

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-142571

(P2014-142571A)

(43) 公開日 平成26年8月7日(2014.8.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO3G 5/147 (2006.01)	GO3G 5/147 502	2H068
GO3G 5/00 (2006.01)	GO3G 5/147 503	
	GO3G 5/00 101	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2013-29651 (P2013-29651)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー
(22) 出願日	平成25年2月19日 (2013.2.19)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(31) 優先権主張番号	特願2012-281965 (P2012-281965)	(71) 出願人	508114454
(32) 優先日	平成24年12月26日 (2012.12.26)		地方独立行政法人 大阪市立工業研究所
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号
		(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
		(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】 電子写真感光体及びその製造方法、並びに画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】長期間に亘って極めて安定な電気特性と高い機械的耐久性とを維持することができる、長期間に亘って高精細な高画質画像を得ることができる電子写真感光体等の提供。

【解決手段】支持体と、該支持体上に感光層及び表面層を有してなり、前記表面層が、有機-無機ハイブリッド材料、及び粘土鉱物を含有する電子写真感光体である。前記有機-無機ハイブリッド材料が、エポキシ樹脂-シリカハイブリッド材料である態様、有機-無機ハイブリッド材料が、エポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッド材料である態様、などが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、該支持体上に感光層及び表面層を有してなり、
前記表面層が、有機 - 無機ハイブリッド材料、及び粘土鉱物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

有機 - 無機ハイブリッド材料が、エポキシ樹脂 - シリカハイブリッド材料である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

有機 - 無機ハイブリッド材料が、エポキシ樹脂 - 4 官能シリカハイブリッド材料である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の電子写真感光体。 10

【請求項 4】

粘土鉱物が、有機化剤で有機化処理された有機化ベントナイトである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

表面層が硬化剤を含有し、該硬化剤が酸無水物である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

表面層の平均厚みが、 $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。 20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法であって、
粘土鉱物、有機 - 無機ハイブリッド材料、及び硬化剤を溶媒中に分散させてなる表面層塗布液を感光層上に塗布し、表面層を形成する表面層形成工程を含むことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項 8】

表面層塗布液における分散が、超音波ホモジナイザーを用いて行われる請求項 7 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 9】

電子写真感光体と、 30
前記電子写真感光体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、
前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、
前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、
転写後に前記電子写真感光体表面に残留したトナーを前記電子写真感光体表面から除去するクリーニング手段と、を有する画像形成装置であって、
前記電子写真感光体が、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、レーザープリンター、ファクシミリ等に用いられる電子写真感光体及び電子写真感光体の製造方法、並びに前記電子写真感光体を用いた画像形成装置に関する。 40

【背景技術】

【0002】

近年、有機感光体 (OPC) は、良好な性能、様々な利点から、無機感光体に代わって複写機、ファクシミリ、レーザープリンター、又はこれらの複合機に多く用いられている。この理由としては、例えば、(i) 光吸収波長域の広さ及び吸収量の大きさ等の光学特性、(ii) 高感度、高安定な帯電特性等の電気的特性、(iii) 材料の選択範囲の広さ、(iv) 製造の容易さ、(v) 低コスト、(vi) 無毒性、などが挙げられる。 50

一方、最近では、画像形成装置の小型化から感光体の小径化が進み、機械の高速化やメンテナンスフリーの動きも加わって有機感光体の高耐久化が切望されるようになってきている。この観点から、前記有機感光体は、表面層が低分子電荷輸送材料と不活性高分子とを含有しているため、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がある。

【0003】

加えて、高画質化の要求から、トナー粒子の小粒径化に伴ってクリーニング性を向上させる目的でクリーニングブレードのゴム硬度の上昇と当接圧力の上昇が余儀なくされ、このことも感光体の摩耗を促進する要因となっている。このような感光体の摩耗は、感度の劣化、帯電性の低下などの電気的特性を劣化させ、画像濃度低下、地肌汚れ等の異常画像の原因となる。また、摩耗が局所的に発生した傷は、クリーニング不良によるスジ状汚れ画像をもたらす。現状では感光体の寿命は前記摩耗及び傷が律速となって、交換に至っている。

10

【0004】

また、繰り返し使用による帯電電位の低下、残留電位の上昇、感度変化等により、画像品質の劣化が引き起こされる。この劣化の原因については全てが解明されているわけではないが、要因の一つとしてコロナ放電帯電器より放出されるオゾン、 NO_x 等の酸化性ガス、及び大気中のオゾン、 NO_x 等の酸化性ガスが有機感光層に著しいダメージを与えることが分かっている。

20

【0005】

前記有機感光層の耐摩耗性を改良する技術としては、例えば、(1)表面層に硬化性バインダーを用いたもの(特許文献1参照)、(2)高分子型電荷輸送材料を用いたもの(特許文献2参照)、(3)表面層に無機フィラーを分散させたもの(特許文献3参照)、などが挙げられる。これらの中でも、前記(1)の硬化性バインダーを用いたものは、電荷輸送材料との相溶性が悪いためや重合開始剤、未反応残基等の不純物により残留電位が上昇し画像濃度低下が発生し易い傾向がある。また、前記(2)の高分子型電荷輸送材料を用いたもの、及び前記(3)の無機フィラーを分散させたものは、ある程度の耐摩耗性向上が可能であるものの、有機感光体に求められている耐久性を十二分に満足させるまでには至っていない。更に、前記(3)の無機フィラーを分散させたものは、無機フィラー表面に存在する電荷トラップにより残留電位が上昇し、画像濃度低下が発生し易い傾向にある。これら、前記(1)、前記(2)、及び前記(3)の技術では、有機感光体に求められる電気的な耐久性、機械的な耐久性をも含めた総合的な耐久性を十二分に満足するには至っていない。

30

【0006】

更に、前記(1)の電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有する1官能のラジカル重合性化合物を硬化させた架橋型電荷輸送層を有する有機感光体が数多く提案されている(例えば、特許文献4~6参照)。これらの提案では、電荷輸送性構造を有する1官能のラジカル重合性化合物を用いることにより、機械的及び電気的な耐久性と同時に感光層のクラックを抑制している。しかし、前記架橋型電荷輸送層の形成方法によっては、前記架橋型電荷輸送層の膜密度が十分高くない場合があり、そのような場合に緻密な架橋表面層が形成されず、酸化性ガスや湿度といった環境変化で特性が安定しないときがあり、実使用環境において残像が異常画像として発生することがあった。

40

【0007】

また、耐摩耗性の向上と残像等の異常画像の抑制を両立するために多官能の硬化型アクリレートモノマーを架橋表面層に用い、ジスアゾ顔料とフタロシアニン顔料との混合顔料を電荷発生材料として用いた電子写真感光体が提案されている(特許文献7参照)。この提案では、前記架橋表面層の特性変化に対して、電子写真感光体内部の電荷トラップを低減することで残像等の異常画像の発生を長期間に亘って抑制しているが、酸化性ガスによ

50

る架橋表面層を構成する材料の劣化は避けられず、十分安定した画像形成を維持するには至っていない。

【0008】

また、表面層に同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物の硬化物を含有する電子写真感光体が提案されている(特許文献8参照)。しかし、この提案の電子写真感光は、嵩高い正孔輸送性化合物が2つ以上の連鎖重合性官能基を有するため硬化物中に歪みが発生して内部応力が高くなり、表面層の荒れや経時におけるクラックが発生しやすい場合があり、十分な耐久性を有していない。また、硬化物の歪みが大きいことから、膜密度が十分に向上していない場合があり、十分に高い耐摩耗性を達成することができない。更に、膜密度が低いために緻密な架橋膜が実現されておらず、酸化性ガスや湿度といった環境変化で特性が安定しないことがあり、実使用環境において残像が異常画像として発生することがあり、長期間に亘って安定した画像出力が実現できていなかった。

10

【0009】

また、酸化性ガスの影響を低減することを目的として架橋表面層塗布液中に、少なくとも2種の酸化防止剤を含有添加することが提案されている(特許文献9及び10参照)。これらの提案では、より長期間に亘る高画質画像の形成が達成されているが、架橋表面層を光硬化する際に電荷輸送性構造を有する化合物や酸化防止剤についても高エネルギーの光が照射されることで、それらの分解が避けられず十分に安定した電気特性、及び電子写真感光体特性を維持することが困難であり、長期間に亘って、高画質画像出力が維持できていなかった。

20

【0010】

また、酸化性ガスによる異常画像の発生を抑制することを目的とした画像形成装置が提案されている(特許文献11及び12参照)。しかし、これらの提案の画像形成装置では、電子写真感光体の温度を制御するヒーター、放電生成物除去部材を設ける必要があり、いずれも装置の大型化、消費電力の増加、コスト高を招くという課題がある。

【0011】

したがって、高い機械的耐久性と、長期間亘って安定した電気特性とを両立させることは困難であり、長期間に亘る高画質画像の出力は、未だ実現できていないのが現状である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、長期間に亘って極めて安定な電気特性と高い機械的耐久性を維持することができ、長期間に亘って高精細な高画質画像を得ることができる電子写真感光体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記課題を解決するための手段として本発明の電子写真感光体は、支持体と、該支持体上に感光層及び表面層を有してなり、

40

前記表面層が、有機-無機ハイブリッド材料、及び粘土鉱物を含有する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、前記従来における諸問題を解決でき、前記目的を達成することができ、長期間に亘って極めて安定な電気特性と高い機械的耐久性を維持することができ、長期間に亘って高精細な高画質画像を得ることができる電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

50

【図1】図1は、本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【図2】図2は、本発明の電子写真感光体の層構成の他の一例を示す図である。

【図3】図3は、本発明の電子写真感光体の層構成の他の一例を示す図である。

【図4】図4は、本発明で用いられるプロセスカートリッジの一例を示す図である。

【図5】図5は、本発明で用いられる画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図6】図6は、帯電ローラにギャップ形成部材を設けた状態の一例を示す概略図である。

【図7】図7は、本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略図である。

【図8】図8は、本発明の画像形成装置の更に他の一例を示す概略図である。

【図9】図9は、実施例の実機評価に用いた文字部とハーフトーン部が混在するA4サイズチャートを示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

(電子写真感光体)

本発明の電子写真感光体は、支持体と、該支持体上に感光層及び表面層を有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

【0017】

本発明においては、前記表面層が、有機-無機ハイブリッド材料及び粘土鉱物を含有することによって、長期間に亘って極めて安定な電気特性と、高い機械的耐久性とを両立できる電子写真感光体が得られる。即ち、前記表面層が、アスペクト比(長辺/短辺)が大きい平板状の粘土鉱物を含有することにより、酸化性ガス、水蒸気等の電子写真感光体の電気特性を変動させる因子の透過を抑制することができ、より高い信頼性を有する電子写真感光体の実現できる。一方、前記表面層が、高硬度及び高弾性の有機-無機ハイブリッド材料を含有することにより、電子写真感光体の機械的耐久性の向上を実現でき、これらが相俟って、長期間に亘って優れた電氣的耐久性及び機械的耐久性を維持することができる。

20

【0018】

前記有機-無機ハイブリッド材料におけるシラン種の官能基数は、機械的耐久性の観点から、4官能以上が好ましく用いられる。つまり、4官能以上のシラン化合物を重合することで架橋密度が非常に高い高硬度な表面層が得られ、かつ均一で平滑性も高く、高い耐摩耗性、耐傷性が達成できる。このように架橋密度を増加させることが重要であるが、重合反応において瞬時に多数の結合が形成すると体積収縮による内部応力が生じる。前記内部応力は、表面層の厚みが厚くなるほど増加するため、表面層全体を硬化させると、クラック及び膜剥がれが発生しやすくなる。また、この現象は初期には現れなくても、電子写真プロセスにおいて繰り返し使用され、帯電工程、現像工程、転写工程、及びクリーニング工程でのハザードや熱変動の影響を受けることによって、経時で発生しやすくなるという問題がある。

30

【0019】

前記問題を解決する方法としては、例えば、(1)架橋層及び架橋構造に高分子成分を導入する、(2)1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーを多量に用いる、(3)柔軟性基を有する多官能モノマーを用いる、などの表面層を柔らかくする方法が挙げられる。しかし、これらの方法では、いずれも表面層の架橋密度が希薄となり、飛躍的な耐摩耗性の向上が達成できない。

40

本発明の電子写真感光体においては、有機-無機ハイブリッド材料及び粘土鉱物を含有する表面層を平均厚みが $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ となるように形成することで、クラック及び膜剥がれの発生がなく、非常に高い耐摩耗性を達成できる。更に、前記表面層の平均厚みを $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ と薄くすることによって、前記課題に対する余裕度が向上し、電子写真感光体に求められる電気特性の改良にも繋がる。

このように本発明の電子写真感光体において、クラック及び膜剥がれの発生を抑制できる理由としては、前記表面層を薄膜化できるため内部応力が大きくなり、前記表

50

面層の下層に感光層又は電荷輸送層を有するため、表面層の内部応力を緩和できること、などが挙げられる。

したがって、本発明の電子写真感光体は、前記表面層が、有機 - 無機ハイブリッド材料及び粘土鉱物を含むことによって、表面層に非重合性の高分子材料を含む必要がなく、その時に生じる非重合性の高分子材料と重合性化合物との反応より生じた不相溶が原因となる傷やトナーフィルミングも起こりにくくなり、長期間に亘って極めて安定な電気特性と高い機械的耐久性を維持することができ、長期間に亘って高精細な高画質画像を得ることができる。

【 0 0 2 0 】

< 表面層 >

前記表面層は、有機 - 無機ハイブリッド材料、及び粘土鉱物を含むこととなり、硬化剤、更に必要に応じてその他の成分を含むこととなる。

【 0 0 2 1 】

< < 有機 - 無機ハイブリッド材料 > >

前記有機 - 無機ハイブリッド材料は、無機成分を均一に分散した有機ポリマーをマトリックスとしたハイブリッド材料である。前記有機 - 無機ハイブリッド材料を添加することにより、前記有機ポリマーのもつ特性である軽量性及び耐久性を保持しつつ、力学物性及び耐熱性を向上させることが可能となる。

前記有機ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、などが挙げられる。

前記無機成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属酸化物、金属微粒子、などが挙げられる。これらの中でも、金属酸化物が特に好ましい。

前記金属酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、などが挙げられる。

前記金属微粒子としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、などが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

前記有機 - 無機ハイブリッド材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ゾル - ゲル法によって得られる有機ポリマー中に無機成分としてのシリカを分散させて複合化した有機 - 無機ハイブリッド材料が好ましく、シリカを有機ポリマーの特定位置に作用させる位置選択的分子ハイブリッド材料が安定的な有機 - 無機ハイブリッド材料を実現できることから、より好ましい。

前記シリカを有機ポリマーの特定位置に作用させる位置選択的分子ハイブリッド材料としては、比較的低温でゾル - ゲル化が可能であり、力学物性と電子写真感光体特性の両立が可能なる点から、下記一般式 (A) で表されるエポキシ樹脂 - シリカハイブリッド材料が好ましい。

【 0 0 2 3 】

[一般式 (A)]

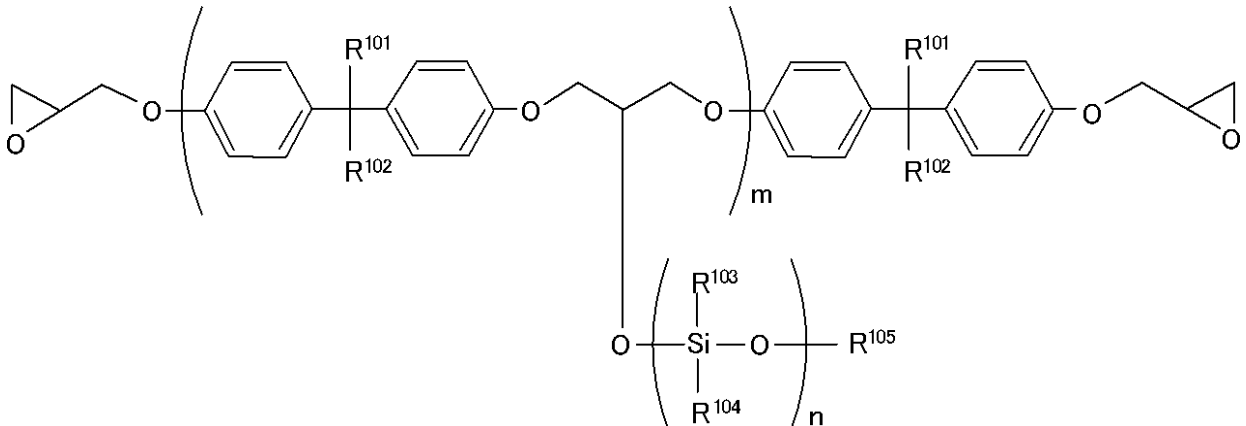
10

20

30

40

【化 1】



10

ただし、前記一般式(A)中、 R^{101} 及び R^{102} は、同一であっても異なってもよく、水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R^{103} 及び R^{104} は、水素原子、アルキル基、及びアルコキシ基のいずれかを表し、 R^{105} は、水素原子及びアルキル基のいずれかを表す。 m 、 n は繰り返し数を表し、1以上の整数である。

【0024】

前記一般式(A)において、 $R^{101} \sim R^{105}$ のアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、などが挙げられる。

前記一般式(A)において、 R^{103} 及び R^{104} のアルコキシ基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、などが挙げられる。

20

これらの中でも、前記一般式(A)において、 R^{101} 、 R^{102} 、及び R^{105} がメチル基、 R^{103} 及び R^{104} がメトキシ基であるエポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッド、前記一般式(A)において、 R^{101} 、 R^{102} 、及び R^{105} がメチル基、 R^{103} がメチル基、 R^{104} がメトキシ基であるエポキシ樹脂-3官能シリカハイブリッドが好ましく、力学物性の観点から、前記エポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッドが特に好ましい。

【0025】

前記有機-無機ハイブリッド材料としてのエポキシ樹脂-シリカハイブリッド材料としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。前記市販品としては、例えば、コンポセランE102(エポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッド)、コンポセランE102B(エポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッド)、コンポセランE103A(エポキシ樹脂-3官能シリカハイブリッド)、コンポセランE103D(エポキシ樹脂-3官能シリカハイブリッド)、コンポセランE201(エポキシ樹脂-3官能シリカハイブリッド)、コンポセランE202C(エポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッド)(いずれも、荒川化学工業株式会社製)、などが挙げられる。

30

【0026】

前記有機-無機ハイブリッド材料の前記表面層における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10質量%~90質量%が好ましく、30質量%~70質量%がより好ましい。前記含有量が、10質量%未満であると、十分な機械的耐久性を実現できず、長期間に亘り安定した画像形成が実現できなくなることがあり、90質量%を超えると、硬化剤不足などに起因した硬化不良により、やはり長期間に亘って安定した画像形成が実現できなくなることがある。

40

【0027】

<<硬化剤>>

前記有機-無機ハイブリッド材料は、マイルドな条件での硬化を実現するため、硬化剤を用いて硬化させることが好ましい。

前記硬化剤としては、前記エポキシ樹脂-シリカハイブリッド材料を用いる場合には、エポキシ樹脂用の硬化剤として一般的に知られているアミン類、ポリアミド樹脂、イミダ

50

ゾール類、ポリメルカプタン硬化剤、酸無水物類、潜在性硬化剤、光・紫外線硬化剤、などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂中の架橋構造単位に組み込まれることで、安定した電子写真感光体特性を実現できる点から、酸無水物が好ましい。

前記酸無水物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記硬化剤の前記表面層における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量に見合った水素活性当量となるように配合することで安定した有機-無機ハイブリッド化を実現できる。

【0028】

<<粘土鉱物>>

前記粘土鉱物は、アスペクト比が大きい板状粒子であり、前記粘土鉱物を有機ポリマーマトリックス中に分散させた場合には、ガスの拡散経路が長くなり、拡散に有効な断面積が小さくなるためにガス透過性を低減できる。即ち、前記粘土鉱物を電子写真感光体の表面層に含有させることで、画像形成工程で発生する酸化性ガスの透過性を低減でき、電子写真感光体の構成材料が劣化するのを抑制することができる。つまり、酸化性ガスの影響を低減でき、長期間に亘って安定した画像形成を実現することが可能となる。

【0029】

前記粘土鉱物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、パーミキュライト、アタパルジャイト、セピオラクト、又はこれらの混合物を主成分とするスメクタイト型粘土鉱物等の膨潤性粘土鉱物が良好に用いられる。これらの中でも、電子写真感光体特性の観点から、モンモリロナイトを主成分とする粘土鉱物であるベントナイトが好ましい。

【0030】

前記粘土鉱物の効果を十分に発揮させるためには、後述する電子写真感光体の製造方法で説明するように、粘土鉱物の分散状態が重要である。

また、前記粘土鉱物の分散状態を実現するためには、前記粘土鉱物を有機化することが有効である。

前記有機化方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記粘土鉱物を脂肪族系の有機カチオンで処理する方法、などが挙げられる。

前記脂肪族系の有機カチオンは、粘土鉱物に有機基を付与する有機化剤として働き、例えば、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、第4級アンモニウム塩が好ましい。

前記第4級アンモニウム塩とは、窒素原子に4つの脂肪族基が結合したカチオンであり、具体的には、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルステアシルアンモニウム(TMS)等のアルキルトリメチルアンモニウムイオン；ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム(DMDO)等のジメチルジアルキルアンモニウムイオン；トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメチルアンモニウムイオン；オレイルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウム(OHEM)、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

前記有機化された粘土鉱物としては、特に制限はなく、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。前記市販品としては、例えば、ガラマイト(商品名、サザンクレイプロダクツ社製)、ビスコゲル(商品名、ペンテック社製)、Orben(

10

20

30

40

50

商品名、白石工業株式会社製)、エスペンE、オルガナイトT、エスペンW、エスペンN400、エスペンNX、エスペンNX80、エスペンNO12S、エスペンNO12、エスペンNE(商品名、株式会社ホージュン製)、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、オレイルピス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムを用いてベントナイトを有機化処理したエスペンNO12Sが特に好ましい。

【0032】

前記粘土鉱物の前記表面層における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1質量%~10質量%が好ましく、1.0質量%~5.0質量%がより好ましい。前記含有量が、0.1質量%未満であると、十分な気体透過性が発揮されず、酸化性ガスや湿度の影響で異常画像が発生することがあり、10質量%を超えると、電子写真感光体の電気特性に副作用が大きくなり、露光部電位の上昇による画像濃度の低下等が発生する可能性がある。

10

【0033】

<<その他の成分>>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、増感剤、分散剤、硬化促進剤、界面活性剤、酸化防止剤、などが挙げられる。

【0034】

前記表面層は、後述する本発明の電子写真感光体の製造方法により製造することができる。前記表面層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5 μ m~5 μ mが好ましく、0.5 μ m~3 μ mがより好ましい。

20

【0035】

<支持体>

前記支持体としては、体積抵抗値が 10^{10} ・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、白金等の金属、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物を、蒸着又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、ステンレス等の板及びそれらを、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、エンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも支持体として用いることができる。

30

【0036】

その他、支持体上に導電性粉体を適当なバインダー樹脂に分散して塗布したものについても、前記支持体として用いることができる。

前記導電性粉体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック;アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀等の金属粉;導電性酸化スズ、ITO等の金属酸化物粉体、などが挙げられる。

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース、エチルセルロース、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

前記導電性層は、前記導電性粉体と前記バインダー樹脂を溶剤に分散させた塗布液を塗布することにより形成することができる。前記溶剤としては、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、などが挙げられる。

更に、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

50

、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、ポリテトラフルオロエチレン系フッ素樹脂などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、前記支持体として良好に用いることができる。

【0037】

これらの中でも、陽極酸化皮膜処理を簡便に行うことのできるアルミニウムからなる円筒状支持体が最も良好に使用できる。ここで、前記アルミニウムとは、純アルミニウム系及びアルミニウム合金のいずれも含むものである。具体的には、JIS 1000番台、JIS 3000番台、JIS 6000番台のアルミニウム、又はアルミニウム合金が挙げられる。

前記陽極酸化皮膜は、各種金属、各種合金を電解質溶液中において陽極酸化処理したものである。これらの中でも、アルミニウム又はアルミニウム合金を電解質溶液中で陽極酸化処理を行ったアルマイトと呼ばれる被膜が前記感光体には適している。特に、反転現象（ネガ及びポジ現象）に用いた際に発生する点欠陥（黒ボチ、地汚れ）を防止する点で優れている。

前記陽極酸化処理は、例えば、クロム酸、硫酸、蔞酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中において行われる。これらの中でも、硫酸浴による処理が最も適している。前記硫酸浴の一例としては、例えば、硫酸濃度が10質量%～20質量%、浴温が5～25、電流密度が $1\text{ A/dm}^2 \sim 4\text{ A/dm}^2$ 、電解電圧が5V～30V、処理時間が5分間～60分間程度の範囲で処理するもの、などが挙げられる。

【0038】

このようにして作製される陽極酸化皮膜は、多孔質であり、絶縁性が高いため、表面が非常に不安定な状況である。このため、作製後の経時変化が存在し、陽極酸化皮膜の物性値が変化しやすい。これを回避するため、陽極酸化皮膜を更に封孔処理することが好ましい。

前記封孔処理としては、例えば、フッ化ニッケル、酢酸ニッケルを含有する水溶液に陽極酸化皮膜を浸漬する方法、陽極酸化皮膜を沸騰水に浸漬する方法、加圧水蒸気により処理する方法、などが挙げられる。これらの中でも、酢酸ニッケルを含有する水溶液に浸漬する方法が特に好ましい。前記封孔処理に引き続き、陽極酸化皮膜の洗浄処理が行われる。前記洗浄処理は、前記封孔処理により付着した金属塩等の過剰なものを除去することが主な目的である。前記金属塩等が支持体（陽極酸化皮膜）表面に過剰に残存すると、この上に形成する塗膜の品質に悪影響を与えるだけでなく、一般的に低抵抗成分が残ってしまうため、逆に地汚れの発生原因にもなってしまう。

前記洗浄は、純水1回の洗浄でも構わないが、通常は多段階の洗浄を行う。この際、最終の洗浄液が可能な限りきれいなもの（脱イオンされたもの）であることが好ましい。また、多段階の洗浄工程のうち一工程に接触部材による物理的な擦り洗浄を施すことが好ましい。

【0039】

前記陽極酸化皮膜の膜厚は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。前記膜厚が、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、陽極酸化皮膜としてのバリア性の効果が充分でないことがあり、 $15\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、電極としての時定数が大きくなりすぎて、残留電位の発生や感光体のレスポンスが低下することがある。

【0040】

<感光層>

前記感光層としては、単層構造、並びに電荷発生層及び電荷輸送層からなる積層構造のいずれでもよいが、電荷発生層及び電荷輸送層からなる積層構造の感光層が特に好ましい。

【0041】

<<電荷発生層>>

前記電荷発生層は、電荷発生材料を少なくとも含有し、バインダー樹脂を含有することが好ましく、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

10

20

30

40

50

【0042】

- 電荷発生材料 -

前記電荷発生材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、CuK α の特性X線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角2 θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも27.2 $^\circ$ に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアンは好適に用いることができる。特に、特開2001-19871号公報に記載の結晶型、CuK α の特性X線（波長1.542 Å）に対するブラッグ角2 θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも27.2 $^\circ$ に最大回折ピークを有し、更に9.4 $^\circ$ 、9.6 $^\circ$ 、24.0 $^\circ$ に主要なピークを有し、最も低角側の回折ピークとして7.3 $^\circ$ にピークを有し、7.3 $^\circ$ のピークと9.4 $^\circ$ のピークとの間にピークを有さないチタニルフタロシアン結晶が良好に用いられ、更に26.3 $^\circ$ にピークを有さない結晶は有効に使用できる。また、前記結晶型を有し、結晶合成時又は分散濾過処理により、平均粒子サイズを0.25 μm 以下にし、粗大粒子の存在しないチタニルフタロシアン結晶（特開2004-83859号公報、特開2004-78141号公報）は有用である。

10

【0043】

前記電荷発生層は、前記電荷発生材料を必要に応じてバインダー樹脂とともに溶媒中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを支持体又は中間層等のその他の層上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0044】

- バインダー樹脂 -

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

前記バインダー樹脂の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記電荷発生材料100質量部に対して、0質量部～500質量部が好ましく、10質量部～300質量部がより好ましい。

30

【0045】

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0046】

前記電荷発生層塗布液を用いて電荷発生層を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、浸漬塗布法、スプレーコート法、ビードコート法、ノズルコート法、スピナーコート法、リングコート法、などが挙げられる。塗布後には、オープン等で加熱乾燥する。前記乾燥温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50 $^\circ\text{C}$ ～60 $^\circ\text{C}$ が好ましい。

40

前記電荷発生層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.01 μm ～5 μm が好ましく、0.1 μm ～2 μm がより好ましい。

【0047】

<< 電荷輸送層 >>

前記電荷輸送層は、電荷輸送材料及びバインダー樹脂を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

50

【 0 0 4 8 】

- 電荷輸送材料 -

前記電荷輸送材料としては、正孔輸送材料と電子輸送材料とがある。

前記正孔輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ- -カルバゾリルエチルグルタメート又はその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物又はその誘導体、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、プタジエン誘導体、ピレン誘導体、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 4 9 】

前記電子輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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、2,4,5,7-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〕チオフエン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフエン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

前記電荷輸送材料の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、バインダー樹脂100質量部に対して、20質量部～300質量部が好ましく、40質量部～150質量部がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

- バインダー樹脂 -

前記バインダー樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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-プタジエン共重合体、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、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース、エチルセルロース、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

【 0 0 5 1 】

- 高分子電荷輸送材料 -

前記電荷輸送層には、前記電荷輸送材料としての機能と前記バインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送材料も好適に使用できる。前記高分子電荷輸送材料から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れている。

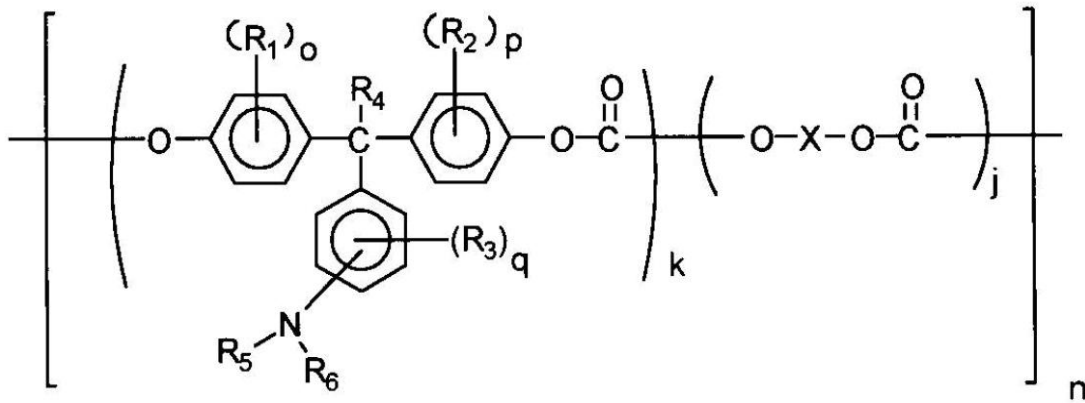
40

前記高分子電荷輸送材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、トリアリアルアミン構造を主鎖及び側鎖の少なくともいずれかに含むポリカーボネート樹脂が用いられる。これらの中でも、下記一般式(I)から下記一般式(X)のいずれかで表される高分子電荷輸送材料が好適に用いられる。

【 0 0 5 2 】

< 一般式 (I) >

【化2】

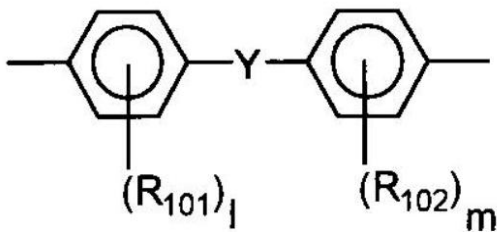


10

ただし、前記一般式(I)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す。 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す。 R_5 、 R_6 は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 o 、 p 、 q は、それぞれ独立して0~4の整数を表し、 k 、 j は組成を表し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 1$ である。 n は、繰り返し単位数を表し5~5,000の整数である。 X は、脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、又は下記一般式で表される2価基を表す。なお、前記一般式(I)は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

20

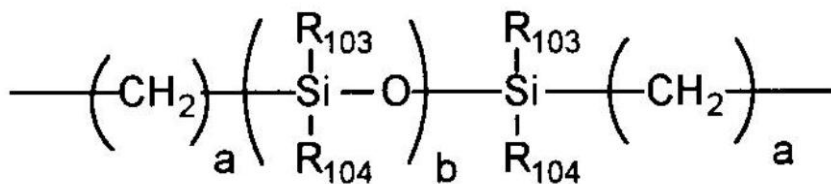
【化3】



30

前記一般式中、 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、アリール基又はハロゲン原子を表す。 l 、 m は、0~4の整数を表す。 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。)、又は、下記一般式で表される基を表す。ここで、 R_{101} と R_{102} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【化4】



40

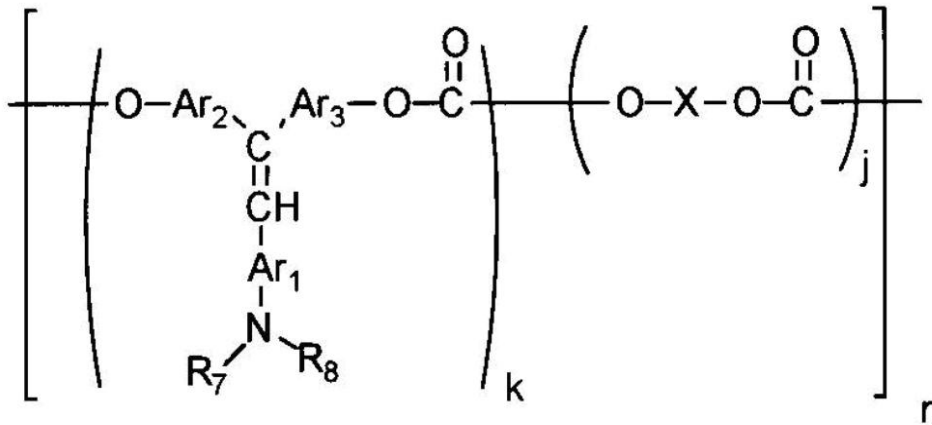
ただし、前記一般式中、 a は1~20の整数、 b は1~2,000の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換又は無置換のアルキル基又はアリール基を表す。 R_{103} と R_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

50

【 0 0 5 3 】

< 一般式 (I I) >

【 化 5 】



10

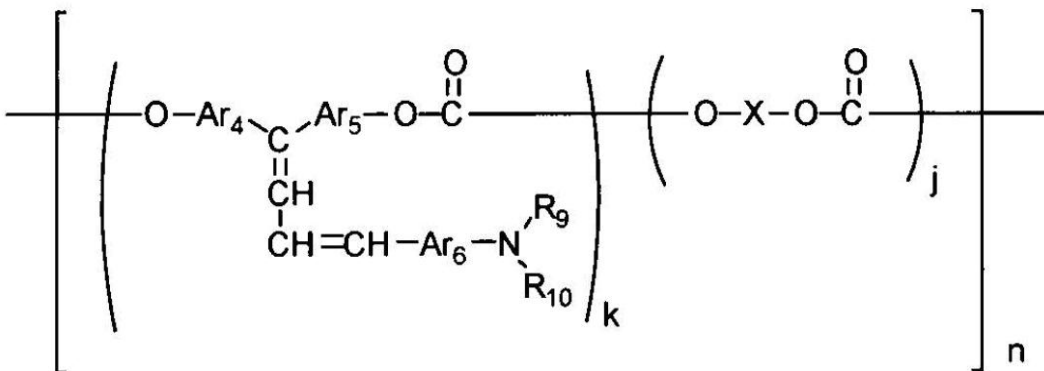
ただし、前記一般式 (I I) 中、 R_7 、 R_8 は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は、同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。なお、前記一般式 (I I) は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

20

【 0 0 5 4 】

< 一般式 (I I I) >

【 化 6 】



30

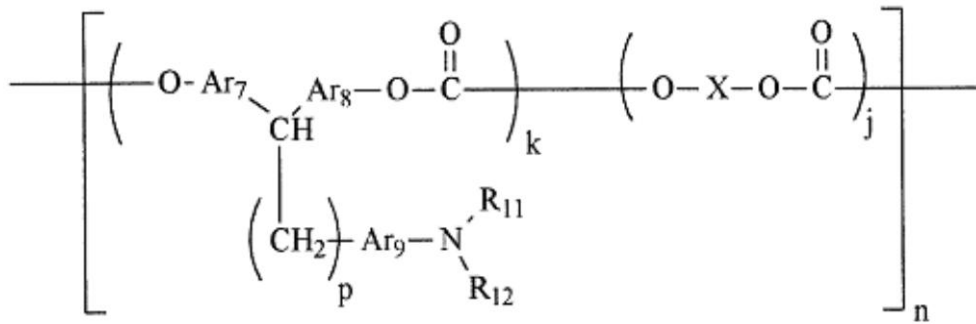
ただし、前記一般式 (I I I) 中、 R_9 、 R_{10} は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は、同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。なお、前記一般式 (I I I) は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

40

【 0 0 5 5 】

< 一般式 (I V) >

【化 7】



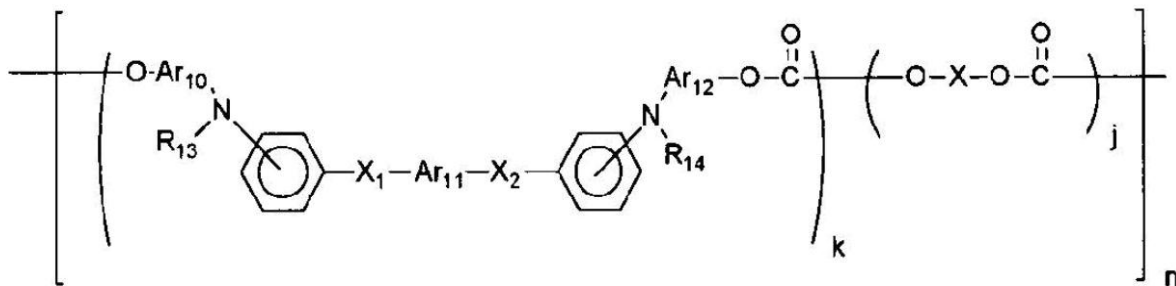
10

ただし、前記一般式 (IV) 中、 R_{11} 、 R_{12} は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は、同一又は異なるアリレン基を表す。 p は 1 ~ 5 の整数を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。なお、前記一般式 (IV) は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

【0056】

<一般式 (V)>

【化 8】



20

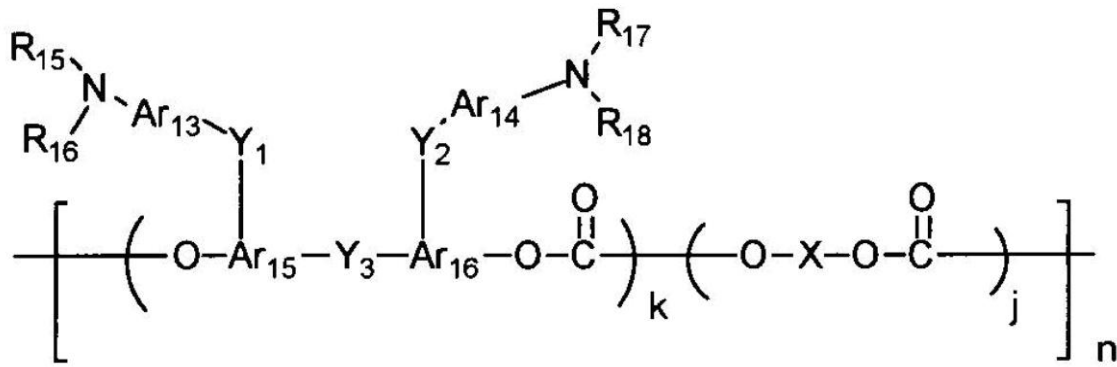
30

ただし、前記一般式 (V) 中、 R_{13} 、 R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} は、同一又は異なるアリレン基を表す。 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 及び n は、前記一般式 (I) の場合と同じである。なお、前記一般式 (V) は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

【0057】

<一般式 (VI)>

【化 9】



10

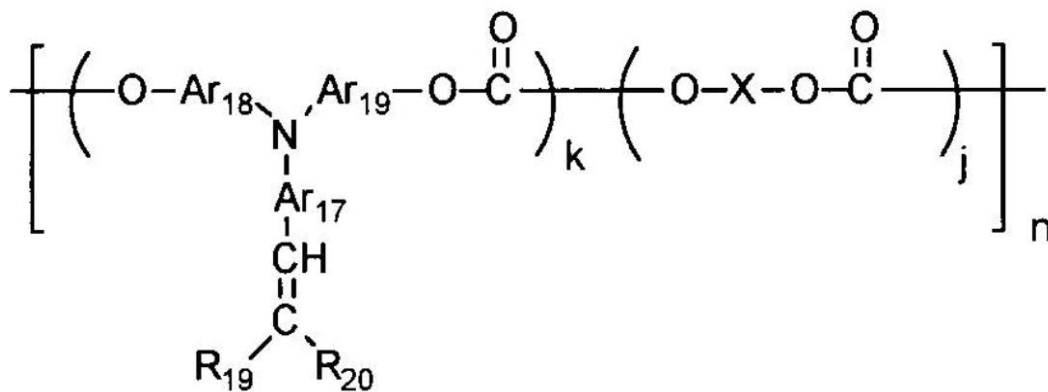
ただし、前記一般式(VI)中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し、同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式(I)の場合と同じである。なお、前記一般式(VI)は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

20

【0058】

<一般式(VII)>

【化10】



30

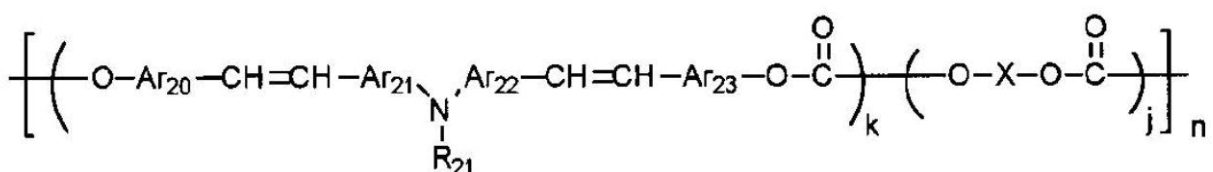
ただし、前記一般式(VII)中、 R_{19} 、 R_{20} は、水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は、同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式(I)の場合と同じである。なお、前記一般式(VII)は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

40

【0059】

<一般式(VIII)>

【化11】



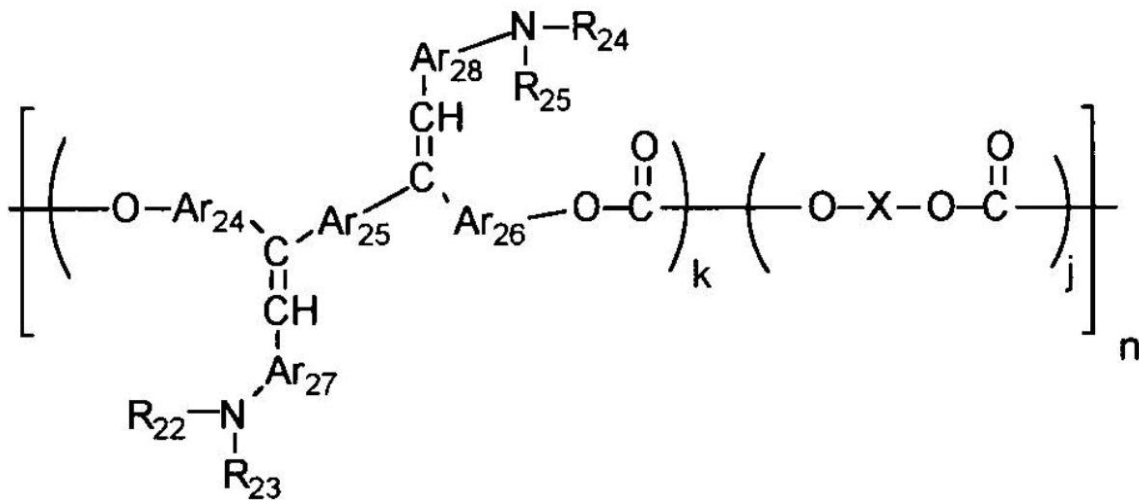
50

ただし、前記一般式(VIII)中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は、同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式(I)の場合と同じである。なお、前記一般式(VIII)は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

【0060】

<一般式(IX)>

【化12】



10

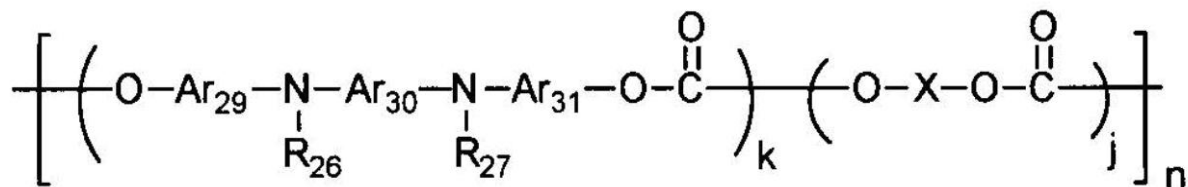
20

ただし、前記一般式(IX)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を表す。 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は、同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式(I)の場合と同じである。なお、前記一般式(IX)は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

【0061】

<一般式(X)>

【化13】



30

40

ただし、前記一般式(X)中、 R_{26} 、 R_{27} は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は、同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j 及び n は、前記一般式(I)の場合と同じである。なお、前記一般式(X)は、2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体であっても構わない。

【0062】

前記高分子電荷輸送材料としては、上述の高分子電荷輸送材料の他に、前記電荷輸送層の成膜時には電子供与性基を有するモノマー又はオリゴマーの状態、成膜後に硬化反応あるいは架橋反応をさせることで、最終的に二次元あるいは三次元の架橋構造を有する重合体も含むものである。

更に、前記電荷輸送層の構成として、架橋構造からなる電荷輸送層も有効に使用される。架橋構造の形成に関しては、一分子内に複数個の架橋性官能基を有する反応性モノマー

50

を使用し、光や熱エネルギーを用いて架橋反応を起こさせ、三次元の網目構造を形成するものである。前記三次元の網目構造がバインダー樹脂として機能し、高い耐摩耗性を発現するものである。

また、前記反応性モノマーとして、全部もしくは一部に電荷輸送能を有するモノマーを使用することは非常に有効な手段である。このようなモノマーを使用することにより、網目構造中に電荷輸送部位が形成され、前記電荷輸送層としての機能を十分に発現することが可能となる。電荷輸送能を有するモノマーとしては、トリアリールアミン構造を有する反応性モノマーが有効に使用される。

このような網目構造を有する電荷輸送層は、耐摩耗性が高い反面、架橋反応時に体積収縮が大きく、あまり厚膜化するとクラックなどを生じる場合がある。この場合には、前記電荷輸送層を積層構造として、下層（電荷発生層側）には低分子分散ポリマーの電荷輸送層を使用し、上層（表面側）に架橋構造を有する電荷輸送層を形成してもよい。

これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層、あるいは架橋構造を有する重合体は耐摩耗性に優れたものである。通常、電子写真プロセスにおいては、帯電電位（未露光部電位）は一定であるため、繰り返し使用により感光体の表面層が摩耗すると、その分だけ感光体にかかる電界強度が高くなってしまふ。この電界強度の上昇に伴い、地汚れの発生頻度が高くなるため、電子写真感光体の耐摩耗性が高いことは、地汚れに対して有利である。これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層は、自身が高分子化合物であるため成膜性に優れ、低分子分散型高分子からなる電荷輸送層に比べ、電荷輸送部位を高密度に構成することが可能で電荷輸送能に優れたものである。このため、高分子電荷輸送材料を用いた電荷輸送層を有する感光体には高速応答性が期待できる。

【0063】

その他の電子供与性基を有する重合体としては、例えば、公知単量体の共重合体、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマー、などが挙げられる。また、特開平3-109406号公報、特開2000-206723号公報、特開2001-34001号公報等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、などが挙げられる。

【0064】

前記電荷輸送層は、前記電荷輸送材料、前記バインダー樹脂、必要に応じてその他の成分を溶媒に溶解乃至分散した電荷輸送層塗布液を、電荷発生層、支持体、又は中間層上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。前記電荷輸送層塗布液には、必要に応じて、可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤、滑剤等の添加剤を添加してもよい。

【0065】

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、環境への負荷低減等の意図から、非ハロゲン系溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、ジオキサソラン等の環状エーテル；トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、又はそれらの誘導体が特に好ましい。

【0066】

前記可塑剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂の可塑剤として使用されているものなどが挙げられる。前記可塑剤の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記バインダー樹脂に対して、0質量%～30質量%が好ましい。

【0067】

前記レベリング剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のシリコーンオイル類、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、オリゴマーなどが挙

10

20

30

40

50

げられる。前記レベリング剤の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記バインダー樹脂に対して、0質量%～1質量%が好ましい。

【0068】

前記電荷輸送層塗布液の塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、浸漬塗布法、スプレーコート法、ビードコート法、ノズルコート法、スピナーコート法、リングコート法、などが挙げられる。これらの中でも、前記電荷輸送層はある程度厚みを厚くする必要がある点から、浸漬塗布法が好ましい。

塗布形成後の電荷輸送層は、オープン等の加熱手段により加熱乾燥される。乾燥温度は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、80～200が好ましく、110～170がより好ましい。乾燥時間は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10分間以上が好ましく、20分間以上がより好ましい。

前記電荷輸送層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、解像度及び応答性の点から、10 μ m～50 μ mが好ましく、15 μ m～35 μ mがより好ましい。

【0069】

< 単層構造の感光層 >

前記単層構造の感光層は、電荷発生材料及び電荷輸送材料をバインダー樹脂中に分散乃至溶解させ、電荷発生機能、及び電荷輸送機能を一つの層で実現した感光層である。

【0070】

前記単層構造の感光層に用いられる電荷輸送材料、バインダー樹脂、溶剤及び各種添加剤等については、前記電荷発生層及び前記電荷輸送層に含有されるいずれの材料をも使用することが可能である。

前記電荷輸送材料としては、前記正孔輸送物質と前記電子輸送物質の双方が含有されることが好ましい。必要に応じて可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

前記バインダー樹脂としては、前記電荷輸送層で挙げたバインダー樹脂のほかに、前記電荷発生層で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。前記バインダー樹脂100質量部に対する前記電荷発生材料の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5質量部～40質量部が好ましく、10質量部～30質量部がより好ましい。前記電荷輸送材料の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0質量部～190質量部が好ましく、50質量部～150質量部がより好ましい。

【0071】

前記単層構造の感光層は、前記電荷発生材料、前記電荷輸送材料、及び前記バインダー樹脂を、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン等の溶媒に溶解乃至分散した塗布液を浸漬塗布法、スプレーコート法、ビードコート法、リングコート法等の方法を用いて塗布することにより形成できる。

前記単層構造の感光層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5 μ m～40 μ mが好ましく、10 μ m～30 μ mがより好ましい。

【0072】

<< 中間層 >>

本発明の電子写真感光体は、前記支持体と前記感光層（又は前記電荷発生層）との間に中間層を設けることができる。

前記中間層は、樹脂を少なくとも含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記樹脂としては、前記中間層上に前記感光層を溶媒で塗布することを考えると、溶媒に対して耐性の高い樹脂であることが好ましい。前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、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

10

20

30

40

50

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、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0073】

前記中間層には、モアレ防止、残留電位の低減等のために、例えば、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。更に、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添加してもよい。

前記中間層は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、溶媒、塗布法を用いて形成することができる。更に、前記中間層としては、 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。

前記中間層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $5\mu m$ 以下が好ましい。

【0074】

前記電子写真感光体においては、耐環境性の改善のため、特に、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、中間層、表面層、単層構造の感光層等の各層に酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤などを添加することができる。

【0075】

ここで、前記電子写真感光体の層構成について、図面を参照して説明する。

図1は、本発明の電子写真感光体201の層構成の一例を示す概略断面図であり、支持体202上に、単層型感光層207と表面層205とを有している。

図2は、本発明の電子写真感光体201の他の層構成の一例を示す概略断面図であり、支持体202上に、電荷発生層203、電荷輸送層204、及び表面層205を有している。

図3は、本発明の電子写真感光体201の更に他の層構成の一例を示す概略断面図であり、支持体202上に、中間層206、電荷発生層203、電荷輸送層204、及び表面層205を有している。

【0076】

（電子写真感光体の製造方法）

本発明の電子写真感光体の製造方法は、本発明の前記電子写真感光体を製造する方法であって、

表面層形成工程を少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

【0077】

<表面層形成工程>

前記表面層形成工程は、粘土鉱物、有機-無機ハイブリッド材料、及び硬化剤を溶媒中に分散させてなる表面層塗布液を感光層上に塗布し、表面層を形成する工程である。

【0078】

前記表面層塗布液は、前記有機-無機ハイブリッド材料、及び前記粘土鉱物を含有し、前記硬化剤、必要に応じて硬化促進剤、可塑剤、レベリング剤、重合性を有しない低分子電荷輸送材料、などを含有することができる。

前記可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂に使用されているものが使用可能であり、前記可塑剤の含有量は、前記表面層塗布液の総固形分に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

前記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等のシリコンオイル類、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可能である。前記レベリング剤の含有量は、表面層塗布液の総固形分に対して、3質量%以下が好ましい。

10

20

30

40

50

【0079】

前記表面層塗布液は、必要に応じて溶媒により希釈して用いられる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテル等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

前記溶媒による希釈率は、表面層塗布液の溶解性、塗布方法、目的とする厚みなどにより、適宜選択される。

【0080】

前記表面層塗布液の分散方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、振とう装置、超音波分散、ビーズミル、ボールミル、ロールミル、ホモミキサー、ウルトラミキサー、ディスパーミキサー、貫通型高圧分散装置、衝突型高圧分散装置、多孔型高圧分散装置、超高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、などが挙げられる。

これらの中でも、粘土鉱物に機械的な力を加えて前記粘土鉱物の剥離乃至へき開をより促進することが、粘土鉱物の分散を進め、ナノメートルオーダーの単位ユニットまで剥離乃至へき開した分散状態に近づける点から、超音波ホモジナイザーが特に好ましい。

20

また、前記表面層塗布液を分散するには、前記有機-無機ハイブリッド材料、前記粘土鉱物、及び前記硬化剤が同時に存在することが好ましい。これにより、前記粘土鉱物の層間に有機-無機ハイブリッド材料、及び硬化剤が入り込むことで前記粘土鉱物の良好な分散状態を実現でき、酸化性ガスの影響をより低減することが可能となる。

前記塗布は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、浸漬塗布法、スプレーコート法、ビードコート法、リングコート法、などが挙げられる。

【0081】

前記表面層塗布液を塗布した後、外部からエネルギーを与えて重合させ、表面層を形成する。前記外部エネルギーとしては、例えば、熱、光、放射線、などが挙げられる。これらのエネルギーの中でも、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱と光のエネルギーを用いたものが有用である。

30

【0082】

熱のエネルギーとしては、空気、窒素等の気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗布表面側あるいは支持体側から加熱することによって行われる。加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、80 ~ 170 が好ましい。前記加熱温度が、80 未満であると、反応速度が遅く、完全に反応が終了しないことがあり、170 を超えると、反応が不均一に進行して表面層中に大きな歪みが発生することがある。重合反応を均一に進めるために、50 未満の比較的低温で加熱した後、更に100 以上に加熱して反応を完結させる方法も有効である。

40

【0083】

光エネルギーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯、メタルハライドランプ等のUV照射光源、などが挙げられる。なお、重合性化合物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。

照射光量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50 mW / cm² 以上が好ましく、500 mW / cm² 以上がより好ましく、1,000 mW / cm² 以上が更に好ましい。前記照射光量が、1,000 mW / cm² を超える強い照射光を用いることで重合反応の進行速度が大幅に速くなり、より均一な表面層を形成することが可能となる。

50

なお、放射線のエネルギーとしては、例えば、電子線、などが挙げられる。

【0084】

<その他の工程>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、感光層形成工程、中間層形成工程、などが挙げられる。

【0085】

<プロセスカートリッジ>

本発明で用いられるプロセスカートリッジは、電子写真感光体と、該電子写真感光体上に形成した静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段と、帯電手段、クリーニング手段、転写手段、及び除電手段から選択される少なくとも1つの手段とを有してなり

10

前記電子写真感光体としては、本発明の前記電子写真感光体が用いられる。

前記プロセスカートリッジとは、本発明の前記電子写真感光体を内蔵し、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、及び除電手段の少なくとも1つの手段を具備し、画像形成装置に着脱可能とした装置（部品）である。

【0086】

図4は、本発明で用いられるプロセスカートリッジの一例を示す。

前記プロセスカートリッジは、例えば、図4に示すように、電子写真感光体101を内蔵し、帯電手段112、現像手段114、転写手段118、クリーニング手段123を有している。図4中、113は露光手段からの露光、117は記録媒体をそれぞれ示す。前記電子写真感光体101としては、本発明の前記電子写真感光体が用いられる。

20

【0087】

次に、図4に示すプロセスカートリッジによる画像形成プロセスについて説明する。電子写真感光体101は、回転しながら、帯電手段112による帯電、露光手段（不図示）による露光113により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成される。この静電潜像は、現像手段114でトナー現像され、該トナー現像は転写手段118により、記録媒体117に転写され、プリントアウトされる。次いで、転写後の電子写真感光体101表面は、クリーニング手段123によりクリーニングされ、更に除電手段（不図示）により除電されて、再び、以上の操作を繰り返すものである。

【0088】

30

（画像形成装置及び画像形成方法）

本発明の画像形成装置は、電子写真感光体と、静電潜像形成手段と、現像手段と、転写手段と、クリーニング手段とを有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

前記電子写真感光体としては、本発明の前記電子写真感光体を用いる。

本発明で用いられる画像形成方法は、静電潜像形成工程と、現像工程と、転写工程と、クリーニング工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含んでなる。

【0089】

本発明で用いられる画像形成方法は、本発明で用いられる画像形成装置により好適に実施することができ、前記静電潜像形成工程は前記静電潜像形成手段により行うことができ、前記現像工程は前記現像手段により行うことができ、前記転写工程は前記転写手段により行うことができ、前記クリーニング工程は前記クリーニング手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

40

【0090】

<静電潜像形成工程及び静電潜像形成手段>

前記静電潜像形成工程は、電子写真感光体上に静電潜像を形成する工程である。

前記電子写真感光体（「静電潜像担持体」、「感光体」と称することがある）としては、本発明の前記電子写真感光体が用いられる。

【0091】

前記静電潜像の形成は、例えば前記電子写真感光体の表面を一様に帯電させた後、像様

50

に露光することにより行うことができ、前記静電潜像形成手段により行うことができる。

前記静電潜像形成手段は、例えば、前記電子写真感光体の表面を一様に帯電させる帯電器と、前記電子写真感光体の表面を像様に露光する露光器とを少なくとも備える。

【0092】

前記帯電は、例えば、前記帯電器を用いて前記電子写真感光体の表面に電圧を印加することにより行うことができる。

前記帯電器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を備えたそれ自体公知の接触帯電器、コロトロン、スコロトロン等のコロナ放電を利用した非接触帯電器、などが挙げられる。

【0093】

前記帯電手段の形状としてはローラの他にも、磁気ブラシ、ファーブラシ等のどのような形態をとってもよく、画像形成装置の仕様や形態にあわせて選択可能である。磁気ブラシを用いる場合、磁気ブラシは、例えば、Zn-Cuフェライト等、各種フェライト粒子を帯電手段として用い、これを支持させるための非磁性の導電スリーブ、これに内包されるマグネットロールによって構成される。又はブラシを用いる場合、例えば、ファーブラシの材質としては、カーボン、硫化銅、金属又は金属酸化物により導電処理されたファーを用い、これを金属や他の導電処理された芯金に巻き付けたり張り付けたりすることで帯電器とする。

前記帯電器は、上記のような接触式の帯電器に限定されるものではないが、帯電器から発生するオゾンが低減された画像形成装置が得られるので、接触式の帯電器を用いることが好ましい。

【0094】

前記露光は、例えば、前記露光器を用いて前記電子写真感光体の表面を像様に露光することにより行うことができる。

前記露光器としては、前記帯電器により帯電された前記電子写真感光体の表面に、形成すべき像様に露光を行うことができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、複写光学系、ロッドレンズアレイ系、レーザー光学系、液晶シャッタ光学系などの各種露光器が挙げられる。

なお、本発明においては、前記電子写真感光体の裏面側から像様に露光を行う光背面方式を採用してもよい。

【0095】

< 現像工程及び現像手段 >

前記現像工程は、前記静電潜像を、前記トナー乃至現像剤を用いて現像して可視像を形成する工程である。

前記可視像の形成は、例えば、前記静電潜像を前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することにより行うことができ、前記現像手段により行うことができる。

前記現像手段は、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を用いて現像することができる限り、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、前記トナー乃至現像剤を収容し、前記静電潜像に該トナー乃至該現像剤を接触又は非接触的に付与可能な現像器を少なくとも有するものが好適に挙げられる。

【0096】

前記現像器は、乾式現像方式のものであってもよいし、湿式現像方式のものであってもよく、また、単色用現像器であってもよいし、多色用現像器であってもよく、例えば、前記トナー乃至前記現像剤を摩擦攪拌させて帯電させる攪拌器と、回転可能なマグネットローラとを有してなるもの、などが好適に挙げられる。

【0097】

前記現像器内では、例えば、前記トナーと前記キャリアとが混合攪拌され、その際の摩擦により該トナーが帯電し、回転するマグネットローラの表面に穂立ち状態で保持され、磁気ブラシが形成される。該マグネットローラは、前記電子写真感光体近傍に配置されて

10

20

30

40

50

いるため、該マグネットローラの表面に形成された前記磁気ブラシを構成する前記トナーの一部は、電気的な吸引力によって前記電子写真感光体の表面に移動する。その結果、前記静電潜像が該トナーにより現像されて前記電子写真感光体の表面に該トナーによる可視像が形成される。

【0098】

前記現像器に収容させる現像剤は、前記トナーを含む現像剤であるが、該現像剤としては一成分現像剤であってもよいし、二成分現像剤であってもよい。

【0099】

<転写工程及び転写手段>

前記転写工程は、前記可視像を記録媒体に転写する工程であるが、中間転写体を用い、該中間転写体上に可視像を一次転写した後、該可視像を前記記録媒体上に二次転写する態様が好ましく、前記トナーとして二色以上、好ましくはフルカラートナーを用い、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写工程と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写工程とを含む態様がより好ましい。

10

前記転写は、例えば、前記可視像を転写帯電器を用いて前記電子写真感光体を帯電することにより行うことができ、前記転写手段により行うことができる。前記転写手段としては、可視像を中間転写体上に転写して複合転写像を形成する第一次転写手段と、該複合転写像を記録媒体上に転写する第二次転写手段とを有する態様が好ましい。

なお、前記中間転写体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の転写体の中から適宜選択することができ、例えば、転写ベルト等が好適に挙げられる。

20

【0100】

前記転写手段（前記第一次転写手段、前記第二次転写手段）は、前記電子写真感光体上に形成された前記可視像を前記記録媒体側へ剥離帯電させる転写器を少なくとも有するのが好ましい。前記転写手段は、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。前記転写器としては、コロナ放電によるコロナ転写器、転写ベルト、転写ローラ、圧力転写ローラ、粘着転写器、などが挙げられる。

なお、前記記録媒体としては、代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、OHP用のPETベース等も用いることができる。

【0101】

<クリーニング工程及びクリーニング手段>

前記クリーニング工程は、前記電子写真感光体上に残留する前記トナーを除去する工程であり、クリーニング手段により好適に行うことができる。

前記クリーニング手段としては、特に制限はなく、前記電子写真感光体上に残留する前記トナーを除去することができればよく、公知のクリーナの中から適宜選択することができ、例えば、磁気ブラシクリーナ、静電ブラシクリーナ、磁気ローラクリーナ、ブレードクリーナ、ブラシクリーナ、ウエブクリーナ、などが挙げられる。

30

【0102】

<その他の工程及びその他の手段>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、定着工程、除電工程、リサイクル工程、制御工程、などが挙げられる。

40

前記その他の手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、定着手段、除電手段、リサイクル手段、制御手段、などが挙げられる。

【0103】

- 定着工程及び定着手段 -

前記定着工程は、記録媒体に転写された可視像を定着手段を用いて定着させる工程であり、各色のトナーに対し前記記録媒体に転写する毎に行ってもよいし、各色のトナーに対しこれを積層した状態で一度に同時に行ってもよい。

前記定着手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、公知の加熱加圧手段が好適である。前記加熱加圧手段としては、加熱ローラと加圧ローラ

50

との組み合わせ、加熱ローラと加圧ローラと無端ベルトとの組み合わせ、などが挙げられる。

前記加熱加圧手段における加熱は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、80 ~ 200 が好ましい。

なお、本発明においては、目的に応じて、前記定着工程及び定着手段と共にあるいはこれらに代えて、例えば、公知の光定着器を用いてもよい。

【0104】

- 除電工程及び除電手段 -

前記除電工程は、前記電子写真感光体に対し除電バイアスを印加して除電を行う工程であり、除電手段により好適に行うことができる。

前記除電手段としては、特に制限はなく、前記電子写真感光体に対し除電バイアスを印加することができればよく、公知の除電器の中から適宜選択することができ、例えば、除電ランプ等が好適に挙げられる。

【0105】

- リサイクル工程及びリサイクル手段 -

前記リサイクル工程は、前記クリーニング工程により除去した前記トナーを前記現像手段にリサイクルさせる工程であり、リサイクル手段により好適に行うことができる。

前記リサイクル手段としては、特に制限はなく、公知の搬送手段、などが挙げられる。

【0106】

- 制御工程及び制御手段 -

前記制御工程は、前記各工程を制御する工程であり、制御手段により好適に行うことができる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0107】

次に、図面を用いて本発明の画像形成装置について説明する。図5は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

この図5の画像形成装置において、電子写真感光体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よい。

帯電ローラ12、転写チャージャ18、及び分離チャージャ19としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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)以外にも、ローラ状の帯電手段、又はブラシ状の帯電手段、などが挙げられる。

【0108】

帯電手段は、コロナ帯電等の非接触帯電方式、ローラ又はブラシを用いた帯電手段による接触帯電方式が一般的であり、本発明においてはいずれも有効に使用することが可能である。これらの中でも、帯電ローラ12は、コロトロン、スコロトロン等に比べてオゾンの発生量を大幅に低減することが可能であり、感光体の繰り返し使用時における安定性や画質劣化防止に有効である。

しかし、電子写真感光体1と帯電ローラ12とが接触していることにより、繰り返し使用によって帯電ローラが汚染され、それが感光体に影響を及ぼし異常画像の発生や耐摩耗性の低下等を助長する原因となっている。特に、耐摩耗性の高い感光体を用いる場合、表面の摩耗によるリフェイスがしにくいことから、帯電ローラの汚染を軽減させる必要がある。

【0109】

そこで、図6に示すように、帯電ローラ12の両端部にギャップ形成部材12aを設け、感光体1に対してギャップを介して近接配置させることによって、汚染物質が帯電ローラ12に付着しにくく、あるいは除去しやすくなり、それらの影響を軽減することが可能である。

10

20

30

40

50

この場合、電子写真感光体 1 と帯電ローラ 1 2 とのギャップは小さい方が好ましい。前記ギャップは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましい。

しかし、前記帯電ローラを非接触とすることによって、放電が不均一になり、感光体の帯電が不安定になる場合がある。このような問題は、直流成分に交流成分を重畳させることによって帯電の安定性を維持し、これによりオゾンの影響、帯電ローラの汚染の影響及び帯電性の影響を同時に軽減することが可能となる。

【0110】

図 5 に示す露光手段 1 3、除電ランプ 1 1 等の光源には、例えば、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) 等の発光物全般を用いることができる。これらの中でも、半導体レーザー (LD)、発光ダイオード (LED) が好ましい。

10

所望の波長域の光のみを照射するために、例えば、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等の各種フィルターを用いることもできる。

光源等は、光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、又は前露光工程などの工程を設けることにより、電子写真感光体 1 に光が照射される。ただし、除電工程における電子写真感光体 1 への露光は、電子写真感光体 1 に与える疲労の影響が大きく、特に帯電低下や残留電位の上昇を引き起こす場合がある。したがって、露光による除電ではなく、帯電工程やクリーニング工程において逆バイアスを印加することによっても除電することが可能な場合もあり、感光体の高耐久化の面から有効な場合がある。

20

【0111】

電子写真感光体 1 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。前記現像手段には、公知の方法が適用される。また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

転写手段には、一般に前述の帯電器を使用することができるが、図 5 に示すように、転写チャージャ 1 8 と、分離チャージャ 1 9 とを併用したものが効果的である。

30

また、このような転写手段を用いて、電子写真感光体 1 からトナー像を紙に直接転写するが、本発明においては感光体上のトナー像を一度中間転写体に転写し、その後中間転写体から紙に転写する中間転写方式であることが感光体の高耐久化及び高画質化の点からより好ましい。

感光体表面に付着する汚染物質の中でも帯電によって生成する放電物質やトナー中に含まれる外添剤等は、湿度の影響を拾いやすく異常画像の原因となっている。このような異常画像の原因物質には、紙粉もその一つであり、それらが感光体に付着することによって、異常画像が発生しやすくなるだけでなく、耐摩耗性を低下させたり、偏摩耗を引き起こしたりする傾向が見られる。したがって、上記の理由により感光体と紙とが直接接触しない構成であることが高画質化の点からより好ましい。

40

【0112】

また、前記中間転写方式は、フルカラー印刷が可能な画像形成装置に特に有効であり、複数のトナー像を一度中間転写体上に形成した後に紙に一度に転写することによって、色ズレの防止の制御もしやすく高画質化に対しても有効である。しかし、前記中間転写方式は、一枚のフルカラー画像を得るのに 4 回のスキャンが必要となるため、感光体の耐久性が大きな問題となる。感光体は、ドラムヒーターなしでも画像ボケが発生しにくいことから中間転写方式の画像形成装置に組み合わせて用いることが容易であり、特に有効かつ有用である。中間転写体には、ドラム状やベルト状など種々の材質あるいは形状のものがあるが、本発明においては、いずれも使用することが可能であり、感光体の高耐久化又は高画質化に対して有効かつ有用である。

50

【0113】

図5に示す現像手段14により、電子写真感光体1上に現像されたトナーは、記録媒体17に転写されるが、すべてが転写されるわけではなく、電子写真感光体1上に残存するトナーも生ずる。

このような残存トナーは、クリーニングブラシ22、又はクリーニングブレード23により、電子写真感光体1から除去される。前記クリーニング工程は、クリーニングブラシだけで行われたり、クリーニングブレードと併用して行われることもあり、クリーニングブラシとしては、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。

前記クリーニング工程は、前述のとおり転写後に電子写真感光体1上に残ったトナー等を除く工程であるが、前記クリーニングブレード23、あるいはクリーニングブラシ22等によって電子写真感光体1が繰り返し擦られることにより、電子写真感光体1の摩耗が促進されたり、傷が入ったりすることによって異常画像が発生することがある。

また、クリーニング不良によって電子写真感光体の表面が汚染されると異常画像の発生の原因となるだけでなく、電子写真感光体の寿命を大幅に低減させることにつながる。特に、耐摩耗性の向上のために最表面層として表面層を設けた電子写真感光体の場合には、感光体表面に付着した汚染物質が除去されにくいことから、フィルミングや異常画像の発生を助長することになる。したがって、電子写真感光体1のクリーニング性を高めることは感光体の高耐久化及び高画質化に対し非常に有効である。

【0114】

電子写真感光体1のクリーニング性を高める手段としては、感光体表面の摩擦係数を低減させる方法が知られている。感光体表面の摩擦係数を低減させる方法としては、各種の潤滑性物質を感光体表面に含有させる方法と、外部より感光体表面に潤滑性物質を供給させる方法とに分類される。前者はエンジン廻りのレイアウトの自由度が高いため、小径感光体には有利であるが、繰り返し使用によって摩擦係数は顕著に増加するため、その持続性に課題が残されている。一方、後者は潤滑性物質を供給する部品を備える必要があるが、摩擦係数の安定性は高いことから感光体の高耐久化に対しては有効である。その中で、潤滑性物質を現像剤に含有させることによって現像時に感光体に付着させる方法は、エンジン廻りのレイアウトにも制約を受けずに、感光体表面の摩擦係数低減効果の持続性も高いため、感光体の高耐久化、及び高画質化に対しては非常に有効な手段である。

【0115】

前記潤滑性物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコンオイル、フッ素オイル等の潤滑性液体；PTFE、PFA、PVDF等の各種フッ素含有樹脂；シリコン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコングリース、フッ素グリース、パラフィンワックス、脂肪酸エステル類、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩；黒鉛、二硫化モリブデン、などが挙げられる。これらの中でも、粉末状でトナーに含有するのに適し、悪影響もない点から、ステアリン酸亜鉛が特に好ましい。

前記ステアリン酸亜鉛粉末の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記トナーに対して0.01質量%～0.5質量%が好ましく、0.1質量%～0.3質量%がより好ましい。

【0116】

本発明の電子写真感光体は、高光感度及び高安定化を実現できることから小径感光体に適用できる。前記感光体がより有効に用いられる画像形成装置、又はその方式としては、複数色のトナーに対応した各々の現像部に対して、対応した複数の電子写真感光体を具備し、それによって並列処理を行う、いわゆるタンデム方式の画像形成装置に極めて有効に使用される。前記タンデム方式の画像形成装置は、フルカラー印刷に必要とされるイエロー（C）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の少なくとも4色のトナー及びそれらを保持する現像部を配置し、更にそれらに対応した少なくとも4つの電子写真感光体を具備することによって、従来のフルカラー印刷が可能な画像形成装置に比べて極めて高速なフルカラー印刷を可能としている。

【 0 1 1 7 】

図 7 は、本発明の電子写真方式の画像形成装置の別の一例を示す概略図である。

ベルト状の電子写真感光体 1 2 1 は、支持体上に感光層と表面層とが設けられている。駆動ローラ 1 2 2 a , 1 2 2 b により駆動され、帯電器 1 2 3 による帯電、光源 1 2 4 による像露光、現像（不図示）、帯電器 1 2 5 を用いる転写、光源 1 2 6 によるクリーニング前露光、ブラシ 1 2 7 によるクリーニング、及び除電光源 1 2 8 による除電が繰返し行われる。

【 0 1 1 8 】

以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、他の実施形態も可能である。例えば、図 7 では、電子写真感光体の支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、電子写真感光体の感光層側から行ってもよいし、また、除電光源の照射を電子写真感光体の支持体側から行ってもよい。

一方、図 7 では、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、転写前露光、像露光のプレ露光、及びその他の公知の光照射工程を設けて、電子写真感光体に光照射を行うこともできる。

【 0 1 1 9 】

また、図 8 は、本発明で用いられるタンデム方式のフルカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

この図 8 において、感光体 1 C（シアン）、1 M（マゼンタ）、1 Y（イエロー）、1 K（ブラック）は、ドラム状の感光体であり、これらの感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K は、図 8 中の矢印方向に回転し、その周りに少なくとも回転順に帯電手段 1 2 C , 1 2 M , 1 2 Y , 1 2 K、現像手段 1 4 C , 1 4 M , 1 4 Y , 1 4 K、クリーニング手段 1 5 C , 1 5 M , 1 5 Y , 1 5 K が配置されている。

【 0 1 2 0 】

帯電手段 1 2 C , 1 2 M , 1 2 Y , 1 2 K は、感光体 1 の表面を均一に帯電するための帯電手段を構成する。これらの帯電手段 1 2 C , 1 2 M , 1 2 Y , 1 2 K と、現像手段 1 4 C , 1 4 M , 1 4 Y , 1 4 K との間の感光体の裏面側より、図示しない露光手段からのレーザー光 1 3 C , 1 3 M , 1 3 Y , 1 3 K が照射され、感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K に静電潜像が形成されるようになっている。

【 0 1 2 1 】

そして、このような感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K を中心とした 4 つの画像形成要素 1 0 C , 1 0 M , 1 0 Y , 1 0 K が、記録媒体搬送手段である搬送ベルト 2 5 に沿って並置されている。搬送ベルト 2 5 は、各画像形成ユニット（要素）1 0 C , 1 0 M , 1 0 Y , 1 0 K の現像手段 1 4 C , 1 4 M , 1 4 Y , 1 4 K と、クリーニング手段 1 5 C , 1 5 M , 1 5 Y , 1 5 K との間で感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K に当接しており、搬送ベルト 2 5 の感光体側の裏側に当たる面（裏面）には転写バイアスを印加するための転写ブラシ 2 6 C , 2 6 M , 2 6 Y , 2 6 K が配置されている。各画像形成要素 1 0 C , 1 0 M , 1 0 Y , 1 0 K は現像手段内部のトナーの色が異なる以外は、全て同様の構成となっている。

【 0 1 2 2 】

図 8 に示すタンデム方式のフルカラー画像形成装置において、画像形成動作は次のようにして行われる。

まず、各画像形成要素 1 0 C , 1 0 M , 1 0 Y , 1 0 K において、感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K が、図 8 中矢印方向（感光体と連れ周り方向）に回転する帯電手段 1 2 C , 1 2 M , 1 2 Y , 1 2 K により帯電され、次に、感光体の外側に配置された露光手段（不図示）でレーザー光 1 3 C , 1 3 M , 1 3 Y , 1 3 K により、作成する各色の画像に対応した静電潜像が形成される。

【 0 1 2 3 】

次に、現像手段 1 4 C , 1 4 M , 1 4 Y , 1 4 K により潜像を現像してトナー像が形成される。現像手段 1 4 C , 1 4 M , 1 4 Y , 1 4 K は、それぞれ C（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、K（ブラック）のトナーで現像を行う現像手段であり、4 つの

10

20

30

40

50

感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K 上で作られた各色のトナー像は記録媒体 1 7 上で重ねられる。記録媒体 1 7 は給紙コロ 2 4 によりトレイから送り出され、一对のレジストローラ 1 6 で一旦停止し、前記感光体上への画像形成とタイミングを合わせて転写搬送ベルト 2 5 に送られる。搬送ベルト 2 5 上に保持された記録媒体 1 7 は搬送されて、各感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K との当接位置 (転写部) で各色トナー像の転写が行われる。

【 0 1 2 4 】

感光体上のトナー像は、転写ブラシ 2 6 C , 2 6 M , 2 6 Y , 2 6 K に印加された転写バイアスと感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K との電位差から形成される電界により、記録媒体 1 7 上に転写される。そして、4つの転写部を通過して4色のトナー像が重ねられた記録媒体 1 7 は、定着手段 2 7 に搬送され、トナーが定着されて、図示しない排紙部に排紙される。また、転写手段で転写されずに各感光体 1 C , 1 M , 1 Y , 1 K 上に残った残留トナーは、クリーニング手段 1 5 C , 1 5 M , 1 5 Y , 1 5 K で回収される。

なお、図 8 では、画像形成要素は記録媒体搬送方向上流側から下流側に向けて、C (シアン) 、 M (マゼンタ) 、 Y (イエロー) 、 K (ブラック) の色の順で並んでいるが、この順番に限るものではなく、色順は任意に設定される。また、黒色のみの原稿を作成する際には、黒色以外の画像形成要素 1 0 C , 1 0 M , 1 0 Y が停止するような機構を設けることが有効である。

【 0 1 2 5 】

更に、図 8 において帯電手段は感光体と当接しているが、図 6 に示したような帯電ローラ 1 2 とすることにより、両者の間に適当なギャップ (1 0 μ m ~ 2 0 0 μ m 程度) を設けることができ、両者の摩耗量が低減できると共に、帯電ローラへのトナーフィルミングが少なくて済む点から好ましい。

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形態で画像形成装置内に組み込まれてもよい。

【 0 1 2 6 】

前記タンデム方式による画像形成装置は、複数のトナー像を一度に転写できるため高速フルカラー印刷が実現される。しかし、電子写真感光体を少なくとも4つ必要とすることから、画像形成装置の大型化が避けられず、また使用されるトナー量によっては、各々の感光体の摩耗量に差が生じ、それによって色の再現性が低下したり、異常画像が発生したりするなど多くの課題を有していた。

これに対し、本発明の電子写真感光体は、高光感度及び高安定化が実現できることにより小径の感光体でも適用可能であり、かつ残留電位上昇、感度劣化等の影響が低減されることから、4つの電子写真感光体の使用量が異なっても、残留電位、感度の繰り返し使用経時における差が小さく、長期間繰り返し使用しても色再現性に優れたフルカラー画像を得ることが可能となる。

【 実施例 】

【 0 1 2 7 】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 1 2 8 】

(実施例 1)

- 電子写真感光体の作製 -

長さ 3 4 0 mm 、直径 3 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) 上に、下記組成の中間層塗布液を用いて塗布後、130 で20分間乾燥を行い、平均厚み 3 . 5 μ m の中間層を形成した。

次に、前記中間層上に、下記組成の電荷発生層塗布液を用いて塗布後、130 で20分間乾燥を行い、平均厚み 0 . 2 μ m の電荷発生層を形成した。

次に、前記電荷発生層上に、下記組成の電荷輸送層塗布液を用いて塗布後、130 で20分間乾燥を行い、平均厚み 2 5 μ m の電荷輸送層を形成した。

10

20

30

40

50

次に、前記電荷輸送層上に、超音波ホジナイザーを用いて分散した下記組成の表面層塗布液を塗布後、150℃で60分間乾燥を行い、平均厚み1.3μmの表面層を形成した。以上により、実施例1の電子写真感光体を作製した。なお、前記中間層塗布液、前記電荷発生層塗布液、及び前記電荷輸送層塗布液の塗布は、いずれもブレード塗布法を用い、前記表面層塗布液の塗布はスプレー塗布法を用いた。

【0129】

< 中間層塗布液 >

- ・酸化チタン（CR-EL、石原産業株式会社製）・・・50質量部
- ・アルキッド樹脂（ベッコライトM6401-50、固形分50質量%、DIC株式会社製）・・・15質量部
- ・メラミン樹脂（L-145-60、固形分60質量%、DIC株式会社製）・・・8質量部
- ・2-ブタノン・・・120質量部

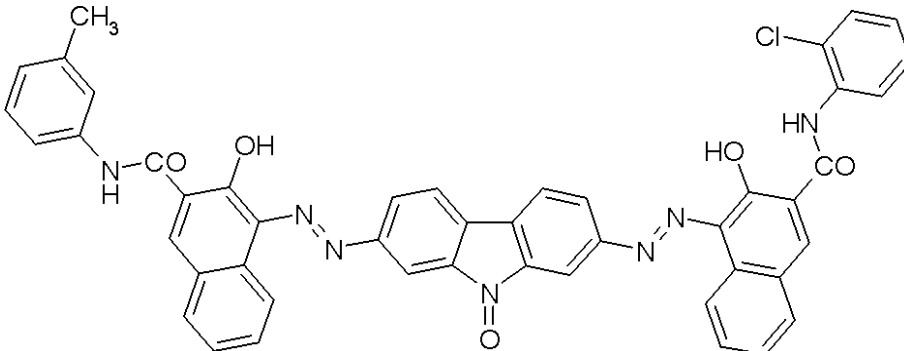
10

【0130】

< 電荷発生層塗布液 >

- ・下記構造式で表される非対称ビスアゾ顔料・・・2.5質量部

【化14】



20

- ・ポリビニルブチラール（「XYHL」、UCC社製）・・・0.5質量部
- ・メチルエチルケトン・・・110質量部
- ・シクロヘキサノン・・・260質量部

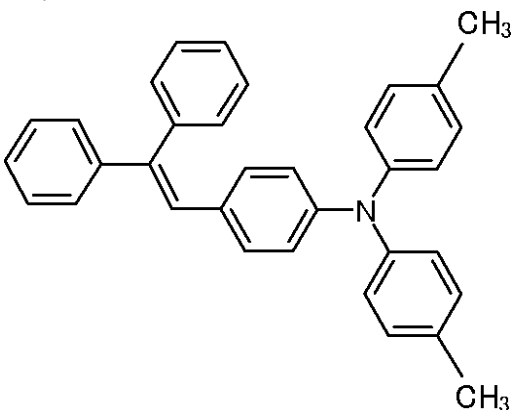
30

【0131】

< 電荷輸送層塗布液 >

- ・ポリカーボネート（Zポリカ、帝人化成株式会社製）・・・10質量部
- ・下記構造式で示される電荷輸送性化合物・・・7質量部

【化15】



40

- ・テトラヒドロフラン・・・80質量部
- ・シリコンオイル（KF50-100cs、信越化学工業株式会社製）・・・0.002質量部

【0132】

< 表面層塗布液の調製 >

50

下記組成を、超音波ホモジナイザー（S o n i c s & M a t e r i a l s社製、V C - 7 5 0）により、以下の条件で分散して、表面層塗布液を調製した。

- 分散条件 -

- ・分散出力 : 50%
- ・分散時間 : 3分間
- ・パルス制御 : ON 1秒間 / OFF 1秒間

〔表面層塗布液の組成〕

- ・有機 - 無機ハイブリッド材料（荒川化学工業株式会社製、コンポセランE102、エポキシ樹脂 - 4官能シリカハイブリッド）・・・100質量部
- ・粘土鉱物（株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスベンNO12S）・・・10
- ・3質量部
- ・硬化剤（新日本理化株式会社製、リカシッドMH-700、4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸 = 70 / 30（質量比））・・・23質量部
- ・促進剤（JER社製、EMI24、2 - エチル - 4（5） - メチルイミダゾール）・・・4質量部
- ・メチルエチルケトン・・・1,400質量部

【0133】

（実施例2）

- 電子写真感光体の作製 -

実施例1において、表面層塗布液の組成を以下のように変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の電子写真感光体を作製した。 20

〔表面層塗布液の組成〕

- ・有機 - 無機ハイブリッド材料（荒川化学工業株式会社製、コンポセランE102B、エポキシ樹脂 - 4官能シリカハイブリッド）・・・100質量部
- ・粘土鉱物（株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスベンNO12S）・・・3質量部
- ・硬化剤（三井化学ファイン株式会社製、メタフェニレンジアミン）・・・12質量部
- ・メチルエチルケトン・・・1,400質量部

【0134】

（実施例3）

- 電子写真感光体の作製 -

実施例1において、表面層塗布液の組成を以下のように変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の電子写真感光体を作製した。 30

〔表面層塗布液の組成〕

- ・有機 - 無機ハイブリッド材料（荒川化学工業株式会社製、コンポセランE103A、エポキシ樹脂 - 3官能シリカハイブリッド）・・・100質量部
- ・粘土鉱物（株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスベンNO12S）・・・3質量部
- ・硬化剤（新日本理化株式会社製、リカシッドMH-700、4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸 = 70 / 30（質量比））・・・23質量部 40
- ・促進剤（JER社製、EMI24、2 - エチル - 4（5） - メチルイミダゾール）・・・4質量部
- ・メチルエチルケトン・・・1,400質量部

【0135】

（実施例4）

- 電子写真感光体の作製 -

実施例1において、表面層塗布液の組成を以下のように変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例4の電子写真感光体を作製した。

〔表面層塗布液の組成〕

- ・有機 - 無機ハイブリッド材料（荒川化学工業株式会社製、コンポセランE103D、 50

エポキシ樹脂 - 3 官能シリカハイブリッド) . . . 100 質量部

・粘土鉱物 (株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスベン NO12S) . . .
・3 質量部

・硬化剤 (新日本理化株式会社製、リカシッド MH - 700、4 - メチルヘキサヒドロ
無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸 = 70 / 30 (質量比)) . . . 23 質量部

・促進剤 (JER 社製、EMI 24、2 - エチル - 4 (5) - メチルイミダゾール) . . .
・4 質量部

・メチルエチルケトン . . . 1,400 質量部

【0136】

(実施例 5)

- 電子写真感光体の作製 -

実施例 1 において、表面層塗布液の組成を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様に
して、実施例 5 の電子写真感光体を作製した。

〔表面層塗布液の組成〕

・有機 - 無機ハイブリッド材料 (荒川化学工業株式会社製、コンポセラン E201、エ
ポキシ樹脂 - 3 官能シリカハイブリッド) . . . 50 質量部

・粘土鉱物 (株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスベン NO12S) . . .
・3 質量部

・硬化剤 (新日本理化株式会社製、リカシッド MH - 700、4 - メチルヘキサヒドロ
無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸 = 70 / 30 (質量比)) . . . 23 質量部

・促進剤 (JER 社製、EMI 24、2 - エチル - 4 (5) - メチルイミダゾール) . . .
・4 質量部

・メチルエチルケトン . . . 1,400 質量部

【0137】

(実施例 6)

- 電子写真感光体の作製 -

実施例 1 において、表面塗布液の組成を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様
にして、実施例 6 の電子写真感光体を作製した。

〔表面層塗布液の組成〕

・有機 - 無機ハイブリッド材料 (荒川化学工業株式会社製、コンポセラン E202C、
エポキシ樹脂 - 4 官能シリカハイブリッド) . . . 50 質量部

・粘土鉱物 (株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスベン NO12S) . . .
・3 質量部

・硬化剤 (新日本理化株式会社製、リカシッド MH - 700、4 - メチルヘキサヒドロ
無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸 = 70 / 30 (質量比)) . . . 23 質量部

・促進剤 (JER 社製、EMI 24、2 - エチル - 4 (5) - メチルイミダゾール) . . .
・4 質量部

・メチルエチルケトン . . . 1,400 質量部

【0138】

(実施例 7)

- 電子写真感光体の作製 -

実施例 1 において、表面層塗布液の組成を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同
様に、実施例 7 の電子写真感光体を作製した。

〔表面層塗布液の組成〕

・有機 - 無機ハイブリッド材料 (荒川化学工業株式会社製、コンポセラン E202C、
エポキシ樹脂 - 4 官能シリカハイブリッド) . . . 50 質量部

・粘土鉱物 (コープケミカル株式会社製、親油性スメクタイト、SEN) . . . 3 質量
部

・硬化剤 (新日本理化株式会社製、リカシッド MH - 700、4 - メチルヘキサヒドロ
無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸 = 70 / 30 (質量比)) . . . 23 質量部

10

20

30

40

50

- ・促進剤（JER社製、EMI24、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール）・
- ・・4質量部
- ・メチルエチルケトン・・・1,400質量部

【0139】

(実施例8)

-電子写真感光体の作製-

実施例1において、表面層塗布液の分散を、硬化剤及び促進剤を除いた以下の組成で行い、分散終了後に下記の組成の硬化剤及び促進剤を加えた以外は、実施例1と同様にして、実施例8の電子写真感光体を作製した。

〔分散時の表面層塗布液の組成〕

- ・有機-無機ハイブリッド材料（荒川化学工業株式会社製、コンポセランE102、エポキシ樹脂-4官能シリカハイブリッド）・・・100質量部
- ・粘土鉱物（株式会社ホーゲン製、有機化ベントナイト、エスペンNO12S）・・
- ・3質量部

- ・メチルエチルケトン・・・1,400質量部

〔分散終了後に加えた硬化剤及び促進剤〕

- ・硬化剤（新日本理化株式会社製、リカシッドMH-700、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸/ヘキサヒドロ無水フタル酸=70/30（質量比））・・・23質量部
- ・促進剤（JER社製、EMI24、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール）・
- ・・4質量部

【0140】

(実施例9)

-電子写真感光体の作製-

実施例1において、表面層の平均厚みを0.3μmとなるように形成した以外は、実施例1と同様にして、実施例9の電子写真感光体を作製した。

【0141】

(実施例10)

-電子写真感光体の作製-

実施例1において、表面層の平均厚みを0.5μmとなるように形成した以外は、実施例1と同様にして、実施例10の電子写真感光体を作製した。

【0142】

(実施例11)

-電子写真感光体の作製-

実施例1において、表面層の平均厚みを2μmとなるように形成した以外は、実施例1と同様にして、実施例11の電子写真感光体を作製した。

【0143】

(実施例12)

-電子写真感光体の作製-

実施例1において、表面層の平均厚みを3μmとなるように形成した以外は、実施例1と同様にして、実施例12の電子写真感光体を作製した。

【0144】

(実施例13)

-電子写真感光体の作製-

実施例1において、表面層の平均厚みを5μmとなるように形成した以外は、実施例1と同様にして、実施例13の電子写真感光体を作製した。

【0145】

(実施例14)

-電子写真感光体の作製-

実施例1の前記<表面層塗布液の調製>において、超音波ホモジナイザーを用いず、マグネティックスターラー及び攪拌子を用いた攪拌により分散させて、表面層塗布液を調製

10

20

30

40

50

した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 4 の電子写真感光体を作製した。

【0146】

(比較例 1)

- 電子写真感光体の作製 -

実施例 1 において、表面層を設けず、電荷輸送層の平均厚みを $27 \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の電子写真感光体を作製した。

【0147】

(比較例 2)

- 電子写真感光体の作製 -

実施例 1 において、前記表面層塗布液の組成から有機 - 無機ハイブリッド材料を除いた
10 以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の電子写真感光体を作製した。

【0148】

(比較例 3)

- 電子写真感光体の作製 -

実施例 1 において、前記表面層塗布液の組成から粘土鉱物を除いた以外は、実施例 1 と
同様に、比較例 3 の電子写真感光体を作製した。

【0149】

< 評価 >

作製した実施例 1 ~ 1 4 及び比較例 1 ~ 3 の電子写真感光体を図 4 に示すようなプロセス
20 スカートリッジに装着し、図 8 に示すようなタンデム型フルカラー画像形成装置 (株式会社
リコー製、i m a g i o M P C 3 0 0 0) に搭載し、露光光源を 655nm の半導体
レーザー (ポリゴン・ミラーによる画像書き込み)、帯電手段としてスコロトロン帯電器
、転写手段として転写ベルト、及び除電光源として 655nm の LED を用いて、以下の
評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0150】

<< 感光体の未露光部表面電位、及び露光部表面電位の測定 >>

試験前のプロセス条件が下記になるように設定し、電子写真感光体の未露光部表面電位
、及び露光部表面電位を測定した。測定方法としては、図 8 に示すようなタンデム型フル
30 カラー画像形成装置の現像部位置に、表面電位計 (トレック・ジャパン株式会社製、M O
D E L 3 4 4) を搭載し、電子写真感光体が初期状態で -700V に帯電される印加バイ
アスに固定し、現像部位置における未露光部表面電位、及び露光部表面電位を測定した。

- 試験前プロセス条件 -

- ・ 電子写真感光体の帯電電位 (未露光部電位) : -700V
- ・ 現像バイアス : -500V

【0151】

<< 残像 >>

図 9 に示す文字部とハーフトーン部が混在する A 4 サイズチャートを文字部が先頭にな
るように出力し、ハーフトーン部に形成される文字部の残像の程度を目視で観察し、下記
40 基準で評価した。

[評価基準]

- A : 極めて良好
- B : 良好
- C : 普通
- D : やや劣る
- E : 非常に劣る

【0152】

以上の評価について、下記の条件で示す NO_x ガス暴露前後で行った。これらの結果を
表 1 に示す。

- NO_x ガス暴露条件 -

- ・ 装置 : ダイレック社製 NO_x 暴露試験装置

10

20

30

40

50

- ・一酸化窒素濃度：50ppm
- ・二酸化窒素濃度：50ppm
- ・温度：35
- ・相対湿度：55%
- ・暴露期間：3日間

【0153】

【表1】

	残像		未露光部表面電位 (-V)		露光部表面電位 (-V)	
	ガス暴露前	ガス暴露後	ガス暴露前	ガス暴露後	ガス暴露前	ガス暴露後
実施例1	A	A	700	685	110	95
実施例2	A	B	700	670	115	100
実施例3	A	A	700	680	105	90
実施例4	A	A	700	685	105	90
実施例5	A	A	700	685	105	90
実施例6	A	A	700	685	110	95
実施例7	A	A	700	690	110	95
実施例8	A	C	700	660	110	85
実施例9	A	C	700	665	90	85
実施例10	A	A	700	680	105	90
実施例11	A	A	700	685	125	110
実施例12	A	A	700	685	145	130
実施例13	A	A	700	685	165	150
実施例14	A	C	700	660	115	100
比較例1	A	D	700	640	65	55
比較例2	表面層が形成できなかったため試験中止					
比較例3	A	E	700	620	115	95

【0154】

<実機加速疲労評価>

作製した実施例1～14及び比較例1、3の電子写真感光体を図4に示すプロセスカートリッジに装着し、図8に示すようなタンデム型フルカラー画像形成装置（株式会社リコー製、imagio MPC3000）に搭載し、露光光源を655nmの半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）、帯電手段としてスコロトン帯電器、転写手段として転写ベルト、除電光源として655nmのLEDを用いて、以下の評価を行った。結果を表2に示した。

試験前のプロセス条件が下記になるように設定した。通紙条件としては書き込み率6%のチャート（A4サイズ全面に対して、画像面積として6%相当の文字が平均的に書かれている）を用い、クリーニングブレードの当接圧力及び電子写真感光体の通過電荷量が試験前プロセス条件の2倍になるように帯電手段への印加バイアス、半導体レーザーの光量を設定し、連続3万枚印刷を行った。

- 試験前プロセス条件 -

- ・感光体帯電電位（未露光部電位）：-700V

・現像バイアス： - 5 0 0 V

【 0 1 5 5 】

< 電子写真感光体の未露光部表面電位及び露光部表面電位の測定 >

前記 3 万枚印刷前後における前記電子写真感光体の未露光部表面電位及び露光部表面電位を測定した。測定方法としては、図 8 に示す画像形成装置の現像部位置に、表面電位計（トレック・ジャパン株式会社製、MODEL 344）を搭載し、電子写真感光体が初期状態で - 7 0 0 V に帯電される印加バイアスに固定し、現像部位置における未露光部表面電位、及び露光部表面電位を測定した。

【 0 1 5 6 】

< 感光体の摩耗量 >

全ての試験前後における電子写真感光体の膜厚の差（摩耗量）を測定した。電子写真感光体の長手方向の両端 5 c m を除き、1 c m 間隔で電子写真感光体の膜厚を株式会社フィッシャー・インストルメンツ製、FISCHERSCOPE MMS により測定し、その平均値を膜厚とした。

【 0 1 5 7 】

< 地肌部の汚れ >

前記 3 万枚印刷後において、全白画像を 1 枚出力し、電子写真感光体の地肌部の汚れの有無を目視観察し、下記 4 段階の基準で評価した。

〔評価基準〕

：極めて良好

：良好

：やや劣る

x：非常に悪い

【 0 1 5 8 】

< カラー色の再現性（カラーバランス） >

前記 3 万枚の印刷後において、ISO / JIS - SCID 画像 N 1（ポートレート）を出力して、カラー色の再現性について、下記の 4 段階で評価した。

〔評価基準〕

：極めて良好

：良好

：やや劣る

x：非常に悪い

【 0 1 5 9 】

10

20

30

【表 2】

	未露光部表面電位 (-V)		露光部表面電位 (-V)		地肌汚れ	カラーバ ランス	摩耗量 (μm)
	初期	3万枚後	初期	3万枚後			
実施例1	700	690	110	105	◎	◎	0.05
実施例2	700	690	115	110	◎	◎	0.13
実施例3	700	690	105	100	◎	◎	0.24
実施例4	700	690	105	100	◎	◎	0.25
実施例5	700	690	105	100	◎	◎	0.26
実施例6	700	690	110	105	◎	◎	0.10
実施例7	700	690	110	105	◎	◎	0.13
実施例8	700	690	110	115	◎	◎	0.18
実施例9	700	690	90	80	◎	◎	0.21
実施例10	700	690	105	100	◎	◎	0.11
実施例11	700	690	125	120	◎	◎	0.06
実施例12	700	690	145	140	◎	◎	0.05
実施例13	700	690	165	160	◎	◎	0.04
実施例14	700	690	115	110	◎	◎	0.07
比較例1	700	660	65	50	△	△	3.45
比較例3	700	690	115	105	○	○	0.26

10

20

30

40

50

表 2 の結果から、実施例 1 ~ 14 においては 3 万枚印刷後も極めて安定な電気特性を示しており、地肌汚れ及びカラーバランスといった画像特性も良好であり、表面層の摩耗量も小さいことがわかった。

以上の結果から、実施例においては、いずれも良好な結果が得られており、電気特性が極めて安定し、かつ機械的耐久性が高く、酸化性ガスの影響で残像が発生せず、極めて高い信頼性を有する電子写真感光体が得られることがわかった。

【0160】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 支持体と、該支持体上に感光層及び表面層を有してなり、

前記表面層が、有機 - 無機ハイブリッド材料、及び粘土鉱物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

< 2 > 有機 - 無機ハイブリッド材料が、エポキシ樹脂 - シリカハイブリッド材料である前記 < 1 > に記載の電子写真感光体である。

< 3 > 有機 - 無機ハイブリッド材料が、エポキシ樹脂 - 4 官能シリカハイブリッド材料である前記 < 1 > から < 2 > のいずれかに記載の電子写真感光体である。

< 4 > 粘土鉱物が、有機化剤で有機化処理された有機化ペントナイトである前記 < 1 > から < 3 > のいずれかに記載の電子写真感光体である。

< 5 > 表面層が硬化剤を含有し、該硬化剤が酸無水物である前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載の電子写真感光体である。

< 6 > 表面層の平均厚みが、 $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である前記 < 1 > から < 5 > のいずれかに記載の電子写真感光体である。

< 7 > 前記 < 1 > から < 6 > のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法であって

、粘土鉱物、有機 - 無機ハイブリッド材料、及び硬化剤を溶媒中に分散させてなる表面層

塗布液を感光層上に塗布し、表面層を形成する表面層形成工程を含むことを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

< 8 > 表面層塗布液における分散が、超音波ホモジナイザーを用いて行われる前記< 7 >に記載の電子写真感光体の製造方法である。

< 9 > 電子写真感光体と、

前記電子写真感光体上に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記静電潜像をトナーを用いて現像して可視像を形成する現像手段と、

前記可視像を記録媒体に転写する転写手段と、

転写後に前記電子写真感光体表面に残留したトナーを前記電子写真感光体表面から除去するクリーニング手段と、を有する画像形成装置であって、

前記電子写真感光体が、前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置である。

< 10 > 電子写真感光体と、前記電子写真感光体上に形成した静電潜像をトナーを用いて現像し可視像を形成する現像手段と、帯電手段、クリーニング手段、転写手段及び除電手段から選択される少なくとも1つの手段とを有するプロセスカートリッジであって、

前記電子写真感光体が、前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とするプロセスカートリッジである。

【符号の説明】

【0161】

1、1C、1M、1Y、1K 電子写真感光体

101 電子写真感光体

201 電子写真感光体

202 支持体

203 電荷発生層

204 電荷輸送層

205 表面層

206 中間層

207 単層構造の感光層

【先行技術文献】

【特許文献】

【0162】

【特許文献1】特開昭56-48637号公報

【特許文献2】特開昭64-1728号公報

【特許文献3】特開平4-281461号公報

【特許文献4】特開2004-302450号公報

【特許文献5】特開2005-107490号公報

【特許文献6】特開2006-71856号公報

【特許文献7】特許第4785648号公報

【特許文献8】特開2000-66425号公報

【特許文献9】特開2006-99028号公報

【特許文献10】特開2006-11014号公報

【特許文献11】特開2006-208996号公報

【特許文献12】特開2003-76237号公報

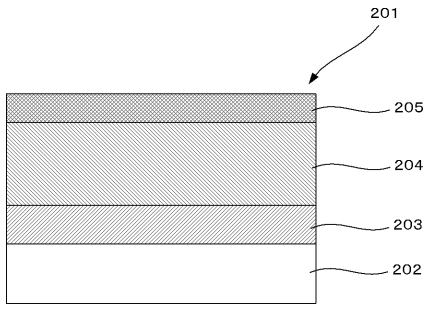
10

20

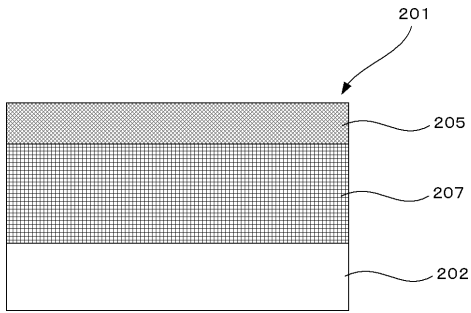
30

40

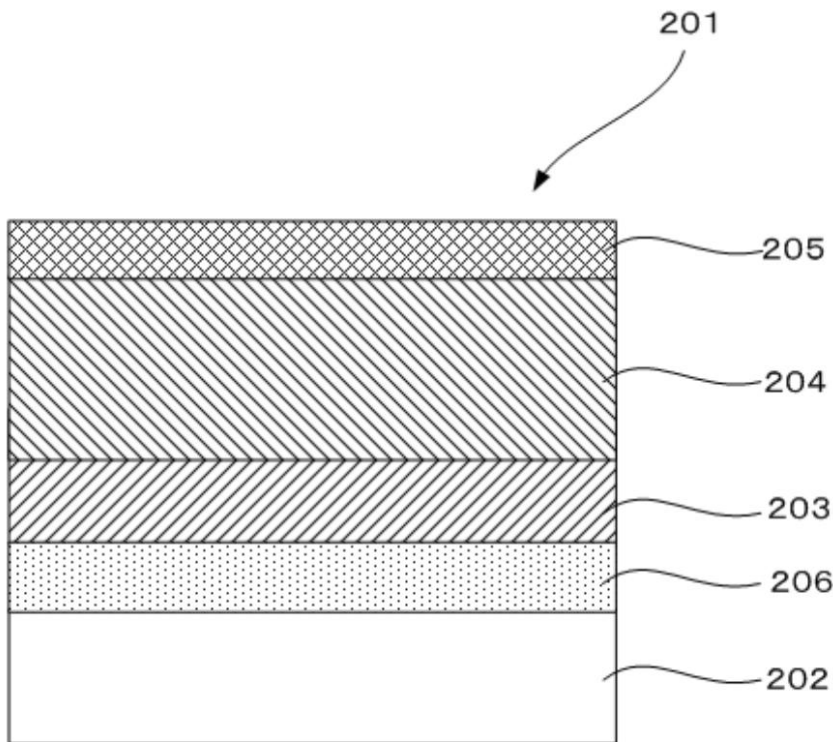
【 図 1 】



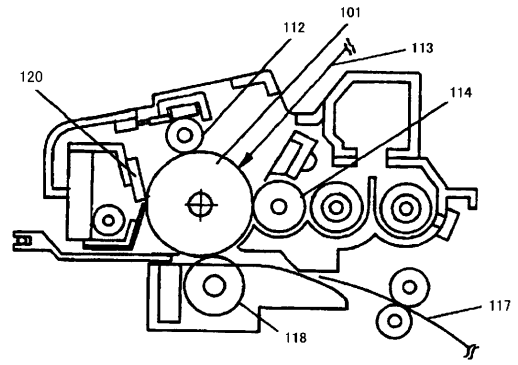
【 図 3 】



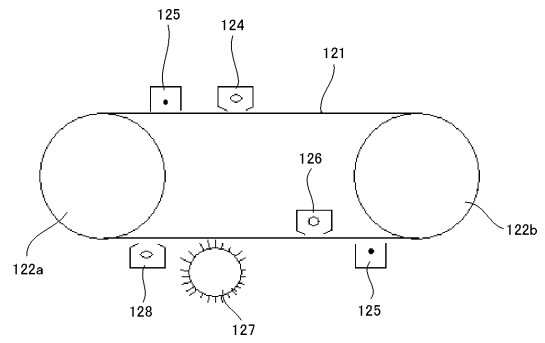
【 図 2 】



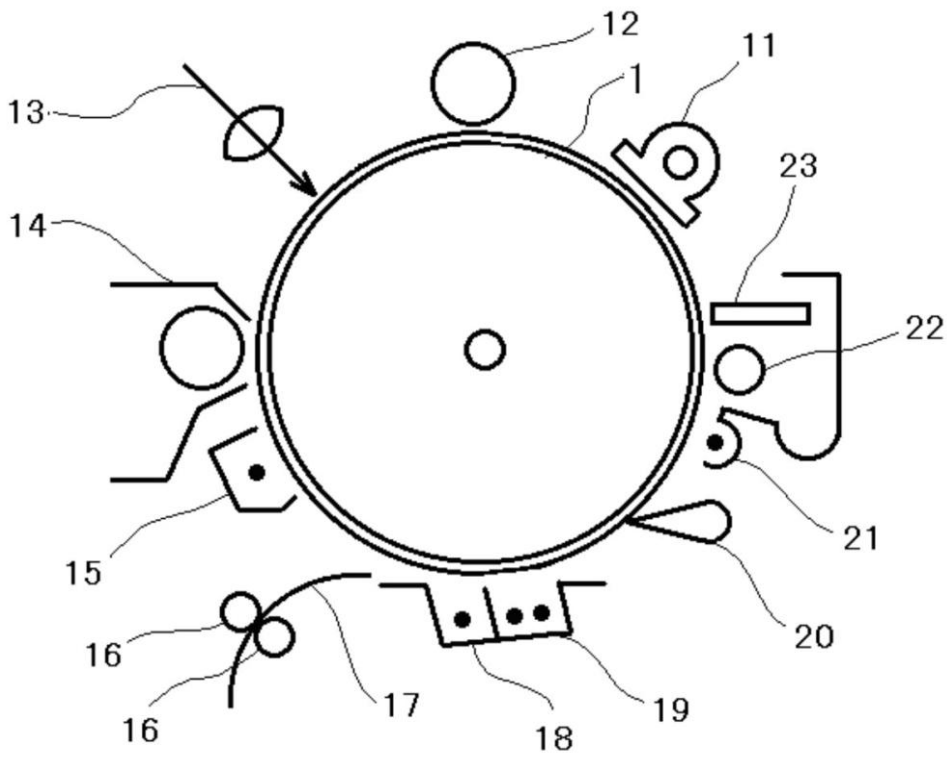
【 図 4 】



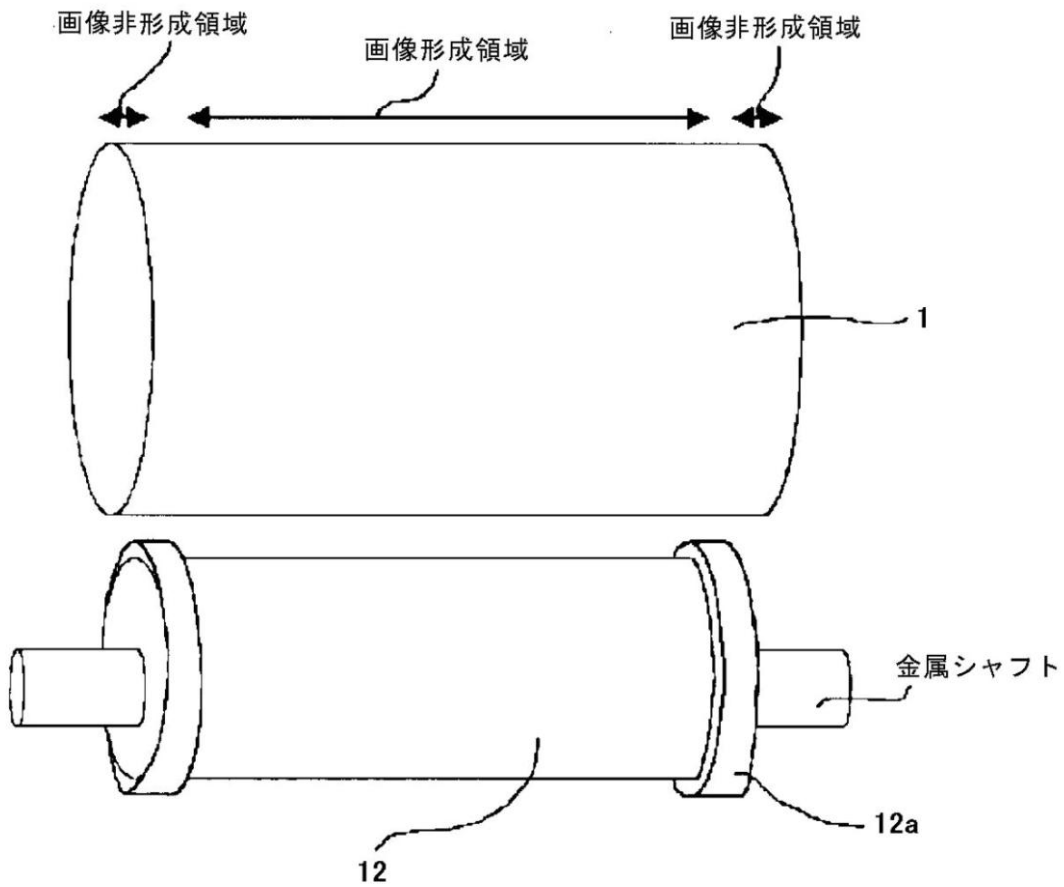
【 図 7 】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 明博

大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人 大阪市立工業研究所内

(72)発明者 大塚 恵子

大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人 大阪市立工業研究所内

(72)発明者 木村 肇

大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人 大阪市立工業研究所内

Fターム(参考) 2H068 BB57 EA13