

(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2009-93024  
(P2009-93024A)

(43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 5/06 (2006.01)</b>	G03G 5/06 370	2H068
	G03G 5/06 371	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 36 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-264924 (P2007-264924)</p> <p>(22) 出願日 平成19年10月10日 (2007.10.10)</p>	<p>(71) 出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号</p> <p>(74) 代理人 100103997 弁理士 長谷川 暁司</p> <p>(72) 発明者 水島 直 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三菱化学株式会社内</p> <p>(72) 発明者 長尾 由香 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三菱化学株式会社内</p> <p>(72) 発明者 佐藤 ちよ子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田1000番地 三菱化学株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 2H068 AA19 AA28 BA38 BA39 FA13 FA19 FA27</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジおよび該感光体を備えた画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 高感度で低残留電位な電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジおよび該感光体を備えた画像形成装置を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上にフタロシアニン組成物を含有する感光層を有する電子写真感光体であって、該フタロシアニン組成物を含有する層の光吸収スペクトルが、波長1000nm以下に存在する吸収極大のうちで最も長波長側の吸収極大と、当該吸収極大よりも長波長側に存在し、かつ最も短波長側に存在する変曲点との間に、吸光度スペクトルの2次微分において極大点を有することを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性支持体上にフタロシアニン組成物を含有する感光層を有する電子写真感光体であって、該フタロシアニン組成物を含有する層の光吸収スペクトルが、波長 1000 nm 以下に存在する吸収極大のうちで最も長波長側の吸収極大と、当該吸収極大よりも長波長側に存在し、かつ最も短波長側に存在する変曲点との間に、吸光度スペクトルの 2 次微分において極大点を有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【請求項 2】

前記フタロシアニン組成物を含有する層の光吸収スペクトルが、下記式(1)を満たすスペクトルであることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子写真感光体。

10

極大点における 2 次微分の値 / 極小点における 2 次微分の値  $< 0.3$  ……式(1)

## 【請求項 3】

前記フタロシアニン組成物が、オキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 4】

前記フタロシアニン組成物が、CuK 特性 X 線による粉末 X 線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ )  $27.2^\circ$  または  $27.3^\circ$  に明瞭なピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部、該電子写真感光体上をクリーニングするクリーニング部のうち少なくとも一つと、を備えることを特徴とする電子写真感光体カートリッジ。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部、及び該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部と、を備えることを特徴とする画像形成装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フタロシアニン組成物を用いた、感度および残留電位に優れた電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジおよび該感光体を備えた画像形成装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

長波長の光に対して高感度な光導電特性を有するフタロシアニン類は、優れた光導電性材料として盛んに研究されてきた。特に電子写真用感光体、電子写真方式による製版材料、イメージセンサーなどの光電変換材料に好適に用いることができ、長波長の半導体レーザーや発光ダイオード用の電子写真感光体の電荷発生物質として利用されている。

40

フタロシアニン類は、中心金属の種類により光吸収スペクトルや、光導電性などの物性が異なるだけでなく、結晶型によっても物性が大きく変化することが知られており、フタロシアニン類の中でも特にオキシチタニウムフタロシアニンは、高感度な光導電特性を有し、種々の結晶型のもが知られている。それらの中でも、CuK 特性 X 線に対する回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ( $2 \pm 0.2^\circ$ )  $27.3^\circ$  に明瞭なピークを有する、いわゆる D 型の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンが特に感度に優れることが知られている(例えば、特許文献 1 参照)。

## 【0003】

50

そして、D型オキシチタニウムフタロシアニンを含む感光層のCuK特性X線による薄膜X線回折スペクトルは、ブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )  $9.0^\circ \sim 9.8^\circ$ に少なくとも1つの強い回折ピーク、および $27.3^\circ$ に強い回折ピークを、少なくとも有し、且つ $9.0^\circ \sim 9.8^\circ$ 中の最大ピークのピーク強度が $27.3^\circ$ のピーク強度より大きく、しかもスペクトル中の全回折ピーク中で最大の回折ピークを示すことが知られている(例えば、特許文献2参照)。また、オキシチタニウムフタロシアニン合成の際に適切な溶媒を選択することにより、特に高感度のD型オキシチタニウムフタロシアニンを製造できることが知られている(例えば、特許文献3参照)。

【特許文献1】特開平2-8256号公報

【特許文献2】特許2881921号公報

【特許文献3】特開2006-131897号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

種々の結晶構造を持つオキシチタニウムフタロシアニンは、光電材料、特に電子写真感光体用の電荷発生物質として有用なものであり、中でもCuK特性X線に対する粉末X線回折スペクトルにおけるブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )  $27.3^\circ$ に明瞭な回折ピークを有する結晶構造のオキシチタニウムフタロシアニンは「D型」と呼ばれ、電子写真感光体の感光層に用いた場合、特に感度に優れた感光体を与えることが知られているが、近年の画像形成速度の高速化等で感光体に要求される特性の向上要求に際して、その要求を十分に満足することができない場合があった。

【0005】

本発明の目的は、電子ペーパー、有機電界発光素子、電子写真感光体などに光電材料として適用した場合に好適な性能を有するフタロシアニン組成物を用いた、高感度で低残留電位な電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジおよび該感光体を備えた画像形成装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、特定の紫外可視光吸収スペクトルを有するフタロシアニン組成物を電子写真感光体に用いたときに、感度および残留電位が特に優れていることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第一の要旨は、導電性支持体上にフタロシアニン組成物を含む感光層を有する電子写真感光体であって、該フタロシアニン組成物を含む層の光吸収スペクトルが、波長1000nm以下に存在する吸収極大のうちで最も長波長側の吸収極大と、当該吸収極大よりも長波長側に存在し、かつ最も短波長側に存在する変曲点との間に、吸光度スペクトルの2次微分において極大点を有することを特徴とする電子写真感光体に存し、好ましくは当該光吸収スペクトルが、下記式(1)を満たすものであって、好ましくは該フタロシアニン組成物が、オキシチタニウムフタロシアニンを含有するものであり、好ましくは該フタロシアニン組成物が、CuK特性X線による粉末X線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ )  $27.2^\circ$ または $27.3^\circ$ に明瞭なピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを含有するものである。

極大点における2次微分の値/極小点における2次微分の値  $< 0.3$  ……式(1)

更に、本発明の第二の要旨は、本発明の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部、該電子写真感光体上をクリーニングするクリーニング部のうち少なくとも一つと、を備えることを特徴とする電子写真感光体カートリッジに存し、本発明の第三の要旨は、本発明の電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電部、帯電した該電子写真感光体を露光させ静電潜像を形成する露光部、及び該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像部と、を備えることを特徴とする画像形成装置に存する。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明に特定の光吸収スペクトルを示すフタロシアニン組成物を有する層を有する電子写真感光体に用いることにより、特に高感度で残留電位の低い電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジおよび高性能の画像形成装置を提供することが可能となる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の代表例であって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変形して実施することができる。

本発明に係るフタロシアニン組成物は可視～近赤外領域の光吸収スペクトルが本発明の条件を満たせば、その構造に特に限定はない。

## 【0009】

本発明に係るフタロシアニン組成物を構成する、フタロシアニン化合物としては、具体的には、無金属フタロシアニン、銅、インジウム、ガリウム、錫、チタン、亜鉛、バナジウム、シリコン、ゲルマニウム等の金属、またはその酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、アルコキシド等の配位したフタロシアニン類の各種結晶型が使用される。特に、感度の高い結晶型であるX型、型無金属フタロシアニン、A型（別称型）、B型（別称型）、D型（別称Y型）等のオキシチタニウムフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、II型等のクロロガリウムフタロシアニン、V型等のヒドロキシガリウムフタロシアニン、G型、I型等の $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体、II型等の $\mu$ -オキソ-アルミニウムフタロシアニン二量体が好適である。

## 【0010】

これらのフタロシアニン化合物のうち、A型（型）、B型（型）、および、CuK特性X線に対するX線回折ピークのブラッグ角（ $2 \pm 0.2^\circ$ ）が、 $27.2^\circ$ または $27.3^\circ$ に明瞭なピークを示すことを特徴とするD型（Y型）オキシチタニウムフタロシアニン、II型クロロガリウムフタロシアニン、V型ヒドロキシガリウムフタロシアニン、G型 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体等が特に好ましい。中でも、CuK特性X線に対するX線回折スペクトルのブラッグ角（ $2 \pm 0.2^\circ$ ）が、 $9.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.3^\circ$ にピークを有するD型のオキシチタニウムフタロシアニンが、種々の電荷輸送物質との組み合わせ上の相性に優れているという点でより好ましい。

## 【0011】

本発明におけるフタロシアニン組成物は、前記の複数のフタロシアニンを混合、または混晶化して用いても構わない。感度の面から、オキシチタニウムフタロシアニン単独で用いることが好ましく、より好ましくは、D型のオキシチタニウムフタロシアニンのみを用いることである。

D型オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法は、非晶質化の方法によって大きく2種類に分けることができる。1つは機械的磨砕処理による方法、別の方法は化学的処理による方法である。

本発明に用いられるD型オキシチタニウムフタロシアニンはいずれの方法で製造したものでも構わないが、本発明の要件を満たすことが容易な機械的磨砕処理による方法について詳しく説明する。

## 【0012】

## [機械的磨砕処理による方法]

## &lt;オキシチタニウムフタロシアニン組成物の製造&gt;

本発明に係るオキシチタニウムフタロシアニン組成物は、例えば、原料としてフタロニトリルとハロゲン化チタンを用い、ジクロロチタニウムフタロシアニンを合成した後、該ジクロロチタニウムフタロシアニンを加水分解し、精製することにより、オキシチタニウムフタロシアニン中間体を製造する。該オキシチタニウムフタロシアニン中間体を機械的磨砕処理により非晶質化して、得られた非晶質化オキシチタニウムフタロシアニンを溶媒

10

20

30

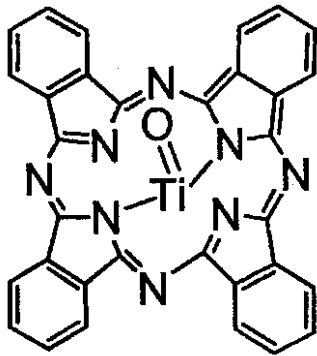
40

50

中で結晶化することにより、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン組成物を製造することができる。このオキシチタニウムフタロシアニン組成物は一般式 [ 1 ] のような構造を示すが、フタロニトリルと四塩化チタンを用いた反応の場合、一部が塩素化され、一般式 [ 2 ] のような塩素化オキシチタニウムフタロシアニンも含有される。

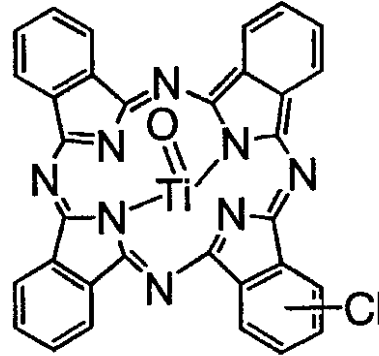
【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



m/z : 576

式 [ 1 ]



m/z : 610

式 [ 2 ]

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量はマススペクトル強度比で測定することができる。マススペクトルによる塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの無置換オキシチタニウムフタロシアニンに対するスペクトル強度比は、例えば以下のような方法により測定することができる。

1 . 測定用試料の調製 ;

オキシチタニウムフタロシアニン 0 . 5 0 g、ガラスビーズ ( 粒径 : 1 . 0 ~ 1 . 4 m m ) 3 0 g、シクロヘキサノン 1 0 g を 5 0 m L ガラス容器に入れ、ペイントシェーカーで 3 時間振とうし、オキシチタニウムフタロシアニン分散液を作製した。この分散液 1 μ l を 1 0 m l サンプルびんに採取し、クロロホルム 5 m l を加えて超音波発振装置にて室温で 1 時間分散し、測定用の 1 0 p p m 分散液を調製する。

【 0 0 1 5 】

2 . 測定装置および測定条件 ;

マススペクトルの測定装置には、J E O L 製 J M S - 7 0 0 を使用し、イオン化モード : D C I ( - )、反応ガス : イソブタン ( イオン化室圧力  $1 \times 10^{-5}$  T o r r )、昇温条件 : 0 0 . 9 5 A ( 1 A / m i n )、加速電圧 : 8 . 0 K V、質量分析能 : 2 0 0 0、スキャン法 : M F - L i n e a r、スキャン質量範囲 : 5 0 0 ~ 6 8 0、全質量範囲スキャン時間 : 0 . 8 秒、くり返し時間 : 0 . 5 秒 ( スキャン時間 0 . 0 5 秒、待ち時間 0 . 4 5 秒 ) の測定条件で測定する。

【 0 0 1 6 】

3 . 塩素化オキシチタニウムフタロシアニンのスペクトル強度比 ;

測定用分散液 1 μ l を D C I プローブのフィラメントに塗布し、マススペクトル測定を前記条件で実施した。得られたマススペクトルにおいて塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの分子イオンに相当する m / Z : 6 1 0、および無置換オキシチタニウムフタロシアニンの分子イオンに相当する m / Z : 5 7 6 のイオンクロマトから得られるピーク面積の比 ( [ 6 1 0 ] ピーク面積 / [ 5 7 6 ] ピーク面積 ) を、スペクトル強度比として算出する。

【 0 0 1 7 】

この塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量は結晶型の制御性や電気特性にも関わりがあり、CuK $\alpha$ 特性X線による粉末X線回折スペクトルで27.2°または27.3°に最大回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン組成物の場合、この塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量、すなわちマススペクトル強度比は、0.007以上0.070以下が好適である。このマススペクトル強度比は0.015以上が好ましく、さらに好ましくは0.020以上である。また同様に0.060以下が好ましく、さらに好ましくは0.055以下である。マススペクトル強度比が小さすぎると、オキシチタニウムフタロシアニン組成物を製造する際に、本発明の目的とする結晶型とは異なる結晶型が混入する虞があり、そのような場合には当該オキシチタニウムフタロシアニン組成物を電子写真感光体に用いたときに感度低下を引き起こすことがある。また、マススペクトル強度比が大きすぎると、オキシチタニウムフタロシアニン組成物中間体の結晶型成長が進み、非晶質化が困難となるために光電材料として好適な結晶型にすることができず、例えば電子写真感光体に用いた場合では高感度な電子写真感光体を得ることができない場合がある。

10

20

30

40

50

**【0018】**

オキシチタニウムフタロシアニン組成物の製造をより具体的に説明すれば、例えば、フタロニトリルとハロゲン化チタンを高沸点有機溶剤の存在下で加熱し反応させる等の公知の方法によりジクロロチタニウムフタロシアニンを得る。このときの高沸点溶剤としては、原料および生成物と反応することなく、反応時の温度より高い沸点を有するものであれば、どのようなものであっても構わないが、オキシチタニウムフタロシアニン組成物に含まれる塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量を制御することができ、生成するハルツ量が少なく、収率良くオキシチタニウムフタロシアニン組成物を得ることができる溶剤を選択することが重要である。塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量を制御するためには非ハロゲン化溶剤が好ましく、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、ジフェニルエーテル、スルホランのような、非ハロゲン系化合物であって環状構造を有する溶媒が用いられ、さらに好ましくはジフェニルメタン、ジフェニルエタン、ジフェニルエーテルのような芳香族環を有する溶媒が用いられる。特に好ましくは、ジフェニルメタン、ジフェニルエタンのような、フェニル基がアルキリデン基により連結された構造を有するジアリーールアルカン溶媒が用いられる。

**【0019】**

ハロゲン化チタンとしてはチタン塩化物が好ましい。チタン塩化物としては、四塩化チタン、三塩化チタン等が挙げられるが、得られるオキシチタニウムフタロシアニン組成物に含まれる、塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量を容易に制御することができるため、四塩化チタンが好ましい。

反応温度は、通常150以上、好ましくは180以上、塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量を制御するために、より好ましくは190以上であって、通常300以下、好ましくは250以下、より好ましくは230以下で行われる。通常、チタン塩化物は、フタロニトリルと反応溶媒との混合体に添加される。この際のチタン塩化物は、その沸点以下であれば直接添加しても、前記高沸点溶媒と混合して添加してもよい。沸点以上の高温での添加は、前記高沸点溶媒と混合して添加する。チタン塩化物の添加はその一部を該混合体温度160以下で添加することが好ましく、120以下の添加がより好ましく、100以下での添加がさらに好ましい。添加する際の温度が高すぎると塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量は少なくなる。

**【0020】**

例えば、反応溶剤としてジアリーールアルカンを用い、フタロニトリルと四塩化チタンを用いてオキシチタニウムフタロシアニンを製造するとき、四塩化チタンを100以下の低温と180以上の高温で分割して添加すると、その添加量比により、塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの無置換オキシチタニウムフタロシアニンに対する割合を制御することができる。

**【0021】**

反応温度に到達するための昇温時間は0.5～4時間が好ましく、より好ましくは0.5～3時間であって、反応継続時間は1～10時間が好ましく、より好ましくは2～8時間であり、さらに好ましくは2～6時間の範囲である。オキシチタニウムフタロシアン組成物の、塩素化オキシチタニウムフタロシアニンの含有量を制御するためである。

得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール等の沸点が100以上のアルコール類、あるいはアセトフェノン、シクロヘキサノン、ヘキサンジオン等のケトン類で加熱加水分解処理を行い、オキシチタニウムフタロシアン組成物中間体とする。この場合のオキシチタニウムフタロシアン組成物中間体の結晶型は種々のものが用いられるが、通常CuK特性X線による粉末X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.6^\circ$ ,  $25.5^\circ$ ,  $28.6^\circ$ に強い回折ピークを有する通常B型と呼ばれるものである。しかしながら、該B型オキシチタニウムフタロシアンには他の結晶型のフタロシアン類が共存することが多いため、粉末X線回折スペクトルにおいて、他の結晶型のピークが実質上観察されなくなるまで繰り返し加水分解処理を行うことが好ましい。フタロシアン類の他の結晶が残存すると、感度低下の大きな要因となる。

#### 【0022】

得られたオキシチタニウムフタロシアン組成物中間体を、機械的磨砕方法により非晶質化する。非晶質化は化学的処理方法であるアシッドペースト法、アシッドスラリー法等で行うことも一般的であるが、これらを用いた場合、フタロシアン化合物に対して化学的反応を引き起したり、フタロシアン環の開裂による分子の破壊が起きたりする可能性があり、その影響で得られるオキシチタニウムフタロシアン組成物の光導電特性に悪影響を及ぼす虞がある。機械的磨砕は、例えばペイントシェーカー、自動乳鉢、遊星ミル、振動ボールミル、CFミル、ローラーミル、サンドグランドミル、ニーダー等の装置を用いることができるが、これらに限定されるものではない。磨砕メディアとしては、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズ等の公知の磨砕メディアを用いることができる。また、磨砕時に磨砕メディア以外に磨砕後容易に除去することのできる食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を併用して実施することも可能である。また、上記処理法による磨砕は、乾式で磨砕を行っても、溶剤の共存下、湿式で磨砕を行ってもよい。

#### 【0023】

乾式磨砕を行った場合、乾式磨砕後、磨砕メディアから微結晶・アモルファス固体を分離後、当該微結晶・アモルファス固体を溶媒処理することにより、所望の結晶型に変換することができる。結晶型の変換に用いる溶媒には公知の溶媒のいずれも用いることが可能である。公知の溶媒の例としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ジフェニルメタン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等の鎖状、及び環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状、及び環状エーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水などが挙げられ、結晶型の変換時の操作性を考慮すると、飽和脂肪族系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン化芳香族系溶媒、アルコール系溶媒、鎖状、及び環状ケトン系溶媒、エステル系溶媒、鎖状、及び環状エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水が好ましい。上記溶剤は単独で用いても、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。処理温度としては、用いる溶媒、混合溶媒の凝固

10

20

30

40

50

点以上、沸点以下で行うことが可能であるが、安全性の面から、通常10以上200以下の範囲で行われる。使用溶媒の量としてはフタロシアニン組成物1部に対して、0.1重量部以上500重量部以下、生産性を考慮すると、1重量部以上250重量部以下の範囲で行うのが好ましい。

#### 【0024】

湿式磨砕装置としては、ボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、ホモミキサー、等を用いることができるが、前記手段等に限定されるものではない。湿式磨砕に用いる溶剤としては、公知の溶媒のいずれも用いることが可能である。公知の溶媒の例としては例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、ジフェニルメタン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等の鎖状、及び環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状、及び環状エーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水などが挙げられ、湿式磨砕時の操作性を考慮すると、飽和脂肪族系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン化芳香族系溶媒、アルコール系溶媒、鎖状、及び環状ケトン系溶媒、エステル系溶媒、鎖状、及び環状エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒、水が好ましい。上記溶剤は単独で用いても、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。使用溶剤の量としては、フタロシアニン組成物1部に対し、1重量部以上200重量部以下、生産性を考慮すると3重量部以上100重量部以下が好ましい。処理温度としては、溶剤の凝固点以上、沸点以下で行うことができるが、安全性を考慮すると10以上100以下が好ましい。湿式磨砕における溶剤処理は、必要に応じてガラスビーズ、アルミナビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ等の公知の磨砕メディアを用いてミリング処理を行ってもよい。

#### 【0025】

湿式磨砕後に行う溶剤処理に用いる溶剤としては、前記乾式磨砕後の結晶変換、結晶制御に用いることが可能である溶剤と同様の溶剤を用いることが可能である。アモルファス化した後の溶剤処理の方法としては、得られたアモルファス組成物を溶媒中に分散攪拌することにより処理、または、アモルファス組成物を溶媒蒸気にさらすことにより処理を行ってもよい。また、溶媒処理はアモルファス組成物の他に、ガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ等の磨砕メディアと共に溶剤処理をすることも可能である。

#### 【0026】

< X線回折スペクトル >

本発明に用いられるフタロシアニン組成物は、オキシチタニウムフタロシアニン組成物であることが好ましく、更にはCuK特性X線による粉末、またはX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $27.2^\circ$  または  $27.3^\circ$  に明瞭なピークを有することが好ましい。

#### 【0027】

オキシチタニウムフタロシアニン組成物のCuK特性X線に対する粉末回折スペクトルは、通常固体の粉末X線回折測定に用いられる方法に従って測定することができ、例えば以下のような方法で測定することができる。

測定装置および測定条件：

測定装置はCuK線を線源とした集中光学系の粉末X線回折計であるPANalyt

10

20

30

40

50



ical社製のPW1700を使用した。測定条件は、X線出力40kV、30mA、走査範囲(2)3~40°、スキャンステップ幅0.05°、走査速度3.0°/min、発散スリット1.0°、散乱スリット1.0°、受光スリット0.2mmとする。

#### 【0028】

本発明のオキシタニウムフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体の感光層のCuK特性X線による薄膜X線回折スペクトルは、粉末状態の配向性を維持して、ブラッグ角(2 ± 0.2°)27.2°または27.3°に強い回折ピークを示すものである場合に特に好ましい。ブラッグ角(2 ± 0.2°)27.2°または27.3°に強い回折ピークを示すオキシタニウムフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体は高感度な感光体となる。

10

#### 【0029】

感光層のCuK特性X線による回折スペクトルは、感光層自体のX線回折スペクトルを得ることができる方法であればどのような方法で測定しても構わないが、一例としては、感光層をガラス面上に形成し測定する方法があげられる。より具体的に、感光層のCuK特性X線による回折スペクトルを測定する方法の一例を以下に示す。

##### 1. サンプル作製方法；

無反射カバーガラスに10μm以上の膜厚となるよう感光層形成用塗布液を塗布し乾燥する。

#### 【0030】

##### 2. 測定装置および測定条件；

測定装置は人工多層膜ミラーにて単色並行化したCuK線を線源と0)を用いた。測定条件は、X線出力50kV、250mA、固定入射角( )1.0°、走査範囲(2)3~40°、スキャンステップ幅0.05°、入射ソーラスリット5.0°、入射スリット0.1mm、受光ソーラスリット0.1°で回折スペクトルを測定する。

20

##### 3. ピーク強度について；

ピーク強度とは得られたスペクトルのチャート上のピークの高さを表す。

#### 【0031】

##### <光吸収スペクトル>

本発明におけるフタロシアニン組成物を含有する層の光吸収スペクトルは、波長1000nm以下に存在する吸収極大のうちで最も長波長側の吸収極大と、当該吸収極大よりも長波長側に存在し、かつ最も短波長側に存在する変曲点との間に、吸光度スペクトルの2次微分において極大点を有するものであるが、当該光吸収スペクトルの測定方法については、フタロシアニン組成物を含有する層の光吸収スペクトルを得ることができる方法であれば、測定方法に制限はない。

30

#### 【0032】

測定用サンプルとしては、フタロシアニン組成物を有する感光層形成用塗布液、或いは電子写真感光体における感光層を用いることができる。感光層形成用塗布液を用いる場合、塗布液を直接、或いは適当な濃度に薄めて、分光度計で光吸収スペクトルを測定することが可能である。或いは、透明なフィルムに塗布したサンプルの光吸収スペクトルを測定する、アルミ蒸着したシートに塗布したサンプルの反射スペクトルから光吸収スペクトルを求めるといった方法が挙げられる。また、電子写真感光体に形成された感光層から測定する場合、直接、反射スペクトルを測定し、吸光度を求めることができるし、或いは感光層を適当な溶媒で溶出し、このフタロシアニン組成物の溶出液の光吸収スペクトルを測定することも可能である。以下は、本発明で用いた光吸収スペクトルの測定方法を挙げるが、測定方法はこれに限るものではない。

40

#### 【0033】

##### サンプル作製方法；

フタロシアニン組成物を含有する感光層形成用塗布液の光吸収スペクトルにおいて、800nm付近に存在するピークの吸光度が1.0以上1.5以下になるまで、n-プロパノールで薄めて、光吸収スペクトル測定用のサンプルを調製する。

50

測定装置および測定条件；

島津製UV1650PCを用い、スリット幅2nm、スキャンスピードを中速に設定し、1nmのサンプリングピッチで400nm～1000nmの光吸収スペクトルを測定する。

【0034】

本発明に係る、波長1000nm以下に存在する吸収極大のうちで最も長波長側の吸収極大（以下、極大Aと呼ぶ）はこの光吸収スペクトルから直接求めることができる。

本発明に係る極大Aよりも長波長側に存在し、かつ最も短波長側に存在する変曲点は、付属のソフトウェアUVProbe（Ver 1.12）を用いて、データ演算のデータ変換 - 微分 - 1次 - デルタラムダ10nmの条件で微分処理を行い、微分したデータにおいて極大Aよりも長波長側に存在し、かつ最も短波長側に存在する極小の波長（以下、変曲点Bと呼ぶ）に対応する。

10

【0035】

本発明に係るフタロシアニン組成物を含有する層の光吸収スペクトルにおいては、極大Aと変曲点Bとの間に吸光度の2次微分の極大点が存在する。

吸光度スペクトルの2次微分における極大点を求めるのには、同様に付属のソフトウェアUVProbe（Ver 1.12）を用いることができる。このソフトウェアにおける、データ演算のデータ変換 - 微分 - 1次 - デルタラムダ10nmの条件で微分処理を2度行うことで極大点を求め、2次微分の値（単位：Abs/nm<sup>2</sup>）を計算することができる。

20

【0036】

従来知られている技術による、フタロシアニン組成物を有する層の光吸収スペクトルでは、極大Aと変曲点Bとの間において、2次微分に極大は存在しない。

本発明のフタロシアニン組成物を有する層の光吸収スペクトルでは、極大Aと変曲点Bの間に、吸光度の2次微分において極大点を有する。なかでも、吸光度の2次微分において、極大Aと変曲点Bとの間に、極大点と極小点が存在し、且つ、以下の式を満たすことが好ましい。

【0037】

極大点における2次微分の値 / 極小点における2次微分の値 < 0.3

高感度化の観点から、更に好ましくは、

極大点における2次微分の値 / 極小点における2次微分の値 < 0.2

であって、塗布液の安定性の観点から、

極大点における2次微分の値 / 極小点における2次微分の値 < 0.15

であることが特に好ましい。

30

【0038】

以上のような条件を満たす電子写真感光体が高感度、かつ塗布液の安定性に優れる理由は定かではないが、感光層を形成するフタロシアニン組成物の配向状態が理由のひとつと推察される。本発明のフタロシアニン組成物を有する層の光吸収スペクトルにおいて、極大Aと変曲点Bの間において、吸光度の2次微分に極大が存在する。これは、即ち、吸収Aよりも長波長に更に別の吸収体が存在することを示し、極大点における2次微分の値 / 極小点における2次微分の値が小さいほど、その吸収体が大きいことを示している。フタロシアニン結晶のスペクトルは、励起子相互作用の理論に基づいて考えると理解できる。即ち、フタロシアニン単分子の遷移双極子モーメントがhead-to-tailの形で連なった時に長波長に吸収が観測される。特に、結晶の配向が揃い、遷移双極子モーメントの連なる数が多いか、或いは、より直線的になっている場合に長波長の吸収が強く観測される。本発明で吸収Aよりも長波長に別の吸収体が存在することは、結晶の規則性が向上した、或いは配向が変化した、従前知られるフタロシアニン組成物とは異なるものであることを示している。

40

【0039】

特に、本発明に係るフタロシアニン組成物が、オキシチタニウムフタロシアニンを含有するものである場合に本発明の効果が顕著になるので好ましく、更にはCuK特性X線

50

に対する X 線回折ピークのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) が、 $27.2^\circ$  または  $27.3^\circ$  に明瞭なピークを示す D 型オキシチタニウムフタロシアニンを含むものであることが、感度、残留電位に有利である。

#### 【0040】

< フタロシアニン組成物を含む感光層 >

本発明に係る感光層の構成は、従前知られる如何なる構成のものであっても構わず、本発明に係るフタロシアニン組成物は、感光層中であれば如何なる層に含有されていても構わないが、本発明に係るフタロシアニン組成物は、通常、電荷発生物質として機能するため、積層型感光層の場合には、電荷発生層に用いられ、単層型感光層の場合には、単層にて当該感光層中の電荷発生物質として用いられるのが普通である。そのため、フタロシアニン組成物を含む感光層としては、積層型感光層の場合には電荷発生層がフタロシアニン組成物を含むことが好ましく、単層型感光層の場合には、当該単層の感光層がフタロシアニン組成物を含むことが好ましい。

10

#### 【0041】

< 電荷発生層 >

積層型における電荷発生層について以下説明する。本発明における光吸収スペクトルを有する、感光層中のフタロシアニン組成物は、従来のフタロシアニン粗製物よりも結晶の配向が head-to-tail の規則性が高くなっている。このような配向性の高いフタロシアニン組成物を含む感光層を有する感光体を作製するには、電荷発生層形成用塗布液の作製の原体の選択、塗布液の製造条件を制御することが重要である。

20

#### 【0042】

本発明に係るフタロシアニン組成物に用いるフタロシアニンに特に制限はないが、オキシチタニウムフタロシアニンを含むことが感度の点で好ましく、CuK $\alpha$  特性 X 線による粉末 X 線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $27.2^\circ$  または  $27.3^\circ$  に明瞭なピークを有する D 型オキシチタニウムフタロシアニンを用いるのが感度の面から特に好ましい。

#### 【0043】

中でも、結晶安定性の観点から、前述したジアリアルカン反応溶媒として作製したものが好ましい。

電荷発生層に用いられるバインダー樹脂に制限はなく、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、セルロースエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂はこれらの樹脂の中の 1 種だけを用いてもよいし、2 種類以上の混合物であっても構わない。これらの樹脂の中でも、ポリビニルアセタール樹脂、フェノキシ樹脂が結晶安定性の面で好ましい。

30

#### 【0044】

電荷発生層形成用塗布液に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノールのようなアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンのようなエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンのようなケトン類、トルエン、キシレンのような炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類等が挙げられる。これらの溶媒の中から 1 種だけを用いてもよいし、2 種類以上の混合物であっても構わない。これらの溶媒の中でも、1,2-ジメトキシエタン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンが好ましい。本発明に係るフタロシアニン組成物の結晶安定性を高めるからである。また、トルエン、キシレンのような炭化水素類も結晶が安定に保つことができ好ましい。

40

#### 【0045】

電荷発生物質とバインダー樹脂の割合は、特に制限はないが、一般には電荷発生物質 1

50

00重量部に対し、5重量部以上500重量部以下、好ましくは20重量部以上300重量部以下である。積層型感光体の電荷発生層の膜厚は、通常0.05 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下、好ましくは0.1 $\mu$ m以上2 $\mu$ m以下である。

感光層形成用塗布液は、フタロシアニン組成物をバインダー樹脂、溶剤と共にサンドグラインドミル、ボールミル、アトライター、超音波発振装置等の分散機で分散させる等の方法により得ることができ、より具体的にはサンドグラインドミル、または超音波発振装置を用いて分散処理を行うことが好ましい。

#### 【0046】

分散は、結晶の変化を抑制するために、短時間で行うことが好ましく、サンドグラインドミルによる分散の場合、好ましくは、2時間以下、より好ましくは1.5時間以下、さらに好ましいのは1時間以下、30分以下が特に好ましい。また、あまりに、分散時間が短いと、十分に結晶が分散されないため、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上である。また、超音波発振装置による分散の場合、好ましくは、1時間以下、より好ましくは45分以下、さらに好ましいのは30分以下である。また、あまりに、分散時間が短いと、十分に結晶が分散されないため、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上である。

10

#### 【0047】

分散時の温度は、結晶変化の抑制の観点から、10以下が好ましく、より好ましくは、5以下で、3以下が特に好ましい。また、あまりに、温度が低いと、ゲル化が起るため、-50以上が好ましく、より好ましくは-20以上、-10以上が特に好ましい。

20

#### <電子写真感光体>

本発明に係るフタロシアニン組成物の産業上の利用可能性として、電子写真感光体への適用がある。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、本発明にかかるフタロシアニン組成物を含有する感光層を設けたものであれば、その詳細な構成は制限されない。以下、代表的な構成について説明する。

#### 【0048】

#### <導電性支持体>

本発明で用いる導電性支持体としては、周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料からなるドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物、あるいは表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性層を設けたポリエステルフィルム、紙等の絶縁性支持体が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。そして、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。

30

#### 【0049】

中でもアルミニウム等の金属のエンドレスパイプが好ましい支持体である。アルミニウムまたはその合金のエンドレスパイプは、押し出し、引き抜き、しごき等の加工により成形される。成形したものをそのまま用いてもよいし、更に切削、研削、研磨などの加工を加えたものでもよい。導電性支持体の表面には、画質に影響のない範囲で、例えば酸化処理や薬品処理等の各種の処理を施すことができる。

40

#### 【0050】

#### <ブロッキング層>

導電性基体と感光層との間には通常使用されるような公知のブロッキング層が設けられていてもよい。ブロッキング層としては、例えばアルミニウムの陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルメチルエーテル、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレ

50

ン - アクリル酸共重合体、ポリエチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、ポリビニルピリジン、ポリウレタン、ポリグルタミン酸、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層が使用される。有機層をブロッキング層として用いる場合には単独あるいはチタニア、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム等の金属酸化物あるいは銅、銀、アルミニウム等の金属微粉末を分散させてもよい。

【 0 0 5 1 】

また、ブロッキング層には、特にレーザー露光における干渉縞を防ぐ目的で、アルミナ、チタニア、シリカ等の金属酸化物微粒子や、使用するレーザー光波長を吸収することのできる有機または無機の色素、顔料粒子等を含有させてもよい。これらのブロッキング層の膜厚は便宜設定できるが、通常 0 . 0 5  $\mu\text{m}$  以上 2 0  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上 1 0  $\mu\text{m}$  以下である。

10

【 0 0 5 2 】

バインダー樹脂に対する、金属酸化物粒子または、色素、顔料粒子の含有割合は特に制限はないが、バインダー 1 0 0 重量部に対して、4 0 重量部以上 4 0 0 重量部以下の範囲で使用することが、ブロッキング層を塗布する際の分散安定性、保存安定性、塗布性等の面で好ましい。

< 感光層 >

本発明の電子写真感光体の感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質およびバインダー樹脂を単一の層に含むような単層構造（以下、単層型感光体ということがある）でもよいし、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を積層した積層構造（以下、積層型感光体ということがある）でも構わない。該感光層は、本発明に係るフタロシアニン組成物を、他の電荷発生物質、電荷輸送物質、バインダー樹脂、溶剤等の他の原料とともに、サンドグランドミル、ボールミル、アトライター、超音波発信装置等の分散機で分散させる等の公知の分散方法により得られた感光層形成用塗布液を、導電性支持体上に塗布し乾燥することによって形成することができる。特に、フタロシアニンとバインダー樹脂を含有する液を、サンドグランドミル、および/または超音波発信装置により処理することにより得られる前記塗布液を導電性支持体上に塗布し乾燥することによって感光層を形成するのが好ましい。

20

30

【 0 0 5 3 】

・電荷発生物質；

電荷発生物質としては本発明に係るフタロシアニン組成物を用いるが、本発明に係るフタロシアニン組成物とは異なる、公知の他の電荷発生物質を併用しても構わない。併用する電荷発生物質としては例えば、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾール顔料、スクワリウム顔料などの各種光導電性材料があげられる。

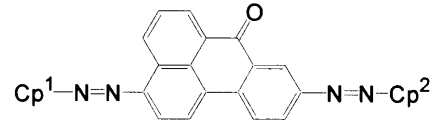
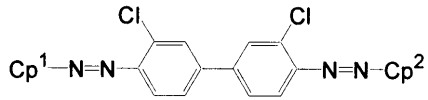
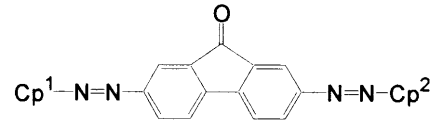
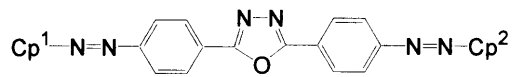
【 0 0 5 4 】

また、アゾ顔料を併用する場合には、各種公知のビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料が好適に用いられる。好ましいアゾ顔料の例を下記式（5）に示す。下記式（5）において、C p 1 乃至、C p 3 は、カップラーを表す。

40

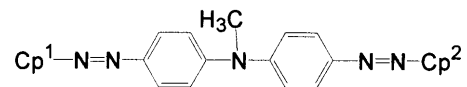
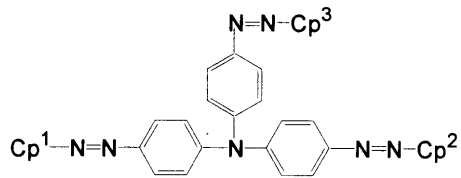
【 0 0 5 5 】

【化 2】



(5)

10



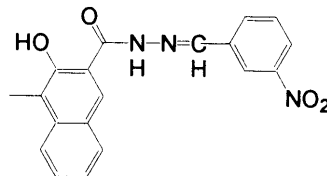
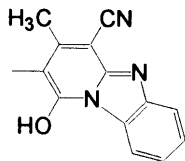
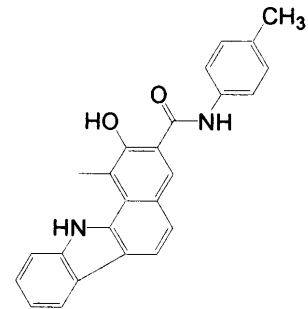
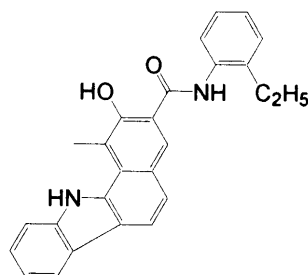
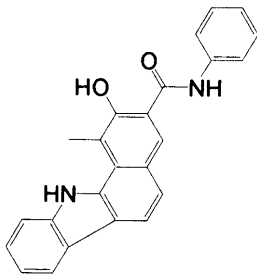
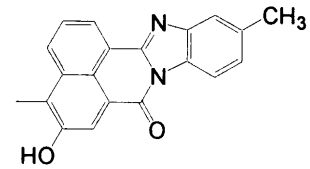
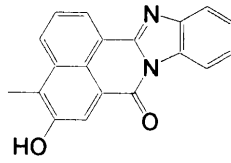
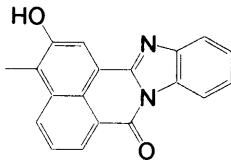
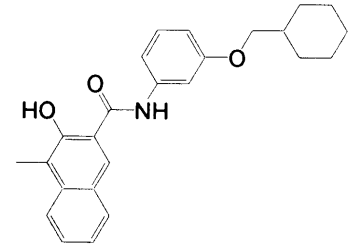
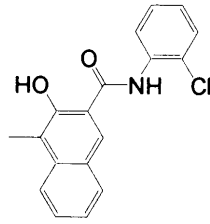
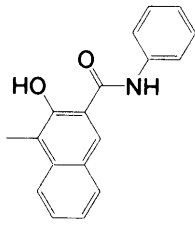
【 0 0 5 6 】

上記式(5)において、カップラー Cp 1 乃至 Cp 3 としては、以下の構造が好ましい

20

【 0 0 5 7 】

## 【化3】



10

20

30

## 【0058】

但し、感度の面からフタロシアン組成物以外の電荷発生物質は併用しないことが好ましい。

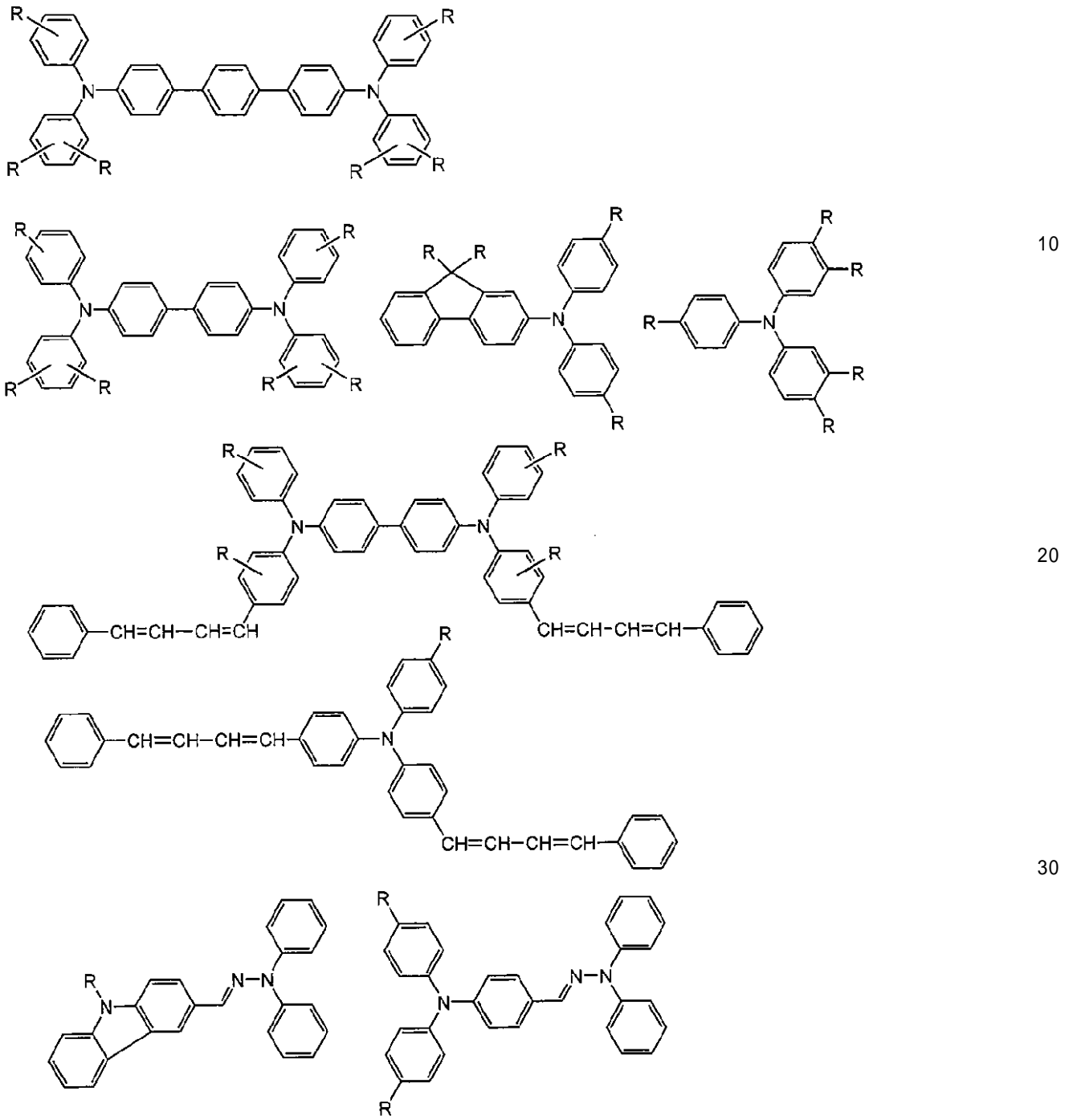
・電荷輸送物質；

電荷輸送物質としては、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリグリシジルカルバゾール、ポリアセナフチレン等の高分子化合物、またはインドール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、ピラズリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、プタジエン誘導体、アリールアミン誘導体、エナミン誘導体等の低分子化合物、もしくはこれらが複数結合されたものが使用でき、これらの中でも、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、プタジエン誘導体、アリールアミン誘導体、エナミン誘導体、もしくはこれらが複数結合されたものが好適に用いられる。これらの電荷輸送物質は単独でも、いくつかを混合して用いてもよい。以下に、電荷輸送物質の例を挙げるが、これに限るものではない。

40

## 【0059】

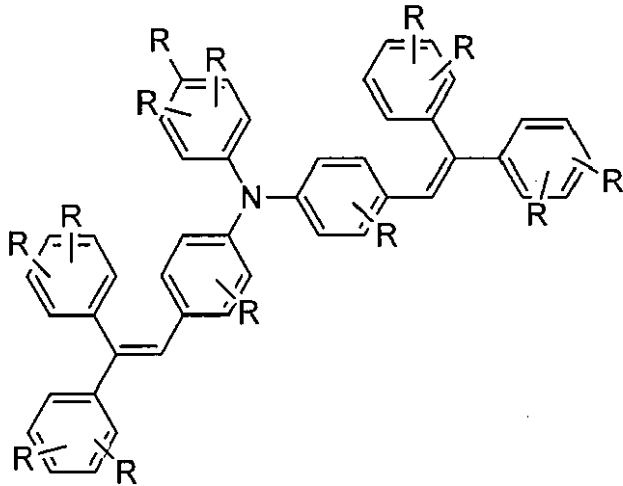
【化 4】



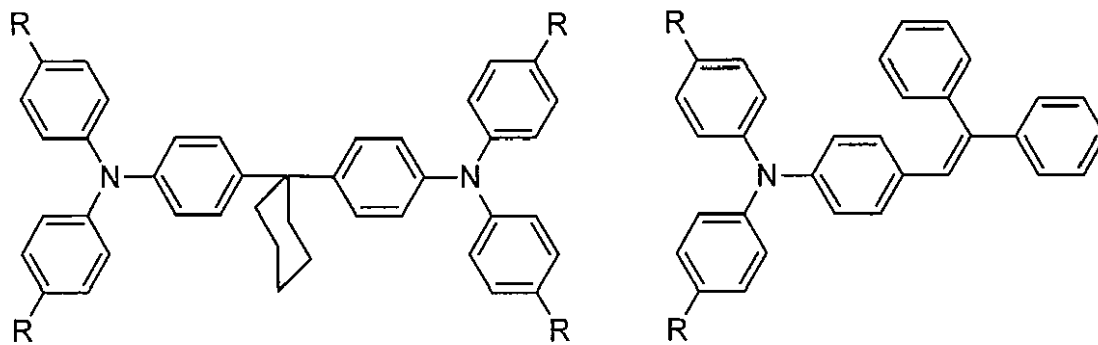
【 0 0 6 0 】



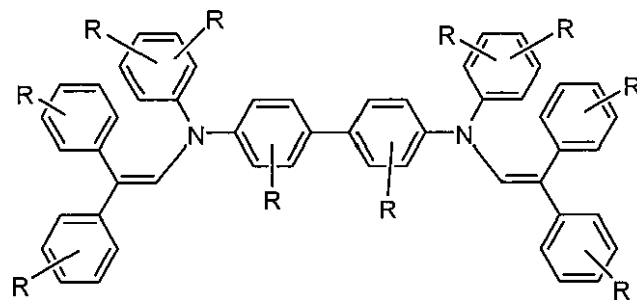
## 【化5】



10



20



30

## 【0061】

上記に例示した「他の電荷輸送物質」の全ての構造式中、Rはそれぞれ独立して水素原子または置換基を示す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等が好ましい。特に好ましくはメチル基である。

40

・積層型感光体；

積層型感光体の電荷発生層については、前述したとおりである。

## 【0062】

積層型感光体の電荷輸送層は、前記電荷輸送物質とバインダーポリマーを溶媒に溶解して得られる塗布液を電荷発生層の上に塗布乾燥して得ることができる。バインダーポリマーとしては、前記電荷輸送物質と相溶性がよく、塗膜形成後に電荷輸送物質が結晶化したり、相分離したりすることのないバインダーポリマーが好ましい。そのようなバインダーポリマーの例としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレ

50

ート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂および、前記記載の低分子化合物の電荷移動材料を主鎖またはノおよび側鎖に導入した重合体等が挙げられる。これらの中でも、耐摩耗性などの機械的特性、溶液中での電荷輸送物質とバインダーポリマーの相溶性の点でポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が好適に用いられる。

【0063】

ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂は、一般的に、ジオール成分の部分構造を有する。これらの構造を形成するジオール成分としては、ビスフェノール残基、ビフェノール残基等があげられる。

その具体例としては、ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) メタン、  
 ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メタン、ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル )  
 メタン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エタン、1 , 1 - ビス - ( 4 -  
 ヒドロキシフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、  
 2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス - ( 4  
 - ヒドロキシフェニル ) ブタン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ペンタン、  
 2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 3 - メチルブタン、2 , 2 - ビス - ( 4 -  
 ヒドロキシフェニル ) ヘキサン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 4 - メチ  
 ルペンタン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロペンタン、1 , 1 - ビス  
 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン、ビス - ( 3 - フェニル - 4 - ヒドロキシ  
 フェニル ) メタン、1 , 1 - ビス - ( 3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル ) エタン、  
 1 , 1 - ビス - ( 3 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス - ( 3  
 - フェニル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ -  
 3 - メチルフェニル ) エタン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル )  
 プロパン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 - エチルフェニル ) プロパン、2 , 2 -  
 ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピルフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス - ( 4 -  
 ヒドロキシ - 3 - s e c - ブチルフェニル ) プロパン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ  
 - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) エタン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメ  
 チルフェニル ) プロパン、1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル )  
 シクロヘキサン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 3 , 6 - ジメチルフェニル ) エタン  
 、ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 2 , 3 , 5 - トリメチルフェニル ) メタン、1 , 1 - ビス -  
 ( 4 - ヒドロキシ - 2 , 3 , 5 - トリメチルフェニル ) エタン、2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒ  
 ドロキシ - 2 , 3 , 5 - トリメチルフェニル ) プロパン、ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 2 ,  
 3 , 5 - トリメチルフェニル ) フェニルメタン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 2 ,  
 3 , 5 - トリメチルフェニル ) フェニルエタン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシ - 2 ,  
 3 , 5 - トリメチルフェニル ) シクロヘキサン、ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) フェ  
 ニルメタン、1 , 1 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - フェニルエタン、1 , 1  
 - ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - フェニルプロパン、ビス - ( 4 - ヒドロキシ  
 フェニル ) ジフェニルメタン、ビス - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) ジベンジルメタン、4  
 , 4 ' - [ 1 , 4 - フェニレンビス ( 1 - メチルエチリデン ) ] ビス - [ フェノール ]、4 ,  
 4 ' - [ 1 , 4 - フェニレンビスメチレン ] ビス - [ フェノール ]、4 , 4 ' - [ 1 , 4 - フェ  
 ニレンビス ( 1 - メチルエチリデン ) ] ビス - [ 2 , 6 - ジメチルフェノール ]、4 , 4  
 ' - [ 1 , 4 - フェニレンビスメチレン ] ビス - [ 2 , 6 - ジメチルフェノール ]、4 , 4 ' -  
 [ 1 , 4 - フェニレンビスメチレン ] ビス - [ 2 , 3 , 6 - トリメチルフェノール ]、4 ,  
 4 ' - [ 1 , 4 - フェニレンビス ( 1 - メチルエチリデン ) ] ビス - [ 2 , 3 , 6 - トリメ  
 チルフェノール ]、4 , 4 ' - [ 1 , 3 - フェニレンビス ( 1 - メチルエチリデン ) ] ビス  
 - [ 2 , 3 , 6 - トリメチルフェノール ]、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、  
 4 , 4 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) 吉草酸ステアリルエステル、4 , 4 ' - ジヒド  
 ロキシジフェニルスルホン、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3 , 3 ' ,  
 5 , 5 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、3 , 3 ' , 5 ,  
 5 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、3 , 3 ' , 5 , 5 '

10

20

30

40

50

- テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、フェノールフタルレイン、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルピニリデン)]ビスフェノール、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルピニリデン)]ビス[2 - メチルフェノール]、(2 - ヒドロキシフェニル)(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)メタン、1, 1 - (2 - ヒドロキシフェニル)(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - (2 - ヒドロキシフェニル)(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - (2 - ヒドロキシフェニル)(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、等のビスフェノール成分、4, 4' - ビフェノール、2, 4' - ビフェノール、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニル、3, 3' - ジメチル - 2, 4' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニル、3, 3' - ジ - (t - ブチル) - 4, 4' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニル、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニル、3, 3', 5, 5' - テトラ - (t - ブチル) - 4, 4' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニル、2, 2', 3, 3', 5, 5' - ヘキサメチル - 4, 4' - ジヒドロキシ - 1, 1' - ビフェニル等のビスフェノール成分等があげられる。

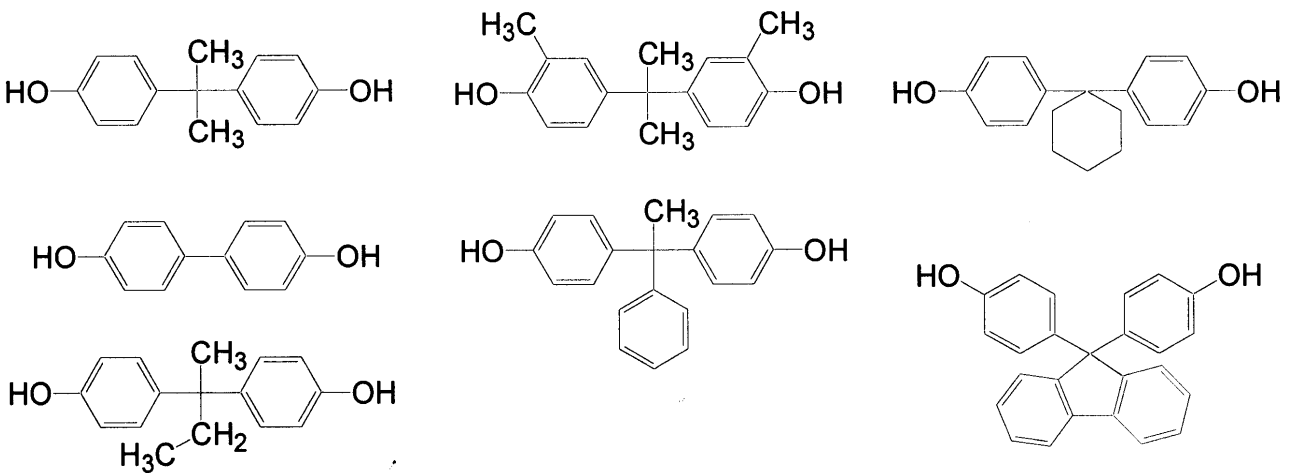
10

## 【0064】

なかでも、製造面、感光体特性の面から好適に用いることのできるポリカーボネート樹脂のジオール成分(ビスフェノール、ビスフェノール等)を以下に例示する。

## 【0065】

## 【化6】



20

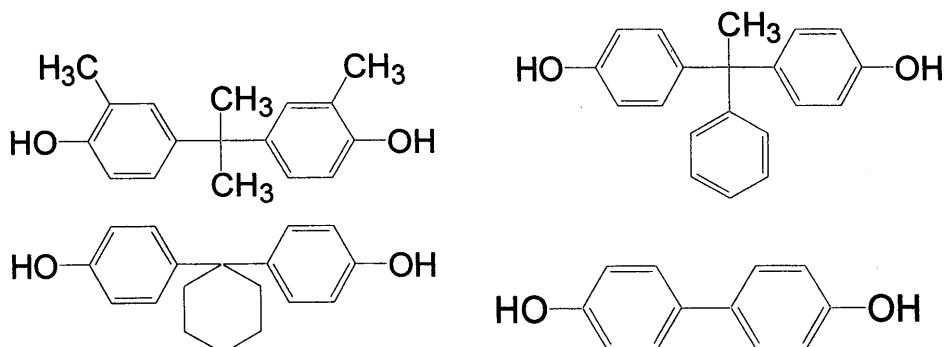
30

## 【0066】

特に、以下の構造を示すジオール成分を用いたときに、高感度であり好ましい。

## 【0067】

## 【化7】



40

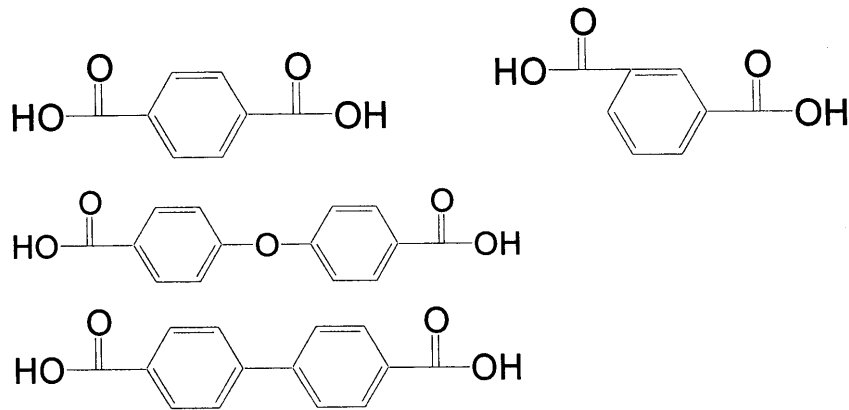
## 【0068】

また、ポリエステル樹脂を形成する酸成分としては、以下の構造を有するものを用いることが好ましい。

50

【 0 0 6 9 】

【 化 8 】



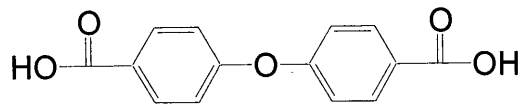
10

【 0 0 7 0 】

特に好ましい酸成分は、電気特性、耐摩耗性の観点から、以下の構造を有するものである。

【 0 0 7 1 】

【 化 9 】



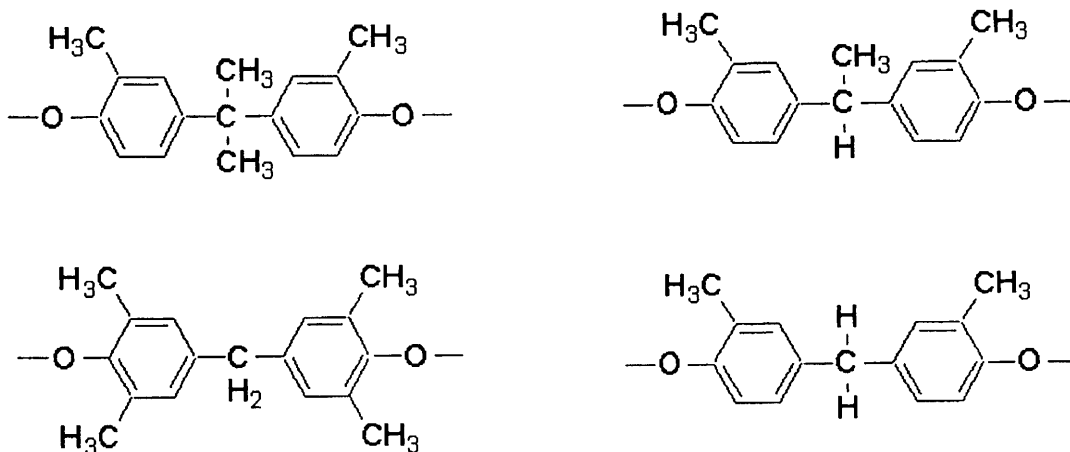
20

【 0 0 7 2 】

ポリエステル樹脂に用いられるジオールとしては、前記したポリカーボネート樹脂に用いられるジオールが使用可能であるが、これらの中でも特に、下記構造のジオールを繰り返し単位構造として有するポリアリレート樹脂であることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

【 化 1 0 】



30

【 0 0 7 4 】

これらのジカルボン酸成分やジオール成分は、複数種組み合わせて用いることも可能である。

バインダー樹脂の分子量は、低すぎると機械的強度が不足し、逆に分子量が高すぎると感光層形成のための塗布液の粘度が高すぎて生産性が低下するといった不具合が生じる場合があるため、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂（ポリアリレート樹脂を含む）の場合、粘度平均分子量で10,000以上が好ましく、特に好ましくは20,000以上である。また、70,000以下が好ましく、特に好ましくは50,000以下である。粘度平均分子量は、実施例に記載されている測定方法で測定し、それによって定義される。

40

【 0 0 7 5 】

50

バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂に対して電荷輸送物質が少なすぎると電気特性が悪化するため、通常10重量部以上、好ましくは20重量部以上であり、特に好ましくは30重量部以上で用いられる。また、電荷輸送物質が多すぎると電荷輸送層の硬度が下がり、使用時の摩耗が大きくなったり、表面が傷つき画像欠陥が発生しやすくなったりすることがあるため、通常200重量部以下、好ましくは100重量部以下であり、特に好ましくは80重量部以下である。

【0076】

電荷輸送層の膜厚は、通常10 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下、好ましくは13 $\mu$ m以上35 $\mu$ m以下で使用される。

電荷輸送層は必要に応じて電子吸引性化合物を添加してもよい。電子吸引性化合物としては、テトラシアノキノジメタン、ジシアノキノメタン、ジシアノキノビニル基を有する芳香族エステル類等のシアノ化合物、2,4,6-トリニトロフルオレノン等のニトロ化合物、ペリレン等の縮合多環芳香族化合物、ジフェノキノン誘導体、キノン類、アルデヒド類、ケトン類、エステル類、酸無水物、フタリド類、置換および無置換サリチル酸の金属錯体、置換および無置換サリチル酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属錯体、芳香族カルボン酸の金属塩が挙げられる。好ましくは、シアノ化合物、ニトロ化合物、縮合多環芳香族化合物、ジフェノキノン誘導体、置換および無置換サリチル酸の金属錯体、置換および無置換サリチル酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属錯体、芳香族カルボン酸の金属塩を用いるのがよい。

【0077】

本発明の電子写真用感光体の感光層は、成膜性、可とう性、塗布性、機械的強度、滑り性、オゾン、NO<sub>x</sub>等の耐ガステ性を向上させるために可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機粒子、樹脂粒子、ワックス、シリコンオイル、レベリング剤を含有していてもよい。

酸化防止剤としては、公知のものを任意に用いることができる。例えば、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等のラジカル連鎖反応禁止剤；紫外線吸収剤、光安定剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤等の連鎖反応開始阻害剤；硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等の過酸化分解剤などが挙げられる。

【0078】

ラジカル連鎖反応禁止剤の中で、フェノール系酸化防止剤としては、例えば、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、-トコフェロール、-トコフェロール、2,2,4-トリメチル-6-ヒドロキシ-7-t-ブチルクロマン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2'-チオエチレンビス[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]、1,6-ヘキサンジオールビス[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]、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシアニソール、1-[2-{(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペラジル、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、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-

10

20

30

40

50

ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、等を挙げることができる。

【0079】

中でも、分子中のフェノール環にt-ブチル基を1個以上有するものが好ましく、特にその中でも、そのt-ブチル基がフェノール性水酸基の隣接した位置に結合したものがより好適である。その具体例を挙げると、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系酸化防止剤、2, 2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチルテトラキス[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]等のポリフェノール系酸化防止剤などが好適である。

10

【0080】

また、その他に、ラジカル連鎖反応禁止剤としては、例えばハイドロキノン類を使用することもできる。その具体例としては、2, 5-ジ-t-オクチルハイドロキノン、2, 6-ジドデシルハイドロキノン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノン、2-t-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2-(2-オクタセニル)-5-メチルハイドロキノンなどが挙げられる。また、アミン系酸化防止剤としては、フェニル- -ナフチルアミン、 -ナフチルアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、トリベンジルアミンなどが挙げられる。

20

【0081】

これらの中でも、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンが、電気特性の面で特に好ましい。

・単層型感光体；

単層型感光体の場合には、感光材料がバインダーに分散してなる公知のものが使用される。例えば、電荷発生物質を主成分として、バインダー樹脂に分散させたもの、電荷発生物質および電荷輸送物質を主成分として、バインダー樹脂に分散させたものが用いられる。これらの場合、電荷発生物質、電荷輸送物質およびバインダー樹脂には、積層型感光層で使用可能な公知のものが使用でき、中でもポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が好適に用いられる。また、感光層形成用塗布液の溶媒には、積層型感光層の電荷輸送層形成用に用いることのできる溶媒類を同様に好適に用いることができる。

30

【0082】

例えば、電荷発生物質および電荷輸送物質を主成分として、バインダー樹脂に分散させたもの場合には、積層型感光体の電荷輸送層のような配合比の電荷輸送媒体中に、電荷発生物質が分散される。この場合の電荷発生物質の粒子径は充分小さいことが必要であり、好ましくは1 μm以下、より好ましくは0.5 μm以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量は、少な過ぎると十分な感度が得られない一方で、多過ぎると帯電性の低下・感度の低下などの弊害があることから、通常0.5重量%以上、好ましくは1重量%以上、また、通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下の範囲で使用される。単層型感光層の膜厚は、通常5 μm以上、好ましくは10 μm以上、また、通常100 μm以下、好ましくは50 μm以下の範囲である。

40

【0083】

本発明の電子写真用感光体の感光層は、成膜性、可とう性、塗布性、機械的強度、滑り性、オゾン、NO<sub>x</sub>等の耐ガス特性を向上させるために可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収

50

剤、無機粒子、樹脂粒子、ワックス、シリコンオイル、レベリング剤を含有していてもよい。

<その他の機能層>

感光層の上に、機械的特性の向上およびオゾン、NO<sub>x</sub>等の耐ガス特性向上のために、オーバーコート層を用いてもよい。更に必要に応じて、接着層、中間層、透明絶縁層等を有していてもよい。更に、ブロッキング層と感光層の間に更に中間層を設けてもよい。

【0084】

<層形成法>

ブロッキング層および感光層は、塗布液をスプレー法、スパイラル法、リング法、浸漬法等により導電性支持体上に塗布して形成させる。

スプレー法に用いるスプレーとしては、エアスプレー、エアレススプレー、静電エアスプレー、静電エアレススプレー、回転霧化式静電スプレー、ホットスプレー、ホットエアレススプレー等が挙げられる。膜厚を均一とするには、再公表平1-805198号公報に記載されている回転霧化式静電スプレーを用いる方法が好ましい。

【0085】

スパイラル法としては、特開昭52-119651号公報に記載されている注液塗布機またはカーテン塗布機を用いた方法、特開平1-231966号公報に記載されている微小開口部から塗料を筋状に連続して飛翔させる方法、特開平3-193161号公報に開示されているマルチノズル体を用いた方法等が挙げられる。

浸漬法を以下に説明する。有機導電性化合物、バインダー、溶剤等を用いて好適な全固形分濃度が1%以上であってより好ましくは40%以下の、かつ粘度が通常1mPa・s以上700mPa・s以下、好ましくは1mPa・s以上500mPa・s以下の感光層塗布液を調製する。ここで、実質的に塗布液の粘度はバインダーポリマーの種類及びその分子量により決まるが、あまり分子量が低い場合にはポリマー自身の機械的強度が低下するためこれを損なわない程度の分子量を持つバインダーポリマーを使用することが好ましい。この様にして調製された塗布液を用いて浸漬塗布法により感光層が形成される。その後塗膜を乾燥させ、必要且つ十分な乾燥が行われる様に乾燥温度時間を調整するとよい。乾燥温度は通常100~250 好ましくは、110~170 さらに好ましくは、115~140 の範囲である。乾燥方法としては、熱風乾燥機、蒸気乾燥機、赤外線乾燥機及び遠赤外線乾燥機等を用いることができる。

【0086】

<画像形成装置>

上記のようにして得られる電子写真感光体は高感度で、残留電位が低く帯電性が高く、かつ、繰返しによる変動が小さく、特に、画像形成装置内で発生する酸化性ガスやメンテナンス時の外光による画質低下が少なく、高性能で高耐久性を有する感光体として用いることができる。以下に本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置(本発明の画像形成装置)の実施の形態について、装置の要部構成を示す図1を用いて説明する。但し、実施の形態は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

【0087】

図1に示すように、画像形成装置は、電子写真感光体1、帯電装置2、露光装置3及び現像装置4を備えて構成され、更に、必要に応じて転写装置5、クリーニング装置6及び定着装置7が設けられる。

電子写真感光体1は、上述した本発明の電子写真感光体であれば特に制限はないが、図1ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この電子写真感光体1の外周面に沿って、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及びクリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

【0088】

帯電装置2は、電子写真感光体1を帯電させるもので、電子写真感光体1の表面を所定電位に均一带電させる。帯電装置としては、コロトロンやスコトロン等のコロナ帯電装

10

20

30

40

50

置、電圧印加された直接帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる直接帯電装置（接触型帯電装置）帯電ブラシ等の接触型帯電装置などがよく用いられる。直接帯電手段の例としては、帯電ローラ、帯電ブラシ等の接触帯電器などが挙げられる。なお、図1では、帯電装置2の一例としてローラ型の帯電装置（帯電ローラ）を示している。直接帯電手段として、気中放電を伴う帯電、あるいは気中放電を伴わない注入帯電何れも可能である。また、帯電時に印加する電圧としては、直流電圧だけの場合、及び直流に交流を重ねさせて用いることもできる。

#### 【0089】

露光装置3は、電子写真感光体1に露光を行って電子写真感光体1の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。具体例としては、ハロゲンランプ、蛍光灯、半導体レーザーやHe-Neレーザー等のレーザー、LEDなどが挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行うようにしてもよい。露光を行う際の光は任意であるが、例えば、波長が780nmの単色光、波長600nm～700nmのやや短波長寄りの単色光、波長380nm～500nmの短波長の単色光などで露光を行えばよい。

10

#### 【0090】

現像装置4は、その種類に特に制限はなく、カスケード現像、一成分絶縁トナー現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像などの乾式現像方式や、湿式現像方式などの任意の装置を用いることができる。図1では、現像装置4は、現像槽41、アジテータ42、供給ローラ43、現像ローラ44、及び、規制部材45からなり、現像槽41の内部にトナーTを貯留している構成となっている。また、必要に応じ、トナーTを補給する補給装置（図示せず）を現像装置4に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジなどの容器からトナーTを補給することが可能に構成される。

20

#### 【0091】

供給ローラ43は、導電性スポンジ等から形成される。現像ローラ44は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルなどの金属ロール、またはこうした金属ロールにシリコーン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などを被覆した樹脂ロールなどからなる。この現像ローラ44の表面には、必要に応じて、平滑加工や粗面加工を加えてもよい。

現像ローラ44は、電子写真感光体1と供給ローラ43との間に配置され、電子写真感光体1及び供給ローラ43に各々当接している。供給ローラ43及び現像ローラ44は、回転駆動機構（図示せず）によって回転される。供給ローラ43は、貯留されているトナーTを担持して、現像ローラ44に供給する。現像ローラ44は、供給ローラ43によって供給されるトナーTを担持して、電子写真感光体1の表面に接触させる。

30

#### 【0092】

ここでは、接触方式の例を示しているが、非接触の方式もあり、ジャンピング現像が挙げられる。

規制部材45は、シリコーン樹脂やウレタン樹脂などの樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅などの金属ブレード、またはこうした金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材45は、現像ローラ44に当接し、ばね等によって現像ローラ44側に所定の力で押圧（一般的なブレード線圧は5～500g/cm）される。必要に応じて、この規制部材45に、トナーTとの摩擦帯電によりトナーTに帯電を付与する機能を具備させてもよい。

40

#### 【0093】

アジテータ42は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナーTを攪拌するとともに、トナーTを供給ローラ43側に搬送する。アジテータ42は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

#### 【0094】

トナーTの種類は任意であり、粉状トナーのほか、懸濁造粒、懸濁重合、乳化重合凝集法等のケミカルトナーを用いることができる。ケミカルトナーの場合には、4～8μm程度の小粒径のものが好ましく、また、トナー粒子の形状も、球形に近いものから、球形か

50



ら外れたポテト状のものまで、様々な形状のものを使用することができる。特に重合トナーは、帯電均一性、転写性に優れ、高画質化に好適に用いられる。

【0095】

本発明で用いられるトナーは特に乳化重合凝集法によるトナーが好ましく、好ましい物性値は、特開2007-213050に示された方法で測定した、平均円形度は0.940以上、1.000以下が好ましく、体積平均粒径(Dv)を個数平均粒径(Dn)で除した値(Dv/Dn)は、1.0以上、1.20以下が好ましく、例えば上記公開公報の製造例に示された現像トナーAを好適に用いることができる。

【0096】

転写装置5は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写などの静電転写法、圧力転写法、粘着転写法など、任意の方式を用いた装置を使用することができる。ここでは、転写装置5が電子写真感光体1に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラ、転写ベルト等から構成されるものとする。この転写装置5は、トナーTの帯電電位とは逆極性で所定電圧値(転写電圧)を印加し、電子写真感光体1に形成されたトナー像を記録紙(用紙、媒体)Pに転写するものである。一端、転写ベルト等を介した後に、紙に転写する方式は、中間転写方式と呼ばれる。

10

【0097】

クリーニング装置6について特に制限はなく、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナーなど、任意のクリーニング装置を用いることができる。クリーニング装置6は、感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。なお、残留トナーが少ないか、ほとんど無い場合、クリーニング装置6は無くてもかまわない。

20

【0098】

定着装置7は、上部定着部材(加圧ローラ)71及び下部定着部材(定着ローラ)72から構成され、定着部材71または72の内部には加熱装置73が備えられている。なお、図1では、上部定着部材71の内部に加熱装置73が備えられた例を示す。上部及び下部の各定着部材71,72は、ステンレス、アルミニウムなどの金属素管にシリコンゴムを被覆した定着ロール、更にテフロン(登録商標)樹脂で被覆した定着ロール、定着シートなどが公知の熱定着部材を使用することができる。更に、各定着部材71,72は、離型性を向上させる為にシリコンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、バネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。

30

【0099】

記録紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72との間を通過する際、トナーが溶融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。なお、定着装置についてもその種類に特に限定はなく、ここで用いたものをはじめ、熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着など、任意の方式による定着装置を設けることができる。

【0100】

以上のように構成された画像形成装置では、次の方法(本発明の画像形成方法)に従って画像の記録が行なわれる。即ち、まず感光体1の表面(感光面)が、帯電装置2によって所定の電位(例えば-600V)に帯電される。この際、直流電圧により帯電させてもよく、直流電圧に交流電圧を重畳させて帯電させてもよい。

40

続いて、帯電された感光体1の感光面を、記録すべき画像に応じて露光装置3により露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体1の感光面に形成された静電潜像の現像を、現像装置4で行う。

【0101】

現像装置4は、供給ローラ43により供給されるトナーTを、規制部材(現像ブレード)45により薄層化するとともに、所定の極性(ここでは感光体1の帯電電位と同極性であり、負極性)に摩擦帯電させ、現像ローラ44に担持しながら搬送して、感光体1の表面に接触させる。

50

現像ローラ 44 に担持された帯電トナー T が感光体 1 の表面に接触すると、静電潜像に対応するトナー像が感光体 1 の感光面に形成される。そしてこのトナー像は、転写装置 5 によって記録紙 P に転写される。この後、転写されずに感光体 1 の感光面に残留しているトナーが、クリーニング装置 6 で除去される。トナー像の記録紙 P 上への転写後、定着装置 7 を通過させてトナー像を記録紙 P 上へ熱定着することで、最終的な画像が得られる。

#### 【0102】

なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行うことができる構成としてもよい。除電工程は、電子写真感光体に露光を行うことで電子写真感光体の除電を行う工程であり、除電装置としては、蛍光灯、LED 等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光の 3 倍以上の露光エネルギーを有する光である場合が多い

10

#### 【0103】

また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程などの工程を行うことができる構成としたり、オフセット印刷を行う構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

なお、電子写真感光体 1 を単独で、または、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5、クリーニング装置 6、及び定着装置 7 のうち 1 つまたは 2 つ以上の要素と組み合わせて、一体型のカートリッジ（これを適宜「電子写真感光体カートリッジ」という）として構成し、この電子写真感光体カートリッジを複写機やレーザービームプリンタ等の画像形成装置本体に対して着脱可能な構成にしてもよい。この場合、画像形成装置に対して着脱可能に構成されたカートリッジケースを用い、これに電子写真感光体 1 を単独で、または上述の要素と組み合わせて収容し支持させることにより、電子写真感光体カートリッジとすることができる。こうした構成により、例えば電子写真感光体 1 やその他の部材が劣化した場合に、この電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することにより、画像形成装置の保守・管理が容易となる。

20

#### 【実施例】

#### 【0104】

以下、実施例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によって制限されるものではない。

30

#### < 製造例 1 >

窒素雰囲気下、フタロニトリル 66.6 g をジフェニルメタン 353 ml 中に懸濁し、40 で四塩化チタン 15.0 g とジフェニルメタン 25 ml の混合液を添加した。約 1 時間かけて 205 ~ 210 まで昇温後、四塩化チタン 10.0 g とジフェニルメタン 16 ml の混合液を滴下し、205 ~ 210 で 5 時間反応させた。生成物を 130 ~ 140 で熱濾過後、N-メチルピロリドン（以下、NMP ということがある）、n-ブタノールで順次洗浄した。次いで n-ブタノール 600 ml 中にて加熱還流した後、NMP、水、メタノール懸洗を行い、乾燥して B 型オキシチタニウムフタロシアニン 47.0 g を得た。この B 型オキシチタニウムフタロシアニン 20.0 g をガラスビーズ（1.0 mm ~ 1.4 mm）120 ml と共にペイントシェーカーにて 25 時間振とうし、メタノールでオキシチタニウムフタロシアニンを洗い出し、濾過して無定型のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このオキシチタニウムフタロシアニンを水 210 ml に懸濁させた後、更にトルエン 40 ml を添加して 60 にて 1 時間攪拌し、水をデカンテーションにて廃棄後、メタノール懸洗を行い、濾過、乾燥する結晶変換操作により目的のオキシチタニウムフタロシアニン組成物 19.0 g を得た。

40

#### 【0105】

得られたオキシチタニウムフタロシアニン組成物の Cu K 特性 X 線による粉末 X 線回折スペクトルを図 2 に示す。この X 線回折スペクトルでは、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） $27.3^\circ$  に最大回折ピークが観察された。マススペクトルによる、 $m/z$  : 576 の無置換オキシチタニウムフタロシアニンのピーク強度に対する、 $m/z$  : 610 の塩素化

50

オキシチタニウムフタロシアニンのピークの強度比は5回測定したところ、0.026～0.029の範囲であった。

【0106】

<製造例2>

特開平10-7925号公報の「粗TiOPcの製造例」、「実施例1」の記載に従って、型オキシチタニウムフタロシアニンを製造し、得られたオキシチタニウムフタロシアニン中に含有される塩素分を、元素分析法を用いて分析した結果、塩素含有量は検出下限以下の0.20重量%以下であった。

【0107】

また、特開2001-115054号公報中に記載の<マススペクトル測定法>に従って、オキシチタニウムフタロシアニンとクロロオキシチタニウムフタロシアニンとのピーク強度比を測定すると、0.002%であった。

得られた型オキシチタニウムフタロシアニン結晶50重量部を、-10以下に冷却した95%濃硫酸1250重量部中に加えた。この時、硫酸溶液の内温が-5を超えないように、ゆっくりと加えた。添加終了後、濃硫酸溶液を-5以下で2時間攪拌した。攪拌後、濃硫酸溶液をガラスフィルターで濾過し、不溶分を濾別後、濃硫酸溶液を氷水12500重量部中に放出することにより、オキシチタニウムフタロシアニンを析出させ、放出後1時間攪拌した。攪拌後、溶液を濾別し、得られたウェットケーキを再度、水2500重量部中で1時間洗浄し、濾過を行なった。この洗浄操作を、濾液のイオン伝導度が0.5mS/mになるまで繰り返すことにより、低結晶性オキシチタニウムフタロシアニンのウェットケーキ452重量部を得た(オキシチタニウムフタロシアニン含有率9.5重量%)。

得られた低結晶性オキシチタニウムフタロシアニンのウェットケーキ33重量部を水90重量部中に加え、室温で30分攪拌した。その後、3-クロロベンズアルデヒド13重量部を加え、更に室温で1時間攪拌した。攪拌後、水を分離し、メタノール80重量部を加え、室温で1時間攪拌洗浄した。洗浄後、濾別し、再度メタノール80重量部を加えて1時間攪拌洗浄した後、濾別し、真空乾燥機で加熱乾燥することにより、図3に示すCuK特性X線(波長1.541)に対するブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ ) $27.2^\circ$ に主たる回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを2.5重量部得た。

【0108】

<製造例3>

窒素雰囲気下、フタロニトリル66.6gを1-クロロナフタレン436ml中に溶解し、200で四塩化チタン25.0gと1-クロロナフタレン21mlの混合液を滴下した。205～210で5時間反応させた後、生成物を130～140で熱濾過した。次いでn-ブタノール580ml中にて加熱還流した後、水、NMP、メタノール懸洗を行い、乾燥してB型オキシチタニウムフタロシアニン48.7gを得た。このB型オキシチタニウムフタロシアニン30.0gをガラスビーズ(1.0mm～1.4mm)200mlと共にペイントシェーカーにて20時間振とうし、メタノールでオキシチタニウムフタロシアニンを洗い出し、濾過して無定型のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。これを水625mlに懸濁させた後、更にオルトジクロロベンゼン48mlを添加して室温にて1時間攪拌し、水をデカンテーションにて廃棄後、メタノール懸洗を行い、濾過、乾燥する結晶変換操作により、目的のオキシチタニウムフタロシアニン組成物29.0gを得た。製造例1と同様の方法により測定した、該オキシチタニウムフタロシアニン組成物のCuK特性X線による粉末X線回折スペクトルを図4に示す。このX線回折スペクトルでは、ブラッグ角( $2 \pm 0.2^\circ$ ) $27.3^\circ$ に最大回折ピークが観察された。マススペクトルによる、m/z:576の無置換オキシチタニウムフタロシアニンのピーク強度に対する、m/z:610の塩素化オキシチタニウムフタロシアニンのピークの強度比は5回測定したところ、0.055～0.057の範囲であった。

【0109】

<実施例1>

二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム（厚さ75 μm）の表面にアルミニウム蒸着層（厚さ70 nm）を形成した導電性支持体を用い、その支持体のアルミニウム蒸着層上に、下記の下引き層用分散液をバーコーターにより、乾燥後の膜厚が1.25 μmとなるように塗布し、乾燥させて下引き層を形成した。

【0110】

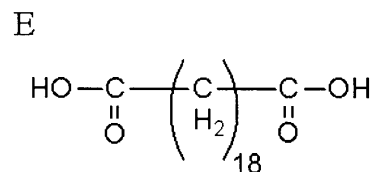
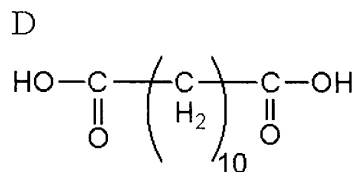
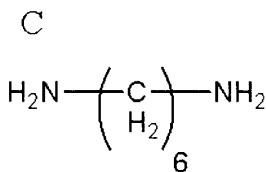
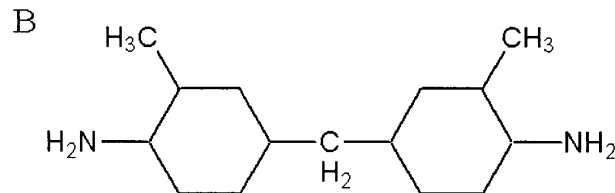
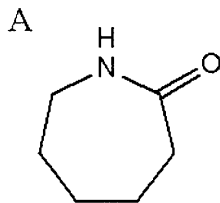
下引き層用分散液は、次のようにして製造した。即ち、平均一次粒子径40 nmのルチル型酸化チタン（石原産業社製「TTO55N」）と該酸化チタンに対して3重量%のメチルジメトキシシラン（東芝シリコン社製「TSL8117」とを、高速流動式混合混練機（カワタ社製「SMG300」）に投入し、回転周速34.5 m/秒で高速混合して得られた表面処理酸化チタンを、メタノール/1-プロパノールの混合溶媒中でボールミルにより分散させることにより、疎水化処理酸化チタンの分散スラリーとした。該分散スラリーと、メタノール/1-プロパノール/トルエンの混合溶媒、及び、ε-カプロラクタム〔下記式（A）で表される化合物〕/ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン〔下記式（B）で表される化合物〕/ヘキサメチレンジアミン〔下記式（C）で表される化合物〕/デカメチレンジカルボン酸〔下記式（D）で表される化合物〕/オクタデカメチレンジカルボン酸〔下記式（E）で表される化合物〕の組成モル比率が60%/15%/5%/15%/5%）からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら攪拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行うことにより、疎水性処理酸化チタン/共重合ポリアミドを重量比3/1で含有する固形分濃度18.0%の下引き層用分散液とした。

10

20

【0111】

【化11】



30

【0112】

電荷発生物質として、製造例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニン組成物20重量部と1,2-ジメトキシエタン280重量部を混合し、0~5℃の温度範囲で、サンドグラインドミルを用いて1時間分散して分散液を作製した。続いて、この分散液と、100重量部のポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、商品名「デンカブチラール」#6000C）、487重量部の1,2-ジメトキシエタン、85重量部の4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン（エチルケトン）を混合して電荷発生層形成用塗布液を作製した。

40

【0113】

前記電荷発生層形成用塗布液を、吸光度が1.2となるようにn-プロパノールで薄めて、可視および近赤外の光吸収スペクトル測定用のサンプルを作製した。

可視および近赤外の光吸収スペクトルの測定には、島津製UV1650PCを用い、スリット幅2 nm、スキャンスピードを中速に設定し、1 nmのサンプリングピッチで400 nm~1000 nmの光吸収スペクトルを測定した。また、極大点における2次微分の値/極小点における2次微分の値について表1に示した。

【0114】

50

また、電荷発生層形成用塗布液作製直後、及び1ヶ月経過後の粘度を調べた。結果を表1に示した。

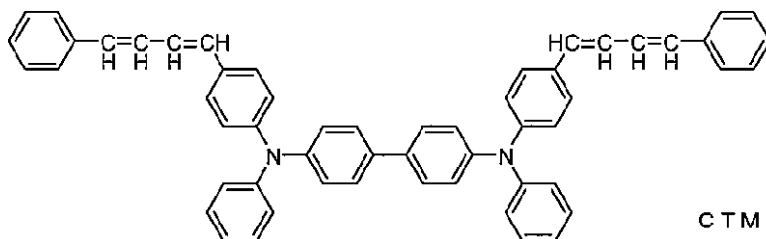
次に、前記下引き層上に、この電荷発生層用塗布液を、乾燥後の膜厚が0.4 μmとなるようにパーコーターで塗布し、乾燥して、電荷発生層を形成した。

次に、電荷輸送物質として、下記式CTM1に示す構造を主体とする、特開2002-080432公報記載の組成物を50重量部、下記式PCR1に示す繰り返し構造からなる、樹脂1(粘度平均分子量、40,000)100重量部、下記式AOX1で示す酸化防止剤を8重量部、およびレベリング剤としてシリコンオイル0.05重量部を、テトラヒドロフラン/トルエン(重量比8/2)混合溶媒640重量部に溶解させて電荷輸送層形成用塗布液を作製した。この電荷輸送層形成用塗布液を、先に作製した電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が25 μmとなるように塗布し、125℃で20分間乾燥して、電荷輸送層を設けて電子写真感光体を作製した。この感光体を感光体1とする。

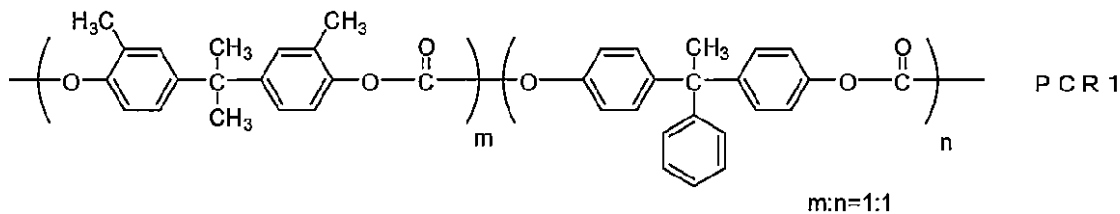
10

【0115】

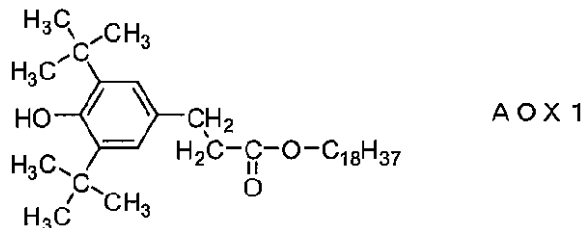
【化12】



20



30



【0116】

<実施例2>

製造例1で得られたオキシチタニウムフタロシアンニン組成物20重量部と、1,2-ジメトキシエタン280重量部とを混合し、超音波発振装置(BRANSON社製SH1216-40-18 動作周波数40kHz 超音波出力750W)を用いて0~5℃の温度範囲で45分間分散処理して分散液を作製した。該分散液と、10重量部のポリビニルブチラール(電気化学工業株式会社製、商品名「デンカブチラール」#6000C)、253重量部の1,2-ジメトキシエタン、85重量部の4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン(電気化学工業株式会社製)を混合し、さらに1,2-ジメトキシエタン527重量部で希釈し、得られた液を超音波発振装置で1時間分散して電荷発生層形成用塗布液を調製した。

40

【0117】

この電荷発生層形成用塗布液を用いて、実施例1と同様にして、可視および近赤外の光吸収スペクトル、及び粘度を測定した。結果を実施例1と同様に、表1に示した。また、前記電荷発生層形成用塗布液を用いて、実施例1と同様にして感光体2を作製した。

<実施例3>

50

電荷発生物質として、製造例 2 で製造したオキシチタニウムフタロシアニン組成物 20 重量部を用いた他は、実施例 1 と同様にして、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にして、可視および近赤外の光吸収スペクトル、及び粘度を測定した。結果を実施例 1 と同様に、表 1 に示した。また、前記電荷発生層形成用塗布液を用いて実施例 1 と同様の操作を行い、感光体 3 を作製した。

【 0 1 1 8 】

< 比較例 1 >

実施例 1 の電荷発生層形成用塗布液の作製時に、電荷発生物質の分散時の温度を 0 ~ 10 °、分散時間を 1 時間から 2 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にして、可視および近赤外の光吸収スペクトル、及び粘度を測定した。結果を実施例 1 と同様に、表 1 に示した。また、前記電荷発生層形成用塗布液を用いて実施例 1 と同様の操作を行い、比較感光体 1 を作製した。

10

【 0 1 1 9 】

< 比較例 2 >

実施例 2 の電荷発生層形成用塗布液の作製時に、最初の超音波分散の温度を 25 とし、1 時間分散処理をして分散液を作製した外は、実施例 2 と同様にして、電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にして、可視および近赤外の光吸収スペクトル、及び粘度を測定した。結果を実施例 1 と同様に、表 1 に示した。また、前記電荷発生層形成用塗布液を用いて実施例 1 と同様の操作を行い、比較感光体 2 を作製した。

20

【 0 1 2 0 】

< 比較例 3 >

電荷発生物質として、製造例 3 で製造したオキシチタニウムフタロシアニン組成物 20 重量部を用いた他は、実施例 1 と同様にして、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にして、可視および近赤外の光吸収スペクトル、及び粘度を測定した。結果を実施例 1 と同様に、表 1 に示した。また、前記電荷発生層用塗布液を用いて実施例 1 と同様の操作を行い、比較感光体 3 を作製した。

【 0 1 2 1 】

< 電荷発生層形成用塗布液の光吸収スペクトル、及び粘度 >

実施例 1 ~ 3、および比較例 1、2 の電荷発生層形成用塗布液の光吸収スペクトル、及び粘度の結果を下記表 1 にまとめる。

30

【 0 1 2 2 】

【表 1】

表1

	式(1)の値*	初期の粘度(cps)	1ヶ月後の粘度(cps)
実施例1	0.12	1.6	1.6
実施例2	0.13	1.6	1.6
実施例3	0.12	1.7	1.8
比較例1	0.33	1.7	2.2
比較例2	0.35	1.7	2.1
比較例3	極大が存在しない	1.8	2.5

40

\* 光吸収スペクトルの2次微分において、AとBとの間に存在する極大点と極小点から下記式(1)により求めた値

$$\text{極大点における2次微分の値} / \text{極小点における2次微分の値} \dots \text{式(1)}$$

< 感光体の電気特性評価 >

実施例 1 ~ 3、および比較例 1 ~ 3 で作製した感光体について、電子写真学会測定標準に従って作製された電子写真特性評価装置（続電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、404 ~ 405 頁記載）に装着し、帯電、露光、電位測定、除電のサイク

50

ルによる電気特性の評価を行った。

【0123】

温度25、相対湿度50%の条件下で感光体の初期表面電位が-700Vとなるように帯電させ、ハロゲンランプの光を干渉フィルターで780nmの単色光とした光を照射して、表面電位が-350Vとなる時の照射エネルギー( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )を感度とした。また、除電光に660nmのLED光を約 $8\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の強度で照射した時の表面電位を残留電位(-V)とし、これを測定した。その結果を表2に示す。

【0124】

【表2】

表2

	感光体	感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	残留電位 (-V)
実施例1	感光体1	0.076	15
実施例2	感光体2	0.075	13
実施例3	感光体3	0.076	16
比較例1	比較感光体1	0.081	20
比較例2	比較感光体2	0.080	19
比較例3	比較感光体3	0.084	24

10

実施例1~3の電荷発生層形成用塗布液の吸光度の2次微分から求めた式(1)の値はいずれも0.3以下であった。一方、比較例1、2では、0.3以上で、この場合、Aの吸収の長波長側に存在する吸収は非常に小さいことが示唆され、更に、比較例3の場合には2次微分における極大は存在しなかった。

20

【0125】

表2に示した結果のように、式(1)の値が0.3以下である、本発明に係るフタロシアン組成物を用いて作製した電荷輸送層形成用塗布液を用いて作製した感光体1~3は、比較例感光体1、2と比較して、感度、残留電位共に、良好な結果が得られた。

以下、本発明の電子写真感光体および画像形成装置について、画像形成試験および感光体の安定性・耐久性試験を行って評価した。

【0126】

<実施例4>

表面を陽極酸化し、封孔処理を施した直径30mm、長さ254mmのアルミニウムチューブ上に、実施例1と同様に作製した電荷発生層および電荷輸送層形成用塗布液を浸漬塗布法により順次塗布、乾燥して、膜厚が電荷発生層 $0.3\mu\text{m}$ 、電荷輸送層 $25\mu\text{m}$ の電子写真感光体ドラムを作製した。このドラムを、ヒューレットパッカー社製レーザープリンター、レーザージェット4(LJ4)に搭載し、温度35、相対湿度80%の条件下(以下、H/H環境ということがある)で、画像試験を行った。次いで、1万枚連続プリントを行った。ゴースト、カブリ、リークによる画像欠陥が発生しているかどうかを調べた。結果を表3に示した。

30

【0127】

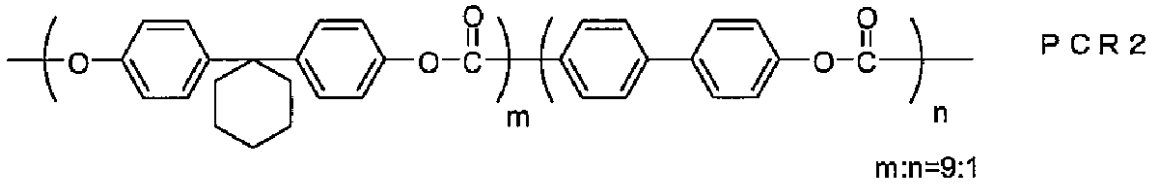
<実施例5>

実施例1の電荷輸送層形成用塗布液において、樹脂1の代わりに下記式PCR2に示す繰り返し構造からなる、樹脂2(粘度平均分子量、39,100)を用いた以外は、実施例1と同様にして電荷輸送層形成用塗布液1を作製した。この電荷輸送層形成用塗布液1を用いた以外は実施例4と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表3に示した。

40

【0128】

## 【化 1 3】



## 【0 1 2 9】

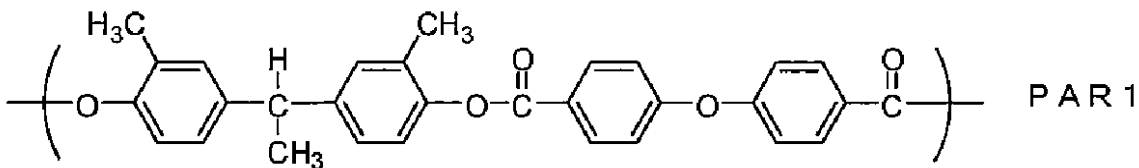
## &lt; 実施例 6 &gt;

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液において、樹脂 1 の代わりに下記式 PAR 1 に示す繰り返し構造からなる、樹脂 3 (粘度平均分子量、40, 100) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液 2 を作製した。この電荷輸送層形成用塗布液 2 を用いた以外は実施例 4 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

10

## 【0 1 3 0】

## 【化 1 4】



20

## 【0 1 3 1】

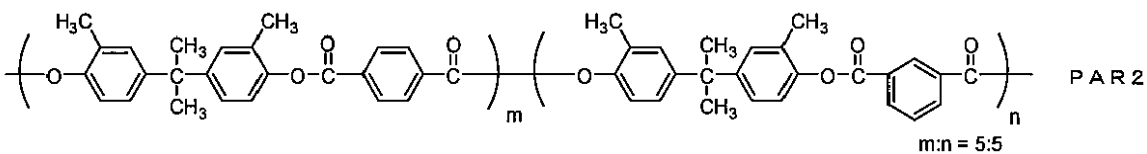
## &lt; 実施例 7 &gt;

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液において、樹脂 1 の代わりに下記式 PAR 2 に示す繰り返し構造からなる、樹脂 4 (粘度平均分子量、40, 200) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電荷輸送層形成用塗布液 3 を作製した。この電荷輸送層形成用塗布液 3 を用いた以外は実施例 4 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

30

## 【0 1 3 2】

## 【化 1 5】



## 【0 1 3 3】

## &lt; 比較例 4 &gt;

実施例 4 において用いた電荷発生層形成用塗布液の代わりに、比較例 1 で作製した電荷発生層形成用塗布液を用いた以外は、実施例 4 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

40

## &lt; 比較例 5 &gt;

実施例 4 において用いた電荷発生層形成用塗布液の代わりに、比較例 3 で作製した電荷発生層形成用塗布液を用いた以外は、実施例 4 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

## 【0 1 3 4】

## &lt; 比較例 6 &gt;

比較例 5 において用いた電荷輸送層形成用塗布液の代わりに、実施例 5 で作製した電荷輸送層形成用塗布液 1 を用いた以外は、比較例 5 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

50



## &lt; 比較例 7 &gt;

比較例 5 において用いた電荷輸送層形成用塗布液の代わりに、実施例 6 で作製した電荷輸送層形成用塗布液 2 を用いた以外は、比較例 5 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

【 0 1 3 5 】

## &lt; 比較例 8 &gt;

比較例 5 において用いた電荷輸送層形成用塗布液の代わりに、実施例 7 で作製した電荷輸送層形成用塗布液 3 を用いた以外は、比較例 5 と同様にして電子写真感光体を作製し、画像評価を行った。結果を表 3 に示した。

【 0 1 3 6 】

【表 3】

表3

	初期の画像	1万枚印刷後の画像
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
比較例4	良好	濃度低下
比較例5	良好	濃度低下
比較例6	良好	ゴースト発生
比較例7	良好	かぶり発生
比較例8	良好	かぶり発生

本発明の電子写真感光体を用いた場合、初期、及び繰返し画像を印刷した後も、良好な画像を得ることが出来た。特に、

実施例 5、6、7 は膜減りが、実施例 4 よりも少なく（それぞれ、80%、80%、60%）、且つ、ゴースト、かぶり等のない良好な画像が得られ、特定の構造を有する、樹脂を用いた場合特に好ましいことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 7 】

プリンター、ファクシミリ、複写機等の電子写真装置に適用可能で、高感度、低残留電位で高性能な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】

【 0 1 3 8 】

【図 1】本発明の画像形成装置の一実施態様の要部構成を示す概略図である。

【図 2】製造例 1 で得られた D 型オキシチタニウムフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折スペクトルである。

【図 3】製造例 2 で得られた D 型オキシチタニウムフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折スペクトルである。

【図 4】比較製造例 1 で得られた D 型オキシチタニウムフタロシアニン組成物の粉末 X 線回折スペクトルである。

【符号の説明】

【 0 1 3 9 】

- 1 感光体（電子写真感光体）
- 2 帯電装置（帯電ローラ；帯電部）
- 3 露光装置（露光部）
- 4 現像装置（現像部）
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置（クリーニング部）
- 7 定着装置

10

20

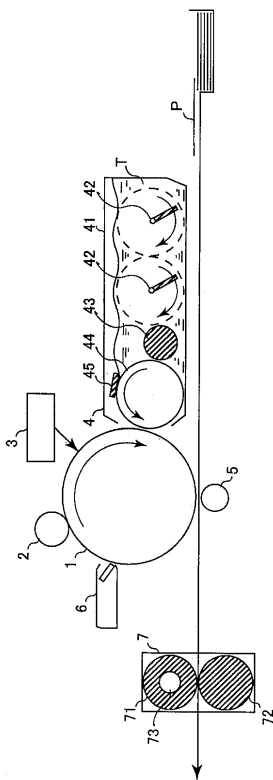
30

40

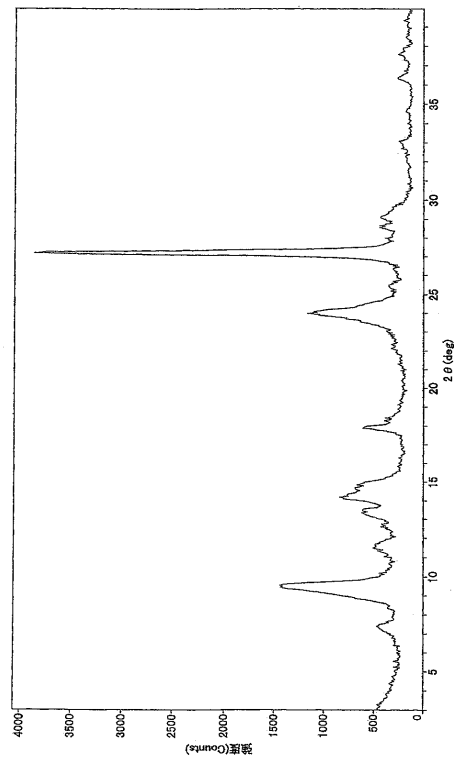
50

- 4 1 現像槽
- 4 2 アジテータ
- 4 3 供給ローラ
- 4 4 現像ローラ
- 4 5 規制部材
- 7 1 上部定着部材 (加圧ローラ)
- 7 2 下部定着部材 (定着ローラ)
- 7 3 加熱装置
- T トナー
- P 記録紙 (用紙、媒体)

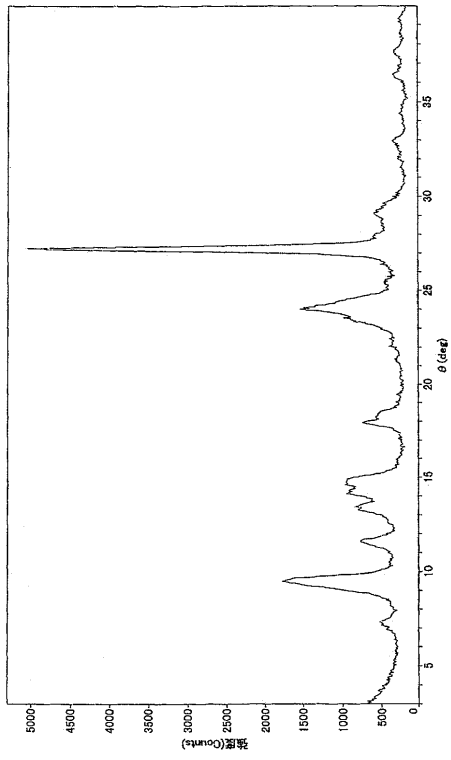
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 3 】

