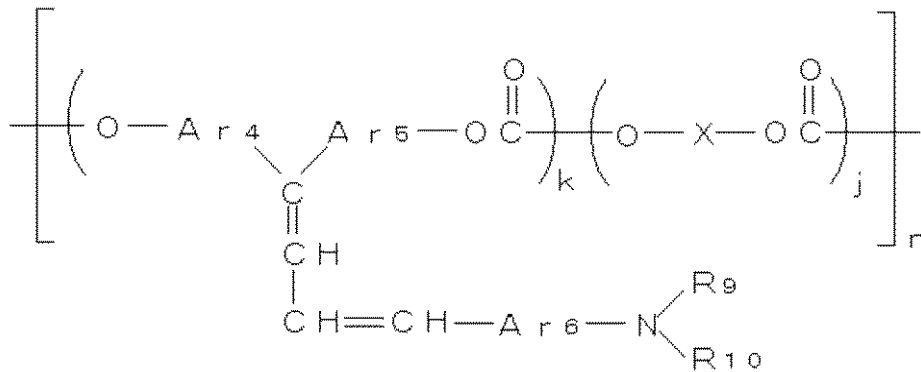
10

20

30

40

一般式 (3)



10

式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、一般式(1)の場合と同じである。

【0077】

一般式(3)の具体例

R_9 、 R_{10} は、置換もしくは無置換のアリール基を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げる事ができ、同一であっても異なってもよい。

20

【0078】

芳香族炭化水素基。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0079】

複素環基。複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフランニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0080】

30

また、 Ar_4 、 Ar_5 および Ar_6 で示されるアリレン基としては、 R_9 および R_{10} で示したアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。(1)ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2)アルキル基。アルキル基としては、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ とりわけ $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、さらに好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有してもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、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-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

40

(3)アルコキシ基(-OR₁₁₂)。アルコキシ基(-OR₁₁₂)としては、 R_{112} 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、2-シアノエトキシ基、ベンジロキシ基、4-メチルベンジロキシ基、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。アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基または

50

ハロゲン原子を置換基として含有しても良い。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-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基。置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、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。

(6) アルキル置換アミノ基。アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

(7) アシル基；具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

10

【0081】

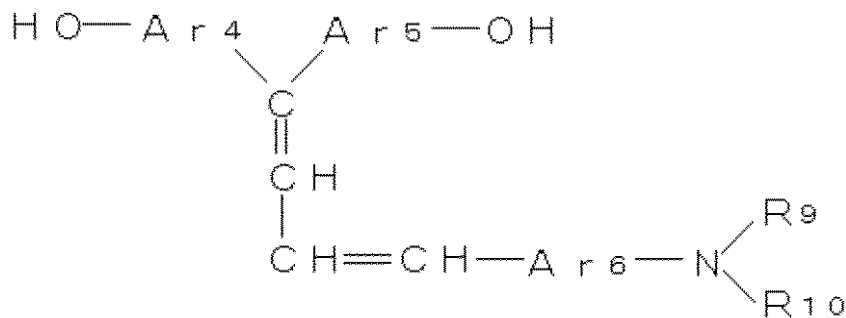
Xは下記一般式(D)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用いて重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(D)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0082】

20

【化21】

一般式(D)



30

【0083】

【化22】

一般式(B)



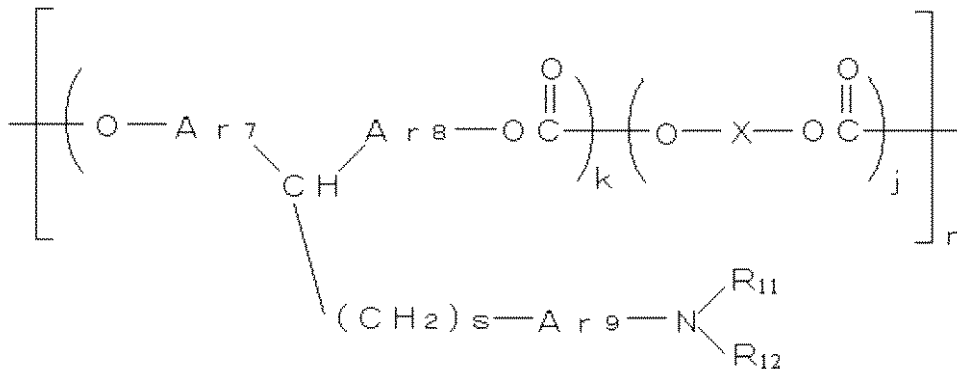
40

一般式(B)のジオール化合物は一般式(1)と同じものが挙げられる。

【0084】

【化23】

一般式 (4)



10

式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 s は1~5の整数を表わす。X、 k 、 j および n は、一般式(1)の場合と同じである。

【0085】

一般式(4)の具体例

R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

20

【0086】

芳香族炭化水素基。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0087】

複素環基。複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフランニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0088】

30

また、 Ar_7 、 Ar_8 および Ar_9 で示されるアリレン基としては、 R_{11} および R_{12} で示したアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) アルキル基。アルキル基としては、好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ とりわけ $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、さらに好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、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-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

40

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₃)。アルコキシ基(-OR₁₁₃)としては、 R_{113} 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、2-シアノエトキシ基、ベンジロキシ基、4-メチルベンジロキシ基、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。アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基または

50

ハロゲン原子を置換基として含有しても良い。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 - メチルフェノキシ基、4 - メトキシフェノキシ基、4 - クロロフェノキシ基、6 - メチル - 2 - ナフチルオキシ基等が挙げられる。

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基。置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、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。

(6) アルキル置換アミノ基。アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N - メチル - N - プロピルアミノ基、N, N - ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

(7) アシル基。アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

10

【0089】

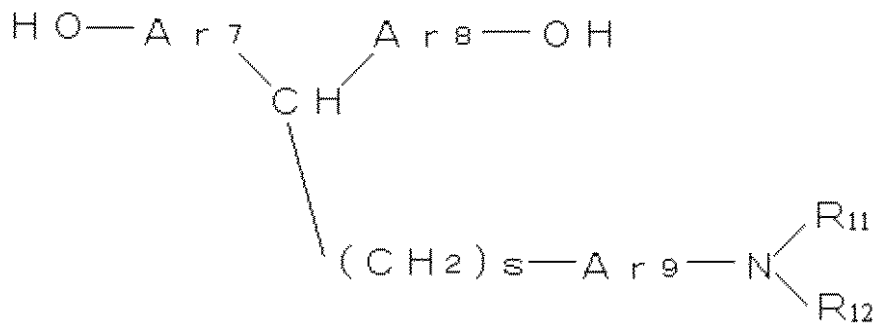
Xは下記一般式(E)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法を用いて重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(E)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーマートの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0090】

【化24】

20

一般式(E)



30

【0091】

【化25】

一般式(B)



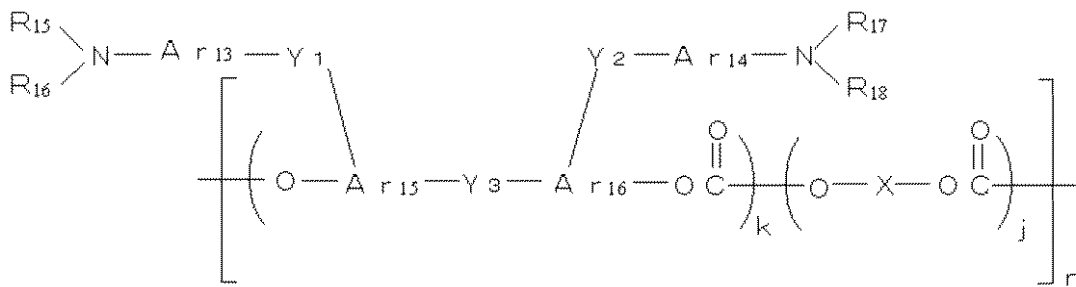
40

一般式(B)のジオール化合物は一般式(1)と同じものが挙げられる。

【0092】

【化26】

一般式 (5)



10

式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、一般式(1)の場合と同じである。

【0093】

一般式(5)の具体例

R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げる事ができ、同一であっても異なってもよい。

20

【0094】

芳香族炭化水素基。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0095】

複素環基。複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

30

【0096】

また、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} および Ar_{16} で示されるアリレン基としては、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} および R_{18} で示した上記のアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) アルキル基。アルキル基としては、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含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、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-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

40

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₅)。アルコキシ基(-OR₁₁₅)としては、 R_{115} 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、*sec*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジロキシ基、4-メチルベンジロキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

50

(4) アリールオキシ基。アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、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、 $C_1 \sim C_4$ 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良い。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-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0097】

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は、単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ピニレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。

【0098】

アルキレン基。アルキレン基としては、上記(2)で示したアルキル基より誘導される2価基を表わす。具体的には、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、ジフルオロメチレン基、ヒドロキシエチレン基、シアノエチレン基、メトキシエチレン基、フェニルメチレン基、4-メチルフェニルメチレン基、2,2-プロピレン基、2,2-ブチレン基、ジフェニルメチレン基等を挙げることができる。

【0099】

シクロアルキレン基。シクロアルキレン基としては、1,1-シクロペンチレン基、1,1-シクロヘキシレン基、1,1-シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0100】

アルキレンエーテル基。アルキレンエーテル基としては、ジメチレンエーテル基、ジエチレンエーテル基、エチレンメチレンエーテル基、ビス(トリエチレン)エーテル基、ポリテトラメチレンエーテル基等が挙げられる。

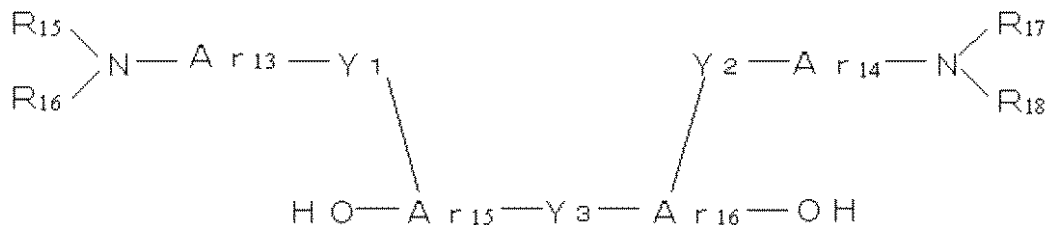
【0101】

Xは下記一般式(G)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(G)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーマートの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0102】

【化27】

一般式(G)



【0103】

【化28】

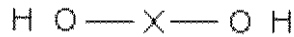
10

20

30

40

一般式 (B)



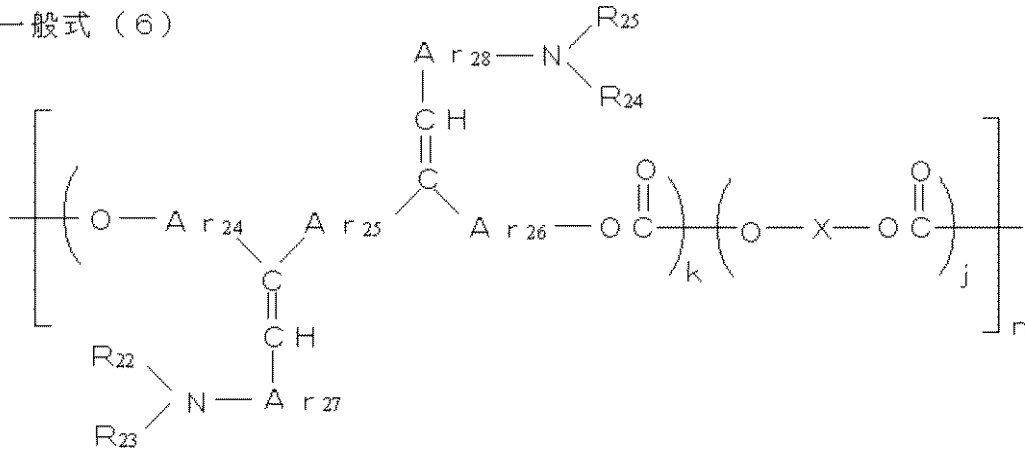
一般式 (B) のジオール化合物は一般式 (1) と同じものが挙げられる。

【0104】

【化29】

10

一般式 (6)



20

式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は、置換もしくは無置換のアリール基、 $A r_{24}$ 、 $A r_{25}$ 、 $A r_{26}$ 、 $A r_{27}$ 、 $A r_{28}$ は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、一般式 (1) の場合と同じである。

【0105】

一般式 (6) の具体例

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は、置換もしくは無置換のアリール基を表わすが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

30

【0106】

芳香族炭化水素基。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレニル基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

【0107】

複素環基。複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフランニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

40

【0108】

また、 $A r_{24}$ 、 $A r_{25}$ 、 $A r_{26}$ 、 $A r_{27}$ および $A r_{28}$ で示されるアリレン基としては、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} および R_{25} で示した上記のアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) アルキル基。アルキル基としては、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

50

基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、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-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₈)。アルコキシ基(-OR₁₁₈)としては、R₁₁₈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、*sec*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジロキシ基、4-メチルベンジロキシ基、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。アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁~C₄のアルコキシ基、C₁~C₄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良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチロキシ基、2-ナフチロキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチロキシ基等が挙げられる。

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基。置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、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。

(6) アルキル置換アミノ基。アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-プロピルアミノ基、*N,N*-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

(7) アシル基。アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

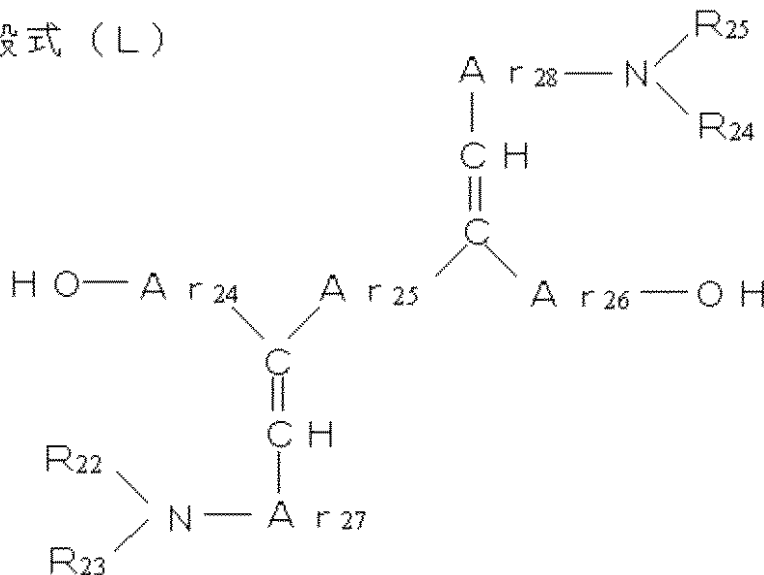
【0109】

Xは下記一般式(L)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(L)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーメートの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0110】

【化30】

一般式(L)



10

20

30

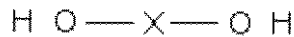
40

50

【 0 1 1 1 】

【 化 3 1 】

一般式 (B)



一般式 (B) のジオール化合物は一般式 (1) と同じものが挙げられる。

10

【 0 1 1 2 】

その他、トリアリールアミン構造を分岐鎖に有するポリカーボネートとしては、特開平 6 - 2 3 4 8 3 8 号公報、特開平 6 - 2 3 4 8 3 9 号公報、特開平 6 - 2 9 5 0 7 7 号公報、特開平 7 - 3 2 5 4 0 9 号公報、特開平 9 - 2 9 7 4 1 9 号公報、特開平 9 - 8 0 7 8 3 号公報、特開平 9 - 8 0 7 8 4 号公報、特開平 9 - 8 0 7 7 2 号公報、特開平 9 - 2 6 5 2 0 1 号公報等に記載の化合物が例示される。

【 0 1 1 3 】

高分子電荷輸送物質のうち、電氣的に不活性な構造を有する繰り返し単位は、トリアリールアミン構造のような光導電性を示さない化学構造をもつ単量体をさす。この代表的なものとしては、上記一般式 (B) に記載の繰り返し単位を挙げることができる。

20

【 0 1 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

以下、図面に沿って本発明で用いられる電子写真感光体を詳細に説明する。

図 1 は、本発明の電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図であり、導電性支持体 (2 1) 上に感光層 (2 4) が設けられている。

図 2 は、他の構成の電子写真感光体を模式的に示す断面図であり、導電性支持体 (2 1) 上に電荷発生層 (2 2) と電荷輸送層 (2 3) との積層からなる感光層 (2 4) が設けられている。

図 3 は、別の構成の電子写真感光体を模式的に示す断面図であり、導電性支持体 (2 1) と感光層 (2 4) の間に下引き層 (2 5) が設けられている。

30

図 4 は、更に別の構成の電子写真感光体を模式的に示す断面図であり、感光層 (2 4) 上に保護層 (2 6) が設けられている。

図 5 は、さらに別の構成の電子写真感光体を模式的に示す断面図であり、導電性支持体 (2 1) と感光層 (2 4) の間に下引き層 (2 5) が設けられ、感光層 (2 4) の上に保護層 (2 6) が設けられている。

【 0 1 1 5 】

導電性支持体 (2 1) としては、体積抵抗 10^{10} ・ c m 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、銀、金、白金、鉄などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの酸化物を、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、紙等に被覆したもの、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 Drawing Ironing 法、Impact Ironing 法、Extruded Ironing 法、Extruded Drawing 法、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などで表面処理した管などを使用することができる。

40

【 0 1 1 6 】

本発明における感光層 (2 4) は、電荷発生物質を電荷輸送層に分散させた単層型でも、電荷発生層と電荷輸送層を順次積層させた積層型でもよいが、ここでは説明の都合上、まず積層型について述べる。

【 0 1 1 7 】

積層型感光体における各層のうち、はじめに電荷発生層 (2 2) について説明する。電

50

荷発生層(22)は、電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を用いることもある。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

無機系材料には、結晶セレン、アモルファスセレン、セレン-テルル、セレン-テルル-ハロゲン、セレン-ヒ素化合物や、アモルファスシリコン等が挙げられる。アモルファスシリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーブしたものが良好に用いられる。

【0118】

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノ系顔料、キノイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノ及びナフトキノ系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0119】

電荷発生層(22)に必要なに応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。また、電荷発生層のバインダー樹脂として上述のバインダー樹脂の他に、先述の高分子電荷輸送物質を用いることができる。更に、必要に応じて低分子電荷輸送物質を添加してもよい。

【0120】

電荷発生層(22)に併用できる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、たとえばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイドなどの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0121】

正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。たとえば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1,1-ビス-(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられる。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0122】

電荷発生層(22)を形成する方法には、真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャスト法とが大きく挙げられる。

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタ

10

20

30

40

50

リング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、上述した無機系材料、有機系材料が良好に形成できる。

また、後述のキャストリング法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を、必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサソ、ジクロロエタン、ブタノン等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより形成できる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート法などを用いて行なうことができる。

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が適当であり、好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

10

【0123】

次に、電荷輸送層(23)について説明する。

電荷輸送層(23)は、少なくとも電荷輸送能を有し、テーバー摩耗が 5.0 mg 以下であり、且つこの電荷輸送層の水蒸気透過度が $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 以下である層であり、特に、先に挙げた高分子電荷輸送物質が好適に用いられる。

この電荷輸送層のテーバー摩耗の摩耗量と水蒸気透過度の各値はシート状若しくはドラム状の感光体から直接剥離して試験に供することで求めることができる。また、実際に使用される電荷輸送層の膜厚に合わせた電荷輸送層の単独膜を作製し、試験に供することで各値を求めることもできる。

低分子電荷輸送物質とバインダー樹脂(高分子化合物)を主成分とする混合物、高分子電荷輸送物質、ないし高分子電荷輸送物質を主成分とする混合物を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。

20

低分子電荷輸送物質として用いることのできる材料は、上述の正孔輸送物質および電子輸送物質が挙げられる。

【0124】

バインダー樹脂として用いることのできる高分子化合物としては、例えば、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、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、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、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、アルキド樹脂などの熱可塑性又は熱硬化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。

30

【0125】

これらの高分子化合物は高分子電荷輸送物質のように光導電性を示さない化合物であり、本発明ではこれらの高分子化合物を電氣的に不活性な高分子化合物と称す。

【0126】

高分子電荷輸送物質は前述の化合物が使用される。また、必要により適当な酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質などの低分子化合物およびレベリング剤を添加することもできる。これらの化合物は単独または2種以上の混合物として用いることができる。低分子化合物の使用量は、高分子化合物100重量部に対して $0.1 \sim 200$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 30$ 重量部、レベリング剤の使用量は、高分子化合物100重量部に対して $0.001 \sim 5$ 重量部程度が適当である。また、電荷輸送層(23)の膜厚は、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が適当であり、解像力が要求される場合、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ が適当である。

40

必要により電荷輸送層中に2種類以上の高分子化合物を含有することができる。この場合、2種類以上の高分子電荷輸送物質を電荷輸送層に含有させることもできる。

2種類以上の高分子化合物を含有することにより、電荷輸送層の耐摩耗性および、水蒸気透過度を制御することが可能となる。

【0127】

50

次に、感光層(24)が単層構成の場合について述べる。

単層型の感光層(24)は、少なくともCS-10摩耗輪を装着したテーバー摩耗試験機により、荷重250gf、回転速度60rpmで1000回転させたテーバー摩耗試験のときの感光体表層の摩耗量が5.0mg以下を示し、且つ、この感光体の水蒸気透過度が $200\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}^{-1}$ 以下である層であり、適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。

【0128】

単層型の感光層に用いる電荷発生物質ならびに電荷輸送物質は、前述の材料を用いることができる。

また、必要により酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤やレベリング剤を添加することもできる。更に、必要に応じて用いることのできるバインダー樹脂としては、先に電荷輸送層(23)で挙げたバインダー樹脂をそのまま用いる他に、電荷発生層(22)で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。単層感光体の膜厚は、5~100 μm 程度が適当であり、好ましくは、10~20 μm 程度が適当である。

【0129】

本発明に用いられる電子写真感光体には、導電性支持体(21)と感光層(24)との間に下引き層(25)を設けることができ、下引き層(25)は、接着性を向上する、モアレなどを防止する、上層の塗工性を改良する、残留電位を低減する、導電性支持体からの電荷注入を防止するなどの目的で設けられる。下引き層(25)は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。

【0130】

このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、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などが挙げられる。また、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物、あるいは金属硫化物、金属窒化物などの微粉末を加えてもよい。これらの下引き層(25)は、前述の感光層のごとく適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。

【0131】

更に、本発明の下引き層(25)として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用して、例えばゾル-ゲル法等により形成した金属酸化物層も有用である。

【0132】

この他に、本発明の下引き層(25)には Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作製法にて設けたものも良好に使用できる。下引き層の膜厚は0~5 μm が適当である。

【0133】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層(26)が感光層(24)の上に設けられることもある。これに使用される材料としては、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン/ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、AS樹脂、AB樹脂、BS樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。

【0134】

保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的で、ポリテトラフルオロエチレンのような

10

20

30

40

50

弗素樹脂、シリコーン樹脂およびこれら樹脂に酸化チタン、酸化スズ、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。

保護層(26)の形成法としては、通常の塗布法が採用される。なお、保護層の厚さは、0.5~10μm程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作製法にて形成したi-C、a-SiCなど公知の材料も保護層として用いることができる。

また、必要により、電荷輸送物質、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤やレベリング剤を添加することもできる。

【0135】

また、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、各層に酸化防止剤、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。これらの化合物の代表的な材料を以下に示す。

10

【0136】

本発明の電子写真感光体の各層に用いることができる酸化防止剤としては、下記のもの

が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(a)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、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェノール)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)ブチリックアアシド]グリコールエステル、トコフェロール類など。

20

【0137】

(b)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-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-sec-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。

30

【0138】

(c)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。

40

【0139】

(d)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。

【0140】

(e)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。

【0141】

50

本発明の電子写真感光体の各層に用いることができる可塑剤としては、下記のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(a) リン酸エステル系可塑剤

リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。

【0142】

(b) フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど。

【0143】

(c) 芳香族カルボン酸エステル系可塑剤

トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ-n-オクチル、オキシ安息香酸オクチルなど。

【0144】

(d) 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-n-オクチル、アジピン酸-n-オクチル-n-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-n-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ-2-エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジ-n-オクチルなど。

【0145】

(e) 脂肪酸エステル誘導体

オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。

【0146】

(f) オキシ酸エステル系可塑剤

アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。

【0147】

(g) エポキシ可塑剤

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。

【0148】

(h) 二価アルコールエステル系可塑剤

ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレートなど。

【0149】

(i) 含塩素可塑剤

塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。

【0150】

10

20

30

40

50

(j) ポリエステル系可塑剤

ポリプロピレンアジベート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。

【 0 1 5 1 】

(k) スルホン酸誘導体

p - トルエンスルホンアミド、o - トルエンスルホンアミド、p - トルエンスルホンエチルアミド、o - トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン - N - エチルアミド、p - トルエンスルホン - N - シクロヘキシルアミドなど。

【 0 1 5 2 】

(l) クエン酸誘導体

クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、アセチルクエン酸 - n - オクチルデシルなど。

【 0 1 5 3 】

(m) その他

ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2 - ニトロジフェニル、ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。

【 0 1 5 4 】

本発明の電子写真感光体の各層に添加できる滑剤としては、例えば下記のもの挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) 炭化水素系化合物

流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレンなど。

【 0 1 5 5 】

(b) 脂肪酸系化合物

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸など。

【 0 1 5 6 】

(c) 脂肪酸アミド系化合物

ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレインアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなど。

【 0 1 5 7 】

(d) エステル系化合物

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステルなど。

【 0 1 5 8 】

(e) アルコール系化合物

セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロールなど。

【 0 1 5 9 】

(f) 金属石けん

ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなど。

【 0 1 6 0 】

(g) 天然ワックス

カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンロウなど。

【 0 1 6 1 】

(h) その他

シリコン化合物、フッ素化合物など。

【 0 1 6 2 】

本発明の電子写真感光体の各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば下記のもの

10

20

30

40

50

挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) ベンゾフェノン系

2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロ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。

【0163】

(b) サルシレート系

フェニルサルシレート、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など。

【0164】

(c) ベンゾトリアゾール系

(2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、(2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2' - ヒドロキシ - 3' - ターシャリブチル - 5' - メチルフェニル) 5 - クロロベンゾトリアゾール

【0165】

(d) シアノアクリレート系

エチル - 2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリレート、メチル - 2 - カルボメトキシ - 3 (パラメトキシ) アクリレートなど。

【0166】

(e) クエンチャー (金属錯塩系)

ニッケル (2, 2' - チオビス (4 - t - オクチル) フェノレート) ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェートなど。

【0167】

(f) HALS (ヒンダードアミン)

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など。

【0168】

本発明の電子写真感光体の各層に添加できる低分子電荷輸送物質は、電荷発生層 (22) の説明に記載したものと同一ものを用いることができる。

【0169】

本発明の電子写真感光体の各層に添加できるレベリング剤としては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0170】

次に、図面に沿って本発明で用いられる電子写真装置を説明する。

図6は、本発明の電子写真プロセス及び電子写真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、電子写真感光体 (11) は、テーパ摩耗による感光体表面層の質量減少が 5.0 mg 以下を示す感光体である。感光体 (11) 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。帯電手段 (12) は、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器 (ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

10

20

30

40

50

転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

【0171】

また、露光手段(13)、除電手段(1A)等に用いられる光源には、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挙げることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【0172】

現像手段(14)により感光体上に現像されたトナー(15)は、受像媒体(18)に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、クリーニング手段(17)により感光体より除去される。クリーニング手段は、ゴム製のクリーニングブレードやファープラシ、マグファープラシ等のブラシ等を用いることができる。

【0173】

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、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0174】

図7には、本発明による電子写真装置の別の例を示す。感光体(11)は、テーパー摩耗による感光体表面層の質量減少が5.0mg以下を示す感光体である。駆動手段(1C)により駆動され、帯電手段(12)による帯電、露光手段(13)による像露光、現像(図示せず)、転写手段(16)による転写、クリーニング前露光手段(1B)によるクリーニング前露光、クリーニング手段(17)によるクリーニング、除電手段(1A)による除電が繰り返し行なわれる。図7においては、感光体(この場合は支持体が透光性である)の支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0175】

以上の電子写真装置は、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も可能である。例えば、図7において、支持体側よりクリーニング前露光を行なっているが、これは感光層側から行なってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行なってもよい。

【0176】

一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光プレ露光、及びその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

【0177】

以上に示すような画像形成手段は、複写機、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれていてもよい。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、一般的な例としては、図8に示すものが挙げられる。この場合も、本発明における感光体(11)は、テーパー摩耗による感光体表面層の質量減少が5.0mg以下を示す感光体である。

【0178】

図9には、本発明による電子写真装置の別の例を示す。この電子写真装置では、感光体(11)の周囲に帯電手段(12)、露光手段(13)、ブラック(Bk)、シアン(C)、マゼンタ(M)、およびイエロー(Y)の各色トナー毎の現像手段(14Bk)、(

10

20

30

40

50

14C)、(14M)、(14Y)、中間転写体である中間転写ベルト(1F)、クリーニング手段(17)が順に配置されている。ここで、図中に示すBk、C、M、Yの添字は上記のトナーの色に対応し、必要に応じて添字を付けたり適宜省略する。感光体(11)は感光層中に高分子電荷輸送物質を含有し、且つ、CS-10摩耗輪を装着したテーパ-摩耗試験機により、荷重250gf、回転速度60rpmで1000回転させたときの該感光体表層の摩耗量が5.0mg以下を示し、且つ、この感光層の水蒸気透過度が $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{ h}^{-1}$ 以下である有機系電子写真感光体である。また、各色のトナーは体積平均粒径が6 μm 以下の特徴を有している。各色の現像手段(14Bk)、(14C)、(14M)、(14Y)は各々独立に制御可能となっており、画像形成を行なう色の現像手段のみが駆動される。感光体(11)上に形成されたトナー像は中間転写ベルト(1F)の内側に配置された第1の転写手段(1D)により、中間転写ベルト(1F)上に転写される。第1の転写手段(1D)は感光体(11)に対して接離可能に配置されており、転写動作時のみ中間転写ベルト(1F)を感光体(11)に当接させる。各色の画像形成を順次行ない、中間転写ベルト(1F)上で重ね合わされたトナー像は第2の転写手段(1E)により、受像媒体(18)に一括転写された後、定着手段(19)により定着されて画像が形成される。第2の転写手段(1E)も中間転写ベルト(1F)に対して接離可能に配置され、転写動作時のみ中間転写ベルト(1F)に当接する。

10

【0179】

転写ドラム方式の電子写真装置では、転写ドラムに静電吸着させた転写材に各色のトナー像を順次転写するため、厚紙にはプリントできないという転写材の制限があるのに対し、図9に示すような中間転写方式の電子写真装置では中間転写体(1F)上で各色のトナー像を重ね合わせるため、転写材の制限を受けないという特徴がある。このような中間転写方式は、図9に示す装置に限らず前述の図6、図7、図8および後述する図10に示す電子写真装置に適用することができる。

20

【0180】

図10には、本発明による電子写真装置の別の例を示す。この電子写真装置は、トナーとしてイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(Bk)の4色を用いるタイプとされ、各色毎に画像形成部が配設されている。また、各色毎の感光体(11Y)、(11M)、(11C)、(11Bk)が設けられている。この電子写真装置に用いられるトナーは体積平均粒径が6 μm 以下であり、感光体は感光層中に高分子電荷輸送物質を含有し、且つ、CS-10摩耗輪を装着したテーパ-摩耗試験機により、荷重250gf、回転速度60rpmで1000回転させたときの該感光体表層の摩耗量が5.0mg以下を示し、且つ、この感光層の水蒸気透過度が $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{ h}^{-1}$ 以下である有機系電子写真感光体である。

30

各感光体(11Y)、(11M)、(11C)、(11Bk)の周りには、帯電手段(12)、露光手段(13)、現像手段(14)、クリーニング手段(17)等が配設されている。また、直線上に配設された各感光体(11Y)、(11M)、(11C)、(11Bk)の各転写位置に接離する転写材担持体としての搬送転写ベルト(1G)が駆動手段(1C)にて掛け渡されている。この搬送転写ベルト(1G)を挟んで各感光体(11Y)、(11M)、(11C)、(11Bk)に対向する転写位置には転写手段(16)が配設されている。

40

図10の形態のようなタンデム方式の電子写真装置は、各色毎に感光体(11Y)、(11M)、(11C)、(11Bk)を持ち、各色のトナー像を搬送転写ベルト(1G)に保持された受像媒体(18)に順次転写するため、感光体を一つしか持たないフルカラー画像形成装置に比べ、はるかに高速のフルカラー画像の出力が可能となる。

【0181】

次に、本発明に用いることのできる電子写真用トナーについて説明する。

本発明において用いることのできる電子写真用トナーは、非磁性乾式一成分トナー、磁性乾式一成分トナー、乾式二成分現像剤、湿式トナーのいずれも公知の電子写真用トナーが用いられる。特に、トナーの体積平均粒径が6 μm 以下の場合、高画質化と共に、本発

50

明における電子写真感光体の高耐久性を有効に利用することができる。

【0182】

また、トナーの製造方法としては、種々の公知の方法、またはそれらを組み合わせた方法により製造することができる。例えば、混練 - 粉碎法では、バインダーレジンとカーボンブラックなどの着色剤及び必要とされる添加剤を乾式混合し、エクストルーダー又は二本ロール、三本ロール等にて加熱溶融混練し、冷却固化後、ジェットミルなどの粉碎機にて粉碎し、気流分級機により分級してトナーが得られる。また、懸濁重合法や非水分散重合法等により、モノマーと着色剤、添加剤から直接トナーを製造することも可能である。

【0183】

【実施例】

次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中使用する部は、すべて重量部を表わす。

始めに、本発明に係わる物性の測定方法について述べる。

<テーパー摩耗試験>

表面が平滑なA1板上に、接着層としてポリアミド樹脂（東レ；CM8000）を約0.7 μm塗布し、その上に後述する処方により作製した塗工液を塗布し、13 μmの電荷輸送層を積層し、これをテーパー摩耗試験用のサンプルとした。

摩耗試験は、東洋精機製作所社ロータリーアブレーションテスターにより行なった。摩耗輪はCS-10を選択した。ターンテーブルの回転数は60 rpm、荷重は250 gfとした。試験は3回行ない、試験前後の質量減少量の平均値を算出し、摩耗量（mg）とした。

【0184】

<水蒸気透過度測定>

表面が平滑なA1板上に、後述する処方により作製した電荷輸送層の塗工液を塗布し、水蒸気透過度測定用の電荷輸送層を作製した。水蒸気透過度測定用の電荷輸送層の膜厚は、感光体作成時の電荷輸送層の膜厚と同じ膜厚になるように作製した。この電荷輸送層をA1板より剥離し、水蒸気透過度測定装置L80-4000（LYSSY社製）により水蒸気透過度を測定した。測定方法および測定条件を以下に示す。

【0185】

測定方法

「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法（機械測定法）JIS K 7129」による感湿センサー法により行なった。

測定条件

測定温度：40 ± 0.5

【0186】

<膜厚測定>

渦電流方式膜厚測定器FISCHER SCOPE mms（Fischer社製）により、感光体ドラム長手方向1 cm間隔に膜厚を測定し、それらの平均値を感光層膜厚とした。

【0187】

実施例1

直径90 mmのアルミニウムドラム上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥することにより、3.5 μmの下引き層、0.1 μmの電荷発生層、20 μmの電荷輸送層を形成して、本発明の電子写真感光体を得た。

【0188】

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂溶液	10部
（大日本インキ化学工業製：ベッコゾール 1307-60-EL）	
メラミン樹脂溶液	7部

10

20

30

40

50

(大日本インキ化学工業製：スーパーベッカミン G - 8 2 1 - 6 0)

酸化チタン 4 0 部

メチルエチルケトン 2 0 0 部

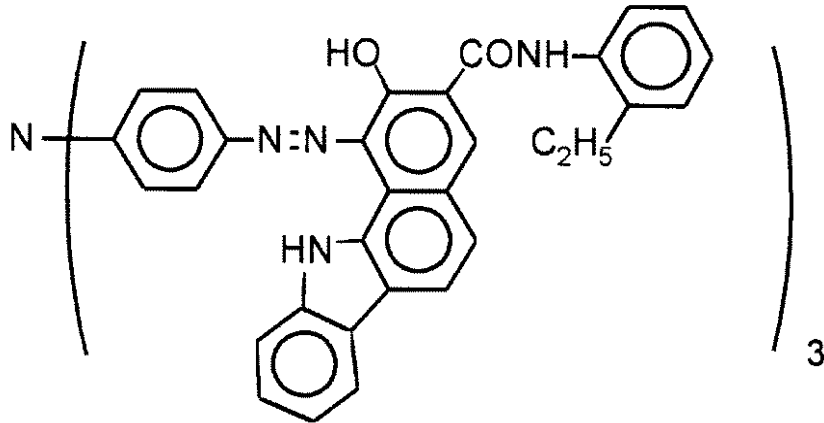
【 0 1 8 9 】

〔 電荷発生層用塗工液 〕

下記構造のトリスアゾ顔料 2 . 5 部

【 0 1 9 0 】

【 化 3 2 】



10

20

ポリビニルブチラール (U C C : X Y H L) 0 . 2 5 部

シクロヘキサノン 2 0 0 部

メチルエチルケトン 8 0 部

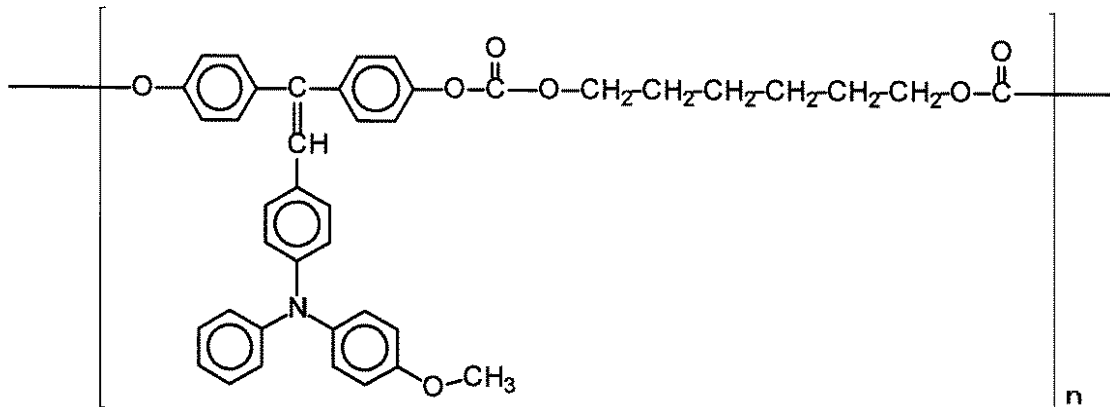
【 0 1 9 1 】

〔 電荷輸送層用塗工液 〕

下記構造の高分子電荷輸送物質 1 0 部

【 0 1 9 2 】

【 化 3 3 】



30

40

テトラヒドロフラン 1 0 0 部

1 % の K F - 5 0 - 1 0 0 C S (信越化学工業社製シリコンオイル) の

テトラヒドロフラン溶液 1 部

【 0 1 9 3 】

次に電子写真用トナーとして下記のものを用意した。

・ 結着樹脂 1

(ポリエステル樹脂、 1 / 2 流出開始温度 : 1 2 6) 1 0 0 重量部

・ 帯電制御剤

(含フッ素 4 級アンモニウム塩化合物) 3 重量部

50

・着色剤

<イエロートナー用>

ジスアゾ系イエロー顔料 (C.I.Pigment Yellow 17) 5 重量部

<マゼンタトナー用>

キナクリドン系マゼンタ顔料 (C.I.Pigment Red 184) 4 重量部

<シアントナー用>

銅フタロシアニンブルー顔料 (C.I.Pigment Blue 15) 2 重量部

<ブラックトナー用>

カーボンブラック 5 重量部

【0194】

10

上記の材料を各色ごとにブレンダーで充分混合したのち、100～110 に加熱した2本ロールによって熔融混練した。混練り物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。なお、各色母体着色粒子の体積平均粒径は、以下のとおりであった。(なお、トナーの体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-IIにより計測した。)

イエロー：6.0 (μm)、

マゼンタ：5.9 (μm)、

シアン：6.0 (μm)、

ブラック：6.0 (μm)。

20

【0195】

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、

・疎水性シリカ(ヘキサメチルジシラザンでの表面処理品、

疎水化度80%、1次粒子径：0.04 μm) 0.5重量部

・疎水性酸化チタン(イソブチルトリメトキシシランでの表面処理品、

疎水化度70%、比表面積80 m²/g、1次粒子径：0.04 μm)

0.4重量部

をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナーを得た。

【0196】

30

さらに、本トナー5重量部とシリコーン樹脂でコーティングを行なった(平均樹脂膜厚み：0.3 μm)平均粒径50 μmのフェライトキャリア95重量部をボールミルにて混合し、現像剤を得た。なお、現像剤の帯電量は-2.2 (μC/g)であった。

【0197】

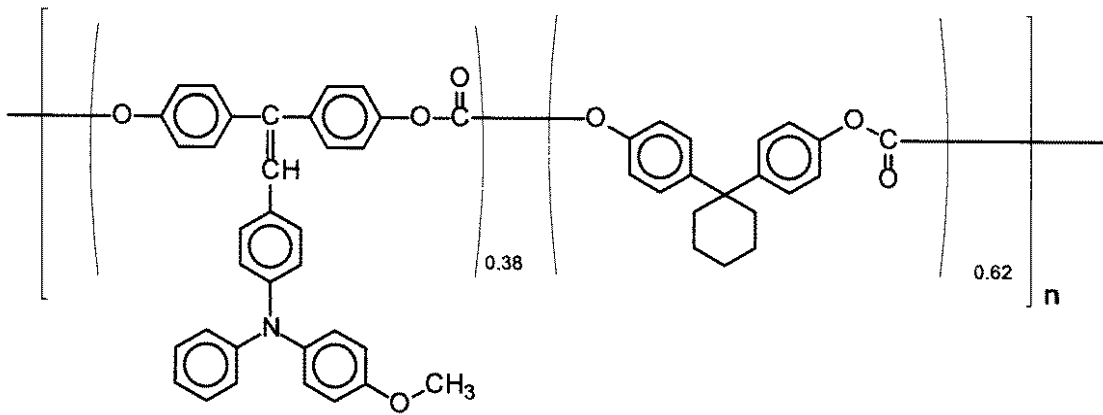
実施例2

実施例1における電子写真感光体について、電荷輸送層に用いた高分子電荷輸送物質を以下の構造のものに変えた以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体とトナーを製作した。

【0198】

【化34】

40



10

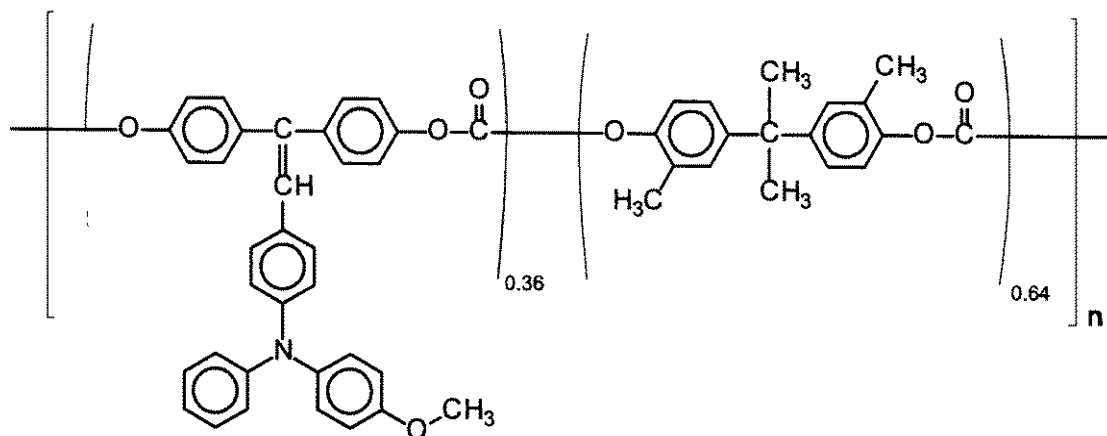
【0199】

実施例 3

実施例 1 における電子写真感光体について、電荷輸送層に用いた高分子電荷輸送物質を以下の構造のものに変えた以外は実施例 1 と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【0200】

【化35】



20

30

【0201】

比較例 1

実施例 1 における電子写真感光体について、電荷輸送層用塗工液を以下のものに変更した以外は、実施例 1 と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

〔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

(帝人化成：パンライト TS 2050)

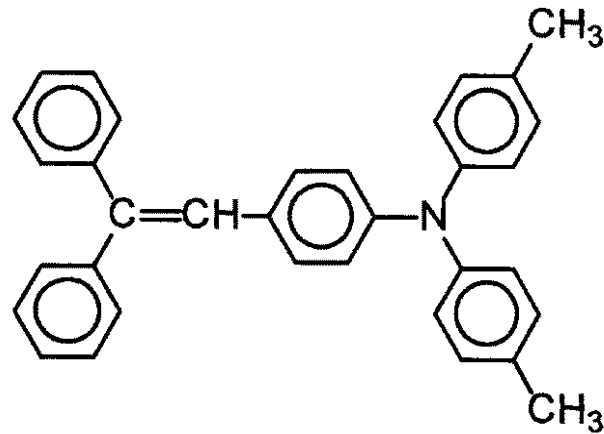
下記構造の低分子電荷輸送物質

7 部

40

【0202】

【化36】



10

テトラヒドロフラン 100部
 1%のKF-50-100CS（信越化学工業社製シリコンオイル）の
 テトラヒドロフラン溶液 1部

【0203】

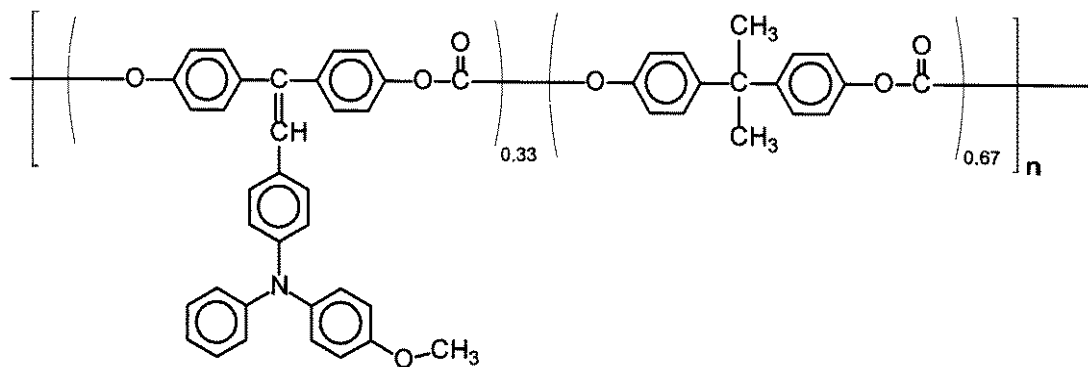
比較例2

実施例1における電子写真感光体について、電荷輸送層に用いた高分子電荷輸送物質を以下の構造のものに変えた以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体とトナーを

20

【0204】

【化37】



30

【0205】

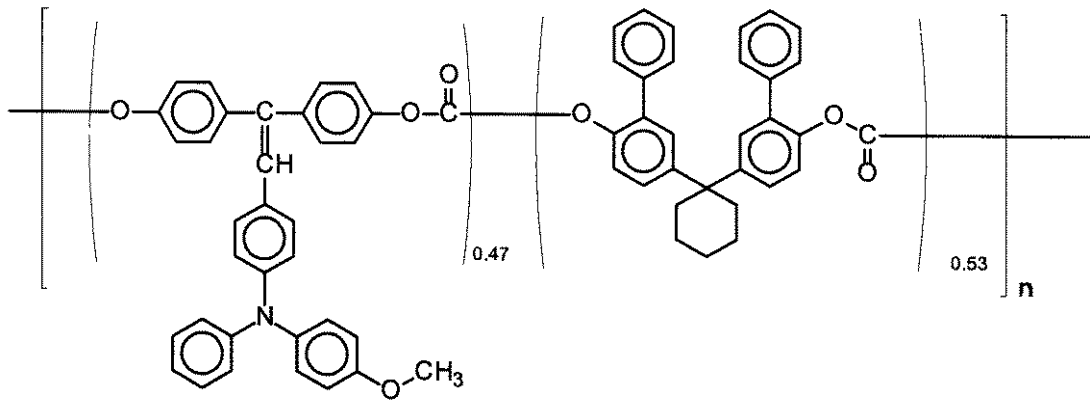
比較例3

実施例1における電子写真感光体について、電荷輸送層に用いた高分子電荷輸送物質を以下の構造のものに変えた以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体とトナー作製した。

40

【0206】

【化38】



10

【0207】

比較例4

実施例1において作製したイエロー、マゼンタ、シアン、およびブラックのトナーの体積平均粒径を $9.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ に変えた以外は実施例1と全く同様に作製して、電子写真感光体とトナーを作製した。

【0208】

以上の様に作製した実施例1～3および比較例1～4の電子写真感光体および現像剤を、一部改造した複写機（リコー製：PRETER550）に搭載し、15万枚の通紙試験を行なった。環境条件は、 $26 \sim 58\% \text{RH}$ であった。また、電荷輸送層の膜厚は $19.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であった。評価方法としては、感光層の摩耗量測定、試験終了時の画像解像度測定、異常画像発生具合の評価、および感光体の外観を評価した。また、前述の方法にて、電荷輸送層のテーパ摩耗と水蒸気透過度を測定した。結果を表1に示す。

20

【0209】

【表1】

	テーパー摩耗 mg	水蒸気透過度 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}^{-1}$	15万枚試験 後摩耗量 μm	15万枚試験 後画像解像度 評価	15万枚試験 後異常画像評 価	15万枚試験 后感光体表面 の外観評価
実施例1	3.8	145.6	2.49	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例2	1.9	161.0	1.50	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例3	1.8	144.0	2.10	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
比較例1	8.9	31.3	6.88	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が出力さ れたがノイズ が多い	メダカ状の異 常画像が多数 見られた	全体に亘り、 激しいスジ状 のキズが見ら れる。
比較例2	1.5	213.0	1.00	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	背景に地汚れ が発生した	トナーによるフ ィルミングが観 察された。
比較例3	5.8	234.4	3.90	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	僅かながらも、 メダカ状の異 常画像が見ら れた	外観異常無し
比較例4	3.8	145.6	2.11	各色全て、60 μm 幅迄しか 細線画像が出 力されなかつ た	異常画像が無 く良好	外観異常無し

10

20

30

【0210】

表1より、比較例4のみ画像解像度が他と比べて劣る結果が得られた。この差は使用するトナーの平均粒径に起因し、小粒径トナーが画像解像度の向上に有利であることが確かめられた。

小粒径トナーを用いるカラー電子写真装置において、実施例1～3は15万枚の通紙試験後もメダカ状の異常画像や地汚れなどが観察されず、且つ、高解像度の画像が出力されており、小粒径トナーの使用に相応しいフルカラー電子写真装置であることが理解される。比較例1は従来型の感光体を搭載した電子写真装置である。この場合、通紙試験後の画像評価において、メダカ状の異常画像が多数観察されていることから、小粒径トナーの使用に耐えられない感光体であると判断される。また、比較例2の電子写真装置に搭載される感光体は電荷輸送層に高分子電荷輸送物質が含有されており、テーパー摩耗の耐久性も良好な試験結果が得られている。しかしながら、通紙試験では感光体表面にトナーフィルミングをきたす試験結果が得られた。このため、比較例2も小粒径トナーの使用に耐えられない感光体であると判断される。また、比較例3の電子写真装置に搭載される感光体は電荷輸送層に高分子電荷輸送物質が含有されているものの、テーパー摩耗の耐久性は必ずしも良好とは言えない結果が得られた。この電子写真装置では、メダカ状の異常画像を出力することが確認されており、小粒径トナーの使用に相応しい電子写真装置とは言えない。

40

【0211】

実施例4

50

直径60mmのアルミニウムドラム上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥することにより、4.0μmの下引き層、0.2μmの電荷発生層、19μmの電荷輸送層を形成して、本発明の電子写真感光体を得た。

【0212】

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂溶液	10部	
(大日本インキ化学工業製：ベッコゾール 1307-60-EL)		
メラミン樹脂溶液	7部	
(大日本インキ化学工業製：スーパーベッカミン G-821-60)		10
酸化チタン	40部	
メチルエチルケトン	200部	

【0213】

〔電荷発生層用塗工液〕

チタニルフタロシアニン(リコー社製)	8部	
ポリビニルブチラール	5部	
2-ブタノン	400部	

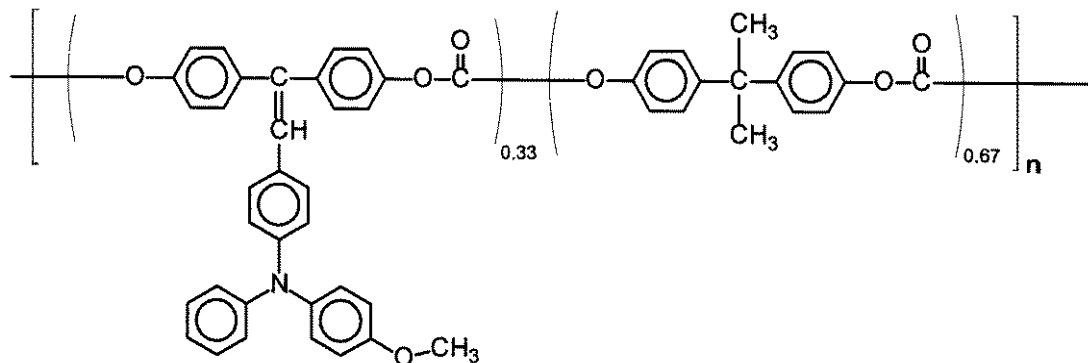
【0214】

〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質	10部	20
----------------	-----	----

【0215】

【化39】



30

酸化防止剤：

n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ -t-ブチルフェノール)プロピオネート (住友化学工業製：Sumilizer BP76)	0.5部	
テトラヒドロフラン	100部	
1%のKF-50-100CS(信越化学工業社製シリコンオイル)の テトラヒドロフラン溶液	1部	40

【0216】

次に電子写真用トナーとして下記のものを用意した。

・結着樹脂1 (ポリエステル樹脂、1/2流出開始温度：126)	100重量部	
・帯電制御剤 (含フッ素4級アンモニウム塩化合物)	3重量部	
・着色剤 <イエロートナー用> ジスアゾ系イエロー顔料(C.I.Pigment Yellow 17)	5重量部	50

<マゼンタトナー用>	
キナクリドン系マゼンタ顔料 (C.I.Pigment Red 184)	4 重量部
<シアントナー用>	
銅フタロシアニンブルー顔料 (C.I.Pigment Blue 15)	2 重量部
<ブラックトナー用>	
カーボンブラック	5 重量部

【0217】

上記の材料を各色ごとにブレンダーで充分混合したのち、100～110 に加熱した2本ロールによって熔融混練した。混練り物を自然放冷後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎後、風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。なお、各色母体着色粒子の体積平均粒径は、以下のとおりであった。(なお、トナーの体積平均粒径は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-IIにより計測した。)

イエロー：5.5 (μm)、
マゼンタ：5.4 (μm)、
シアン：5.5 (μm)、
ブラック：5.5 (μm)。

【0218】

更に、母体着色粒子100重量部に対して、外添加剤として、

・疎水性シリカ

(ヘキサメチルジシラザンでの表面処理品、疎水化度80%、
1次粒子径：0.04 μm) 0.6 重量部

・疎水性酸化チタン

(イソブチルトリメトキシシランでの表面処理品、疎水化度70%、
比表面積80 m²/g、1次粒子径：0.04 μm) 0.5 重量部

をヘンシェルミキサーにて混合を行ない、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のトナーを得た。

【0219】

さらに、本トナー5重量部とシリコーン樹脂でコーティングを行なった(平均樹脂膜厚み：0.3 μm)平均粒径50 μmのフェライトキャリア95重量部をボールミルにて混合し、現像剤を得た。なお、現像剤の帯電量は-22 (μc/g)であった。

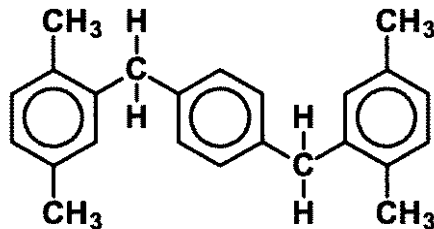
【0220】

実施例5

実施例4における電子写真感光体について、酸化防止剤を下記構造の化合物に変えた以外は実施例4と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【0221】

【化40】



【0222】

実施例6

実施例4における電子写真感光体について、酸化防止剤を滑剤：ステアリン酸ブチル(東京化成工業社製)に変えた以外は実施例4と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

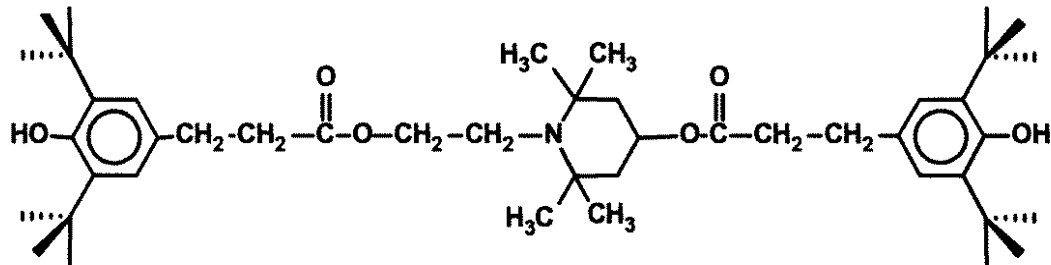
【 0 2 2 3 】

実施例 7

実施例 4 における電子写真感光体について、酸化防止剤を下記構造の紫外線吸収剤（三共製：サノール L S - 2 6 2 6）に変えた以外は実施例 4 と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【 0 2 2 4 】

【化 4 1】



10

【 0 2 2 5 】

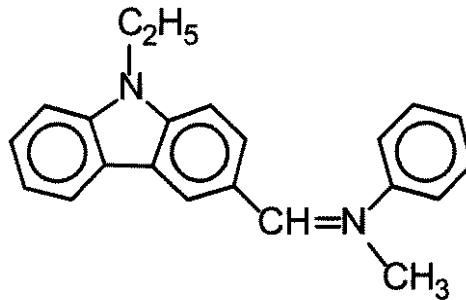
実施例 8

実施例 4 における電子写真感光体について、酸化防止剤を下記構造の低分子電荷輸送物質に変えた以外は実施例 4 と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

20

【 0 2 2 6 】

【化 4 2】



30

【 0 2 2 7 】

実施例 9

実施例 4 における電子写真感光体について、電荷輸送塗工液を以下に示す塗工液に変えた以外は実施例 4 と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【 0 2 2 8 】

〔電荷輸送層用塗工液〕

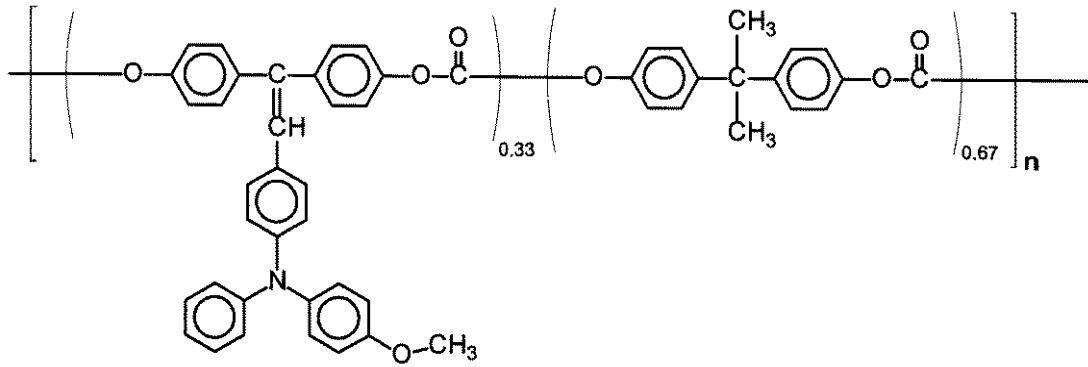
下記構造の高分子電荷輸送物質

8 部

【 0 2 2 9 】

40

【化 4 3】

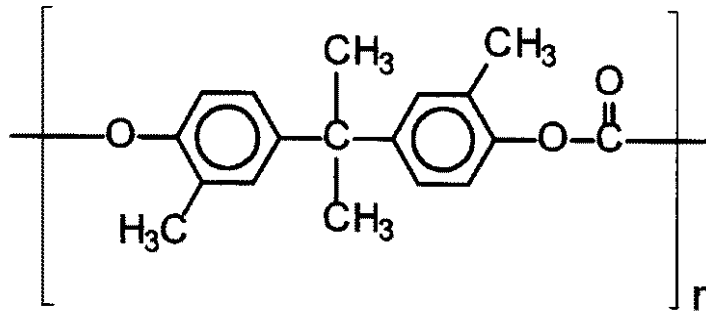


10

下記構造の電氣的に不活性な高分子化合物

2部

【0230】
【化44】



20

テトラヒドロフラン

100部

【0231】
実施例10

実施例4における電子写真感光体について、電荷輸送塗工液を以下に示す塗工液に変えた以外は実施例4と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

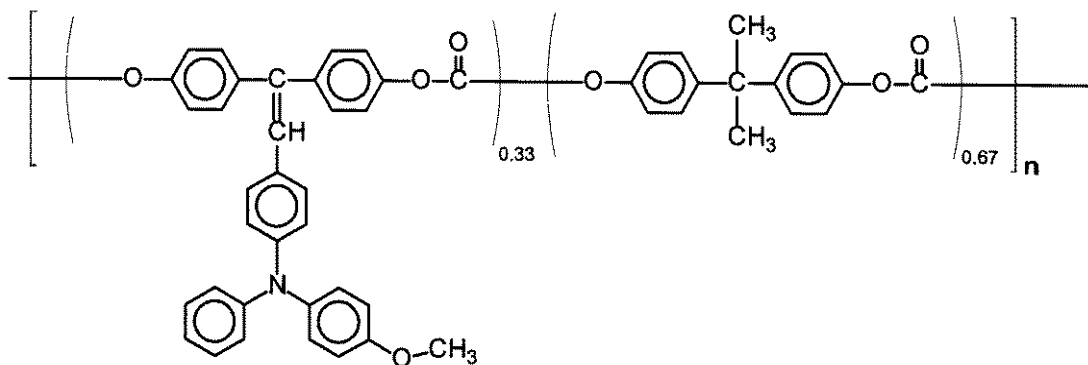
30

【0232】
〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質

4部

【0233】
【化45】



40

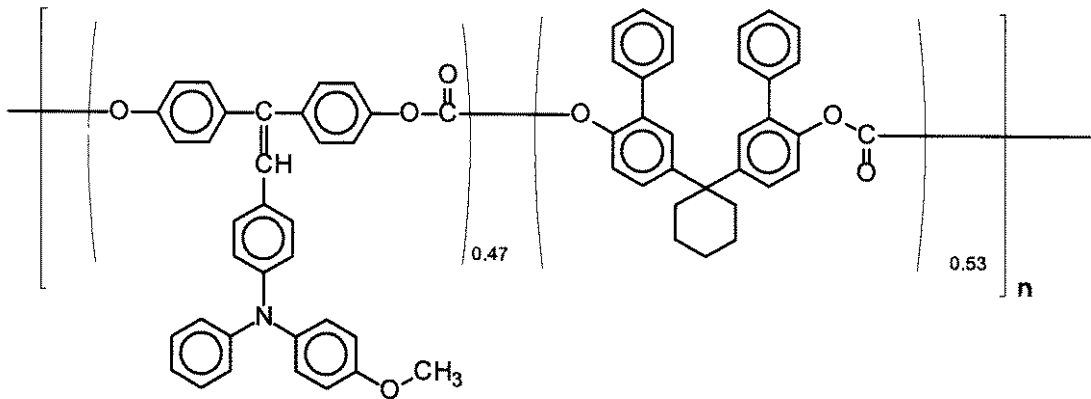
下記構造の高分子電荷輸送物質

6部

【0234】

50

【化46】



10

テトラヒドロフラン

100部

【0235】

比較例5

実施例4における電子写真感光体について、電荷輸送層用塗工液を以下のものに変更した以外は、実施例4と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【0236】

〔電荷輸送層用塗工液〕

20

ビスフェノールZポリカーボネート

10部

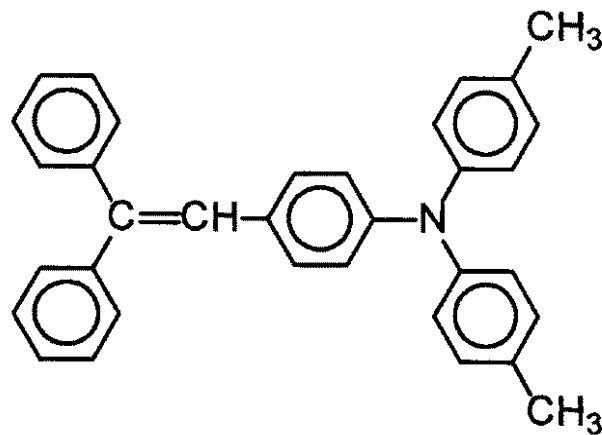
(帝人化成：パンライトTS2050)

下記構造の低分子電荷輸送物質

7部

【0237】

【化47】



30

テトラヒドロフラン

100部

1%のKF-50-100CS(信越化学工業社製シリコンオイル)の

40

テトラヒドロフラン溶液

1部

【0238】

比較例6

実施例4における電子写真感光体について、電荷輸送層用塗工液を以下のものに変更した以外は、実施例4と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【0239】

〔電荷輸送層用塗工液〕

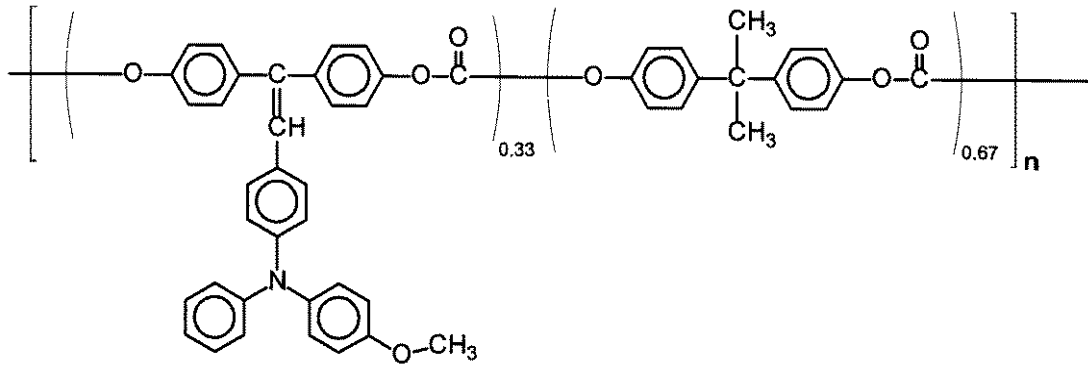
下記構造の高分子電荷輸送物質

10部

【0240】

【化48】

50



10

テトラヒドロフラン

100部

1%のKF-50-100CS(信越化学工業社製シリコンオイル)の

テトラヒドロフラン溶液

1部

【0241】

比較例7

実施例4における電子写真感光体について、電荷輸送層用塗工液を以下のものに変更した以外は、実施例4と全く同様にして電子写真感光体とトナーを作製した。

【0242】

20

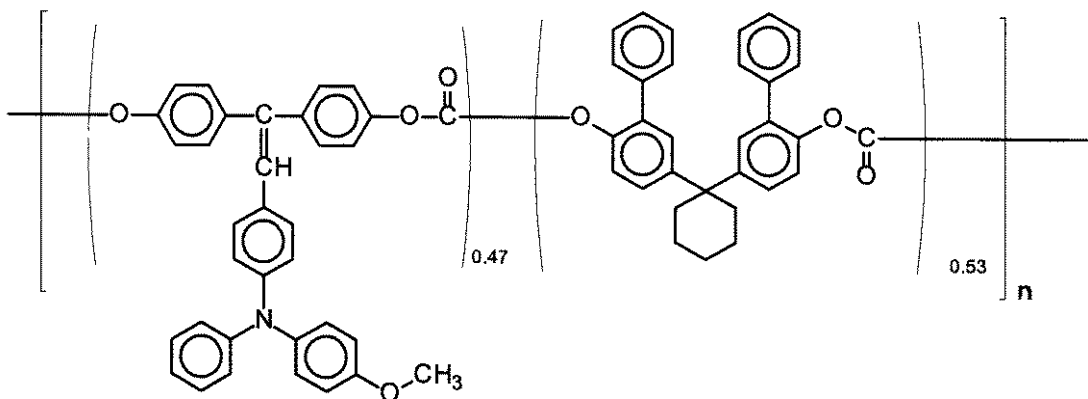
(電荷輸送層用塗工液)

下記構造の高分子電荷輸送物質

10部

【0243】

【化49】



30

テトラヒドロフラン

100部

1%のKF-50-100CS(信越化学工業社製シリコンオイル)の

テトラヒドロフラン溶液

1部

【0244】

40

以上の様に作製した実施例4~10および比較例5~7の電子写真感光体および現像剤を、一部改造した複写機(リコー製:PRETER750)に搭載し、10万枚の通紙試験を行なった。環境条件は、28~55%RHであった。また、電荷輸送層の膜厚は $19.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であった。評価方法としては、感光層の摩耗量測定、試験終了時の画像解像度測定、異常画像発生具合の評価、および感光体の外観を評価した。また、前述の方法にて、電荷輸送層のテーパ摩耗と水蒸気透過度を測定した。結果を表2に示す。

【0245】

【表2】

	テーバー摩耗 mg	水蒸気透過度 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}^{-1}$	15万枚試験 後摩耗量 μm	15万枚試験 後画像解像度 評価	15万枚試験 後異常画像評 価	15万枚試験 后感光体表面 の外観評価
実施例4	3.3	181.6	1.97	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例5	3.2	178.0	2.00	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例6	3.0	199.0	1.83	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例7	3.1	180.1	1.91	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例8	3.1	178.9	1.80	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例9	2.9	172.0	1.98	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
実施例10	4.3	192.3	2.70	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	異常画像が無 く極めて良好	外観異常無し
比較例5	8.9	31.3	7.00	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が出力さ れたがノイズ が多い	メダカ状の異 常画像が多数 見られた	全体に亘り、 激しいスジ状 のキズが見ら れる。
比較例6	1.5	213.0	1.22	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	背景に地汚れ が発生した	トナーによるフ ィルミングが観 察された。
比較例7	5.8	234.4	4.10	各色全て、30 μm 幅の細線 画像が鮮明に 出力された	僅かながらも、 メダカ状の異 常画像が見ら れた	外観異常無し

10

20

30

40

【 0 2 4 6 】

以上の実施例4～10、比較例5～7の結果から明らかなように、電荷輸送層のテーバー摩耗が5.0mg以上、または水蒸気透過度が $200\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}^{-1}$ 以上の高分子電荷輸送物質が含有される電荷輸送層も、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などの低分子化合物、ガスバリアー性の高い高分子化合物、および靱性の大きい高分子化合物を併用することにより、テーバー摩耗が5.0mg以下にすることが可能であり、同様に、水蒸気透過度も $200\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{h}^{-1}$ 以下にすることが可能であることがわかる。また、この表には示していないが、従来型の感光体では小粒径トナーを用いた画像形成装置では耐久寿命が低く感光層を厚膜化する等の対応が必要となる。感光層を厚膜化した場合、画像解像度の低下は避けられない。実施例4～10は

50

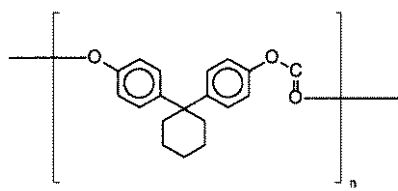
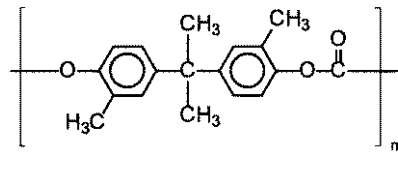
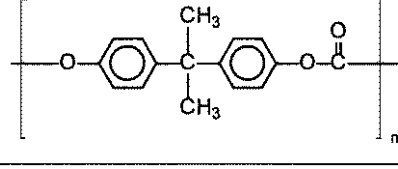
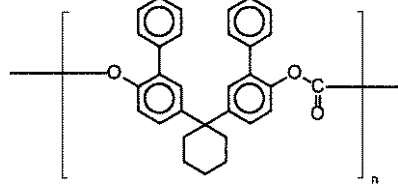
いずれも感光体表面のトナーフィルミングが防止され、加えて地汚れやメダカ状の異常画像の発生が見られない高品質画像が得られる。

【0247】

実施例2と3および比較例2と3で用いた高分子電荷輸送物質について、電氣的に不活性な構造のみから構成される高分子膜を電荷輸送層と同じ膜厚(20 μm)になるように作成し、そのテーパー摩耗と水蒸気透過度を測定したところ、以下の結果が得られた。

【0248】

【表3】

	電氣的に不活性な繰返し単位	テーパー摩耗 kgf・mm ⁻²	水蒸気透過度 g・m ⁻² ・24h ⁻¹
(実施例2)		2.0	61.15
(実施例10)		1.8	33.40
(比較例2)		1.5	153.0
(比較例3)		7.5	121.3

10

20

30

【0249】

感光体表面層のテーパー摩耗が5.0 mg以下の感光層ないし電荷輸送層を得るためには、導入率により多少の前後が見られるものの、電氣的に不活性な繰返し単位として、テーパー摩耗が5.0 mg以下のものが好ましく選択される。

感光体表面層の水蒸気透過度についても同様のことが言え、135 g・m⁻²・24h⁻¹以下の水蒸気透過度を示す電氣的に不活性な繰返し単位が好ましく選択される。

40

【0250】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明の電子写真感光体は、耐摩耗性に優れ、且つ安定した静電特性を有するため、大量印刷を行なっても常に高品質画像が得られる実用的価値に極めて優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真感光体の層構成を示す断面図である。

【図2】 本発明の電子写真感光体の他の層構成を示す断面図である。

【図3】 本発明の電子写真感光体の更に他の層構成を示す断面図である。

【図4】 本発明の電子写真感光体の更に他の層構成を示す断面図である。

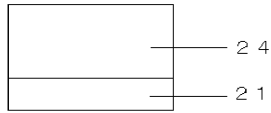
50

- 【図5】 本発明の電子写真感光体の更に他の層構成を示す断面図である。
 【図6】 本発明に係る電子写真装置の一例を示す模式断面図である。
 【図7】 本発明に係る電子写真装置の他の一例を示す模式断面図である。
 【図8】 本発明に係る電子写真装置の更に他の一例を示す模式断面図である。
 【図9】 本発明に係る電子写真装置の更に他の一例を示す模式断面図である。
 【図10】 本発明に係る電子写真装置の更に他の一例を示す模式断面図である。

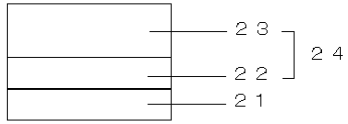
【符号の説明】

- | | | |
|---------|----------------|----|
| 1 A | 除電手段 | |
| 1 B | クリーニング前露光手段 | |
| 1 C | 駆動手段 | 10 |
| 1 D | 第1の転写手段 | |
| 1 E | 第2の転写手段 | |
| 1 F | 中間転写体(中間転写ベルト) | |
| 1 G | 受像媒体担持体 | |
| 1 1 | 電子写真感光体 | |
| 1 1 B k | ブラック感光体 | |
| 1 1 C | シアン感光体 | |
| 1 1 M | マゼンタ感光体 | |
| 1 1 Y | イエロー感光体 | |
| 1 2 | 帯電手段 | 20 |
| 1 3 | 露光手段 | |
| 1 4 | 現像手段 | |
| 1 4 B k | ブラック現像手段 | |
| 1 4 C | シアン現像手段 | |
| 1 4 M | マゼンタ現像手段 | |
| 1 4 Y | イエロー現像手段 | |
| 1 5 | トナー | |
| 1 6 | 転写手段 | |
| 1 7 | クリーニング手段 | |
| 1 8 | 受像媒体 | 30 |
| 1 9 | 定着手段 | |
| 2 1 | 導電性支持体 | |
| 2 2 | 電荷発生層 | |
| 2 3 | 電荷輸送層 | |
| 2 4 | 感光層 | |
| 2 5 | 下引き層 | |
| 2 6 | 保護層 | |

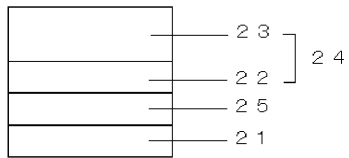
【図1】



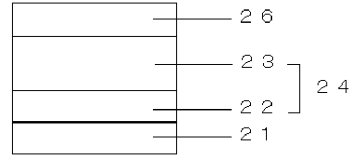
【図2】



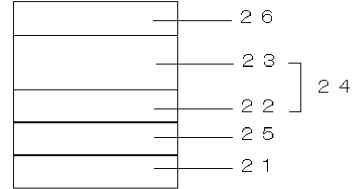
【図3】



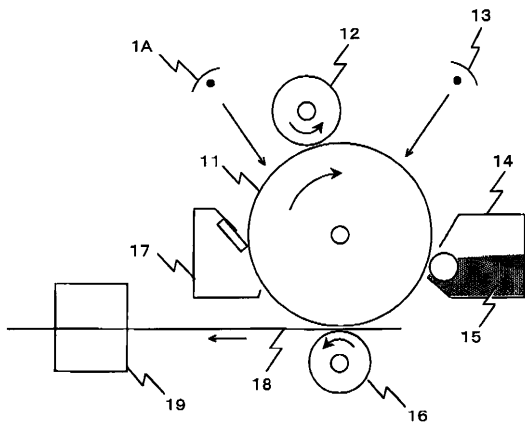
【図4】



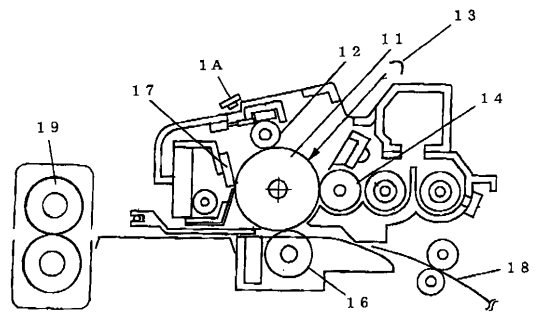
【図5】



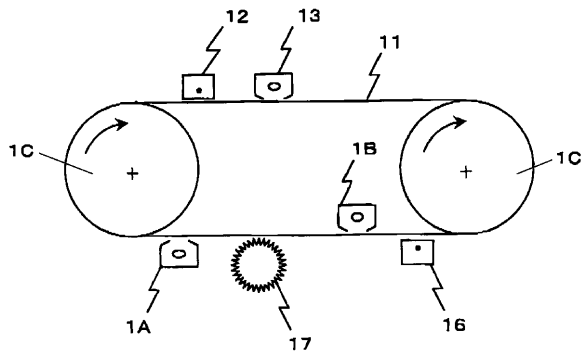
【図6】



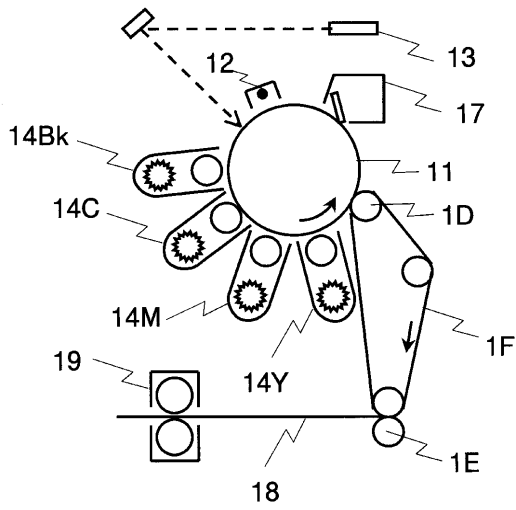
【図8】



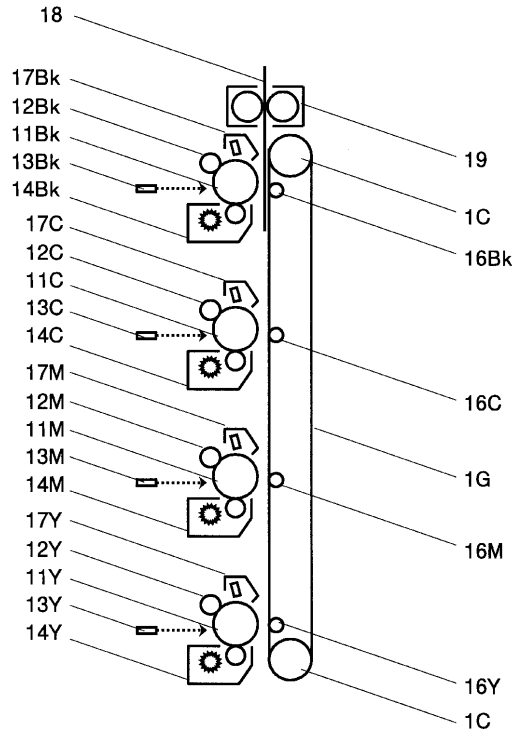
【図7】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 8 8 1 1 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 8 2 7 2 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 4 4 8 2 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 2 5 4 0 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 8 2 7 0 1 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 7 8 7 9 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 2 0 7 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 6 2 2 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 3 5 6 8 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 5/047
G03G 5/06
G03G 5/07
G03G 9/08