

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4322612号
(P4322612)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int. Cl.

F I

G03G	5/147	(2006.01)	G03G	5/147	503
G03G	5/00	(2006.01)	G03G	5/147	504
G03G	5/06	(2006.01)	G03G	5/00	101
G03G	5/07	(2006.01)	G03G	5/06	313
			G03G	5/06	314B

請求項の数 9 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-330724 (P2003-330724)
 (22) 出願日 平成15年9月22日(2003.9.22)
 (65) 公開番号 特開2005-99211 (P2005-99211A)
 (43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)
 審査請求日 平成18年9月5日(2006.9.5)

(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
 (74) 代理人 100109379
 弁理士 加藤 和彦
 (74) 代理人 100115277
 弁理士 鈴木 康志
 (74) 代理人 100128288
 弁理士 佐々木 通孝
 (72) 発明者 梁川 宜輝
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光体及びそれを用いた画像形成装置並びに画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性支持体上に形成された感光層を有する感光体の表面層に、少なくとも表面処理を施したフィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有し、かつ、前記表面処理を施したフィラーが、フィラーとシランカップリング剤とを粉碎機中で噴出気流により衝撃力を与え、流動させながら攪拌させることにより表面処理を施したフィラーであって、該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であることを特徴とする感光体。

【請求項2】

前記フィラーに対する前記シランカップリング剤の混合割合が、0.01~10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の感光体。

【請求項3】

前記フィラーが、アルミナであることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光体。

【請求項4】

前記複数の電荷輸送物質における酸化電位(Eox)の最大差が0.2(V vs. SCE)以下の範囲内であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の感光体。

【請求項5】

前記電荷輸送物質の少なくとも一種が、高分子電荷輸送物質であることを特徴とする請

求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光体。

【請求項 6】

少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および感光体を具備してなる画像形成装置であって、該感光体が請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 7】

前記画像露光手段に LD あるいは LED 等を使用することによって感光体上に静電潜像の書き込みが行われるデジタル方式のものであることを特徴とする請求項 6 に記載の画像形成装置。

【請求項 8】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる 1 つの手段と感光体を具備してなる、画像形成装置本体に着脱自在である画像形成装置用プロセスカートリッジであって、該感光体が請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の感光体であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【請求項 9】

導電性支持体上に形成された感光層を有する感光体の表面層に、少なくとも表面処理を施したフィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有させて、感光体を製造する方法であって、前記表面処理を施したフィラーが、フィラーとシランカップリング剤とを粉砕機中で噴出気流により衝撃力を与え、流動させながら攪拌させることにより表面処理を施したフィラーであり、該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリアルアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であることを特徴とする感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高耐久性を有し、かつ高画質化を実現した感光体に関する。また、それらの感光体を使用した画像形成装置、および画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展には目覚ましいものがある。特に、情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行うレーザープリンターやデジタル複写機は、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。さらに、それらは高速化技術との融合によりフルカラー印刷が可能なレーザープリンターあるいはデジタル複写機へと応用されてきている。そのような背景から、要求される感光体の機能としては、高画質化と高耐久化を両立させることが特に重要な課題となっている。

【0003】

これらの電子写真方式のレーザープリンターやデジタル複写機等に使用される感光体としては、有機系の感光材料を用いたものが、コスト、生産性及び無公害性等の理由から一般に広く応用されている。有機系の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール (PVK) に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF (2, 4, 7-トリニトロフルオレノン) に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、そして電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせる機能分離型の感光体などが知られている。

【0004】

しかし、有機系の感光体は、感光層が低分子電荷輸送材料と不活性高分子を主成分としているため一般に柔らかく、電子写真プロセスにおいて繰り返し使用された場合、現像システムやクリーニングシステムによる機械的な負荷により摩耗が発生しやすいという欠点を有している。感光層の膜削れが進むと、感光体の帯電電位の低下や光感度の劣化、感光体表面のキズなどによる地汚れ、画像濃度低下あるいは画質劣化が促進される傾向が強く、従来から感光体の耐摩耗性が大きな課題として挙げられていた。さらに、近年では電子

10

20

30

40

50

写真装置の高速化あるいは装置の小型化に伴う感光体の小径化によって、感光体の高耐久化がより一層重要な課題となっている。

【0005】

感光体の高耐久化を実現する方法としては、感光体の最表面に保護層を設け、その保護層に潤滑性を付与したり、硬化させたり、フィラーを含有させる方法が広く知られている。特に、保護層にフィラーを含有させる方法は、感光体の高耐久化に対して有効な方法の一つである。しかし、電気絶縁性の高いフィラーを含有させた場合には、抵抗が高くなり、残留電位の上昇が顕著に見られる。これらの残留電位上昇は、フィラーが含有されていることによって引き起こされる抵抗の増加や電荷トラップサイトの増加による影響が大きい。一方、導電性フィラーを用いた場合には、抵抗が低下し、残留電位の上昇の影響が比較的小さいが、画像の輪郭がぼやける、所謂画像ボケが発生し、画像品質への影響が強く現れる。

10

【0006】

従って、従来技術では、絶縁性の高いフィラーは使用しにくく、比較的残留電位の影響が少ない絶縁性の低いフィラーを用い、それによって発生する画像ボケに対しては、感光体を加熱するドラムヒーターを搭載する手段が用いられている。感光体を加熱することによって画像ボケの発生は抑制できるものの、ドラムヒーターを搭載するには消費電力の著しい増加や立ち上げ時間の増加など多くの課題を残しているのが実状であった。

【0007】

一方、絶縁性の高いフィラーを用いた場合に多く見られる残留電位の増加は、電子写真装置内では明部電位が高いことにつながり、画像濃度や階調性の低下を招くことになる。それを補うためには暗部電位を高くする必要があるが、暗部電位を高くすると電界強度が高くなり、地肌汚れ等の画像欠陥を生じさせるだけでなく、感光体の寿命をも低下させることにつながる。

20

【0008】

従来技術において残留電位上昇を抑制させる方法としては、保護層を光導電層とする方法が開示されている（特公昭44-834号公報、特公昭43-16198号公報、特公昭49-10258号公報）。しかし、保護層による光の吸収によって感光層へ到達する光量が減少するため、感光体の感度が低下する問題が生じ、その効果はわずかであった。

【0009】

それに対して、フィラーとして含有される金属あるいは金属酸化物の平均粒径を0.3 μm以下にすることによって、保護層が実質的に透明となり、残留電位蓄積を抑制する方法が開示されている（特開昭57-30846号公報）。この方法は残留電位の増加を抑制する効果は認められるものの、その効果は不十分であり、課題を解決するには至っていないのが実状である。それは、フィラーを含有させた場合に引き起こされる残留電位の増加は、電荷発生効率よりもフィラーの存在による電荷トラップやフィラーの分散性に起因する可能性が高いことによる。フィラーの平均粒径が0.3 μm以上であっても分散性を高めることによって透明性を得ることが可能であるし、平均粒径が0.3 μm以下であってもフィラーがかなり凝集していれば膜の透明性は低下することになる。

30

【0010】

また、保護層にフィラーとともに電荷輸送物質を含有させる方法により、機械的強度を備えつつ、残留電位増加を抑制させる方法が開示されている（特開平4-281461号公報、特開2002-207308号公報、特開2002-268257号公報・・・特許文献1～3）。この保護層への電荷輸送物質の添加は、電荷の移動度を向上させるのに効果を発揮し、残留電位を減少させるのに有効な方法である。しかし、フィラーが含有されたことによって引き起こされた残留電位の著しい増加は、フィラーの存在に起因する抵抗の増加あるいは電荷トラップサイトの増加によるとすると、電荷の移動度を向上させて残留電位上昇を抑制させるには限界がある。従って、保護層の膜厚や、フィラーの含有量を少なくせざるを得ず、要求される耐久性を満足させるに至っていないのが実状であった。

40

50

【0011】

さらに、保護層中に含有されるフィラーに表面処理を施すことで、残留電位上昇を抑制する方法が開示されている（特開2000-292958号公報、特開平6-258857号公報・・・特許文献4、5）。これらの方法はフィラーを均一に表面処理し、フィラーの分散性及び抵抗の環境安定性の向上を図ることで、残留電位の上昇を抑制すると考えられている。しかし、これらの表面処理方法を用いてもフィラーの存在に起因する抵抗の増加、電荷トラップサイト増加の影響は抑制することができておらず、本質的な残留電位上昇を解決するには至っていない。

【0012】

残留電位上昇を抑制する別の手段としては、保護層中にルイス酸等を添加する方法（特開昭53-133444号公報）、保護層に有機プロトン酸を添加する方法（特開昭55-157748号公報）、電子受容性物質を含有させる方法（特開平2-4275号公報）、10～400（mg KOH/g）の酸価を有するポリカルボン酸誘導体を分散剤として含有させる方法（特開2002-268257号公報）が開示されている。これらの方法は、保護層/電荷輸送層界面での電荷の注入性を向上させ、また保護層に低抵抗部分が形成されることにより、電荷が表面にまで到達しやすくなることに起因していると考えられている。この方法は、残留電位の低減効果が認められるが、それによって画像ボケを引き起こしやすくなり、画像への影響が顕著に現れる副作用を有する。また、有機酸を添加した場合にはフィラーの分散性の低下を引き起こしやすくなるため、その効果は十分ではなく、課題の解決に至っていないのが実状である。

【0013】

また、フィラーの導電性に限らず、感光体の耐摩耗性を高めたことによっても画像ボケの発生を促す傾向がある。これは、繰り返し帯電されることによって感光体表面に含有される電荷輸送物質が分解あるいは変質し、それが低抵抗化を引き起こすことによって画像ボケが増大すると考えられている。フィラーが無添加の場合、感光体の摩耗量が増加することによって劣化した分解物が除去されやすく、画像ボケの影響は少なかったが、感光体の耐摩耗性を高めたことによってもそれらの除去が難しく、感光体表面に残存しやすくなったことによって引き起こされたと考えられる。

【0014】

電荷輸送物質の劣化に対しては、酸化防止剤の添加によってその影響を軽減させる方法が提案されている（特開昭2001-51439号公報、特開2002-82469号公報、特開2002-207308号公報等）。しかし、多くの酸化防止剤は添加によって著しい残留電位上昇を引き起こす。画像ボケの抑制のために添加量を増加させると残留電位上昇が顕著に発生し、残留電位上昇の影響を最小限にすると画像ぼけ抑制効果が不十分であり、高画質化が実現されていなかった。

【0015】

高耐久化のためにフィラーを含有させた電子写真感光体において、高画質化を実現するためには、フィラーの分散性を向上し、電荷が保護層中のフィラーによって進行を妨げられることなく、感光体の表面まで電荷が直線的に到達することが重要である。また、フィラーに起因する残留電位上昇や画像ボケの影響を同時に抑制させる必要がある。さらに、耐摩耗性が向上したことによって引き起こされる電荷輸送物質の劣化に起因する画像ボケも同時に解決しないと耐摩耗性と高画質化を両立したことになる。

【0016】

しかし、それらを同時に解決できる有効な手段は見出されておらず、高耐久化のために感光体の最表面層にフィラーを含有させた場合、画像ボケや残留電位上昇の影響が強く現れ、高画質化に対する課題が今もなお残されているのが実状である。さらに、それらの影響を軽減させるために、ドラムヒーターを搭載する必要が生じ、装置の小型化や消費電力の低減に対しても大きな障害となっているのが実状であった。

【0017】

【特許文献1】特開平4-281461号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2002-207308号公報

【特許文献3】特開2002-268257号公報

【特許文献4】特開2000-292958号公報

【特許文献5】特開平6-258857号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、機械的な耐久性である耐摩耗性の向上を実現し、かつ残留電位上昇、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、長期間の繰り返し使用に対しても高画質画像が安定に得られる感光体を提供することにある。

10

また、本発明の目的は、上記の感光体を用いることにより、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷あるいは感光体の小径化に伴う装置の小型化を実現し、さらに繰り返し使用においても高画質画像が安定に得られる画像形成装置、ならびに画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、感光体の最表面層に、特定のフィラーと特定のアミン化合物を含む複数の電荷輸送物質を含有させることにより、上記課題を達成しえることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】

20

即ち、本発明によれば、下記(1)~(9)が提供される。

(1) 導電性支持体上に形成された感光層を有する感光体の表面層に、少なくとも表面処理を施したフィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有し、かつ、前記表面処理を施したフィラーが、フィラーとシランカップリング剤とを粉砕機中で噴出気流により衝撃力を与え、流動させながら攪拌させることにより表面処理を施したフィラーであって、該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリアルアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であることを特徴とする感光体。

(2) 前記フィラーに対する前記シランカップリング剤の混合割合が、0.01~10重量%であることを特徴とする前記(1)に記載の感光体。

30

(3) 前記フィラーが、-アルミナであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の感光体。

(4) 前記複数の電荷輸送物質における酸化電位(E_{ox})の最大差が0.2(V vs SCE)以下の範囲内であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の感光体。

(5) 前記電荷輸送物質の少なくとも一種が、高分子電荷輸送物質であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の感光体。

(6) 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および感光体を具備してなる画像形成装置であって、該感光体が前記(1)~(5)のいずれかに記載の感光体であることを特徴とする画像形成装置。

40

(7) 前記画像露光手段にLDあるいはLED等を使用することによって感光体上に静電潜像の書き込みが行われるデジタル方式のものであることを特徴とする前記(6)に記載の画像形成装置。

(8) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる1つの手段と感光体を具備してなる、画像形成装置本体に着脱自在である画像形成装置用プロセスカートリッジであって、該感光体が前記(1)~(5)のいずれかに記載の感光体であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

(9) 導電性支持体上に形成された感光層を有する感光体の表面層に、少なくとも表面処理を施したフィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有させて、感光体を製造する方法であって、前記表面処理を施したフィラーが、フィラーとシランカップリング

50

剤とを粉碎機中で噴出気流により衝撃力を与え、流動させながら攪拌させることにより表面処理を施したフィラーであり、該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であることを特徴とする感光体の製造方法。

【0021】

電子写真感光体等の感光体の耐摩耗性の向上を実現するために、感光体の最表面層にフィラーを含有させた保護層を形成することは有効であることが知られているが、残留電位の上昇や画像ボケの発生等、画質劣化を引き起こす副作用を有する。本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、保護層に表面処理を施したフィラーを含有させることによって耐摩耗性の向上と同時に残留電位上昇を抑制した。残留電位の低減が可能となった要因として、
10 一つにはフィラー表面の改質がなされたことで、電荷トラップサイトと考えられる極性基が有機官能基で置換されたことが挙げられるが、他の要因としてはそれによってフィラーの分散性が向上されたことが挙げられる。また、フィラーの分散性の向上は、単に残留電位上昇を抑制する効果だけに留まらず、保護層の書き込み光の透過率低下や画像濃度ムラの発生を防止することによって一層の高画質化が実現でき、さらに耐摩耗性の向上や塗膜欠陥の発生を防止する等の多方面に渡る効果をも併せ持っている。

【0022】

また、表面処理を施していないフィラーを含有した場合には帯電により生じるオゾンやNO_xなどの酸化性ガスがフィラーに吸着しやすく、それによって低抵抗化を招き、画像流れ等の問題を引き起こす可能性があった。しかし、本発明においてはフィラーに表面処理が施されていることにより、酸化性ガスの吸着を軽減し、それによってフィラーに起因する画像ボケの発生を抑制することが可能となった。
20

【0023】

しかしながら、オゾンやNO_xは感光体を構成する電荷輸送物質やバインダー樹脂に対しても分解や変質等の劣化を引き起こすことが知られている。特に、フィラーを含有させることによって耐摩耗性を向上させた感光体は、それらの劣化物が除去しにくくなり、劣化物に起因する画像ボケに対してはむしろ発生しやすくなる不具合があった。本発明においては、電荷輸送物質の少なくとも一種にジアルキルアミノ基、ベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物を含有させることで、この電荷輸送物質の劣化を抑制することが可能となり、残留電位の上昇
30 に影響を与えることなくフィラーを含有させた場合のあらゆる画像ボケの影響を抑制することが可能となり、耐摩耗性と高画質化の両立を実現できることを見いだした。

【0024】

その理由については、現時点では明らかになっていないが、構造内に含まれる置換アミノ基が酸化性ガスに対して有効なラジカル物質生成抑制を行っているものと推測される。また、これらの化合物は、電荷輸送機能も有しているため、それ自身で電荷担体のトラップとして働かず、添加に伴う残留電位上昇等の電気的な特性劣化は殆どみられないものとなる。

【発明の効果】

【0025】

本発明は、前記の構成要件を満足することにより、高耐久性と高画質化の両立を可能とし、繰り返し使用に対しても高画質画像を安定に得られる感光体を提供することができ、また、該感光体を用いることにより、繰り返し使用においても高画質画像を安定に得られる画像形成装置、並びに画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することができる。
40

【0026】

さらに詳しくは、本発明によれば、感光体の表面層にフィラーを含有させることによって、感光体の耐摩耗性が向上される。一方、フィラーの添加によって生ずる著しい残留電位上昇の抑制は、フィラーにシランカップリング処理等の表面処理を施し、電荷トラップサイトの低減や分散性向上を実現することによって達成される。また、フィラーへの表面処理により、オゾンやNO_xガスの吸着を抑制することが可能であり、オゾンやNO_xガ
50

スによる画像ボケをも抑制することが可能となる。さらに、フィラーの表面処理によって、沈降抑制効果が得られることにより、膜の透明性が向上し画像濃度ムラのない高解像度を有する画像を得ることが可能となる。加えて、塗工性が改良されたことにより、塗膜欠陥の発生を抑制する効果や塗工液の安定性をも高めることが可能となる。

【0027】

しかし、これだけでは、帯電による電荷輸送物質やバインダー樹脂の劣化によって発生する高温高湿下における画像ボケに対しては抑制することはできない。この影響は、特に感光体の耐摩耗性を高めたことによる副作用であり、劣化物の除去が困難になるために引き起こされる。本発明においては、複数の電荷輸送物質の少なくとも一種にジアルキルアミノ基、ベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物を含有させることにより、電荷輸送物質やバインダー樹脂の劣化を抑制することが可能となり、またオゾンやNO_xの影響を軽減する効果も有し、これによって高温高湿下における画像ボケも同時に抑制することが可能となる。これらのアミノ化合物は、電荷輸送機能を有するために残留電位に与える影響が非常に少なく、比較的大量添加が容易であることから、画像ボケの抑制に非常に効果がある。

【0028】

即ち、本発明によって、感光体の高耐久化と高画質化の両立が実現され、高画質画像が長期に渡って安定に得られる感光体、該感光体を用いた画像形成装置、及び画像形成装置用プロセスカートリッジが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明において感光体の表面層には、耐摩耗性を向上させる目的で表面処理を施したフィラー材料を添加することが重要である。有機性フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、 α -カーボン粉末等が挙げられ、無機性フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化クロム、シリカ、酸化錫、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、フッ化錫、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム等の金属フッ化物、チタン酸カリウム、窒化硼素などの無機材料が挙げられる。これらのフィラーの中でも処理効率並びに硬度の点から金属酸化物を用いることが、耐摩耗性の向上に対して有利である。

【0030】

さらに、画像ボケが発生しにくいフィラーとしては、電気絶縁性が高いフィラーが好ましく、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が特に有効に使用できる。また、これらのフィラーを単独で使用することはもちろん、2種類以上を混合して用いることも可能である。また、これらのフィラーの中でも高い絶縁性を有し、熱安定性が高い上に、耐摩耗性が高い六方細密構造である型アルミナは、画像ボケの抑制や耐摩耗性の向上の点から特に有用である。

【0031】

フィラーの平均一次粒径は、0.01~0.9 μ mであることが表面層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が0.01 μ m未満の場合は、耐摩耗性の低下、分散性の低下等を引き起こし、0.9 μ mより大きい場合には、分散液中においてフィラーの沈降性が促進されたり、トナーのフィルミングが発生したりする可能性がある。

【0032】

フィラーの含有量としては、0.1~50重量%で、好ましくは5~30重量%である。0.1重量%未満であると耐摩耗性はあるものの十分ではなく、50重量%を越えると、透明性が損なわれる恐れがある。

【0033】

さらに、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させて用いられる

10

20

30

40

50

。これにより、分散性の向上、フィラー添加に起因する残留電位上昇の抑制及びフィラーに起因する画像ボケの抑制に対し有効となる。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇に影響するだけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。

【0034】

表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤として、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸、ステアリン酸アルミニウム等従来公知の表面処理剤を用いることも可能であるが、残留電位の上昇を安定に抑制出来るシランカップリング剤を用いた表面処理が好ましい。こ

10

ここで使用されるシランカップリング剤として下記に挙げるものがある。

例えば、3 - グリシドキシプロピル基、3 - メタクリロキシプロピル基、p - スチリル基、3 - アクリロキシプロピル基、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) 基、ビニル基等を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはビニルトリクロロシラン、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(- メトキシエトキシ)シラン、 - メタクリトキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - (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メチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - 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、またシリル化剤、例えばクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、トリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、またエステルシラン、例えばトリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、またシラザン、例えばヘキサメチルジシラザン、またシロキサン、例えばヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、 - ジヒドロキシポリジメチルシロキサン並びにジメチルポリシロキシシラザン等が挙げられる。

20

【0035】

表面処理方法としては、従来公知の方法が使用でき、例えば、粉体を水や有機溶剤等の溶媒中に分散させ、溶媒中に添加した表面処理剤を吸着させたり、あるいは表面処理剤を溶媒に溶解し、これを処理すべき粉体に添加し、粉体表面にコーティングする方法、粉体と表面処理剤との混合物をボールミルを用いて粉碎処理する方法、シリコンオイルを溶媒に溶かし、粉体に添加後混合し乾燥した後、これを加熱することによって焼き付けして表面処理する方法、無機粉体表面に金属水酸化物の共存下でメチル水素ポリシロキサンをボールミルを用いて架橋重合させる方法、さらにアトマイザー等の落槌式粉碎機を用い、粉碎混合と同時に粉体を表面処理する方法等が知られている。しかしながら、これらの方法は処理の均一性、変色あるいは変質の可能性、凝集性、処理効率、異物混入等において問題が生じており、特に電子写真感光体に用いる場合には残留電位に大きく影響するため、使用することが非常に難しかった。

30

【0036】

本発明において用いられる表面処理フィラーは、表面処理剤とフィラーとを混合し、この混合体に噴出気流による衝撃力を加えてフィラーを表面処理したものが好ましく、この方法で表面処理することにより、フィラー表面が他の物質で汚染されることがなく、表面処理剤が均一に吸着または結合させることが可能となる。この方法によって得られた表面処理フィラーを含有する感光体は、残留電位の発生が抑制され、かつ凝集が低減できたことにより、画質向上並びに経時品質の安定化を実現できることを見いだした。

40

【0037】

表面処理剤の処理量としては、フィラーに対して0.01 ~ 10重量%が好ましく、0.1 ~ 5重量%がより好ましい。表面処理剤の過剰な添加は未反応物の増加によって残留電位の上昇や膜質の悪化による耐摩耗性の低下を引き起こす恐れがあり、添加量がこれよ

50

り少ないと表面処理効果を得ることができず、残留電位や画像ボケの影響が増加する恐れがある。なお、これらの表面処理方法の詳細は特公平6-59397号公報等に記載されている。

【0038】

前記表面処理を施したフィラーは、少なくとも有機溶剤とともにボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などの従来方法を用いて分散することができる。この中でも、外界からの不純物の混入が少ないボールミルによる分散が分散性の点からより好ましい。使用されるメディアの材質については、従来使用されているジルコニア、アルミナ、メノウ等全てのメディアを使用することができるが、フィラーの分散性及び残留電位低減効果の点から特にアルミナを使用することがより好ましい。ジルコニアは分散時のメディアの摩耗量が大きく、それらの混入によって残留電位が著しく増加する。さらに、その摩耗粉の混入によって分散性が大きく低下し、フィラーの沈降性が促進される。一方、メディアにアルミナを使用した場合には、分散時に摩耗されるものの、摩耗量は低く抑えられる上に、混入した摩耗粉が残留電位に与える影響が非常に小さい。また、摩耗粉が混入しても分散性に対して悪影響が少ない。従って、分散に使用するメディアにはアルミナを使用することがより好ましい。

10

【0039】

これらの方法によって、フィラーに起因する残留電位上昇や画像ボケの影響を抑制することが可能となったが、フィラーの添加により耐摩耗性が高まったことから顕在化された電荷輸送物質の帯電劣化に起因する画像ボケに対しては抑制することはできない。そこで、電荷輸送物質に電荷輸送機能を有する特定のアミノ化合物、すなわち、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基の少なくとも一種を構造中に含むアミノ化合物を含有させることによって残留電位に影響を与えずに、電荷輸送物質の劣化に起因する画像ボケを抑制することが実現できた。

20

【0040】

また、これらのアミノ化合物とそれ以外に含有される電荷輸送物質との各々の酸化電位 (E_{ox}) の差が、 $0.2 (V \text{ vs. SCE})$ 以下であることにより、残留電位に与える影響を著しく抑制する効果があることを見いだした。この理由としては各電荷輸送物質のイオン化ポテンシャルに大きな差があると、電荷輸送物質自身がキャリアトラップサイトの原因になるためと考えられる。各種電荷輸送物質の酸化電位 (E_{ox})、すなわち第一酸化半波電位の測定方法については以下に記載する。

30

測定する物質を所定量のアセトニトリルと過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の支持電解質を加え溶解し、被検液とする。この被検液を、ポーラログラフ、あるいはサイクリックボルタムメトリー等の電気化学的分析手段により、目的とする物質の酸化電位を測定することができる。かかる電気化学的分析については、A. J. Bard, L. R. Faulkner 著「Electrochemical Methods」Wiley社1980年刊等の成書に詳しい。ここでは、作用電極に滴下水銀電極、対極に白金や金などの貴金属、参照電極に飽和甘コウ電極 (SCE) を用い、ポテンショスタットを用いた電位走査法で測定することができる。

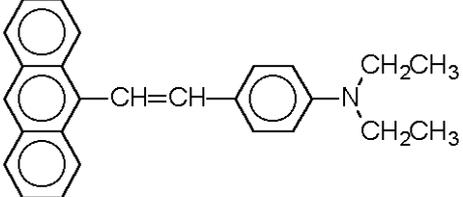
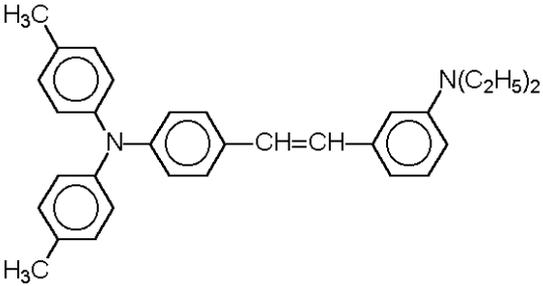
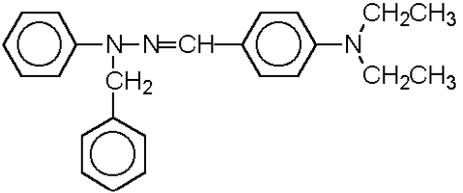
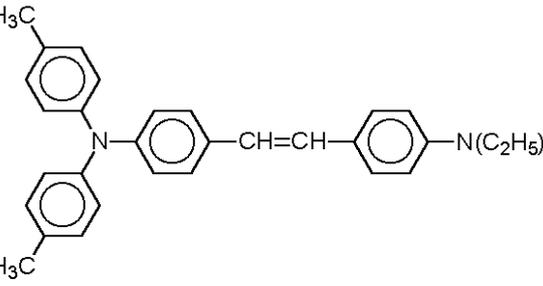
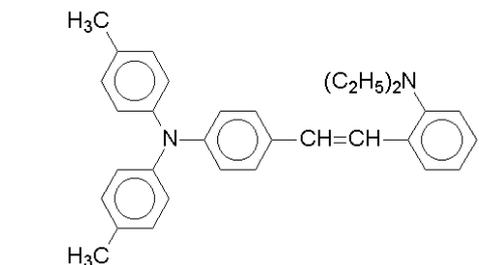
40

【0041】

表1~5にこれらのアミノ化合物の具体例とその酸化電位 (E_{ox}) を示す。但し、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0042】

【表 1】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
1		0.520
2		0.605
3		0.500
4		0.440
5		0.655

【 0 0 4 3 】

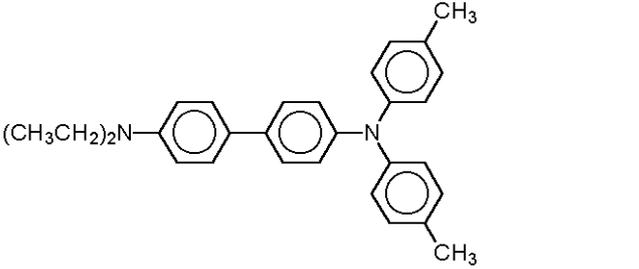
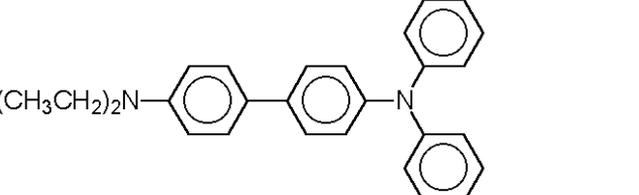
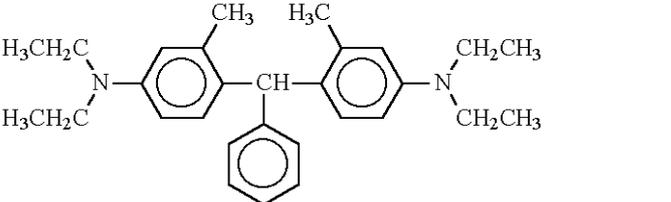
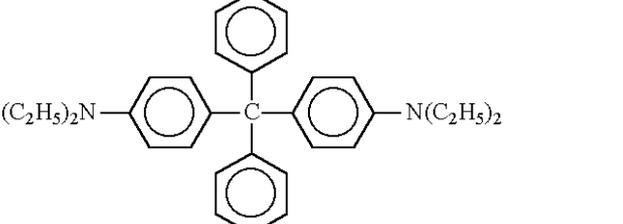
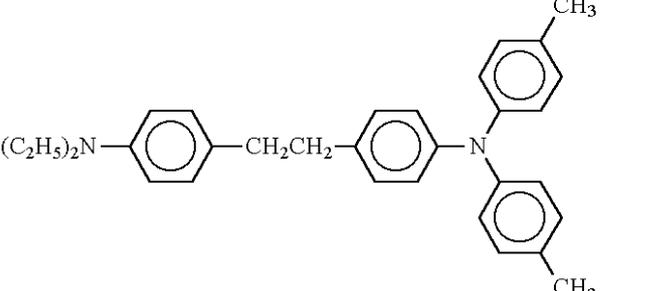
10

20

30

40

【表 2】

化合物 No.	構造式	E _{ox} (V vs. SCE)
6		0.520
7		0.550
8		0.650
9		0.640
10		0.660

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

【表 3】

化合物 No.	構造式	E _{ox} (V vs. SCE)
1 1		0.660
1 2		0.625
1 3		0.875
1 4		0.660
1 5		0.780
1 6		0.750
1 7		0.600

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

【表 4】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
18		0.625
19		0.395
20		0.660
21		0.620
22		0.545
23		0.760
24		0.460
25		0.785
26		0.740
27		0.750
28		0.600

10

20

30

40

【 0 0 4 6 】

【表 5】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
29		0.855
30		0.680
31		0.620
32		0.750
33		0.780
34		0.770

10

20

30

【0047】

これらのアミノ化合物の添加量は、バインダー樹脂に対して0.01～150重量%が好ましい。これより少ないと酸化性ガスに対する耐性が不足し、多すぎると膜強度が低下し耐摩耗性が劣化する。

【0048】

以下、本発明の感光体を図面に沿って説明する。

図1は、本発明の感光体の断面図であり、導電性支持体31上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層33が設けられている。表面処理したフィラーは感光層の表面層に含有されてなる。

40

【0049】

図2は、導電性支持体31上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層35と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層37とが、積層された構成をとっている。表面処理したフィラーは電荷輸送層の表面に含有されてなる。

【0050】

図3は、導電性支持体31上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層33が設けられ、更に感光層表面に保護層39が設けられてなる。この場合、保護層39に

50

は表面処理したフィラーが含有されてなる。

【0051】

図4は、導電性支持体31上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層35と電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層37とが積層された構成をとっており、更に電荷輸送層上に保護層39が設けられてなる。この場合、保護層39には表面処理したフィラーが含有されてなる。

【0052】

図5は、導電性支持体31上に、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層37と電荷発生物質を主成分とする電荷発生層35とが積層された構成をとっており、更に電荷発生層上に保護層39が設けられてなる。この場合、保護層39には表面処理したフィラーが含有されてなる。

【0053】

<保護層について>

本発明の感光体においては、感光層保護の目的で、保護層39が最表面に設けられることがある。保護層39に使用される樹脂材料としては、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、アリアル樹脂、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、ポリスチレン、ポリアリレート、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、フェノキシ樹脂、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、ポリ-N-ビニルカルバゾール、シリコン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。フィラーの分散性、残留電位、塗膜欠陥の点から、特にポリカーボネートあるいはポリアリレートが有効かつ有用である。

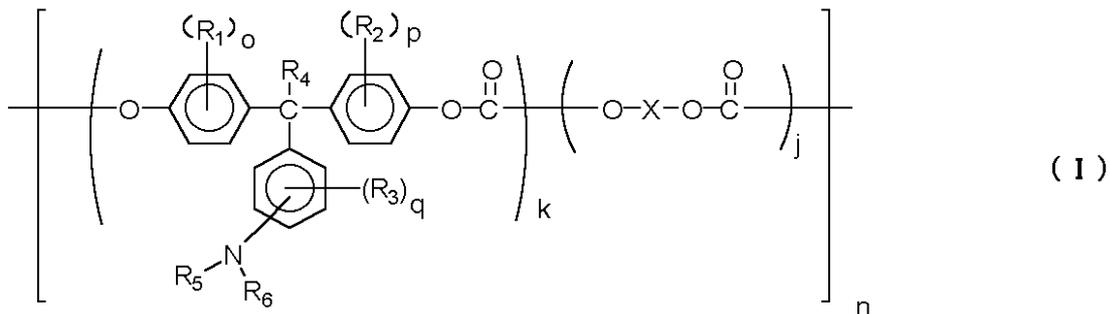
【0054】

また樹脂材料としては電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂としての機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これらの高分子電荷輸送物質は感光層中において高分子量化して互いのポリマー鎖に絡み合うことで高次構造を形成する。したがって、感光層の耐摩耗性は優れたものとなる。

高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリアルアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、下記一般式(I)~(X)式で表される高分子電荷輸送物質が良好に用いられる。これらを以下に例示し、具体例を示す。

【0055】

【化13】



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換し

10

20

30

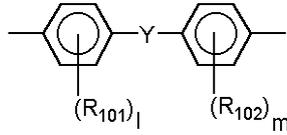
40

50

くは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～4の整数、 k 、 j は組成を表し、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表し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される2価基を表す。

【0056】

【化14】

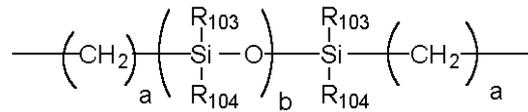


10

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

【0057】

【化15】

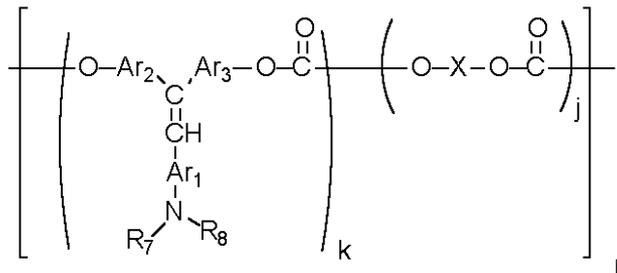


20

（式中、 a は1～20の整数、 b は1～2000の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。）を表す。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。

【0058】

【化16】



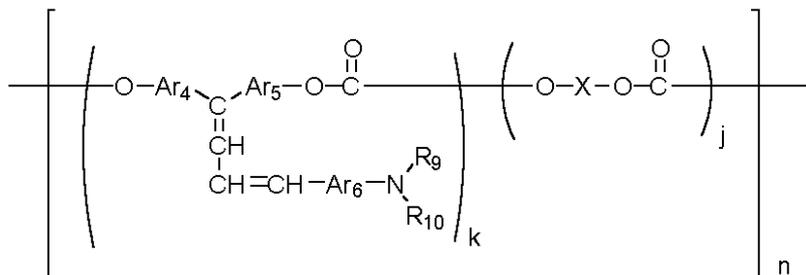
30

(II)

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 は同一あるいは異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式(I)の場合と同じである。

【0059】

【化17】



40

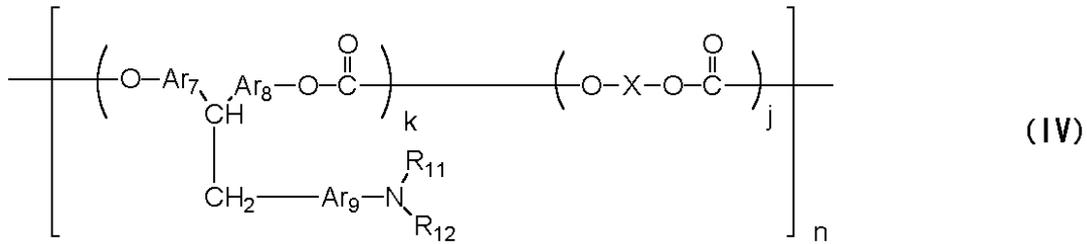
(III)

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 は同一あるいは異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式(I)の場合と同じである。

50

【0060】

【化18】

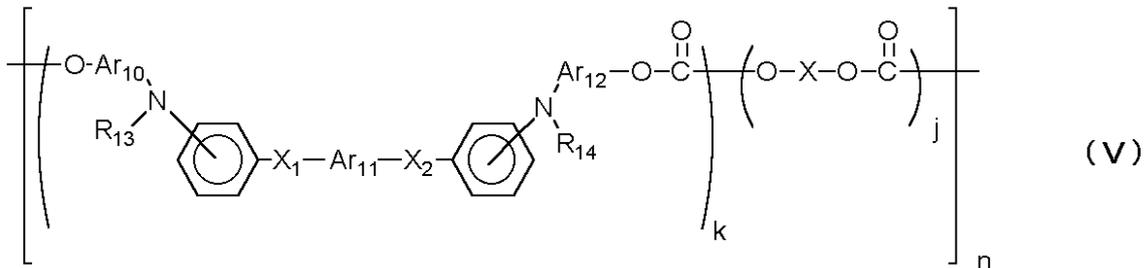


式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一あるいは異なるアリレン基、 p は1~5の整数を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式(I)式の場合と同じである。

10

【0061】

【化19】

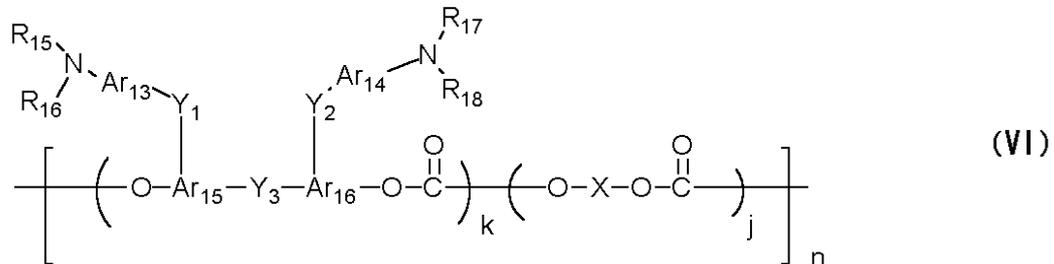


式中、 R_{13} 、 R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} は同一あるいは異なるアリレン基、 X_1 、 X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式(I)式の場合と同じである。

20

【0062】

【化20】



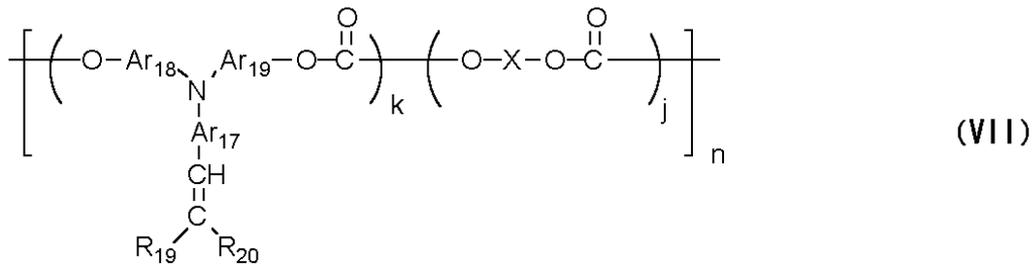
式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一あるいは異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式(I)式の場合と同じである。

30

40

【0063】

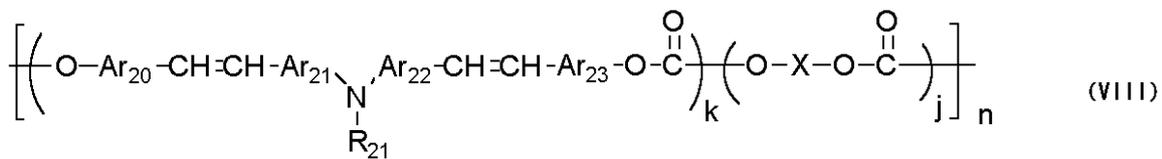
【化21】



式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一あるいは異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。

【0064】

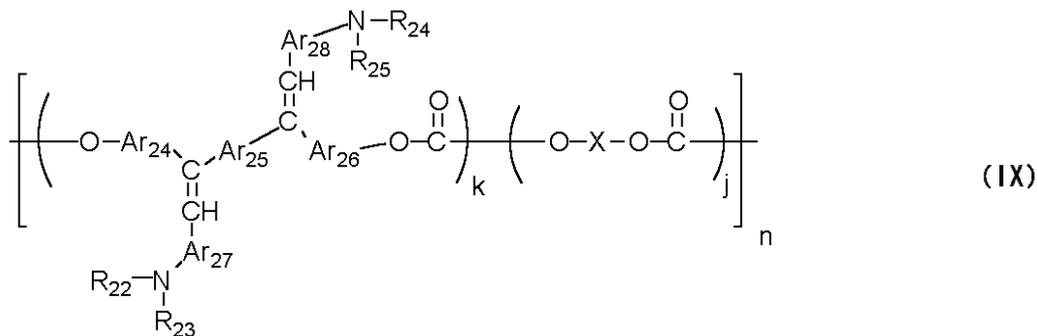
【化22】



式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一あるいは異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。

【0065】

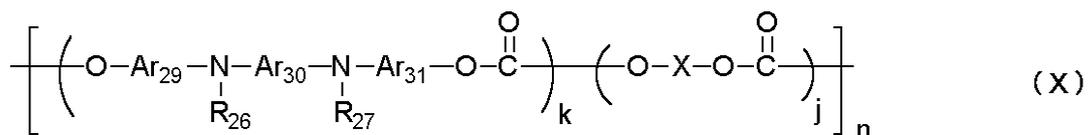
【化23】



式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は同一あるいは又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。

【0066】

【化24】



式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は同一あるいは異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。

【0067】

用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどを使用することができる。但し、分散時には粘度が高い溶剤が好ましいが、塗

10

20

30

40

50

工時には揮発性が高い溶剤が好ましい。これらの条件を満たす溶剤がない場合には、各々の物性を有する溶剤を2種以上混合させて使用することが可能であり、フィラーの分散性や残留電位に対して大きな効果を有する場合がある。

【0068】

保護層の形成法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の従来方法を用いることができるが、特に塗膜の均一性の面からスプレーコートがより好ましい。さらに、保護層の必要膜厚を一度で塗工し、保護層を形成することも可能であるが、2回以上重ねて塗工し、保護層を多層にする方が膜中におけるフィラーの均一性の面からより好ましい。そうすることによって、残留電位の低減、解像度の向上、及び耐摩耗性の向上に対しより一層の効果が得られる。なお、保護層の厚さは0.1～10μm程度が適当であり、好ましくは2～6μmである。

10

【0069】

<導電性支持体について>

導電性支持体31としては、体積抵抗 1×10^{10} Ω・cm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、

20

【0070】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体31として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。

30

このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0071】

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体31として良好に用いることができる。

40

【0072】

<感光層について>

次に感光層33について説明する。感光層は積層構造でも単層構造でもよい。積層構造の場合には、感光層は電荷発生機能を有する電荷発生層35と電荷輸送機能を有する電荷輸送層37とから構成される。また、単層構造の場合には、感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層である。

以下、積層構造の感光層及び単層構造の感光層のそれぞれについて述べる。

【0073】

50

<感光層が積層構成のもの>

(i) 電荷発生層について

電荷発生層 35 は、電荷発生物質を主成分とする層である。電荷発生層 35 には、公知の電荷発生物質を用いることが可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。これら電荷発生物質は単独でも、2 種以上混合してもかまわない。

【 0 0 7 4 】

電荷発生層 35 は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

10

【 0 0 7 5 】

必要に応じて電荷発生層 35 に用いられる結着樹脂としては、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、ポリスルホン、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

20

結着樹脂の量は、電荷発生物質 100 重量部に対し 0 ~ 500 重量部、好ましくは 10 ~ 300 重量部が適当である。結着樹脂の添加は、分散前あるいは分散後どちらでも構わない。

【 0 0 7 6 】

ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても 2 種以上混合して用いてもよい。

30

【 0 0 7 7 】

電荷発生層 35 は、電荷発生物質、溶媒及び結着樹脂を主成分とするが、その中には、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコーンオイル等のいかなる添加剤が含まれていても良い。

【 0 0 7 8 】

塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。

電荷発生層 35 の膜厚は、0.01 ~ 5 μm 程度が適当であり、好ましくは 0.1 ~ 2 μm である。

【 0 0 7 9 】

40

(i i) 電荷輸送層について

電荷輸送層 37 は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。ここでの結着樹脂としては先に保護層 39 について記載された結着樹脂や高分子電荷輸送物質も良好にしようでき、他に電荷発生層 35 で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。また、必要により単独あるいは 2 種以上の可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【 0 0 8 0 】

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、例えばクロルアニル、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,

50

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 - 4 H - インデノ〔1, 2 - b〕チオフェン - 4 - オン、1, 3, 7 - トリニトロジベンゾチオフェン - 5, 5 - ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0081】

正孔輸送物質としては、ポリ - N - ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ - カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン - ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9 - スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

10

【0082】

結着樹脂としては、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、アリアル樹脂、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、ポリスチレン、ポリアリレート、AS樹脂、ブタジエン - スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、フェノキシ樹脂、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、ポリ - N - ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

20

【0083】

電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20 ~ 300重量部、好ましくは40 ~ 150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は解像度・応答性の点から、25 μm以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシステム（特に帯電電位等）に異なるが、5 μm以上が好ましい。

30

【0084】

ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。これらは単独で使用しても2種以上混合して使用しても良い。

【0085】

更に、電荷輸送層が感光体の最表面層になる場合には、少なくとも電荷輸送層の表面位には、耐摩耗性を向上させる目的でフィラー - 材料を添加する。このときのフィラー材料としては、保護層39に用いられるフィラー - 材料を全て使用することができ、電荷輸送層全体にフィラーを含有させることも出来るが、フィラー濃度勾配を設けるか複数層の電荷輸送層の構成としフィラー濃度を順次変えた構成にすることは有効である。

40

【0086】

以上のようにして得られた塗工液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等、従来塗工方法を用いることができる。感光層表面にフィラーを含有する場合には、感光層全体にフィラーを含有させることができるが、電荷輸送層の最表面側が最もフィラー濃度が高く、支持体側が低くなるようにフィラー濃度傾斜を設けたり、電荷輸送層を複数層にして、支持体側から表

50

面側に向かい、フィラー濃度が順次高くしたりするような構成にすることが好ましい。

【0087】

<感光層が単層構成のもの>

次に感光層が単層構成33の場合について述べる。上述した電荷発生物質を結着樹脂中に分散した感光体が使用できる。感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0088】

電荷輸送物質としては、電荷輸送層37で挙げた電荷輸送物質及びアミノ化合物をすべて使用することができる。結着樹脂としては、先に電荷輸送層37で挙げた結着樹脂のほか、電荷発生層35で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。もちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~190重量部が好ましく、さらに好ましくは50~150重量部である。感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサソ、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコートなどで塗工して形成できる。感光層の膜厚は、5~25 μm 程度が適当である。

10

【0089】

感光層の最表面層には、耐摩耗性向上のため、表面処理を施したフィラーが含有される。この場合においても、保護層39に記載された表面処理フィラーを全て使用することが可能である。この場合にも、電荷輸送層の場合と同様に、感光層全体にフィラー含有することもできるが、フィラー濃度勾配を設けるか、複数層の感光層の構成とし、フィラー濃度を順次変えた構成にすることは有効な手段である。

20

【0090】

<下引き層について>

本発明の感光体においては、導電性支持体31と感光層との間に図示しないが、下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に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剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

30

【0091】

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5 μm が適当である。

40

【0092】

<中間層について>

本発明の感光体においては、感光層と保護層との間に図示しないが中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前

50

述のごとく一般に用いられる塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05~2 μm程度が適当である。

【0093】

<各層への添加剤について>

本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、保護層、中間層等の各層に酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質およびレベリング剤を添加することが出来る。これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。

【0094】

各層に添加できる酸化防止剤として、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。

【0095】

(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)、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)ブチリックアジド]グリコールエステル、トコフェロール類など。

【0096】

(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。

【0097】

(c) ハイドロキノロン類

2,5-ジ-t-オクチルヒドロキノロン、2,6-ジドデシルヒドロキノロン、2-ドデシルヒドロキノロン、2-ドデシル-5-クロロヒドロキノロン、2-t-オクチル-5-メチルヒドロキノロン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルヒドロキノロンなど。

【0098】

(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。

【0099】

(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。

【0100】

各層に添加できる可塑剤として、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。

【0101】

10

20

30

40

50

(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。

【 0 1 0 2 】

(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、フタル酸ジヘプチル、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。

【 0 1 0 3 】

(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。

【 0 1 0 4 】

(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。

【 0 1 0 5 】

(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。

【 0 1 0 6 】

(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。

【 0 1 0 7 】

(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。

【 0 1 0 8 】

(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。

【 0 1 0 9 】

(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。

【 0 1 1 0 】

(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

10

20

30

40

50

リエステルなど。

【0111】

(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。

【0112】

(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。

10

【0113】

(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。

【0114】

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。

【0115】

(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。

20

【0116】

(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。

【0117】

(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。

【0118】

(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。

30

【0119】

(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。

【0120】

(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。

40

【0121】

(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。

【0122】

(h) その他

シリコン化合物、フッ素化合物など。

【0123】

各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば下記のもの挙げられるがこれらに限定されるものではない。

50

【0124】

(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。

【0125】

(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。

【0126】

(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など。

【0127】

(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。

【0128】

(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。

【0129】

(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。

【0130】

次に図面を用いて本発明の画像形成装置およびそれを用いる画像形成方法を詳しく説明する。

【0131】

図6は、本発明の画像形成装置およびそれを用いる画像形成方法を説明するための概略図であり、下記のような例も本発明の範疇に属するものである。

図6において、感光体1は導電性支持体上に形成された感光層の最表面層に、フィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有し、かつ該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であり、該フィラーが表面処理を施されたことを特徴とする。感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電チャージャー3、転写前チャージャー7、転写チャージャー10、分離チャージャー11、クリーニング前チャージャー13には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器 (ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラ等が用いられ、公知の手段が全て使用可能である。

【0132】

転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージ

10

20

30

40

50

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。

【0133】

また、画像露光部5、除電ランプ2等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。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。

【0134】

光源等は、図6に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

10

【0135】

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

【0136】

感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行うと、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。

20

【0137】

かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0138】

図7には、本発明による画像形成装置の別の例を示す。感光体21は少なくとも導電性支持体上に形成された感光層の最表面層に、フィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有し、かつ該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリアルアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であり、該フィラーが表面処理を施されたことを特徴とし、駆動ローラ22a、22bにより駆動され、帯電器23による帯電、光源24による像露光、現像(図示せず)、帯電器25を用いる転写、光源26によるクリーニング前露光、ブラシ27によるクリーニング、光源28による除電が繰返し行なわれる。図7においては、感光体21(勿論この場合は支持体が透光性である)に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。

30

【0139】

以上の図示した画像形成装置およびそれを用いる画像形成プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。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っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。

40

【0140】

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、像露光のプレ露光、およ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うこともできる。

【0141】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図8に示すものが挙げら

50

れる。感光体 16 は、導電性支持体上に形成された感光層の最表面層に、フィラー、バインダー樹脂及び複数の電荷輸送物質を含有し、かつ該電荷輸送物質の少なくとも一種が、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ベンジルアルキルアミノ基、アルキルアリアルアミノ基のいずれかを有するアミノ化合物であり、該フィラーが表面処理を施されたことを特徴とする感光体である。

【実施例】

【0142】

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部は全て重量部である。

【0143】

10

実施例 1

アルミニウムシリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、浸漬塗工によって順次塗布、乾燥し、3.5 μm の下引き層、0.2 μm の電荷発生層、23 μm の電荷輸送層を形成した。

下引き層塗工液

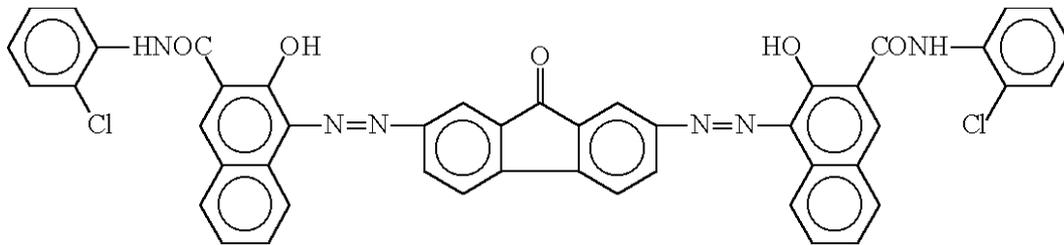
二酸化チタン粉末：	400部
メラミン樹脂：	65部
アルキッド樹脂：	120部
2-ブタノン：	400部

電荷発生層塗工液

20

下記構造式で表されるビスアゾ顔料：	12部
-------------------	-----

【化25】



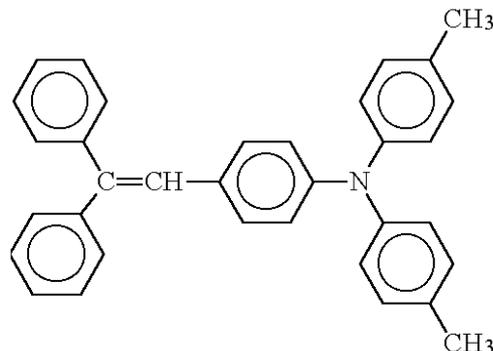
ポリビニルブチラール：	5部
2-ブタノン：	200部
シクロヘキサノン：	400部

30

電荷輸送層塗工液

ビスフェノールZ型ポリカーボネート：	10部
下記構造式で表される電荷輸送物質：	10部

【化26】



40

酸化電位：0.76 (V vs SCE)

テトラヒドロフラン：	100部
------------	------

【0144】

電荷輸送層上にさらに、下記組成の保護層をスプレー塗工によって約4.0 μmの保護

50

層を形成し、電子写真感光体を作製した。

保護層塗工液

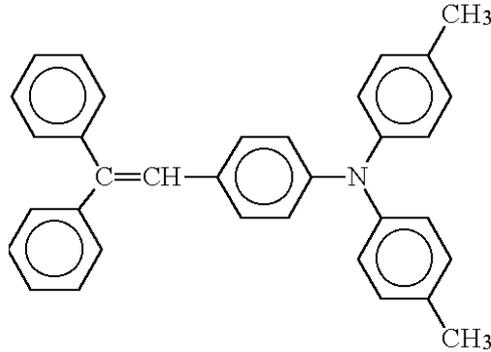
表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒系 0.1 ~ 0.3 μm、AKP-50、住友化学工業製) 100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 9.5部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧 10 kg/cm² で粉砕することにより表面処理を行ったもの)

例示化合物 10 の 化合物： 0.5部

下記構造式で表される電荷輸送物質： 3.5部

【化 27】



ビスフェノール Z 型ポリカーボネート： 6部

テトラヒドロフラン： 220部

シクロヘキサノン： 80部

【0145】

実施例 2

実施例 1 において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの - アルミナを下記の材料に変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(酸化チタン(平均粒系 0.015 μm、MT-100SA、テイカ株式会社製) 100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 9.5部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧 10 kg/cm² で粉砕することにより表面処理を行ったもの)

【0146】

実施例 3

実施例 1 において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの - アルミナを下記の材料に変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒系 0.4 ~ 0.7 μm、AKP-3000、住友化学工業製) 100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 9.5部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧 10 kg/cm² で粉砕することにより表面処理を行ったもの)

【0147】

実施例 4

実施例 1 において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの - アルミナを下記の材料に変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒系 1.0 μm、AM-27、住友化学工業製) 100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 9.5部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧 10 kg/cm² で粉砕することにより表面処理を行ったもの)

10

20

30

40

50

【0148】

実施例5

実施例1において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの - アルミナを下記の材料に変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒径0.1~0.3 μ m、AKP-50、住友化学工業製)100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン9.5部とをボールミルで粉碎することにより表面処理を行ったもの)

【0149】

実施例6

実施例1において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの表面処理方法を下記のものに変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒系0.1~0.3 μ m、AKP-50、住友化学工業製)100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン15部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧10kg/cm²で粉碎することにより表面処理を行ったもの)

【0150】

実施例7

実施例1において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの表面処理方法を下記のものに変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒系0.1~0.3 μ m、AKP-50、住友化学工業製)100部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン0.01部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧10kg/cm²で粉碎することにより表面処理を行ったもの)

【0151】

実施例8

実施例1において、保護層塗工液に含有された表面処理フィラーの表面処理方法を下記のものに変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作成した。

表面処理フィラー： 2部

(- アルミナ(平均粒系0.1~0.3 μ m、AKP-50、住友化学工業製)200部と - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン0.01部とをヘンシルミキサーで混合した後、流動層型ジェットミルを用いてノズル空気圧10kg/cm²で粉碎することにより表面処理を行ったもの)

【0152】

実施例9

実施例1において、保護層に含有された例示化合物10の化合物を例示化合物1の化合物に変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0153】

実施例10

実施例1において、保護層に含有された例示化合物10の化合物を例示化合物18の化合物に変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0154】

実施例11

実施例1において、保護層に含有された電荷輸送物質及びバインダー樹脂を下記の材料に変更した以外は、全て実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

下記構造式で表される高分子電荷輸送物質： 20部

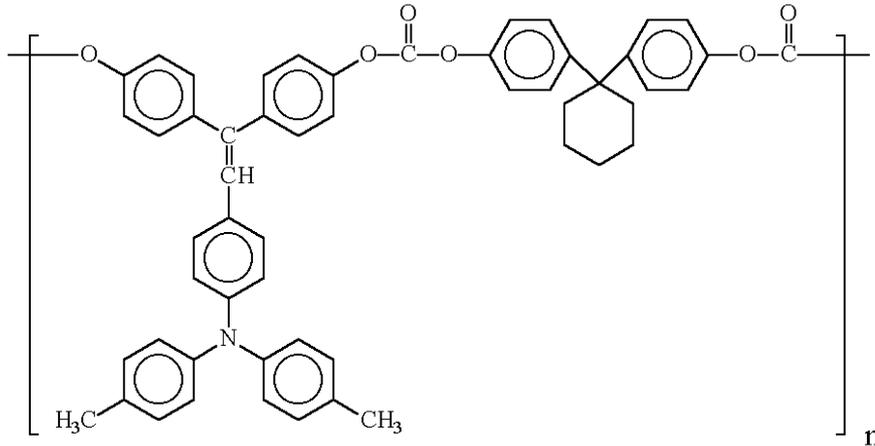
10

20

30

40

【化 2 8】



10

酸化電位：0.78 (V vs. SCE)

【0155】

比較例 1

実施例 1 において、保護層に含有された表面処理フィラーを下記の材料に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

未処理 - アルミナフィラー（平均粒系 0.1 ~ 0.3 μm、AKP-50、住友化学工業製）： 2部

20

【0156】

比較例 2

実施例 1 において、保護層に含有された表面処理フィラーを無添加とした以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0157】

比較例 3

実施例 1 において、保護層に含有されたバインダー樹脂を無添加とした以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0158】

比較例 4

実施例 1 において、保護層に含有された例示化合物 10 の化合物を無添加とした以外は、全て実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0159】

比較例 5

実施例 1 において、保護層に含有された電荷輸送物質を無添加とした以外は、全て実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0160】

比較例 6

比較例 1 において、保護層塗工液中に下記湿潤分散剤を含有させた以外はすべて比較例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

湿潤分散剤（低分子量不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液、BYK-P104、ビッケミー社製）： 0.02部

40

【0161】

以上のようにして実施例及び比較例で作製した電子写真感光体を、電子写真プロセス用カートリッジに装着し、帯電方式をDC接触ローラ方式、画像露光光源を655nmの半導体レーザーを用いたリコー製imagio MF2200改造機にて暗部電位700(-V)に設定した後、連続してトータル5万枚の印刷を行い、その際初期画像及び5万枚印刷後の画像について評価を行った。また、画像品質の評価に用いている記号はそれぞれ、○が良好、△が画像濃度低下小、◇が画像濃度低下中、×が画像濃度低下大、××が画

50

像出ずを表している。また、初期及び5万枚印刷後の明部電位を測定した。さらに、初期及び5万枚印刷後での膜厚差より摩耗量の評価を行った。また5万枚印刷後において27/81%の高温高湿環境下で出力した画像についての評価も行った。ここで画像品質の評価に用いている記号はそれぞれ、○が良好、◎が画像解像度低下小、○が画像解像度低下中、×が画像ボケ発生、××が画像出ずを表している。結果を表6に示す。更に、ここで用いたアミノ化合物と電荷輸送物質との酸化電位差(ΔE)についても同時に示す。

【0162】

【表6】

	ΔE (V vs SCE)	初期		5万枚印刷後			
		明部電位 (-V)	画像品質	明部電位 (-V)	画像品質	摩耗量 (μm)	画像品質 (27°C/81%)
実施例1	0.100	125	◎	150	◎	0.33	◎
実施例2	0.100	125	◎	155	◎	0.34	◎
実施例3	0.100	130	◎	160	◎	0.35	◎
実施例4	0.100	140	◎	165	◎	0.42	◎
実施例5	0.100	150	◎	185	○	0.40	○
実施例6	0.100	155	◎	190	○	0.53	○
実施例7	0.100	130	◎	160	◎	0.35	◎
実施例8	0.100	135	◎	180	◎	0.44	○
実施例9	0.240	165	◎	195	◎	0.33	◎
実施例10	0.135	125	◎	150	◎	0.35	◎
実施例11	0.020	130	◎	155	◎	0.33	◎
比較例1	0.100	385	××	430	××	1.99	×
比較例2	0.100	120	◎	185	×	4.13	×
比較例3	0.100	保護層形成できず					
比較例4	—	220	◎	285	×	0.99	××
比較例5	—	365	×	440	××	1.16	××
比較例6	0.100	140	◎	175	○	0.41	○

【0163】

表6の評価結果より、感光体の最表面層に含有されるフィラー表面をシランカップリング剤で表面処理することで、明部電位を大幅に低減することが可能となった。さらに、5万枚印刷後においても明部電位上昇は少なく、前記一般式(a)~(d)で表される化合物を添加した感光体では高画質画像が安定に得られることが確認された。また、それと同時に摩耗量についても抑制されており、耐摩耗性が向上していることが確認された。また表面処理を行っていないフィラーを含む感光体については明部電位の大幅な上昇がみられ、耐摩耗性についても低下することが確認された。さらに保護層塗工液中に湿潤分散剤加えた比較例6の感光体は比較的良好な感光体特性を示している。

【0164】

また、実施例及び比較例で作製した電子写真感光体について30ppmの窒素酸化物ガス濃度に調整されたデシケータ中に1日間放置し、前後における画像(解像度)評価を行った。結果を表7に示す。

【0165】

【表 7】

	初期画像品質	放置後画像品質
実施例 1	◎良好	◎良好
実施例 2	◎良好	◎良好
実施例 3	◎良好	◎良好
実施例 4	◎良好	◎良好
実施例 5	◎良好	◎良好
実施例 6	◎良好	◎良好
実施例 7	◎良好	◎良好
実施例 8	◎良好	◎良好
実施例 9	◎良好	◎良好
実施例 10	◎良好	◎良好
実施例 11	◎良好	◎良好
比較例 1	××文字判別不可	××文字判別不可
比較例 2	◎良好	◎良好
比較例 3	保護層形成できず	
比較例 4	◎良好	×画像ボケ発生
比較例 5	×画像濃度低下	××文字判別不可
比較例 6	◎良好	×画像ボケ発生

10

20

【0166】

表 7 の評価結果より、感光体の最表面に前記一般式 (a) ~ (d) で表される化合物を含有させることによって、酸化性ガスに対する耐性が大幅に向上することがわかる。また表 7 の結果から比較的良好的な耐摩耗性および明部電位特性を示した比較例 6 の感光体については酸化性ガスによる画像ボケの影響が大きいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0167】

【図 1】本発明の感光体の断面図である。

【図 2】本発明の別の例の感光体の断面図である。

30

【図 3】本発明の別の例の感光体の断面図である。

【図 4】本発明の別の例の感光体の断面図である。

【図 5】本発明の別の例の感光体の断面図である。

【図 6】本発明の画像形成装置の概略図である。

【図 7】本発明の別の例の画像形成装置の概略図である。

【図 8】本発明の画像形成装置用プロセスカートリッジの例の概略図である。

【符号の説明】

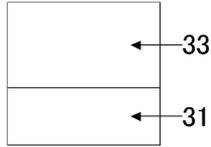
【0168】

(図 1 ~ 5)

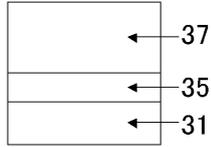
- 3 1 導電性支持体
- 3 3 感光層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層
- 3 9 保護層

40

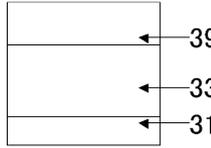
【図1】



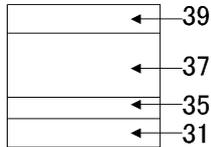
【図2】



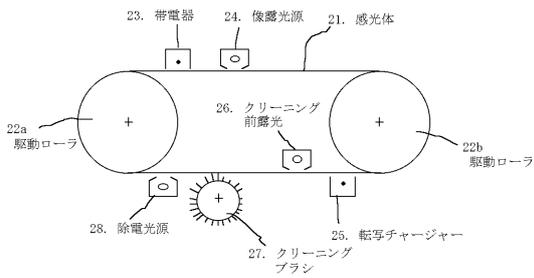
【図3】



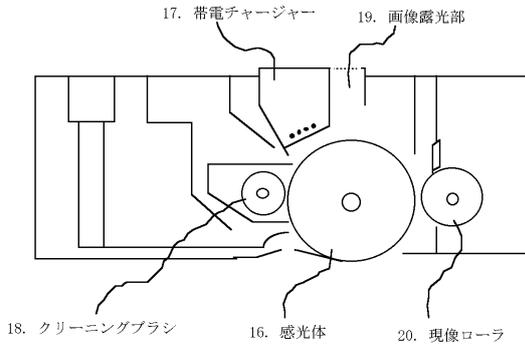
【図4】



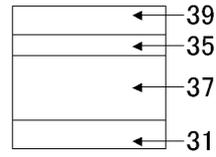
【図7】



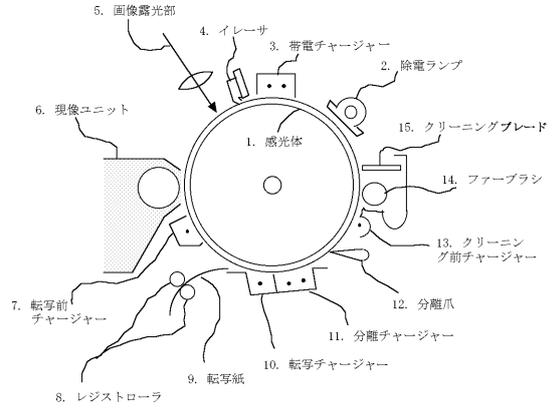
【図8】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 5/06 3 2 2
G 0 3 G 5/07

- (72)発明者 田元 望
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 鈴木 康夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 島田 知幸
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 池上 孝彰
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 仁科 努

- (56)参考文献 特開2002-169318(JP,A)
特開平06-067443(JP,A)
特開平04-281461(JP,A)
特開平09-319108(JP,A)
特開平05-158258(JP,A)
特開昭64-085950(JP,A)
特開2002-351102(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 5 / 1 4 7
G 0 3 G 5 / 0 0
G 0 3 G 5 / 0 6