

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4793913号
(P4793913)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int. Cl.	F 1				
G03G 5/06 (2006.01)	G03G	5/06	3	7	1
G03G 5/00 (2006.01)	G03G	5/00	1	0	1
G03G 5/05 (2006.01)	G03G	5/05	1	0	1
G03G 5/07 (2006.01)	G03G	5/07			
G03G 5/14 (2006.01)	G03G	5/07	1	0	1

請求項の数 29 (全 119 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-328554 (P2005-328554)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成17年11月14日(2005.11.14)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2006-276829 (P2006-276829A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成18年10月12日(2006.10.12)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成20年4月23日(2008.4.23)		弁理士 酒井 正己
審判番号	不服2010-23560 (P2010-23560/J1)	(74) 代理人	100078994
審判請求日	平成22年10月20日(2010.10.20)		弁理士 小松 秀岳
(31) 優先権主張番号	特願2005-60335 (P2005-60335)	(74) 代理人	100094709
(32) 優先日	平成17年3月4日(2005.3.4)		弁理士 加々美 紀雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大田 勝一
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	新美 達也
			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】 画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも帯電手段、複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行う手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、感光体線速が 300 mm/sec 以上で動作され、前記帯電部材から前記感光体に印加される下記式(A)または式(B)で定義される電界強度が $30 (\text{V}/\mu\text{m})$ 以上、 $50 (\text{V}/\mu\text{m})$ 以下であり、且つ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも N -メトキシメチル化ナイロンを含む膜厚が $2.0 \mu\text{m}$ 未満、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上である電荷ブロッキング層、無機顔料と熱硬化型樹脂を含み且つ前記熱硬化型樹脂がアルキッド樹脂/メラミン樹脂の混合物であるモアレ防止層および電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した感光層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該感光層中に CuK 線の特性 X 線(波長 1.542 \AA) に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク ($\pm 0.2^\circ$) として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、 7.3° のピークと 9.4° のピークの間ピークを有さず、更に 26.3° にピークを有さない結晶型で、一次粒子を透過型電子顕微鏡を用いた観察による算術平均粒子サイズが $0.25 \mu\text{m}$ 以下であるチタニルフトロシアンニウム結晶を含むことを特徴とする画像形成装置。

1) 感光層が感光体の表面にある感光体の場合

電界強度 ($\text{V}/\mu\text{m}$) = 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V)

/ (感光層膜厚) (μm) (A)

2) 感光層の表面上に保護層が設けられた感光体の場合

電界強度 (V / μm) = 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) /
(感光層膜厚 + 保護層膜厚) (μm) (B)

【請求項 2】

前記感光層もしくは電荷輸送層上に保護層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成装置

【請求項 3】

前記モアレ防止層が無機顔料とバインダー樹脂を含有し、両者の容積比が 1 / 1 乃至 3 / 1 の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の画像形成装置。

10

【請求項 4】

前記無機顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 5】

前記酸化チタンが平均粒径の異なる 2 種類の酸化チタンであり、平均粒径が大きい方の酸化チタン (T1) の平均粒径を (D1) とし、他方の酸化チタン (T2) の平均粒径を (D2) とした場合、 $0.2 < (D2 / D1) < 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする請求項 4 に記載の画像形成装置。

【請求項 6】

前記酸化チタン (T2) の平均粒径 (D2) が、 $0.05 \mu\text{m} < D2 < 0.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成装置。

20

【請求項 7】

前記平均粒径の異なる 2 種の酸化チタンの混合比率 (重量比) が、 $0.2 < T2 / (T1 + T2) < 0.8$ であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の画像形成装置。

【請求項 8】

前記感光層もしくは電荷輸送層が少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および / または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 9】

前記保護層が比抵抗 $10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上の無機顔料あるいは金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 2 乃至 8 の何れかに記載の画像形成装置。

30

【請求項 10】

前記保護層が高分子電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項 2 乃至 9 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 11】

前記保護層のバインダー樹脂が、架橋構造を有することを特徴とする請求項 2 乃至 10 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 12】

前記架橋構造を有するバインダー樹脂の構造中に、電荷輸送部位を有することを特徴とする請求項 11 に記載の画像形成装置。

40

【請求項 13】

前記保護層が、少なくとも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 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されることを特徴とする請求項 2 乃至 12 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 14】

前記保護層に用いられる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の官能基が、アクリロイルオキシ基及び / 又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 13 に記載の画像形成装置。

【請求項 15】

前記保護層に用いられる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

50

一における官能基数に対する分子量の割合（分子量／官能基数）が、250以下であることを特徴とする請求項13又は14に記載の画像形成装置。

【請求項16】

前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の官能基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項13乃至15の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項17】

前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送性構造が、トリアリールアミン構造であることを特徴とする請求項13乃至16の何れかに記載の画像形成装置。

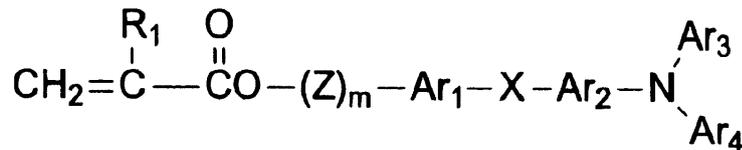
10

【請求項18】

前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(1)又は(2)の少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項13乃至17の何れかに記載の画像形成装置。

【化1】

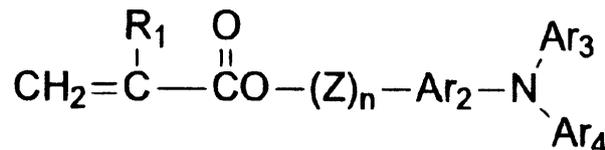
一般式(1)



20

【化2】

一般式(2)



30

{式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、-COOR₇(R₇は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくはCONR₈R₉(R₈及びR₉は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、Ar₁、Ar₂は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。Ar₃、Ar₄は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。Xは単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ピニレン基を表わす。Zは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アルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。m、nは0～3の整数を表わす。}

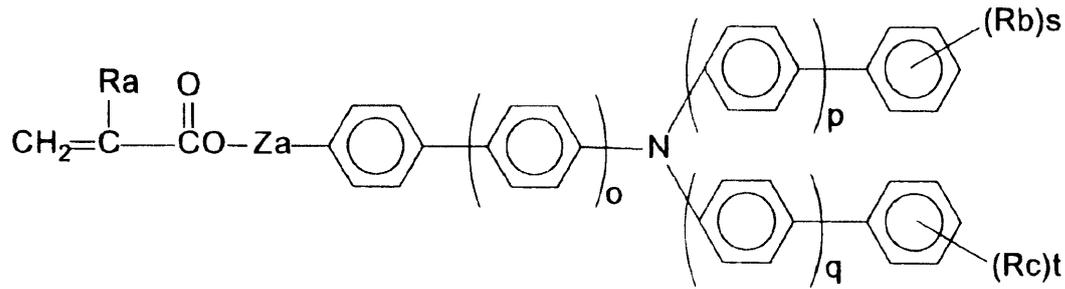
40

【請求項19】

前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(3)の少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項13乃至18の何れかに記載の画像形成装置。

【化 3】

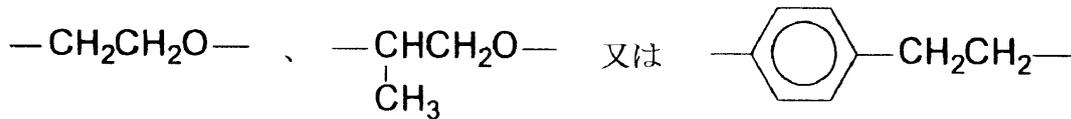
一般式 (3)



10

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ0又は1の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数1～6のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は0～3の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化 4】



20

を表わす。)

【請求項 2 0】

前記保護層に用いられる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の成分割合が、保護層全量に対し30～70重量%であることを特徴とする請求項13乃至19の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 1】

前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の成分割合が、保護層全量に対し30～70重量%であることを特徴とする請求項13乃至20の何れかに記載の画像形成装置。

30

【請求項 2 2】

前記保護層の硬化手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする請求項13乃至21の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 3】

前記画像形成装置に用いられる転写手段が、感光体上に形成されたトナー像を直接被転写体に転写する直接転写方式であることを特徴とする請求項1乃至22の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 4】

前記画像形成装置において、非書き込み部における転写後で、除電工程前の感光体表面電位が、絶対値として、100V以下であることを特徴とする請求項23に記載の画像形成装置。

40

【請求項 2 5】

前記画像形成装置において、光除電機構を用いないことを特徴とする請求項1乃至24の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 6】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする請求項1乃至25の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 7】

前記マルチビーム露光手段に用いる光源が3個以上の面発光レーザーで構成されている

50

ことを特徴とする請求項 1 乃至 2 6 の何れかに記載の画像形成装置。

【請求項 2 8】

前記マルチビーム露光手段に用いる光源が 3 個以上の面発光レーザーで構成され、かつ面発光レーザーが 2 次的に配列されていることを特徴とする請求項 2 7 に記載の画像形成装置。

【請求項 2 9】

感光体と少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる 1 つの手段とが一体となった、装置本体と着脱自在なカートリッジを搭載していることを特徴とする請求項 1 乃至 2 8 の何れかに記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行う手段を具備し、感光体線速が 300 mm / sec 以上で動作される画像形成装置において、少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層および特定結晶型および特定の粒子サイズを有するチタニルフタロシアニン結晶を含有する感光層を順に積層してなる電子写真感光体を用いた画像形成装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行なう光プリンタは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンタのみならず通常の複写機にも応用され、所謂デジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その需要が益々高まっていくと予想される。さらに、パーソナルコンピュータの普及及び性能の向上にともない、画像及びドキュメントのカラー出力を行なうためのデジタルカラープリンタの進歩も急激に進んでいる。

20

【0003】

上記プリンターや複写機は、装置の高速化、高画質化が要望されているが、特許文献 5 4 には画像形成の高速化、高解像度化等に対応すべく、感光体表面を露光するためのレーザービームを複数本、射出するようにしたマルチビーム記録ヘッドを具備する画像形成装置が提案されている。

30

【0004】

デジタル電子写真複写機やレーザープリンター等の画像形成装置は、高解像度、高速印字出力のために感光体は高線速で回転される必要がある。これに応じて、レーザービーム走査露光系も回動多鏡面体のポリゴンミラーの回転を上げ、副走査方向の画像走査周波数を上げる必要がある。しかしながら、回動多鏡面体のポリゴンミラーの回転数は現状、30,000 回転 (rpm) 前後であり、これ以上の回転数を得るためには、回動多鏡面体のポリゴンミラーの軸受けの改良等、困難な課題がある。そのため、回動多鏡面体のポリゴンミラーの回転数を上げずに、高速化を達成するために、副走査方向にビーム光源を複数個並べ、主走査方向 1 回の走査で複数ビームの走査をする、マルチビーム記録ヘッドによるマルチビーム走査露光方法が採用されるようになった。

40

【0005】

マルチビーム記録ヘッドによるこの方法では、例えば n 本のビーム光源になることで 1 ビーム光源のみの場合に必要となる回動多鏡面体のポリゴンミラーの回転数が、1 / n の回転数でよくなり、1 ビーム光源の場合より、n 倍の高速化が可能となる。又、走査速度に余裕が生じることになり、その分、走査密度を高密度にして、高速で、高精細な画像出力が可能になるなどメリットが大きい。

【0006】

しかしながら、このようなマルチビーム露光方法で画像を形成する場合、隣あう 2 本の

50

ビームを同時に点灯してライン画像やドット画像を形成する場合とおのこのレーザービームを別々に点灯して画像を形成する場合には線画像やドット画像の濃度、太さ、大きさが異なるという不具合が発生する。

【0007】

図22には4個のレーザー光源LD1、LD2、LD3、LD4で構成されるマルチビームヘッド走査露光で連続複数のライン画像の書き込みをした場合のレーザー点灯状態と反転現像方式を用いて画像形成した場合のライン画像の関係を示してある。

2ビームで1ラインを形成する場合、図22(a)に示す如く、まず1サイクル目の走査では、LD1、2、4が点灯、LD3が消灯の状態而走査され、次にLD1、3、4が点灯、2が消灯の状態です。2サイクル目の走査が行われる。1サイクル目のLD1、2点灯と2サイクル目のLD3、4点灯の場合はそれぞれ図22(c)に示されるライン1とライン3(図22(c))形成用の露光であるが、隣り合うレーザーが同時に感光体に露光される(同時露光)。

10

【0008】

一方、1サイクル目のLD4と2サイクル目のLD1の露光は図22(c)に示されるライン2形成用の露光であるが、2本のビームは時間がずれて感光体を露光されている(順次露光、図22(b))。このような露光状態の違いに応じて、出力画像には、順次露光の場合は同時露光の場合より、太いラインが形成される(図22(c))。

【0009】

本発明者らはこの現象は以下の如く考えている。

20

一つのビームは通常楕円ビーム形状であり、2本のビームはお互いに一部オーバーラップしており、同時露光の場合はオーバーラップしている部位の感光体上の1点でみると極めて強いパワーが1度に照射されることになる。一方、順次露光の場合は、トータルの露光エネルギーとしては同時露光と同じであるが、2本のビームがオーバーラップしている部位の光パワーは同時露光に比べて弱くなる。

【0010】

感光体によっては、同じ露光エネルギーを与えても与え方により、その効果が異なることがあり、それを感光体の相反則不軌と言われている。通常、露光エネルギー=光パワー(単位時間、単位面積当たりの値)×露光時間であるが、同じエネルギーを感光体に露光する場合でも、短時間に強いパワーを露光した場合の方が、感光体の感度が低くなり、露光部の表面電位の減衰が少なくなる。この現象は以下の如く考えられる。

30

(1) 露光によって感光層中には正負両極性の電荷対が発生する。

(2) この露光で発生した両極性電荷の一部は電界によって分離された感光層中を移動し、感光体表面の電荷を打ち消して感光性を発現するが、一部は近傍にある反対極性電荷と再結合して消滅してしまう。

(3) 露光エネルギーが同じでも、光強度が強いほうが、電荷の寿命時間当たり、単位空間当たりの発生電荷量が多くなり、両電荷の再結合の確率が多くなる。そのため、移動可能な電荷量は相対的に少なくなり、感度低下となる。

(4) 又感光層にかかる電界強度が小さくなれば、単位空間当たりに溜まっている電荷量が多くなり、両電荷の再結合の確率が多くなる。移動可能な電荷量は相対的に少なくなり、感度低下が発生する。

40

上述の如く、順次露光部位は、同時露光部位よりも露光パワーが弱いため、相反則不軌による感度低下が少なく、表面電位の減衰量が同時露光よりも多くなり、露光部位の表面電位は低くなる。

【0011】

反転現像法は、感光体の帯電極性と同極性の電荷を持つトナーを感光体表面の露光部位に付着させて現像する方式である。そのため、感光体表面の露光部位の電位が低いほど現像トナー量は多くなる。そのため、順次露光部位は同時露光部位よりも多くのトナーが付着している。

【0012】

50

このトナー画像は、転写工程で記録紙上に転写され、定着工程を経て記録紙上に画像が形成される。反転現象においては、トナーが記録体に転写される場合には、トナーの飛散を伴うため、細線画像は太り気味になる。この現象は転写チリと呼ばれるが、この転写チリは現象されたトナー量が多い方がチリ範囲が広くなり、より太い線画像となる。この転写画像は、定着工程で、通常、加熱ローラー等の定着部材によって、加圧されながら加熱定着が行われるが、その時、トナーは流動状態になり、引き延ばされ、記録紙上の線画像は更に太くなり、この定着時の線画像の太りは、トナー量が多いほどより激しくなる。

【 0 0 1 3 】

以上の如くにして、順次露光部の線画像は、同時露光部の線画像より太くなると考えている。

10

この不具合を解消する手段としては例えば、以下の文献が挙げられる。

特許文献 5 6 には、複数の主レーザー光源の他に補助レーザー光源を設け、隣り合う所定数のレーザー光源を同時発光させて画像形成する場合には、適宜補助光源を点灯させ、常に所定数のレーザー光源が同時発光した状態で画像形成できる技術が記載されている。

特許文献 5 7 には、隣り合うレーザーが同時発光する場合と単独、または隣り合わないレーザーが同時発光する場合で、レーザーの出力光量を変化させる技術が記載されている。しかし、これらの技術は、装置の改良に伴うコスト高を引き起こす。

【 0 0 1 4 】

特許文献 5 8 には、マルチビーム露光光源としてマルチビームを有する画像形成装置に導電性基体と感光層からなる電子写真感光体の導電性基体と感光層の中間に、樹脂中に導電性粒子を分散してなる導電層を設けた感光体を用いることで、上記問題を解決できることが記載されている。しかし導電層と感光層が直接接触している場合は、感光体の帯電電位が減衰し易く、特に反転現象で画像形成した場合、画像の地肌部に黒点などの地汚れが発生する不具合が生じる。この不具合は画像形成を繰り返し行う場合に顕著に発現する。

20

そのため導電層と感光層の間に電荷をブロッキングするため中間層を設ける方法があるが、画像形成を繰り返すにつれて、ブロッキング層に電荷が蓄積され、感光体の露光部の電位が、上昇する事で、画像形成に必要な、静電コントラスト（非露光部電位と露光部電位との差）が小さくなるという不具合を生じる。

【 0 0 1 5 】

更に近年開発された面発光レーザーは二次元に発光点を配列できるため、マルチビーム露光用光源として、従来の端面発光レーザーを用いたマルチビーム光源に比べて、より高速化、高密度化、小型化が可能である（特許文献 6 3、非特許文献 3）。しかし面発光レーザーは従来の端面発光レーザーに比べて出力光量が少なく、画像形成を繰り返し行うことによって感光体の感度低化が発生すると、上記の異常画像や画像の不均一性がより顕著に発現する欠点を有している。そのためマルチビーム露光手段として面発光レーザーを画像形成装置に搭載するためには、従来から上記マルチビーム露光における問題点を解決するために種々の検討がなされてきた。

30

【 0 0 1 6 】

特許文献 5 5 には、面発光レーザーアレイを露光光源として備え、8 本以上のレーザービームを感光体上に走査させて静電潜像を形成する画像形成装置に搭載する感光体の中間層の比抵抗を $2.8 \times 10^8 \sim 8.5 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $85\% \text{ RH}$ 、 $1.0 \times 10^6 \text{ V/m}$ 電場下で測定した時に $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{13} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ になるように調整することで、マルチビーム画像露光装置搭載の画像形成装置の不具合を解決できることが記載されている。しかし、中間層の抵抗を規定したのみでは、感光体線速が 300 m/s 以上で多量の画像形成を行った場合は、上記に示すような不具合を十分に押さえることは困難であることがわかった。

40

【 0 0 1 7 】

特許文献 6 0 には電荷輸送層のガラス転移点の最大値と最小値の差を $5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下とすることにより感度が十分に均一である電荷発生層と電荷輸送層の積層感光体を用いることで、濃度ムラが低減されることが記載されている。面発光レーザーを用いる事による不具合が

50

解消される技術として、特許文献61には帯電電位500Vから250Vに光減衰したときの量子効率が0.3以上である感光体を用いることで事、更に特許文献62には、電荷発生物質である金属フタロシアニンの吸光度が0.5以上の感光体を用いることが開示されている。

しかし、いずれの場合も、感光体線速が300m/s以上の高速で多量の画像形成を行った場合は、上記の不具合を十分に押さえることは困難であることがわかった。

【0018】

更に特許文献59には、電子写真プロセスが200mm/s以下のマルチビーム露光方式を用いた電子写真画像形成装置用の電子写真感光体として感光層がオキシチタニウムフタロシアニンを含有し、該電子写真感光体の電荷移動度が $7.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ である感光体を用いることが記載されている。しかしながら、従来公知のチタニルフタロシアニンを含有した感光体は、画像形成プロセスの繰り返し、特に、帯電工程と露光工程の繰り返しによって、感光体内部に残留電荷が蓄積し易く、感光体の耐久性が低減するという難がある。

更に、この残留電荷の蓄積は感光体の感度を発現させるための感光層にかかる実質的な電界強度を弱くし相反則不軌を促進し、レーザービームを複数本、射出するようにしたマルチビーム記録において上記の同時露光部位と順次露光部位での画像の不均一性を引き起こす原因となる。

特にマルチビーム露光用光源として、出力光量が少ない面発光レーザーを用いた場合は、感光体の残留電荷増加による感度低下や相反則不軌による画像品質の不均一性がより顕著になる。

【0019】

マルチビームを用いてより高速印字が可能になった画像形成装置は、低速、中速画像形成装置に比べて遙かに大量なプリントを行う用途に用いられる。そのため、主要部材である感光体の耐久性が低い場合は、頻繁に感光体を取り替える必要が生じ、実質的なプリントに要する時間が長くなったり、画像形成コストが高くなるなどの不具合が生じる。そのため、感光体にはより高い耐久性が求められる。

又、従来公知のチタニルフタロシアニンを含有した感光体を搭載したマルチビーム露光方式を用いた画像形成装置においては、感光体線速度が300m/s以上で画像形成をすると、隣り合う複数ビームで1ドット、又は、1ラインを副走査方向に複数形成する際に、場所によって同一品質の画像パターンを形成することが出来なくなるという前述の不具合がより顕著に現れることがわかった。この現象は感光体線速がより高くなるにつれて、1ドット当たりの露光時間が短くなり、それにつれてレーザーの光パワーをより強くするために、感光体の相反則不軌現象がより顕著になると推測される。

【0020】

更に、感光体の相反則不軌は低電界強度下の露光でより顕著に発現するため、上記のマルチビーム露光における不具合を解決するためには、より高電界強度下、具体的には30V/ μm 以上の電界強度下でのマルチビーム露光が望ましいが、従来公知のフタロシアニンは後述のごとき高電界強度下での使用で種々の欠陥を有しているため、特に30V/ μm 以上の電界強度下でのマルチビーム露光での使用には耐えられないのが現状である。このように、マルチビーム露光方式を用いた高速印字可能な画像形成装置には、より残留電位増加が少なく、相反則不軌の程度が軽く、更には感光体の相反則不軌の影響をより少なくするために、30V/ μm 以上の高電界強度をかけても、地汚れや画像濃度低下などの不具合が生じない感光体が望まれている。

【0021】

又、このようなデジタル方式の高速画像形成装置は、年々その機能を向上させ、高耐久・高安定は勿論のこと更にその高画質化が同時に求められている。更に、高速カラー化のためには1本の感光体に対して帯電、露光、現像、クリーニング、除電などの画像形成に必要な部材を1つずつ取り付けた画像形成要素を複数用いたタンデム方式のカラー画像形成装置が現在の主流である。これは通常イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック用の画像

10

20

30

40

50

形成要素を搭載し、各々のトナー像を4つの画像形成要素で並列に作製し、転写体（転写紙）もしくは中間転写体上で重なり合わせることで、高速にカラー画像を作製するものである。このため、感光体及びその周りの部材をコンパクトにしないと画像形成装置が非常に大きなものになってしまうため、画像形成要素の中心に配置される感光体を小径化することがまずは必須である。感光体を小径化することにより、画像形成装置がコンパクトになったとしても、大口径の場合よりも極端にその寿命が短くなる場合には、小径化したメリットが存在しない。このため、従来の感光体よりも感光体の寿命を延ばす（長寿命化する）ことがこの技術の課題となる。

【0022】

感光体の寿命向上には2つの律速課程が存在し、1つは静電疲労であり、いま1つは表面層の摩耗である。いずれも現在の主流である有機系感光体にとっては大きな課題である。前者は帯電・露光といった画像形成における繰り返し使用における感光体の表面電位（帯電電位と露光部電位）の変化であり、概ね有機系材料を用いた場合には帯電電位の低下もしくは露光部電位の上昇（残留電位と呼ぶ場合がある）が問題となる。後者においては、感光体を構成する最表面に位置する層がクリーニング部材などの摺擦により機械的に摩耗を生ずる現象である。この摩耗により感光体表面層の膜厚が減少すると、表面に生じる傷、感光層膜厚減少による電界強度の上昇、静電疲労の促進などを生じることになり、感光体の寿命を著しく低減する要因となる。従って、感光体の寿命を向上するためには、上記2つの課題を同時に解消しなくてはならない。

【0023】

また、現在では電子写真方式の画像形成装置も高速化の実現により、印刷分野に進出しつつあり、印刷機なみの高画質画像形成および画像形成の高安定化が求められている。前者に関しては画像書き込みにおける解像度として600dpiが最低品質の状況になり、解像度が非常に向上してきた。後者においては原稿情報を直接印字できるという電子写真の特長を生かして、多量印刷が得意な分野の出力原稿の一部に様々な1枚ずつ異なるという情報も追加できるようになり、同じ原稿を非常に大量に処理すると同時に、1枚1枚わずかに異なる情報も入力するという多種多様の書き込み、現像が行われることになりシステムとしての安定性が非常に求められるようになった。これらに対しては、画像形成要素の繰り返し使用における安定性は当然求められることとして、更に異常画像が発生しないということも極めて重要なことである。

【0024】

このような画像形成装置の寿命および安定性は、画像形成の中心であり、画像形成動作中にその他の部材と常に関連動作を行う感光体が最も重要な鍵を握ることになる。ここまでの感光体のあらゆる精力的な開発によって、感光体の静電特性および表面の摩耗に関しては、幾つかの技術が完成されつつある。例えば、静電特性の改良に関しては、光キャリア発生効率の大きな電荷発生物質の開発および移動度の大きな電荷輸送物質の開発が挙げられる。これらを組み合わせることによって、光減衰における大きなゲインとレスポンスを得ることができ、システム全体として、帯電電位の低減化、書き込み光量の低減化、現像バイアスの低減化、転写バイアスの低減化、除電プロセスの不要性などを生み出し、システム設計に余裕度を生み出すことになる。これらは全て感光体に印加されるハザードの低減化につながり、感光体自身にも余裕度が生まれることになる。

【0025】

また、上述のようにアナログ方式の画像形成装置や、モノクロ方式の画像形成装置での感光体の使用方法が、高速フルカラー機の出現によって一変し、多種多様な光書き込みなどの使われ方がなされるようになった。このような場合、異常画像の発生の原因は感光体であることが最も大きな問題となる。異常画像の発生は様々なケースがあるが、大きく2つに大別できる。1つは感光体表面に発生する傷などに起因した異常画像であり、いま1つは感光体の静電疲労により発生する異常画像である。前者に関しては、感光体表面層の改良（例えば保護層の使用）や感光体当接部材の改良によりかなりの場合対応が可能である。後者に関しては、感光体そのものの劣化に起因するものであるが、現在最も大きな課

10

20

30

40

50

題となっているものは反転現像（又はネガ・ポジ現像という）における地汚れ（画像上の地肌部に黒点、黒ポチが発生する現象）である。

【 0 0 2 6 】

反転現像での地汚れ発生機構は以下のように考えられる。

反転現像とは帯電された感光体の露光によって表面電位が周りの非画像部位よりも低くなった部分（画像部）に感光体の帯電極性と同極性に荷電されたトナーを静電的に付着させ画像を形成する現像方式である。通常非画像部位（地肌部）はトナーと同極性に高電位に帯電されているためトナーの付着は起こらない。しかし、感光体によっては表面電荷がリークし易い部位が局部的に存在し、帯電時に局部的に周りの電位より低い部分が発生してしまう。この局部的に電位の低くなった部位にトナーが付着してしまい、地汚れとなる。

10

【 0 0 2 7 】

この地汚れの発生原因としては、導電性支持体の汚れ・欠陥、感光層の電氣的な絶縁破壊、支持体からのキャリア（電荷）注入、感光体の暗減衰増大、感光層における熱キャリア生成などが挙げられる。このうち、支持体の汚れや欠陥に関しては、感光層を塗布する前にそのような支持体を排除することで対応が可能であり、ある意味においてはエラーによって生じるものであり、発生原因の本質ではない。従って、感光体の耐電圧性、支持体からの電荷注入性、静電的疲労の低下を改良することが、この問題の根本的な解決方法であると考えられる。

【 0 0 2 8 】

地汚れの発生原因の一つである導電性支持体からの電荷の注入に関する従来技術としては、導電性支持体と感光層の間に下引き層や中間層を設ける技術が提案されてきた。

例えば、特許文献 1 には硝酸セルロース系樹脂中間層が、特許文献 2 にはナイロン系樹脂中間層が、特許文献 3 にはマレイン酸系樹脂中間層が、特許文献 4 にはポリビニルアルコール樹脂中間層がそれぞれ開示されている。しかしながら、これらの単層かつ樹脂単独の中間層は電気抵抗が高いため、残留電位の上昇を引き起こし、ネガ・ポジ現像においては画像濃度低下を生じる。

また、不純物等に起因するイオン伝導性を示すことから、低温低湿環境下では中間層の電気抵抗が特に高くなるため、残留電位が著しく上昇し、高温高湿環境下では中間層の電気抵抗が低下し、地汚れが発生しやすくなる傾向が見られていた。このため、残留電位を低減させるために、中間層を薄膜化する必要があり、十分な地汚れの抑制が実現されていないのが実情であった。

20

30

【 0 0 2 9 】

これらの問題点を解消するため、中間層の電気抵抗を制御する技術として、導電性添加物を中間層バルクに添加する方法が提案された。例えば、特許文献 5 にはカーボン又はカルコゲン系物質を硬化性樹脂に分散した中間層が、特許文献 6 には四級アンモニウム塩を添加してイソシアネート系硬化剤を用いた熱重合体中間層が、特許文献 7 には抵抗調節剤を添加した樹脂中間層が、特許文献 8 には有機金属化合物を添加した樹脂中間層が開示されている。しかしながら、これら樹脂中間層単体では、残留電位の低減が実現されても地汚れが増加する傾向が見られる上、近年のレーザー光のようなコヒーレント光を使用した画像形成装置においては、モアレ画像を生じるという問題点を有している。

40

【 0 0 3 0 】

更にはモアレ防止と中間層の電気抵抗を同時に制御する目的で、中間層にフィラーを含有した感光体が提案された。例えば、特許文献 9 にはアルミニウム又はスズの酸化物を分散した樹脂中間層が、特許文献 10 には導電性粒子を分散した樹脂中間層が、特許文献 11 にはマグネタイトを分散した中間層が、特許文献 12 には酸化チタンと酸化スズを分散した樹脂中間層が、特許文献 13、特許文献 14、特許文献 15、特許文献 16、特許文献 17、特許文献 18 には、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等のホウ化物、窒化物、フッ化物、酸化物の粉体を分散した樹脂の中間層が開示されている。これらのようなフィラーを分散させた中間層は、残留電位の低減に対してはフィラー量を増加した方が

50

、地汚れを抑制するためにはフィラー量を減少させた方が好ましく、それらを両立することは困難であった。また、樹脂の含有量が少なくなると導電性支持体との接着性が低下し、剥離が生じやすくなる問題も有しており、特に導電性支持体がフレキシブルなベルト状の感光体では、その影響は致命的なものであった。

【 0 0 3 1 】

このような問題点を解決するために、中間層を積層化する考え方が提案された。積層化の構成は2つのタイプに大別され、1つは導電性支持体201上にフィラー分散した樹脂層202およびフィラーを分散しない樹脂層203および感光層204を順に積層したものであり(図1参照)、もう1つは導電性支持体201上にフィラーを分散しない樹脂層203およびフィラーを分散した樹脂層202および感光層204を順に設けたものである(図2参照)。

10

【 0 0 3 2 】

前者の構成を詳しく述べると、上述したような支持体の欠陥を隠蔽するため、導電性支持体上に抵抗の低いフィラーを分散した導電性のフィラー分散層を設け、その上に前記樹脂層を設けたものである。これらは例えば特許文献19、特許文献20、特許文献21、特許文献22、特許文献23、特許文献24、特許文献25、特許文献26、特許文献27等に記載されている。この構成は、導電性フィラーを含有するフィラー分散層によって、モアレの発生を防止することは可能であり、その上に樹脂層を有しているために地汚れ抑制効果も得ることができるが、導電性支持体からのキャリア注入を抑制しているのは、樹脂層のみであるため、前述の樹脂層を単独で用いた場合と同様に、厚膜化すれば著しい残留電位上昇が、薄膜化すれば地汚れの増加が引き起こされることになり、それらの両立を実現する上で十分に満足されるものではなかった。また、フィラー分散層上に絶縁性の樹脂層が積層されている上、フィラー分散層は導電性支持体の欠陥を隠蔽するために膜厚を厚くする(10 μm以上)必要があるため、フィラー分散層に含有されるフィラーの抵抗を高めて地汚れを抑制しようとしても、残留電位の影響が顕著に大きくなるため難しい。

20

【 0 0 3 3 】

また、特許文献28、特許文献29、特許文献30には、導電層と中間層、およびチタニルフタロシアン結晶を含有する感光層を積層した感光体が開示されている。しかしながら、導電層と中間層を積層しただけでは、地汚れの影響を十分に抑制することは難しい。それは、上記の理由に加え、感光層に用いられるチタニルフタロシアンにも地汚れの要因が含まれているためである。これについては、後に説明する。

30

【 0 0 3 4 】

一方、後者の構成としては、導電性支持体上にキャリア注入を抑制する樹脂層を設け、その上にフィラーを含有したフィラー分散層を設けたもので、例えば、特許文献31、特許文献32等に記載されている。この構成においては、樹脂層によってキャリア注入を抑制できるが、その上に積層されるフィラーを含有したフィラー分散層は特に導電性のフィラーを含有しなくても残留電位に与える影響が少ないため、キャリア注入の抑制効果も高まり、残留電位と地汚れを両立させる上では、前者の構成よりも有効性が高い。

【 0 0 3 5 】

このように、複数の下引き層を積層させ機能分離させた構成は、モアレ防止や地汚れ抑制、さらに残留電位低減を両立させる上で高い有効性を示すものの、樹脂層を薄膜化させて用いる必要がある、それに用いられる樹脂によっては、地汚れや残留電位の湿度依存性が大きかったり、膜厚依存性が大きくなる傾向が見られ、必ずしも高い安定性を有していなかった。

40

【 0 0 3 6 】

しかしながら、地汚れ発生の原因は導電性支持体から感光層への電荷(正孔)注入だけでなく、感光層における熱キャリア発生の影響も無視できない。このため、電荷発生層に使用する電荷発生材料およびその粒子状態をコントロールしないと、繰り返し使用における地汚れ発生は完全には制御できないものであった。

50

【 0 0 3 7 】

一方、高速化の課題に対しては、高感度・高速応答性を有する感光体の使用が行われている。通常、780nmLEDや760nm近傍のLEDが光源として用いられ、これに対応した感光体（電荷発生材料）としては、CuK線（波長1.542）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶を用いることが知られている（特許文献33参照）。この特定結晶型は、非常に高いキャリア発生機能を有しており、高速画像形成装置用感光体の電荷発生材料として有効に使用できる。しかしながら、この結晶型は、結晶としての安定性が低く、分散等の機械的ストレス、熱的なストレスに対して結晶転移し易いという問題を抱えており、結晶転移後の結晶型はこの結晶型に比べて非常に低感度であり、結晶の一部が結晶転移した場合には十分な光キャリア発生機能を発現することができない。また、感光体の繰り返し使用において、特にネガ・ポジ現像固有の問題点である地汚れ画像と呼ばれる異常画像が起こりやすいという問題点も有している。

10

【 0 0 3 8 】

特許文献33～40に開示されるような、従来のチタニルフタロシアニンは凝集性が強く、それを電荷発生層に用いた場合には、下引き層からの電荷の注入を抑制したとしても、凝集物や粗大粒子の存在する局所部分において帯電低下や暗減衰の増加が起こり、地汚れとして顕在化されることになる。また、チタニルフタロシアニンの純度も大きく影響し、不純物の含有により帯電低下を顕著に引き起こしたり、疲労による暗減衰の増加を引き起こしたりすることによって地汚れ耐久性は著しく低下する。従って、電荷発生層に使用するチタニルフタロシアニン結晶の分散性や結晶型を制御することによって、地汚れの要因を排除する必要がある。

20

【 0 0 3 9 】

また、画像を出力する頻度が大幅に増加していることから、装置の高画質化も重要な課題となっている。高画質化を達成するためには、(i)帯電手段、露光手段によって形成される感光体上の静電潜像を高密度な画像で形成すること、(ii)それに続く現像手段にて静電潜像に忠実にトナー像を形成すること、(iii)最後に感光体上のトナー像を正確に転写紙に転写することの3つの課題が挙げられる。これらの課題解決のための手段としてはそれぞれ、(i)露光手段に小径ビームを用いた高密度書き込みにより静電潜像を形成する方法が挙げられるが、感光体にかかる電界強度が小さいと感光層中で発生した光キャリアがクーロン反発により広がってしまい、ビーム径に対応した大きさのドットが形成されなくなってしまう。(ii)現像手段においてトナー粒径を小粒径化することによって静電潜像に忠実なトナー像を感光体上に形成する方法が挙げられるが、感光体表面電位が低いと現像効率の低下や集約化が行われず、静電潜像のドットに対して散ったドットが形成されてしまう。(iii)転写手段において空隙電界強度を高くすることで転写効率を上げ感光体上のトナー像を忠実に転写紙に転写する方法が挙げられるが、転写電界強度を大きくすると逆に放電を生じて転写チリを生じたり、感光体の電気特性の疲労を促進してしまう場合がある。

30

【 0 0 4 0 】

これらのうち、特に(i)や(ii)における感光体表面電位（電界強度）の増加は、上記CuK線（波長1.542）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶を用いた感光体を繰り返し用いた際、地汚れと呼ばれる異常画像の原因となっている。

40

【 0 0 4 1 】

図3には、感光体に印加される電界強度（感光体表面電位/感光層膜厚）に対するドット形成の様子を示す（書き込みは1200dpiで行っている）。図3に示されるように小径ドットを忠実に再現するためには電界強度を高めに設定する必要がある。図4には、電界強度に対する地汚れランクの変化を示す。ここで言う地汚れランクとは、地汚れの程度を示すものであり、数値が大きいほど地汚れの程度が良好（地汚れ発生頻度が低い）であることを表すものである。図3と図4から分かるように両者の間には電界強度に関して

50

トレード・オフの関係がある。地汚れを回避するためには、通常、感光体の電界強度を $30 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以下で使用し、小径ドットの再現を多少犠牲にしているシステムが使用されていた。例えば、特許文献 41 では、地汚れと細線の再現性を両立させるために、感光体の電界強度を $12 \sim 40 \text{ V} / \mu\text{m}$ で使用する旨の記載がある。

【0042】

しかしながら、書き込み光の解像度を高くしていった場合には、この下限値をより高めに設定しない限り、書き込みドットを再現良く現像することが出来ない。また、感光体の地汚れに関しても感光体を構成する材料（主に電荷発生材料）により、電界強度の上限値が異なってくる。前記 CuK 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアン結晶は、非常に高感度ではあるものの、地汚れに対して弱いという欠点を有しており、実際には前述の如く $30 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以下程度の電界強度でしか使用されていない。

10

【0043】

また、前記チタニルフタロシアン結晶の光キャリア発生効率（能力）は、電界強度に依存し、低電界になるにつれキャリア発生効率が極端に低下する。このため、実際のシステムにおいては、前記チタニルフタロシアン結晶における特異的な高感度という長所を生かすことが出来ないことになっている。このような問題は、低い解像度（ 400 dpi 以下）の書き込み光では、それほど問題にならない現象であったが、昨今の高解像度書き込み（ 600 dpi 以上、より精細な書き込みは 1200 dpi 以上）において顕著に現れる問題である。

20

【0044】

従来技術においては、地汚れを抑制させると残留電位上昇や環境依存性が著しく増大したり、残留電位上昇を抑制させると地汚れ抑制効果が不十分となるなど、それらの両立が実現されていなかった。このように、地汚れは、導電性支持体からの電荷注入による影響だけでなく、感光層もしくは電荷発生層に含有されるチタニルフタロシアニンの粗大粒子や不純物等の影響等、多くの要因を含んでいるが、これ以外に地汚れに大きな影響を及ぼす因子として重要なのは、感光体の膜厚減少による電界強度の増加である。

【0045】

そのため、感光体の最表面に形成される電荷輸送層あるいは保護層は、耐摩耗性を高める工夫がされてきた。感光層の耐摩耗性を改良する技術としては、(i) 架橋型電荷輸送層に硬化性バインダーを用いたもの（例えば、特許文献 42 参照）、(ii) 高分子型電荷輸送物質を用いたもの（例えば、特許文献 43 参照）、(iii) 架橋型電荷輸送層に無機フィラーを分散させたもの（例えば、特許文献 44 参照）等が挙げられる。このように、感光体の耐摩耗性を高めることにより電界強度の経時変動を少なくできることから、地汚れの抑制に対しては高い効果が得られる。

30

【0046】

しかし、これらの技術の中で、(i) の硬化性バインダーを用いたものは、電荷輸送物質との相溶性が悪いためや重合開始剤、未反応残基など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、(ii) の高分子型電荷輸送物質を用いたものは、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。また、高分子型電荷輸送物質は材料の重合、精製が難しく高純度なものが得にくいため材料間の電気的特性が安定しにくい。更に塗工液が高粘度となる等の製造上の問題を起こす場合もある。(iii) の無機フィラーを分散させたものは、通常の低分子電荷輸送物質を不活性高分子に分散させた感光体に比べ高い耐摩耗性が発揮されるが、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。また、感光体表面の無機フィラーとバインダー樹脂の凹凸が大きい場合には、クリーニング不良が発生し、トナーフィルミングや画像流れの原因となることがある。これら (i)、(ii)、(iii) の技術では、地汚れ抑制に有効な場合があっても、残留電位やクリーニング性等に不具合があり、そ

40

50

れによって生じる画像欠陥の影響から、耐久性を十二分に満足するには至っていない。

【0047】

更に、(i)の耐摩耗性と耐傷性を改良するために多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させた感光体も知られている(特許文献45参照)。しかし、この感光体においては、感光層上に設けた保護層にこの多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させる旨の記載があるものの、この保護層においては電荷輸送物質を含有せしめてもよいことが記載されているのみで具体的な記載はなく、しかも、単に架橋型電荷輸送層に低分子の電荷輸送物質を含有させた場合には、上記硬化物との相溶性の問題があり、これにより、低分子電荷輸送物質の析出、白濁現象が起こり、露光部電位の上昇により画像濃度が低下するばかりでなく機械強度も低下してしまうことがあった。さらに、この感光体は、具体的には高分子バインダーを含有した状態でモノマーを反応させるため、3次元網目構造が十分に進行せず、架橋結合密度が希薄となるため飛躍的な耐摩耗性を発揮できるまでには至っていない。

10

【0048】

これらに関わる感光層の耐摩耗技術として、炭素-炭素二重結合を有するモノマーと、炭素-炭素二重結合を有する電荷輸送物質及びバインダー樹脂からなる塗工液を用いて形成した電荷輸送層を設けることが知られている(例えば、特許文献46参照)。このバインダー樹脂は電荷発生層と硬化型電荷輸送層の接着性を向上させ、さらに厚膜硬化時の膜の内部応力を緩和させる役割を果たしていると考えられ、炭素-炭素二重結合を有し、上記電荷輸送物質に対して反応性を有するものと、上記二重結合を有せず反応性を有しないものに大別される。この感光体は耐摩耗性と良好な電気的特性を両立しており注目されるが、バインダー樹脂として反応性を有しないものを使用した場合には、バインダー樹脂と、上記モノマーと電荷輸送物質との反応により生成した硬化物との相溶性が悪く、架橋型電荷輸送層中で層分離が生じ、傷やトナー中の外添剤及び紙粉の固着の原因となることがある。また、上記したように、3次元網目構造が十分に進行せず、架橋結合密度が希薄となるため飛躍的な耐摩耗性を発揮できるまでには至っていない。加えて、この感光体において使用される上記モノマーとして具体的に記載されているものは2官能性のものであり、これらの点で耐摩耗性の点では未だ満足するには至らなかった。また、反応性を有するバインダーを使用した場合には、硬化物の分子量は増大するものの分子間架橋結合数は少なく、上記電荷輸送物質の結合量と架橋密度との両立は難しく、電気特性及び耐摩耗性も充分とはいえないものであった。

20

30

【0049】

また、同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を硬化した化合物を含有する感光層も知られている(例えば、特許文献47参照)。この感光層は架橋結合密度を高められるため高い硬度を有するが、嵩高い正孔輸送性化合物が二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内部応力が高くなり、架橋表面層が長期間の使用においてクラックや剥がれが発生しやすい場合がある。これら従来技術における電荷輸送性構造を化学結合させた架橋感光層を有する感光体においても、現状では十分な総合特性を有しているとは言えない。

【0050】

このように、地汚れは、下引き層だけでなく、電荷発生層及び電荷輸送層もしくは保護層の各層に影響されるものであるため、それらを同時に改善させなければ地汚れを完全に抑制することはできず、感光体の高耐久化を実現することは難しい。しかし、従来技術においては、感光体を構成するそれらすべての層に地汚れを抑制させた例は少なく、またそれらすべての層を同時に改善しようとするとき残留電位上昇が顕著に見られたり、帯電性や残留電位の湿度依存性が増加したり、フィルミングや画像ボケの影響を増加したり、感光体表面の傷により画像欠陥が生じやすくなるなど、地汚れ以外の画質劣化要因が増加し、それにより感光体の高耐久化の実現はなされていなかった。

40

【0051】

【特許文献1】特開昭47 6341号公報

50

【特許文献2】特開昭60	66258号公報	
【特許文献3】特開昭52	10138号公報	
【特許文献4】特開昭58	105155号公報	
【特許文献5】特開昭51	65942号公報	
【特許文献6】特開昭52	82238号公報	
【特許文献7】特開昭55	113045号公報	
【特許文献8】特開昭58	93062号公報	
【特許文献9】特開昭58	58556号公報	
【特許文献10】特開昭60	111255号公報	
【特許文献11】特開昭59	17557号公報	10
【特許文献12】特開昭60	32054号公報	
【特許文献13】特開昭64	68762号公報	
【特許文献14】特開昭64	68763号公報	
【特許文献15】特開昭64	73352号公報	
【特許文献16】特開昭64	73353号公報	
【特許文献17】特開平1	118848号公報	
【特許文献18】特開平1	118849号公報	
【特許文献19】特開昭58	95351号公報	
【特許文献20】特開昭59	93453号公報	
【特許文献21】特開平4	170552号公報	20
【特許文献22】特開平6	208238号公報	
【特許文献23】特開平6	222600号公報	
【特許文献24】特開平8	184979号公報	
【特許文献25】特開平9	43886号公報	
【特許文献26】特開平9	190005号公報	
【特許文献27】特開平9	288367号公報	
【特許文献28】特開平5	100461号公報	
【特許文献29】特開平5	210260号公報	
【特許文献30】特開平7	271072号公報	
【特許文献31】特開平5	80572号公報	30
【特許文献32】特開平6	19174号公報	
【特許文献33】特開2001	-19871号公報	
【特許文献34】特開平8	-110649号(特許第3535618号)公報	
【特許文献35】特開平1	-299874号(特許第2512081号)公報	
【特許文献36】特開平3	-269064号(特許第2584682号)公報	
【特許文献37】特開平2	-8256号(特公平7-91486号)公報	
【特許文献38】特開昭64	-17066号(特公平7-97221号)公報	
【特許文献39】特開平11	-5919号(特許第3003664号)公報	
【特許文献40】特開平3	-255456号(特許第3005052号)公報	
【特許文献41】特開2001	-154379号公報	40
【特許文献42】特開昭56	-48637号公報	
【特許文献43】特開昭64	-1728号公報	
【特許文献44】特開平4	-281461号公報	
【特許文献45】特許第3262488号公報		
【特許文献46】特許第3194392号公報		
【特許文献47】特開2000	-66425号公報	
【特許文献48】特開平6	-293769号公報	
【特許文献49】特開平3	-109460号公報	
【特許文献50】特開2000	-206723号公報	
【特許文献51】特開2001	-34001号公報	50

- 【特許文献52】特開平5 - 1 1 3 6 8 8号公報
- 【特許文献53】特開昭6 1 - 2 3 9 2 4 8号公報
- 【特許文献54】特開2 0 0 1 - 2 8 1 5 7 8号公報
- 【特許文献55】特開2 0 0 5 - 1 0 6 6 2号公報
- 【特許文献56】特開2 0 0 3 - 2 0 5 6 4 2号公報
- 【特許文献57】特開2 0 0 2 - 1 1 3 9 0 3号公報
- 【特許文献58】特開2 0 0 2 - 1 0 7 9 8 8号公報
- 【特許文献59】特開2 0 0 2 - 3 0 3 9 9 7号公報
- 【特許文献60】特開2 0 0 5 - 2 5 1 8 0号公報
- 【特許文献61】特開2 0 0 4 - 2 8 6 8 3 1号公報
- 【特許文献62】特開2 0 0 5 - 0 1 7 3 8 1号公報
- 【特許文献63】特開平5 - 2 9 4 0 0 5号公報

10

【非特許文献1】Japan Hardcopy '89論文集、p. 103、1989年

【非特許文献2】Moser等による「Phthalocyanine Compounds」(1963年)、「The Phthalocyanines」(1983年)

【非特許文献3】日本画像学会誌、第44巻、第3号、P149、(2005年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0052】

20

従って、本発明の目的は、コンパクトな画像形成装置であり、高速で繰り返し使用した際に、異常画像の発生がなく、安定で解像度の高い画像を出力する画像形成装置を提供することにある。

具体的には、帯電手段、複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行う手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、高耐久で高速画像出力が可能な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】

【0053】

本発明者らは、小型高速デジタル電子写真装置において、繰り返し使用時においても高精細の画像を出力するため数々の検討を行なったところ、感光体線速が300mm/sec以上であり、複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行い、かつ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層及び感光層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該感光層中にCuK線(波長1.542)に対するブラッグ角2θの回折ピーク(±0.2°)として、少なくとも27.2°に最大回折ピークを有し、更に9.4°、9.6°、24.0°に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有し、かつ、前記7.3°のピークと9.4°のピークの間にはピークを有さず、更に26.3°にピークを有さず、かつ1次粒子の平均粒子サイズが0.25µm以下のチタニルフタロシアニン結晶を含むことによって、上記問題点を解決できることを見出した。

30

40

【0054】

更に、感光体に下記式(A)、式(B)で定義される電界強度が30(V/µm)以上の帯電を行うことで、上記問題点をより効果的に解決できることを見出した。

1) 感光層が感光体の表面にある感光体の場合

電界強度 (V/µm)

= 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) / (感光層膜厚) (µm) (A)

2) 感光層の表面上に保護層が設けられた感光体の場合

電界強度 (V/µm)

= 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) /

50

(感光層膜厚 + 保護層膜厚) (μm)
(B)

【0055】

このような感光体に印加する電界強度 $30\text{ V} / \mu\text{m}$ 以上は、電子写真における一般的な電界強度よりも大きいものであり、特に、高速で高解像度の書き込みを行う複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行う高速デジタル電子写真装置において、より効果を得られるものである。

しかし、前述の如く、従来公知のチタニルフトロシアニンを用いた場合は高電界強度下では、種々の不具合が発生し、実使用上は、より低電界強度下で使わざるを得ない状況であった。

10

本発明の効果の詳細な理由は不明であるが、我々の検討結果では、ここまで知られている 27.2° に最大回折ピークを有する他のチタニルフトロシアニン結晶に比べ、本発明に用いられるチタニルフトロシアニン結晶の化学的な安定性が高いことに由来し、地汚れの発生を低減化できることに起因しているものと推定される。

【0056】

ところで、書き込み光のビームを小さくして、形成されるドットを小さくすることにより解像度を向上することは既に知られている。また、感光体への印加電圧を高くして、感光体にかかる電界強度を大きくすることにより、感光体内部で生成した光キャリアの移動の直線性を増し、静電潜像におけるドットの拡散を押さえることも既に知られている。これらを組み合わせることが出来れば、感光体内部で小さい径のドット(光キャリアの群)を形成し、電極(導電性支持体)と感光体表面の間の電気力線を強めることにより、光キャリアの持つクーロン反発を抑え、光キャリアを電気力線に沿って移動させることにより、小径ビームで書き込んだドットの形状そのものが感光体表面電位プロファイル(静電潜像のドット)として形成できることになる。

20

【0057】

しかしながら、感光体に印加する電界強度の上昇は、支持体から感光層への電荷注入、感光層内部での熱キャリア発生の促進を促し、結果として地汚れの発生を促進させてしまう。この現象は、一般的には光キャリア発生効率の高い電荷発生物質を用いた場合には顕著であり、前述のCuK線(波長 1.542)に対するブラッグ角 2 の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有するチタニルフトロシアニン結晶を用いた場合には、電界強度として高々 $30\text{ V} / \mu\text{m}$ 程度未満の領域で使用されているのが実情であった。

30

【0058】

このように、プロセスを制御する有効な手段が開発されていながら、その特長を生かす有効な感光体が開発されてないため、高画質化のために高い電界強度を印加することができずに、感光体上への書き込みドットに忠実な静電潜像の形成、静電潜像に忠実なトナー現像ができないといった問題点が残存しているのが現状であるが、本発明ではこれを解決している。

【0059】

即ち、上記課題は、下記本発明(1)~(29)により解決される。

40

(1) 少なくとも帯電手段、複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行う手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、感光体線速が $300\text{ mm} / \text{sec}$ 以上で動作され、前記帯電部材から前記感光体に印加される下記式(A)または式(B)で定義される電界強度が $30(\text{V} / \mu\text{m})$ 以上、 $50(\text{V} / \mu\text{m})$ 以下であり、且つ電子写真感光体が導電性支持体上に少なくともN-メトキシメチル化ナイロンを含む膜厚が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上である電荷ブロッキング層、無機顔料と熱硬化型樹脂を含み且つ前記熱硬化型樹脂がアルキッド樹脂/メラミン樹脂の混合物であるモアレ防止層および電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した感光層を順に積層してなる電子写真感光体であり、該感光層中にCuK線の特性X線(波長 1.542)に対するブラッグ角 2 の回折ピーク(\pm

50

0.2°)として、少なくとも27.2°に最大回折ピークを有し、更に9.4°、9.6°、24.0°に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有し、7.3°のピークと9.4°のピークの間にはピークを有さず、更に26.3°にピークを有さない結晶型で、一次粒子を透過型電子顕微鏡を用いた観察による算術平均粒子サイズが0.25 μm以下であるチタニルフタロシアニン結晶を含むことを特徴とする画像形成装置。

1) 感光層が感光体の表面にある感光体の場合

$$\text{電界強度 (V / } \mu\text{m)} = \frac{\text{現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V)}}{\text{(感光層膜厚) (} \mu\text{m)}} \quad (\text{A})$$

2) 感光層の表面上に保護層が設けられた感光体の場合

$$\text{電界強度 (V / } \mu\text{m)} = \frac{\text{現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V)}}{\text{(感光層膜厚 + 保護層膜厚) (} \mu\text{m)}} \quad (\text{B})$$

10

【0060】

(2) 前記感光層もしくは電荷輸送層上に保護層を有することを特徴とする前記(1)に記載の画像形成装置。

【0062】

(3) 前記モアレ防止層が無機顔料とバインダー樹脂を含有し、両者の容積比が1/1乃至3/1の範囲であることを特徴とする前記(1)乃至(2)の何れかに記載の画像形成装置。

【0063】

(4) 前記無機顔料が酸化チタンであることを特徴とする前記(1)乃至(3)の何れかに記載の画像形成装置。

(5) 前記酸化チタンが平均粒径の異なる2種類の酸化チタンであり、平均粒径が大きい方の酸化チタン(T1)の平均粒径を(D1)とし、他方の酸化チタン(T2)の平均粒径を(D2)とした場合、 $0.2 < (D2 / D1) \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする前記(4)に記載の画像形成装置。

(6) 前記酸化チタン(T2)の平均粒径(D2)が、 $0.05 \mu\text{m} < D2 < 0.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記(5)に記載の画像形成装置。

(7) 前記平均粒径の異なる2種の酸化チタンの混合比率(重量比)が、 $0.2 \leq T2 / (T1 + T2) \leq 0.8$ であることを特徴とする前記(5)又は(6)に記載の画像形成装置。

20

30

【0068】

(8) 前記感光層もしくは電荷輸送層が少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記(1)乃至(7)の何れかに記載の画像形成装置。

【0069】

(9) 前記保護層が比抵抗 $10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上の無機顔料あるいは金属酸化物を含有することを特徴とする前記(2)乃至(8)の何れかに記載の画像形成装置。

(10) 前記保護層が高分子電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記(2)乃至(9)の何れかに記載の画像形成装置。

(11) 前記保護層のバインダー樹脂が、架橋構造を有することを特徴とする前記(2)乃至(10)の何れかに記載の画像形成装置。

(12) 前記架橋構造を有するバインダー樹脂の構造中に、電荷輸送部位を有することを特徴とする前記(11)に記載の画像形成装置。

【0070】

(13) 前記保護層が、少なくとも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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されることを特徴とする前記(2)乃至(12)の何れかに記載の画像形成装置。

(14) 前記保護層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合

40

50

性モノマーの官能基が、アクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする前記(13)に記載の画像形成装置。

【0071】

(15) 前記保護層に用いられる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における官能基数に対する分子量の割合(分子量/官能基数)が、250以下であることを特徴とする前記(13)又は(14)に記載の画像形成装置。

(16) 前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の官能基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする前記(13)乃至(15)の何れかに記載の画像形成装置。

(17) 前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送性構造が、トリアリールアミン構造であることを特徴とする前記(13)乃至(16)の何れかに記載の画像形成装置。

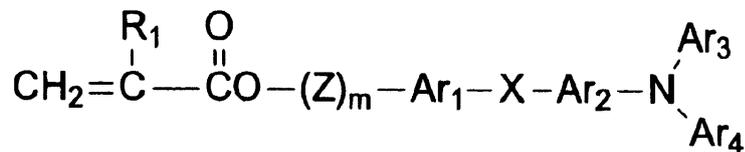
10

【0072】

(18) 前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(1)又は(2)の少なくとも一種以上であることを特徴とする前記(13)乃至(17)の何れかに記載の画像形成装置。

【化1】

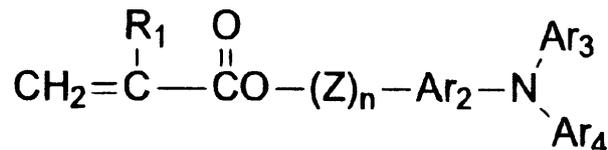
一般式(1)



20

【化2】

一般式(2)



30

{式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、-COOR₇(R₇は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくはCONR₈R₉(R₈及びR₉は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、Ar₁、Ar₂は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。Ar₃、Ar₄は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。Xは単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。Zは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アルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。m、nは0~3の整数を表わす。}

40

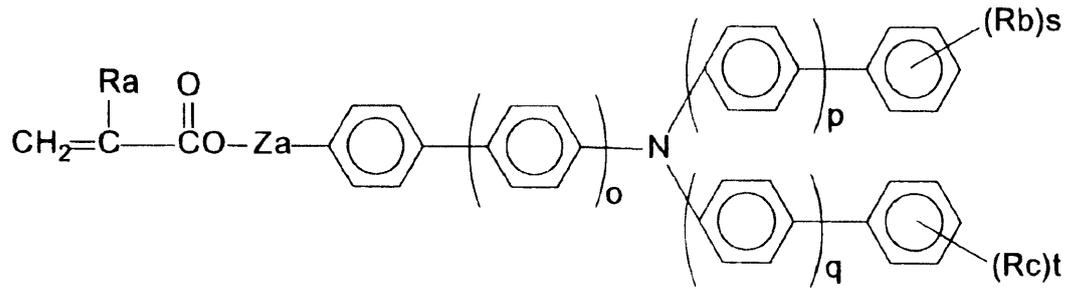
【0073】

(19) 前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(3)の少なくとも一種以上であることを特徴とする前記(13)乃至(18)の何れかに記載の画像形成装置。

50

【化3】

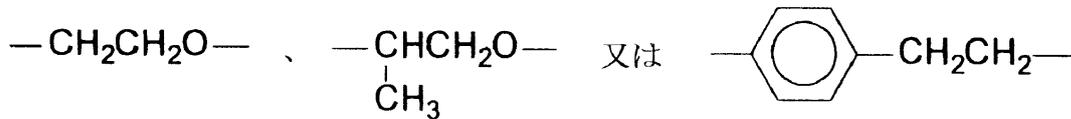
一般式(3)



10

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ0又は1の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数1~6のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は0~3の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化4】



20

を表わす。)

【0074】

(20) 前記保護層に用いられる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の成分割合が、保護層全量に対し30~70重量%であることを特徴とする前記(13)乃至(19)の何れかに記載の画像形成装置。

(21) 前記保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の成分割合が、保護層全量に対し30~70重量%であることを特徴とする前記(13)乃至(20)の何れかに記載の画像形成装置。

30

(22) 前記保護層の硬化手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする前記(13)乃至(21)の何れかに記載の画像形成装置。

【0075】

(23) 前記画像形成装置に用いられる転写手段が、感光体上に形成されたトナー像を直接被転写体に転写する直接転写方式であることを特徴とする前記(1)乃至(22)の何れかに記載の画像形成装置。

(24) 前記画像形成装置において、非書き込み部における転写後で、徐電工程前の感光体表面電位が、絶対値として、100V以下であることを特徴とする前記(23)に記載の画像形成装置。

(25) 前記画像形成装置において、光除電機構を用いないことを特徴とする前記(1)乃至(24)の何れかに記載の画像形成装置。

40

【0076】

(26) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする前記(1)乃至(25)の何れかに記載の画像形成装置。

(27) 前記マルチビーム露光手段に用いる光源が3個以上の面発光レーザで構成されていることを特徴とする前記(1)乃至(26)の何れかに記載の画像形成装置。

(28) 前記マルチビーム露光手段に用いる光源が3個以上の面発光レーザで構成され、かつ2次的に配列されていることを特徴とする前記(27)に記載の画像形成装置。

【0077】

50

(2 9) 感光体と少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれた 1 つの手段とが一体となった、装置本体と着脱自在なカートリッジを搭載していることを特徴とする前記 (1) 乃至 (2 8) の何れかに記載の画像形成装置。

【発明の効果】

【 0 0 7 8 】

本発明によれば、マルチレーザービーム露光を用いて非常に高速な画像出力を行う画像形成装置であり、高速で繰り返し使用した際に、異常画像の発生がなく、安定で解像度の高い画像を出力する画像形成装置が提供される。

具体的には、高画質な画像を形成するため、複数のレーザービームを用いて感光体表面に静電潜像を形成するためのマルチビーム露光を行うことで 6 0 0 d p i 以上の書き込みを行うことにより静電潜像を形成する画像形成装置において、導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層および感光層を順に積層してなる層構造で、且つ特定結晶型で特定粒子サイズのチタニルフタロシアン結晶を含有する感光体を使用することにより、露光条件の違いによって引き起こされる細線画像、ドット画像の濃度、太さ、シャープさのバラツキが押さえられ、良好なハーフトーン画像、カラー画像の再現性の良い高精細な画像が、線速 3 0 0 m m / s e c 以上の高速で安定に出力可能な画像形成装置が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 7 9 】

初めに図面を用いて本発明の画像形成装置を詳しく説明する。

図 5 は、本発明の画像形成装置を説明するための概略図であり、後に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図 5 において、感光体 (1) は導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、及び感光層が設けられてなり、感光層には C u K 線の特性 X 線 (波長 1 . 5 4 2) に対するブラッグ角 2 の回折ピーク (± 0 . 2 °) として、少なくとも 2 7 . 2 ° に最大回折ピークを有し、更に 9 . 4 ° 、 9 . 6 ° 、 2 4 . 0 ° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7 . 3 ° にピークを有し、かつ、前記 7 . 3 ° のピークと 9 . 4 ° のピークの間にはピークを有さず、更に 2 6 . 3 ° にピークを有さない結晶型で、一次粒子の平均粒子サイズが 0 . 2 5 μ m 以下であるチタニルフタロシアン結晶を含有してなる。感光体 (1) はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。

【 0 0 8 0 】

帯電部材 (3) には、コロトロン方式、スコロトロン方式、帯電部材を感光体表面に直接接触して放電によって帯電する接触帯電方式や導電性の帯電部材から感光体に電荷を注入して行う注入帯電方式、帯電部材を感光体に接触させないで、数 1 0 μ m ~ 数 1 0 0 μ m のギャップを維持して行う近接帯電方式など、公知の帯電部材が良好に使用される。

この帯電部材により、感光体に帯電が行われ、電界強度が印加される。感光体に印加される電界強度は 2 0 V / μ m 以上で、高いほどマルチビームによる前述の同時露光、順次露光による線画像、ドット画像の不均一性の低減、ドットの画像濃度、シャープさなど再現性は良好になり、3 0 V / μ m 以上であれば、より好ましい。しかし感光体の絶縁破壊や現像時のキャリア付着の問題を生み出す可能性があり、上限値は概ね 6 0 V / μ m 以下、より好ましくは 5 0 V / μ m 以下である。

【 0 0 8 1 】

また、帯電方式のうち、少なくとも感光体への主帯電に用いられる帯電部材 (図 5 には帯電チャージャ (3) として表記されている) としては、スコロトロン帯電方式が望ましい。

また、画像露光部 (5) には、半導体レーザー (L D) 素子を感光体の副走査方向に複数配列したマルチビーム書き込みヘッドを組み入れた光源が使用される。

【 0 0 8 2 】

図 2 3 に本発明で用いるマルチビーム露光手段の一例を示す。

複数の発光点(301a)を1次元又は2次元に配置した光源(301)から出た複数のレーザービームはコリメートレンズ(302)によって平行拘束あるいは略平行拘束になり、シリンダリカルレンズ(303)、アパーチャー(304)を介して回転多面鏡(ポリゴンミラー)(305)によって主走査方向に偏向させられる。

回転多面鏡によって偏向されたレーザービームは走査レンズ1(306a)、走査レンズ2(306b)によって収束光となり、反射鏡1, 2, 3(307a, 307b, 307c)を介して感光体表面に結像され、主走査方向に走査される。

マルチビーム露光手段の光源としては端面発光レーザーおよび、面発光レーザーが使用可能である。特に面発光レーザーは発光点を2次元に配列したレーザーアレイを形成することができ、画像形成装置の高速化、小型化、画像の解像度向上に有効である。

10

【0083】

一般に解像度を高くして書き込みを行うとそれだけ書き込みに時間がかかることになり、書き込みが画像形成速度の律速になってしまう。マルチビーム書き込みヘッドを用いることで、1ビーム書き込みの場合より、より高精細で、高速な画像形成が可能となる。又、本発明で用いられる特定結晶構造のチタニルフタロシアニン顔料含有の感光体と併用することで、前述のマルチビーム特有の異常画像の発生もなく、感光体線速で300mm/sec以上の高速画像が可能になる。

尚、本発明の実施例では、4個の端面発光LD素子を副走査方向に配列したマルチビーム書き込みヘッドと面発光レーザーを4×4個に2次元配列したレーザーアレイを用いたが、本発明はそれに制限されるものではない。

20

【0084】

現像ユニット(6)は、使用するトナーの帯電極性により、正規現像にも反転現像にも対応可能である。感光体の帯電極性と逆極性のトナーを使用した場合には正規現像が使用され、同極性のトナーを用いた場合には反転現像によって、静電潜像が現像される。先の画像露光部に使用する光源によっても異なるが、近年使用するデジタル光源の場合には、一般的に画像面積率が低いことに対応して、書込部分にトナー現像を行なう反転現像方式が光源の寿命等を考慮すると有利である。また、トナーのみで現像を行なう1成分方式と、トナーおよびキャリアからなる2成分現像剤を使用した2成分方式の2通りの方法があるが、いずれの場合にも良好に使用できる。

【0085】

また、感光体上の形成されたトナー像は、転写紙に転写されることで転写紙上の画像となるものであるが、この際、2つの方法がある。1つは図5に示すような感光体表面に現像されたトナー像を転写紙に直接転写する方法と、もう1つはいったん感光体から中間転写体にトナー像が転写され、これを転写紙に転写する方法である。いずれの場合にも本発明において用いることができる。特に、感光体表面に形成されたトナー像を被転写体(出力する紙など)に直接転写する直接転写方式が良好に用いられる。

30

また、図5には転写部材として転写チャージャ(10)を記載しているが、転写手段としては転写搬送ベルト、転写ローラを用いることも可能である。なお、転写時の電圧/電流印加方式としては、定電圧方式、定電流方式のいずれの方式も用いることが可能であるが、転写電荷量を一定に保つことができ、安定性に優れた定電流方式がより望ましい。このような転写部材は、構成上、本発明の構成を満足できるものであれば、公知のものを使用することができる。

40

【0086】

この際、転写後の感光体表面電位が繰り返し使用における感光体の静電疲労に大きな影響を及ぼす。即ち、感光体の静電疲労は感光体の通過電荷量により大きく左右される。この通過電荷量とは、感光体の膜厚方向を流れる電荷量に相当する。感光体の画像形成装置中の動作として、メイン帯電器により所望の帯電電位に帯電され(ほとんどの場合負帯電される)、原稿に応じた入力信号に基づき光書き込みが行われる。この際、書き込みが行われた部分は光キャリアが発生し、表面電荷を中和する(電位減衰する)。この時、光キャリア発生量に依存した電荷量が感光体膜厚方向に流れる。

50

【 0 0 8 7 】

一方、光書き込みが行われぬ領域（非書き込み部）は、現像工程・転写工程を経て、光除電工程に進む（必要に応じて、その前にクリーニング工程が施される）。除電手段としては通常光除電方式が用いられるが、ここで、感光体の表面電位がメイン帯電により施された電位に近い状態（暗減衰分は除く）であると、光書き込みが行われた領域とほぼ同じ量の電荷量が光除電によって感光体膜厚方向に流れることになる。一般的に、現在の原稿は書き込み率が低いため、この方式であると、繰り返し使用における感光体の通過電荷量は除電工程で流れる電流がほとんどということになる（書き込み率が10%であるとすると、除電工程で流れる電流は、全体の9割を占めることになる）。

【 0 0 8 8 】

この通過電荷は、感光体を構成する材料の劣化を引き起こす等、感光体静電特性に大きく影響を及ぼす。その結果、通過電荷量に依存して、特に感光体の残留電位を上昇させる。感光体の残留電位が上昇すると、感光層にかかる実質的電界強度が弱くなり、前述の如く感光体の相反則不軌がひどくなり、本発明で使用されるマルチビーム画像露光特有の異常画像が発生しやすくなり、更には、本発明で使用されるネガ・ポジ現像では、画像濃度が低下することになり、大きな問題となる。従って、画像形成装置内での感光体の長寿命化（高耐久化）を狙うためには、如何に感光体の通過電荷量を小さくするかという課題が存在する。

これに対して、光除電を行わないという考え方もあるが、メイン帯電器の帯電能力が大きくなると、帯電の安定化が図れず、残像のような問題を生じる場合がある。

【 0 0 8 9 】

感光体の通過電荷は、感光体表面に帯電された電位（これにより生じた電界）により、光照射が行われることにより、発生した光キャリアが移動することにより生じる。従って、感光体表面電位を光以外の手段で減衰させることが出来れば、感光体1回転（画像形成1サイクル）あたりの通過電荷量を低減することが出来る。

このためには、転写工程において転写バイアスを調整することにより、感光体通過電荷量を調整することが有効である。即ち、メイン帯電により帯電され、書き込みが行われぬ非書き込み部は、暗減衰量を除き、帯電された電位に近い状態で転写工程に突入する。この際、メイン帯電器により帯電された極性側の絶対値として100V以下まで低減することにより、引き続き除電工程に突入しても光キャリア発生がほとんど行われず、通過電荷が生じない。この値は、0Vにより近いほど望ましい。

【 0 0 9 0 】

更には、転写バイアスの調整により、メイン帯電により施される帯電極性とは逆極性に感光体表面電位が帯電するように転写バイアスを印加させることにより、光キャリアが絶対に発生しないため、より望ましい。但し、逆極性にまで帯電するような転写条件では、場合により転写チリを多く発生させたり、次の画像形成プロセス（サイクル）のメイン帯電が追いつかない場合が出てくる。その場合には、残像のような不具合が発生する場合があるため、逆極性の絶対値として100V以下であることが望ましい。

【 0 0 9 1 】

除電ランプ（2）等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【 0 0 9 2 】

かかる光源等は、図5に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

先の帯電方式においてAC成分を重畳して使用する場合や、感光体の残留電位が小さい

10

20

30

40

50

場合等は、この除電機構を省略することもできる。また、光学的な除電ではなく静電的な除電機構（例えば、逆バイアスを印加したあるいはアース接地した除電ブラシなど）を用いることもできる。前述のように書き込み率の小さな原稿では、光除電の影響は大きく、次の画像形成サイクルにおいて残像などの影響がない限り、光除電を用いない方が好ましい。

図中、9はレジストローラ、12は分離爪、13はクリーニング前チャージャである。

【0093】

また、現像ユニット(6)により感光体(1)上に現像されたトナーは、転写紙(7)に転写されるが、感光体(1)上に残存するトナーが生じた場合、ファアブラシ(14)およびブレード(15)により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニング
10
ブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファアブラシ、マグファアブラシを始めとする公知のものが用いられる。

【0094】

図6は、本発明のタンデム方式のフルカラー画像形成装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図6において、符号(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)はドラム状の感光体であり、感光体は導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、及び感光層が設けられてなり、感光層にはCuK線の特性X線(波長1.542)に対するブラッグ角2の回折ピーク(±0.2°)として、少なくとも27.2°に最大回折ピークを有し、更に9.4°、9.6°、24.0°に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有し、かつ、前記7.3°のピークと9.4°のピークの間にはピークを有さず、更に26.3°にピークを有さない結晶型で、一次粒子の平均粒子サイズが0.25μm以下であるチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる
20

【0095】

この感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)は図中の矢印方向に300mm/sec以上の速度で回転し、その周りに少なくとも回転順にスコロトロン方式の帯電部材(2C)、(2M)、(2Y)、(2K)、現像部材(4C)、(4M)、(4Y)、(4K)、クリーニング部材(5C)、(5M)、(5Y)、(5K)が配置されている。帯電部材(2C)、(2M)、(2Y)、(2K)は、感光体表面を均一に帯電するための帯電装置を構成する帯電部材である。この帯電部材(2C)、(2M)、(2Y)、(2K)と現像部材(4C)、(4M)、(4Y)、(4K)の間の感光体表面側より、図示しない半導体レーザー(LD)素子を感光体の副走査方向に4個配列したマルチビーム書き込みヘッドを組み入れた光源から発振されるそれぞれ複数のレーザー光(3C)、(3M)、(3Y)、(3K)が照射され、感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)に静電潜像が形成されるようになっている。そして、このような感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)を中心とした4つの画像形成要素(6C)、(6M)、(6Y)、(6K)が、転写材搬送手段である転写搬送ベルト(16)に沿って並置されている。転写搬送ベルト(16)は各画像形成ユニット(6C)、(6M)、(6Y)、(6K)の現像部材(4C)、(4M)、(4Y)、(4K)とクリーニング部材(5C)、(5M)、(5Y)、(5K)の間で感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)に当接しており、転写搬送ベルト(16)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(11C)、(11M)、(11Y)、(11K)が配置されている。各画像形成要素(6C)、(6M)、(6Y)、(6K)は現像装置内部のトナーの色が異なることであり、その他は全て同様の構成となっている。
30
40

【0096】

図6に示す構成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なわれる。まず、各画像形成要素(6C)、(6M)、(6Y)、(6K)において、感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)が矢印方向に300mm/sec以上の速度で回転し、スコロトロン方式の帯電部材(2C)、(2M)、(2Y)、(2K)によ
50

り、感光体の電界強度が $30\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上($60\text{ V}/\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ V}/\mu\text{m}$ 以下)になるように帯電される。次に図示しない半導体レーザー(LD)素子を感光体の副走査方向に4個配列したマルチビーム書き込みヘッドを組み入れた光源から発振されるそれぞれ複数のレーザー光(3C)、(3M)、(3Y)、(3K)により、 600 dpi 以上の解像度で書き込みが行われ、作成する各色の画像に対応した静電潜像が形成される。次に現像部材(4C)、(4M)、(4Y)、(4K)により潜像を現像してトナー像が形成される。現像部材(4C)、(4M)、(4Y)、(4K)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なう現像部材で、4つの感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)上で作られた各色のトナー像は転写紙上で重ねられる。転写紙(7)は給紙コロによりトレイから送り出され、一対のレジストローラ(9)で一旦停止し、上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(16)に送られる。転写搬送ベルト(16)上に保持された転写紙(7)は搬送されて、各感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)との当接位置(転写部)で各色トナー像の転写が行なわれる。感光体上のトナー像は、転写ブラシ(11C)、(11M)、(11Y)、(11K)に印加された転写バイアスと感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)との電位差から形成される電界により、転写紙(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転写紙(7)は定着装置(18)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、転写部で転写されずに各感光体(1C)、(1M)、(1Y)、(1K)上に残った残留トナーは、クリーニング装置(5C)、(5M)、(5Y)、(5K)で回収される。なお、図6の例では画像形成要素は転写紙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ものである。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((6C)、(6M)、(6Y))が停止するような機構を設けることは本発明に特に有効に利用できる。

【0097】

また、先に述べたように転写後の感光体表面電位が、メイン帯電極性側 100 V 以下、好ましくは逆極性、更に好ましくは逆極性側 100 V 以下に制御することにより、感光体の繰り返し使用における残留電位の上昇を低減化することが出来、有効である。

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、各々の電子写真要素はプロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置(部品)である。

【0098】

プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図7に示すものが挙げられる。感光体(101)は導電性支持体上に少なくとも電荷プロッキング層、モアレ防止層、及び感光層が設けられてなり、感光層にはCuK α 線の特性X線(波長 1.542 \AA)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、かつ、前記 7.3° のピークと 9.4° のピークの間にはピークを有さず、更に 26.3° にピークを有さない結晶型で、一次粒子の平均粒子サイズが $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるチタニルフタロシアニン結晶を含有してなる。

【0099】

画像露光部(103)には、半導体レーザー(LD)素子を感光体の副走査方向に複数配列したマルチビーム書き込みヘッドを組み入れた光源(103)が用いられ、帯電部材(102)には、前述のようにスコロトロン方式の帯電部材が用いられ、感光体に対して $20\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上好ましくは $30\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上($60\text{ V}/\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ V}/\mu\text{m}$ 以下)の電界強度を印加するものである。図7中、104は現像手段、105は転写

10

20

30

40

50

体、106は転写手段、107はクリッピング手段である。

【0100】

以下、本発明の画像形成装置に用いられる電子写真感光体について詳しく説明する。

導電性支持体上に少なくとも電荷ブロッキング層、モアレ防止層、および感光層を順に形成してなる電子写真感光体であって、該感光層中にCuK α の特性X線(波長1.542)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、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3 $^\circ$ にピークを有し、かつ、前記7.3 $^\circ$ のピークと9.4 $^\circ$ のピークの間にはピークを有さず、更に26.3 $^\circ$ にピークを有さない結晶型で、一次粒子の平均サイズが0.25 μm 以下であるチタニルフタロシアニン結晶を含有するものである。

10

【0101】

この結晶型は、特許文献33に記載されているものであるが、このチタニルフタロシアニン結晶を用いることで、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下を生じない安定な電子写真感光体を得ることができる。特許文献33には、本発明で 사용되는電荷発生物質(同じ結晶型)およびこれを用いた感光体、電子写真装置などが開示されている。しかしながら、600dpi以上あるいは1200dpi以上の解像度で使用される様な状況下で、非常に長期間使用される場合においては、地汚れの発生を引き起こし、感光体の寿命を決定していた。このような現象は、同公報に記載された画像形成装置よりも高速な画像形成装置での使用の場合に、顕著に発現する。本発明者らは、この現象

20

【0102】

また、特許文献33には粒子サイズに関する記載およびそれをコントロールする技術の記載が無く、粒子サイズの適正化がなされていないものであった。本発明においては、粒子サイズをコントロールした特定結晶型のチタニルフタロシアニンを含有し、更に適正な中間層(電荷ブロッキング層とモアレ防止層の積層構造から構成される)を有する感光体を用い、画像形成装置のプロセス条件を適正化することで、より最適な画像形成装置を構築するものである。

30

一方、導電性支持体と感光層の間に、電荷ブロッキング層、モアレ防止層の順に積層した中間層の構成は、前述のように特許文献28等に記載されている技術であるが、高感度を達成できる感光層との組み合わせにおいては、感光層における熱キャリアの発生の影響が大きく、必ずしも地汚れを完全に防止できるものではなかった。この傾向は、本発明で用いるようなチタニルフタロシアニン結晶に代表される長波長に吸収を有する電荷発生物質を用いた場合には顕著な問題となるものであった。

【0103】

従って、両者の技術は未完成の技術であり、上述のような特定結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶を感光層に用い、電荷ブロッキング層、モアレ防止層の順に積層した中間層を有する感光体を作製した場合、高感度と静電的な安定性は発現されるものの、本発明の目的である地汚れ耐久性の向上と帯電部材による絶縁破壊防止に関しては、満足

40

いくものではなかった。このように、電荷発生層あるいは下引き層において、各々地汚れを抑制させる方法は開示されているものの、地汚れ要因は複数存在しており、それらを同時に抑制させないと長期間繰り返し使用される状況下に耐えることは不可能である。それは、非常に小さな地汚れ要因であり、初期状態では問題にならなくても、繰り返し使用されることによって感光体が疲労したり、構成材料の劣化が進行するに伴い、地汚れ要因は成長するためである。従って、地汚れの要因は極力排除するとともに、繰り返し使用における感光体の疲労に対しても安定性を高めることが必要である。しかし、それらを同時に解決し、飛躍的な高耐久化を可能とする方法は開示されていなかった。

50

【 0 1 0 4 】

そこで、前記特定結晶型を有するチタニルフタロシアン結晶の粒子サイズを、以下に示すような方法にて0.25 μm以下に制御するような技術を更に組み合わせる。即ち、多くの要因によって引き起こされる地汚れを抑制するとともに、帯電性の経時安定性を高め、さらに残留電位や環境依存性に対する副作用を最小限にすることによって、繰り返し使用に対しても安定した効果を持続させることに成功し、本発明の目的を達成できることが分かった。

【 0 1 0 5 】

また、チタニルフタロシアン結晶の合成方法として、特許文献48に記載されているように、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が良好に用いられるものである。この方法の最大のメリットは、合成されたチタニルフタロシアン結晶がハロゲン化フリーであることである。チタニルフタロシアン結晶は不純物としてのハロゲン化チタニルフタロシアン結晶を含むと、これを用いた感光体の静電特性において光感度の低下や、帯電性の低下といった悪影響を及ぼす場合が多い(非特許文献1)。本発明においても、特許文献33に記載されているようなハロゲン化フリーチタニルフタロシアン結晶をメインに対象にしているものであり、これらの材料が有効に使用される。

ハロゲン化フリーのチタニルフタロシアンを合成するためには、チタニルフタロシアン合成の際の原材料に、ハロゲン化された材料を使用しないことである。具体的には、後述の方法が用いられる。

【 0 1 0 6 】

ここでまず、本発明で用いられる特定の結晶型を有するチタニルフタロシアン結晶の合成方法について述べる。

初めにチタニルフタロシアン結晶の合成粗品の合成法について述べる。フタロシアン類の合成方法は古くから知られており、非特許文献2、特許文献48等に記載されている。

例えば、第1の方法として、無水フタル酸類、金属あるいはハロゲン化金属及び尿素の混合物を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒が併用される。第2の方法としては、フタロニトリル類とハロゲン化金属を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この方法は、第1の方法で製造できないフタロシアン類、例えば、アルミニウムフタロシアン類、インジウムフタロシアン類、オキソバナジウムフタロシアン類、オキソチタニウムフタロシアン類、ジルコニウムフタロシアン類等に用いられる。第3の方法は、無水フタル酸あるいはフタロニトリル類とアンモニアを先ず反応させて、例えば1,3-ジイミノイソインドリン類等の中間体を製造し、次いでハロゲン化金属と高沸点溶媒中で反応させる方法である。第4の方法は、尿素等存在下で、フタロニトリル類と金属アルコキsidを反応させる方法である。特に、第4の方法はベンゼン環への塩素化(ハロゲン化)が起こらず、電子写真用材料の合成法としては、極めて有用な方法であり、本発明においては極めて有効に使用される。

【 0 1 0 7 】

次に、不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)の合成法について述べる。この方法は、フタロシアン類を硫酸に溶解した後、水で希釈し、再析出させる方法であり、アシッド・ペースト法あるいはアシッド・スラリー法と呼ばれるものが使用できる。

具体的な方法としては、上記の合成粗品を10~50倍量の濃硫酸に溶解し、必要に応じて不溶物を濾過等により除去し、これを硫酸の10~50倍量の十分に冷却した水もしくは氷水にゆっくりと投入し、チタニルフタロシアンを再析出させる。析出したチタニルフタロシアンを濾過した後、イオン交換水で洗浄・濾過を行ない、濾液が中性になるまで十分にこの操作を繰り返す。最終的に、綺麗なイオン交換水で洗浄した後、濾過を行ない、固形分濃度で5~15wt%程度の水ペーストを得る。

【 0 1 0 8 】

この際、イオン交換水で十分に洗浄し、可能な限り濃硫酸を残さないことが重要である。具体的には、洗浄後のイオン交換水が以下のような物性値を示すことが好ましい。即ち、硫酸の残存量を定量的に表せば、洗浄後のイオン交換水のpHや比伝導度で表すことが出来る。pHで表す場合には、pHが6～8の範囲であることが望ましい。この範囲であることにより、感光体特性に影響を与えない硫酸残存量であると判断出来る。このpH値は市販のpHメーターで簡便的に測定することが出来る。また比伝導度で表せば、 $8\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが望ましい(好ましくは $5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $3\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である)。この範囲であれば、感光体特性に影響を与えない硫酸残存量であると判断出来る。この比伝導度は市販の電気伝導率計で測定することが可能である。比伝導度の下限値は、洗浄に使用するイオン交換水の比伝導度ということになる。いずれの測定においても、上記範囲を逸脱する範囲では、硫酸の残存量が多く、感光体の帯電性が低下したり、光感度が悪化したりするので望ましくない。

10

【0109】

このように作製したものが本発明に用いる不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)である。この際、この不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)が、CuK α の特性X線(波長 $1.542\ \text{\AA}$)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも $7.0\sim 7.5^\circ$ に最大回折ピークを有するものであることが好ましい。特に、その回折ピークの半値巾が 1° 以上であることがより好ましい。更に、一次粒子の平均粒子サイズが $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

20

【0110】

次に、結晶変換方法について述べる。

結晶変換は、前記不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)を、CuK α の特性X線(波長 $1.542\ \text{\AA}$)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° に主要なピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有し、かつ、前記 7.3° のピークと 9.4° のピークの間にはピークを有さず、かつ 26.3° にピークを有さない結晶型を有するチタニルフタロシアン結晶に変換する工程である。

30

【0111】

具体的な方法としては、前記不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)を乾燥せずに、水の存在下で有機溶媒と共に混合・攪拌することにより、前記結晶型を得るものである。

この際、使用される有機溶媒は、所望の結晶型を得られるものであれば、いかなる有機溶媒も使用できるが、特にテトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタンの中から選ばれる1種を選択すると、良好な結果が得られる。これら有機溶媒は単独で用いることが好ましいが、これらの有機溶媒を2種以上混合する、あるいは他の溶媒と混合して用いることも可能である。結晶変換に使用される前記有機溶媒の量は、不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)の重量の10倍以上、好ましくは30倍以上の重量であることが望ましい。これは、結晶変換を素早く十分に起こさせると共に、不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)に含まれる不純物を十分に取り除く効果が発現されるからである。尚、ここで使用する不定形チタニルフタロシアン(低結晶性チタニルフタロシアン)は、アシッド・ペースト法により作製するものであるが、上述のように硫酸を十分に洗浄したものを使用することが望ましい。硫酸が残存するような条件で結晶変換を行うと、結晶粒子中に硫酸イオンが残存し、出来上がった結晶を水洗処理のような操作をしても完全には取り除くことが出来ない。硫酸イオンが残存した場合には、感光体の感度低下、帯電性低下を引き起こすなど、好ましい結果を得られない。例えば、特許文献34(比較例)には、硫酸に溶解したチタニルフタロシアンをイオン交換水と共に有機溶媒に投入し結晶変換を行う方法が記載されている。この際、本発明で得られるチ

40

50

タニルフトロシアニン結晶のX線回折スペクトルに類似した結晶を得ることが出来るが、チタニルフトロシアニン中の硫酸イオン濃度が高く、光減衰特性（光感度）が悪いものであるため、本発明のチタニルフトロシアニンの製造方法としては良好なものではない。この理由は、先に述べたとおりである。以上の結晶変換方法は特許文献33に準じた結晶変換方法である。

【0112】

本発明の電子写真感光体に含有される電荷発生物質においては、チタニルフトロシアニン結晶の粒子サイズをより細かくすることにより、地汚れ抑制効果が高くなり、画質安定性並びに高寿命化に対し有効となる。以下にその作製方法を示す。

感光層に含有されるチタニルフトロシアニン結晶の粒子サイズをコントロールするための方法は、大きく2つの方法が挙げられる。1つはチタニルフトロシアニン結晶粒子を合成する際に、 $0.25\mu\text{m}$ より大きい粒子を含まない結晶を合成する方法であり、いま1つはチタニルフトロシアニン結晶を分散した後、 $0.25\mu\text{m}$ より大きい粗大粒子を取り除いてしまう方法である。勿論、両者を併用して用いることはより大きな効果を併せ持つものである。

【0113】

先に、微粒子チタニルフトロシアニン結晶の合成方法を述べる。

チタニルフトロシアニン結晶の粒子サイズをより細かくするために、本発明者らが観察したところによれば、前述の不定形チタニルフトロシアニン（低結晶性チタニルフトロシアニン）は、一次粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下（そのほとんどが $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ 程度）であるが（図8参照）、結晶変換に際しては、結晶成長と共に結晶が変換されることが分かった。通常、この種の結晶変換においては、原料の残存をおそれて十分な結晶変換時間を確保し、結晶変換が十二分に行なわれた後に、濾過を行ない、所望の結晶型を有するチタニルフトロシアニン結晶を得るものである。このため、原料として十分に小さな一次粒子を有する原料を用いているにもかかわらず、結晶変換後の結晶としては一次粒子の大きな結晶（概ね $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ ）を得ているものである（図9参照）。

図中のスケール・バーは、いずれも $0.2\mu\text{m}$ である。

【0114】

図9に示されるように作製されたチタニルフトロシアニン結晶を分散するにあたっては、分散後の粒子サイズを小さなもの（ $0.25\mu\text{m}$ 以下）にするため、強いシエアを与えることで分散を行ない、更には必要に応じて一次粒子を粉砕する強いエネルギーを与えて分散を行なっている。この結果、前述の如き、粒子の一部が所望の結晶型でない結晶型へと転移してしまう可能性を有しているものである。

この点に関して、合成段階からチタニルフトロシアニン結晶の一次粒子サイズをコントロールすることにより、小さいサイズの結晶を得ることにより、この問題を解決する方法が可能であり、本発明には有効に使用される。具体的には、結晶変換に際して結晶成長がほとんど起こらない範囲（図8に観察される不定形チタニルフトロシアニン粒子のサイズが、結晶変換後において遜色ない小ささ、概ね $0.25\mu\text{m}$ 以下に保たれる範囲）で、結晶変換が完了した時点を見極めることで、可能な限り一次粒子サイズの小さなチタニルフトロシアニン結晶を得ようというものである。結晶変換後の粒子サイズは、結晶変換時間に比例して大きくなる。このため前述のように、結晶変換の効率を高くし、短時間で完了させることが重要である。このためには、いくつかの重要なポイントが挙げられる。

【0115】

1つは、結晶変換溶媒を前述のように適正なものを選択し、結晶変換効率を高めること。もう1つは、結晶変換を短時間で完了させるために、溶媒とチタニルフトロシアニン水ペースト（前述の如く作製した原料：不定形チタニルフトロシアニン）を十分に接触させるために強い攪拌を用いるものである。具体的には、攪拌力の非常に強いプロペラを用いた攪拌、ホモジナイザー（ホモミキサー）のような強烈的な攪拌（分散）手段を用いるなどの手法により、短時間で結晶変換を実現させるものである。これらの条件により、原料が残存することなく、結晶変換が充分に行なわれ、かつ結晶成長が起こらない状態のチタ

ニルフトロシアニン結晶を得ることができる。この場合にも、結晶変換に使用する有機溶媒量の適正化が有効な手段である。具体的には、不定形チタニルフトロシアニンの固形分に対して、10倍以上、好ましくは30倍以上の有機溶媒を使用することが望ましい。これにより、短時間で結晶変換を確実なものとすると共に、不定形チタニルフトロシアニン中に含まれる不純物を確実に取り除くことができる。

【0116】

また、上述のように結晶粒子サイズと結晶変換時間は比例関係にあるため、所定の反応（結晶変換）が完了したら、反応を直ちに停止させる方法も有効な手段である。上述のように結晶変換を行なった後、直ちに結晶変換の起こりにくい溶媒を大量に添加することが前記手段として挙げられる。結晶変換の起こりにくい溶媒としては、アルコール系、エステル系などの溶媒が挙げられる。これらの溶媒を結晶変換溶媒に対して、10倍程度加えることにより、結晶変換を停止することができる。

10

【0117】

このようにして作製される一次粒子サイズは、細かいほど感光体の課題に対しては良好な結果を示すものであるが、顔料作製にかかる次工程（顔料の濾過工程）、分散液での分散安定性を考慮すると、あまり小さすぎても副作用がでる場合がある。即ち、一次粒子が非常に細かい場合には、これを濾過する工程において濾過時間が非常に長くなってしまふという問題が発生する。また、一次粒子が細かすぎる場合には、分散液中での顔料粒子の表面積が大きくなるため、粒子の再凝集の可能性が高くなる。したがって、適切な顔料粒子の粒子サイズは、およそ $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $0.2\ \mu\text{m}$ 程度の範囲である。

20

【0118】

図10には、短時間で結晶変換を行った場合のチタニルフトロシアニン結晶のTEM像を示す（図中のスケール・バーは、 $0.2\ \mu\text{m}$ である）。図9の場合とは異なり、粒子サイズが小さくほぼ均一であり、図9に観察されるような粗大粒子は全く認められない。

図10に示されるように一次粒子が小さい状態で作製されたチタニルフトロシアニン結晶を分散するにあたっては、分散後の粒子サイズを小さなもの（ $0.25\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下）にするためには、一次粒子が凝集（集合）して集まって形成する二次粒子をほぐすだけのシェアを与えることで分散が可能である。この結果、必要以上のエネルギーを与えないため、前述の如き、粒子の一部が所望の結晶型でない結晶型へと転移し易い結果は生み出さずに、粒度分布の細かい分散液を容易に作製することが可能である。

30

【0119】

ここでいう平均粒子サイズとは、体積平均粒径であり、超遠心式自動粒度分布測定装置：CAPA-700（堀場製作所製）により求めたものである。この際、累積分布の50%に相当する粒子径（Median径）として算出されたものである。しかしながら、この方法では微量の粗大粒子を検出できない場合があるため、より詳細に求めるには、チタニルフトロシアニン結晶粉末、あるいは分散液を直接、電子顕微鏡にて観察し、その大きさを求めることが重要である。

分散液の更なる観察により、微小欠陥に関して検討した結果、上記現象は次のように理解された。通常、平均粒子サイズを測定するような方法においては、極端に大きな粒子が数%以上も存在するような場合には、その存在が検出できるものであるが、全体の1%以下程度のような微量になってくると、その測定は検出限界以下になってしまうものである。その結果として、平均粒子サイズの測定だけでは粗大粒子の存在が検出されずに、上述のような微小欠陥に関する解釈を困難にしていた。

40

【0120】

図11及び図12に、分散条件を固定して分散時間だけを変更した2種類の分散液の状態を観察した写真を示す。同一条件における分散時間の短い分散液の写真を図11に示すが、分散時間の長い図12と比較して、図11中の黒い粒として観察される粗大粒子が残っている様子が観測される。

この2種類の分散液の平均粒径並びに粒度分布を公知の方法に従って、市販の粒度分布

50

測定装置（堀場製作所製：超遠心式自動粒度分布測定装置、CAPA700）により測定した。その結果を図13に示す。図13における「A」が図11に示す分散液に対応し、「B」が図12に示す分散液に対応する。両者を比較すると、粒度分布に関してはほとんど差が認められない。また、両者の平均粒径値は、「A」が $0.29\mu\text{m}$ 、「B」が $0.28\mu\text{m}$ と求められ、測定誤差を加味した上では、両者に全くの差があるとは判断できない。

【0121】

従って、公知の平均粒径（平均粒子サイズ）の規定だけでは、微量な粗大粒子の残存を検出することはできず、地肌汚れとの関係を明確にすることは難しい。この微量な粗大粒子の存在は、塗工液を顕微鏡レベルで観察することにより、初めて認識されるものであり、これによって地肌汚れとの関係を明らかにすることが可能となった。

10

【0122】

このような結果から、凝集を抑制しつつ、結晶変換時に作製される一次粒子をできる限り小さくするために、結晶変換溶媒を前述のように適正なものを選択し、結晶変換効率を高めつつ、結晶変換を短時間に完了させるために、溶媒とチタニルフタロシアニン水ペースト（前述の如き作製した原料）を十分に接触させるために強い攪拌を用いるような手法は有効であることがわかる。

このような結晶変換方法を採用することにより、一次平均粒子サイズの小さな（ $0.25\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下）チタニルフタロシアニン結晶を得ることができる。特許文献33に記載された技術に加えて、必要に応じて上述のような技術（微細なチタニルフタロシアニン結晶を得るための結晶変換方法）を併用することは、本発明の効果を高めるために有効な手段である。

20

【0123】

続いて、結晶変換されたチタニルフタロシアニン結晶は直ちに濾過されることにより、結晶変換溶媒と分別される。この濾過に際しては、適当なサイズのフィルターを用いることにより行なわれる。この際、減圧濾過を用いることが最も適当である。

その後、分別されたチタニルフタロシアニン結晶は、必要に応じて加熱乾燥される。加熱乾燥に使用する乾燥機は、公知のものがいずれも使用可能であるが、大気下で行なう場合には送風型の乾燥機が好ましい。更に、乾燥速度を早め、本発明の効果をより顕著に発現させるために減圧下の乾燥も非常に有効な手段である。特に、高温で分解する、あるいは結晶型が変化するような材料に対しては有効な手段である。特に 10mmHg よりも真空度が高い状態で乾燥することが有効である。

30

【0124】

このように得られた特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶は、電子写真感光体用電荷発生物質として極めて有用である。しかしながら、先述のように結晶型が不安定であり、分散液を作製する際に結晶型が転移し易いという欠点を有しているものであった。しかしながら、本発明のように一次粒子を限りなく小さなものに合成することにより、分散液作製時に過剰なシエアを与えることなく、平均粒径の小さな分散液を作製することができ、結晶型も極めて安定に（合成した結晶型を変えることなく）作製することができるものである。

40

【0125】

次に分散液の作製方法について述べる。

分散液の作製に関しては一般的な方法が用いられ、前記チタニルフタロシアニン結晶を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、ピーズミル、超音波などを用いて分散することで得られるものである。この際、バインダー樹脂は感光体の静電特性などにより、また溶媒は顔料へのぬれ性、顔料の分散性などにより選択すればよい。

【0126】

次に特定結晶型を有するチタニルフタロシアニン結晶を分散した後に、 $0.25\mu\text{m}$ 以上の粒子を取り除く方法について述べる。

50

既に述べたように、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ニン結晶は、熱エネルギー・機械的シヤ等（*shear*）のストレスにより他の結晶型に容易に結晶転移をすることが知られている。本発明で用いるチタニルフタロシアニン結晶もこの傾向は変わらない。すなわち、微細な粒子を含む分散液を作製するためには、分散方法の工夫も必要であるが、結晶型の安定性と微粒子化はトレード・オフの関係になりがちである。分散条件を最適化することによりこれを回避する方法はあるが、いずれも製造条件を極めて狭くしてしまうものであり、より簡便な方法が望まれている。この問題を解決するために、以下のような方法も有効な手段である。

【0127】

すなわち、結晶転移が起こらない範囲で、できる限り粒子を微細にした分散液を作製後、適当なフィルターで濾過してしまう方法である。この方法では、残存する目視では観察できない（あるいは粒径測定では検出できない）微量な粗大粒子をも取り除くことができ、また粒度分布を揃えるという点からも非常に有効な手段である。具体的には、上述のように作製した分散液を有効孔径が3 μm 以下のフィルター、より好ましくは1 μm 以下のフィルターにて濾過する操作を行ない、分散液を完成させるというものである。この方法によっても、粒子サイズの小さな（0.25 μm 以下、より好ましくは0.2 μm 以下）チタニルフタロシアニン結晶のみを含む分散液を作製することができ、これを用いた感光体を画像形成装置に搭載使用することによって、地汚れに対する余裕度を高めることが可能となり、感光体の高耐久化に対し有効となる。

【0128】

分散液を濾過するフィルターに関しては、除去したい粗大粒子のサイズによって異なるものであるが、本発明者等の検討によれば、600 dpi程度の解像度を必要とする電子写真装置で使用される感光体としては、最低でも3 μm 以上の粗大粒子の存在は画像に対して影響を及ぼす。したがって、有効孔径が3 μm 未満のフィルターを使用すべきである。より好ましくは1 μm 以下の有効孔径を有するフィルターを使用することである。このようなフィルタリング処理を行うことにより、有効孔径よりも細かい粗大粒子も取り除くことが可能であり、粒度分布が狭く、かつ粗大粒子の含まない分散液を作製することが可能になる。

【0129】

この有効孔径に関しては、細かいほど粗大粒子の除去に効果があるものであるが、あまり細かすぎると、必要な顔料粒子そのものも濾過されてしまうため、適切なサイズが存在する。また、細かすぎた場合には、濾過に時間がかかる、フィルターが目詰まりを起こす、ポンプ等を使用して送液する場合には負荷がかかりすぎる等の問題を生じる。なお、ここで使用されるフィルターの材質は、当然のことながら濾過する分散液に使用される溶媒に対して耐性のあるものが使用される。

【0130】

濾過に際しては、濾過される分散液中の粗大粒子量があまりにも多い場合、取り除かれる顔料が多くなり、濾過後の分散液の固形分濃度が変化したりして好ましくない。従って、濾過を行う際には適切な粒度分布（粒子サイズ、標準偏差）が存在する。本発明のように、濾過による顔料のロス、フィルターの目詰まり等がなく、効率よく濾過を行うためには、濾過前の分散液に平均粒子サイズ（体積平均粒径）が0.3 μm 以下で、その標準偏差が0.2 μm 以下に分散しておくことが望ましい。

【0131】

このような分散液の濾過操作を加えることによっても、粗大粒子を取り除くことが可能になり、ひいては分散液を使用した感光体で発生する地汚れを低減化することが出来る。上述のように、より細かいフィルターを使用するほど、その効果は大きなもの（確実なもの）になるが、顔料粒子そのものが濾過されてしまう場合が存在してしまう。このような場合には、先に述べたチタニルフタロシアニン一次粒子を微細化合成する技術と併用することは、非常に大きな効果を発するものである。即ち、(i)微細化チタニルフタロシア

10

20

30

40

50

ニンを合成し、これを使用することにより、分散時間の短縮化・分散ストレスの低減化が図れ、分散における結晶転移の可能性が小さくなる。(i i) 分散によって残存する粗大粒子サイズが、微細化しない場合よりも小さいため、より小さなフィルターを使用することが可能になり、粗大粒子の除去効果がより確実なものとなる。また、除去されるチタニルフタロシアニン粒子量が低減し、濾過前後における分散液組成の変化が少なく、安定した製造が可能になる。(i i i) その結果、製造される感光体は安定して地汚れ耐性の高い感光体が製造されることになる。

【 0 1 3 2 】

続いて、本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明する。

図 1 4 は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 (2 0 1) 上に、電荷ブロッキング層 (2 0 5)、モアレ防止層 (2 0 6)、特定の結晶型を有し特定平均粒子サイズ以下のチタニルフタロシアニン結晶を含有する感光層 (2 0 4) が順に積層された構成をとっている。

10

図 1 5 は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 (2 0 1) 上に、電荷ブロッキング層 (2 0 5)、モアレ防止層 (2 0 6)、特定の結晶型を有し特定平均粒子サイズ以下のチタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層 (2 0 7)、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層 (2 0 8) が順に積層された構成をとっている。

図 1 6 は、本発明に用いられる電子写真感光体の更に別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体 (2 0 1) 上に、電荷ブロッキング層 (2 0 5)、モアレ防止層 (2 0 6)、特定の結晶型を有し特定平均粒子サイズ以下のチタニルフタロシアニン結晶を含有する電荷発生層 (2 0 7)、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層 (2 0 8)、保護層 (2 0 9) が順に積層された構成をとっている。

20

【 0 1 3 3 】

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

30

【 0 1 3 4 】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したのも、本発明の導電性支持体として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITO などの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ - N - ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

40

【 0 1 3 5 】

更に、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン (登録商標) などの素材

50

に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体として良好に用いることができる。

【0136】

次に、電荷ブロッキング層とモアレ防止層を説明する。このような下引き層の役割は、感光体の帯電時に導電性支持体に誘起される逆極性の電荷の注入を抑制したり、モアレを防止したり、素管の欠陥を隠蔽したり、感光層の接着性を維持するなど多くの役割を有している。通常の下引き層が一層の場合には、導電性支持体からの電荷注入を抑制すると残留電位が上昇する傾向を示し、逆に残留電位を低減させようとすると地汚れは悪化する。このようなトレード・オフの関係を複数の下引き層を形成することによって機能分離した結果、残留電位に大きな影響を与えずに地汚れ抑制効果が顕著に向上できる。本発明においては、複数の下引き層を積層することによって効果が発揮されるものであるが、特に無機顔料が含有されない下引き層（電荷ブロッキング層）と無機顔料が含有される下引き層（モアレ防止層）がこの順に、少なくとも二層が積層されることで、残留電位への影響が少なく、地汚れ抑制効果を大幅に高めることが可能となり、モアレや接着性に対する副作用もなく、感光体の高耐久化に対して非常に大きな効果を得ることが可能となる。

10

【0137】

先に、導電性支持体からの電荷注入の抑制を主目的とする電荷ブロッキング層について述べる。

電荷ブロッキング層は、感光体帯電時に電極（導電性支持体）に誘起される逆極性の電荷が、支持体から感光層に注入するのを防止する機能を有する層で、主に地汚れを抑制させることを目的とした層である。負帯電の場合には正孔注入防止、正帯電の場合には電子注入防止の機能を有する。また、素管の欠陥に対する隠蔽性を高める効果も有しており、地汚れ抑制効果を高めるものである。したがって、これらの目的を達成するためには電荷の移動を抑えることが要求されることから、無機顔料を含有させずに絶縁性の高い樹脂のみで構成されることが好ましい。

20

【0138】

電荷ブロッキング層としては、酸化アルミ層に代表される陽極酸化被膜、SiO₂に代表される無機系の絶縁層、特開平3-191361号公報に記載されるような金属酸化物のガラス質ネットワークから形成される層、特開平3-141363号公報に記載されるようなポリオスファゼンからなる層、特開平3-101737号公報に記載されるようなアミノシラン反応生成物からなる層、その他には絶縁性の結着剤樹脂からなる層、硬化性の結着剤樹脂からなる層等が挙げられる。中でも湿式塗工法で形成可能な絶縁性の結着樹脂あるいは硬化性の結着樹脂から構成される層が良好に使用できる。電荷ブロッキング層は、その上にモアレ防止層や感光層を積層するものであるから、これらを湿式塗工法で設ける場合には、これらの塗工溶媒により塗膜が侵されない材料あるいは構成からなることが肝要である。

30

【0139】

使用できる結着剤樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂例えば、活性水素（-OH基、-NH₂基、-NH基等の水素）を複数個含有する化合物とイソシアネート基を複数個含有する化合物及び/又はエポキシ基を複数個含有する化合物とを熱重合させた熱硬化性樹脂等も使用できる。この場合活性水素を複数個含有する化合物としては、例えばポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ヒドロキシエチルメタアクリレート基等の活性水素を含有するアクリル系樹脂等があげられる。イソシアネート基を複数個含有する化合物としては、たとえば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等とこれらのプレポリマー等があげられ、エポキシ基を複数含有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等があげられる。また、オイルフリーアルキッド樹脂とアミノ樹脂例えば、ブチル化メラミン樹脂等を熱重合させた熱硬化性樹脂、さらにまた、不飽和結合を有するポリウレタン、不飽

40

50

和ポリエステル等の不飽和結合を有する樹脂と、チオキサントン系化合物、メチルベンジルフォルメート等の光重合開始剤との組合せ等の光硬化性樹脂もバインダー樹脂として使用できる。このような、アルコール可溶性樹脂や熱硬化性樹脂は、絶縁性が高い上に、上層に塗工される液にはケトン系溶剤が多く用いられているために、塗工時に膜が溶出することなく、均一な膜が維持されるため、地汚れ抑制効果の安定性並びに均一性に優れる。

【0140】

本発明においては、これらの樹脂の中でもポリアミドが好ましく、その中でもN-メトキシメチル化ナイロンが最も好ましい。ポリアミド樹脂は、電荷の注入を抑制する効果が高い上に残留電位に与える影響が少ない。また、これらのポリアミド樹脂は、アルコール可溶性の樹脂であって、これ以外の溶媒には不溶性を示し、また浸漬塗工においても均一な薄膜を形成することができ、塗工性に優れている。特に、この下引き層は残留電位上昇の影響を最小限にするために薄膜にする必要がある上、膜厚の均一性が要求されるため、塗工性は画質安定性において重要な意味を持っている。

【0141】

一般にアルコール可溶性樹脂は湿度依存性が大きく、それにより低湿環境下では抵抗が高くなり残留電位上昇が、高湿環境下では抵抗が低くなり、帯電低下が引き起こされ、環境依存性が大きいことが大きな課題であった。しかし、ポリアミド樹脂の中でもN-メトキシメチル化ナイロンは、高い絶縁性を示し、導電性支持体から注入される電荷のブロッキング性に非常に優れている上、残留電位に与える影響が少なく、さらに環境依存性が大幅に低減され、画像形成装置の使用環境が変化しても常に安定した画質を維持することが可能であるため、この上にモアレ防止層を積層した場合に最も好適に用いられる。加えて、N-メトキシメチル化ナイロンを用いた場合には残留電位の膜厚依存性が小さく、そのため残留電位への影響を低減し、かつ高い地汚れ抑制効果を得ることが可能となる。

【0142】

N-メトキシメチル化ナイロンにおけるメトキシメチル基の置換率は、特に限定されるものではないが、15mol%以上であることが好ましい。N-メトキシメチル化ナイロンを用いたことによる上記効果は、メトキシメチル化度によって影響され、メトキシメチル基の置換率がこれより低い場合には、湿度依存性が増加したり、アルコール溶液とした場合に白濁したりする傾向が見られ、塗工液の経時安定性がやや低下する場合がある。

【0143】

本発明においては、N-メトキシメチル化ナイロンを単独で使用することも可能であるが、場合によっては架橋剤や酸触媒を添加することも可能である。架橋剤としては従来公知のメラミン樹脂、イソシアネート樹脂等市販されている材料を、触媒としては、酸性触媒が用いられ、酒石酸等の汎用触媒を用いることが可能である。但し、酸触媒の添加によって下引き層の絶縁性が低下し、地汚れ抑制効果が低減される恐れがあるため、添加量はごく微量にする必要がある。樹脂に対して5wt%以下が好ましい。また、場合によっては他のバインダー樹脂を混合させることも可能である。混合可能なバインダー樹脂としては、アルコール可溶性を示すポリアミド樹脂が用いられ、液の経時安定性が高まる場合がある。

【0144】

また、導電性高分子や、帯電極性に合わせてアクセプター(ドナー)性の樹脂あるいは低分子化合物、その他各種添加剤を加えることも可能であり、残留電位の低減に対し有効となる場合がある。但し、上層を浸漬塗工によって積層させる場合には、それらの添加剤が溶け出す恐れがあるため、添加量は最小限に留める必要がある。

【0145】

また、電荷ブロッキング層の膜厚は0.1 μ m以上2.0 μ m未満、好ましくは0.3 μ m以上1.0 μ m以下程度が適当である。電荷ブロッキング層が厚くなると、帯電と露光の繰返しによって、特に低温低湿で残留電位の上昇が著しく、また、膜厚が薄すぎるとブロッキング性の効果が小さくなる、また電荷ブロッキング層には、必要に応じて硬化(

10

20

30

40

50

架橋)に必要な薬剤、溶剤、添加剤、硬化促進剤等を加えて、常法により、ブレード塗工、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート法などにより基体上に形成される。塗布後は乾燥や加熱、光等の硬化処理により乾燥あるいは硬化させる。

【0146】

次にモアレ防止、感光層の接着性を高めることを主目的とし、疲労による帯電低下や残留電位を低減させる上でも有効なモアレ防止層について述べる。このモアレ防止層は、地汚れを抑制する効果も併せ持つが、モアレ防止あるいは感光層の接着性を高める機能が要求される。したがって、モアレ防止層の表面粗さを増加させることが好ましく、無機顔料を分散することで達成される。モアレ防止層は、前述のとおり含有される無機顔料によってモアレが抑制され、疲労による残留電位や暗減衰の低減が可能となり、さらに感光層との接着性を高める機能をも有する。

10

【0147】

前述のモアレとは、レーザー光のようなコヒーレント光による書き込みを行う際に感光層内部での光干渉によってモアレと呼ばれる干渉縞が画像に形成される画像欠陥の一種である。基本的に、入射されたレーザー光をこの下引き層によって光散乱させることによりモアレ発生を防止するため、屈折率の大きな材料を含有させる必要がある。モアレを防止する上では、バインダー樹脂に無機顔料を分散させた構成が最も有効である。特に、無機顔料の中でも白色の顔料が有効に使用され、例えば、酸化チタン、フッ化カルシウム、酸化カルシウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどが良好に用いられる。中でも、隠蔽力の大きな酸化チタンが最も有効に使用出来る。

20

【0148】

また、モアレ防止層には、感光体表面に帯電される電荷と同極性の電荷を、感光層から導電性支持体側へ移動できる機能を有することが残留電位低減の観点から好ましく、無機顔料はその役割をも果たしている。例えば、負帯電型の感光体の場合、下引き層は電子伝導性を有することによって残留電位を大幅に低減できる。これらの無機顔料としては、前述の金属酸化物が有効に用いられるが、抵抗の低い金属酸化物を用いたり、バインダー樹脂に対する金属酸化物の添加比率を必要以上に増加させたりすることによって残留電位を低減させる効果が高くなる反面、地汚れ抑制効果が低下する恐れもある。従って、感光体における下引き層の層構成や膜厚によってそれらを使い分けたり、添加量を調整したりすることによって、地汚れ抑制と残留電位低減の両立を図ることが必要である。また、モアレ防止層に電子伝導性の材料(例えば、アクセプター)などを使用することは本発明の効果を一層顕著なものにするものである。

30

【0149】

本発明に用いられる無機顔料としては、前述の金属酸化物が好適に用いられるが、導電性金属酸化物を用いた場合には、残留電位を低減させる上では有効であるが、地汚れが増加するおそれがあり、抵抗の高い金属酸化物を用いた場合には、地汚れの抑制には有効であるが、残留電位が上昇しやすくなる傾向が見られる。本発明においては、電荷プロッキング層とモアレ防止層からなる複数の下引き層が形成され機能分離されていることにより、無機顔料はより広範囲に選択することが可能ではあるが、無機顔料を含有しない下引き層を有していたとしても、無機顔料を含有する下引き層に含まれる無機顔料の抵抗は、少なからず地汚れや残留電位に影響する。したがって、地汚れを抑制する上では、導電性の金属酸化物よりも抵抗の高い金属酸化物を用いることが好ましく、上記金属酸化物の中でも酸化チタンを用いることが画質安定性の面から最も好ましい。用いる酸化チタンとしては、残留電位上昇を軽減する上で、高純度の方がより好ましい。純度としては99.0%以上が好ましく、99.5%以上がより好ましい。

40

【0150】

本発明の無機顔料の平均一次粒径としては、0.01 μm ~0.8 μm が好ましく、0.05 μm ~0.5 μm がより好ましい。但し、平均一次粒径が0.1 μm 以下の無機顔料のみを用いた場合には、地汚れの低減に対し有効であるが、モアレ防止効果が低下する傾向があり、一方、平均一次粒径が0.4 μm よりも大きな金属酸化物のみを用いた場合

50

には、モアレ防止効果に優れるものの、地汚れの抑制効果がやや低減する傾向が見られる。この場合、異なる平均一次粒径を有する無機顔料を混合して用いることによって、地汚れの低減とモアレの低減を両立できる場合があり、また残留電位の低減にも効果が見られる場合があり有効である。

【0151】

バインダー樹脂としては電荷ブロッキング層と同様のものを使用できるが、モアレ防止層の上に感光層を積層することを考慮すると、感光層の塗工溶媒に不溶性を示すバインダー樹脂が適している。これらのバインダー樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、ポリアミド、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、硬化型樹脂は、硬化されていることによって下引き層の上に感光層が塗工される際に有機溶剤による溶出の影響が極めて少ないことから、最も好ましく用いられる。上記硬化型樹脂の中でも、残留電位や環境安定性の面から、アルキッド樹脂/メラミン樹脂の混合物が最も良好に使用される。

10

この際、アルキッド樹脂/メラミン樹脂の混合比は、モアレ防止層の構造及び特性を決定する重要な因子である。両者の比(重量比)が5/5~8/2の範囲が良好な混合比の範囲として挙げることが出来る。5/5よりもメラミン樹脂がリッチであると、熱硬化の際に体積収縮が大きくなり塗膜欠陥を生じやすくなったり、感光体の残留電位を大きくする方向にあり望ましくない。また、8/2よりもアルキッド樹脂がリッチであると、感光体の残留電位低減には効果があるものの、バルク抵抗が低くなりすぎて地汚れが悪くなる方向になり望ましくない。

20

【0152】

モアレ防止層においては、無機顔料とバインダー樹脂の容積比が重要な特性を決定する。このため、無機顔料とバインダー樹脂の容積比が1/1乃至3/1の範囲であることが重要である。両者の容積比が1/1未満である場合には、モアレ防止能が低下するだけでなく、繰り返し使用における残留電位の上昇が大きくなる場合が存在する。一方、容積比が3/1を超える領域ではバインダー樹脂における結着能が劣るだけでなく、塗膜の表面性が悪化し、上層の感光層の成膜性に悪影響を与える場合がある。この影響は感光層が積層タイプで構成され、電荷発生層のような薄層を形成する場合に深刻な問題になり得るものである。また容積比が3/1を超える場合には、無機顔料表面をバインダー樹脂が覆い尽くせない場合が存在し、電荷発生物質と直接接触することで、熱キャリア生成の確率が大きくなり、地汚れに対して悪影響を与える場合がある。

30

【0153】

更に、モアレ防止層には、平均粒径の異なる2種類の酸化チタンを用いることで、導電性基体に対する隠蔽力を向上させモアレを抑制することが可能となるとともに、異常画像の原因となるピンホールをなくすることができる。このためには、用いる2種の酸化チタンの平均粒径の比が一定の範囲内($0.2 < D2/D1 \leq 0.5$)にあることが重要である。本発明で規定する範囲外の粒径比の場合、すなわち平均粒径の大きい方の酸化チタン(T1)の平均粒径(D1)に対する他方の酸化チタン(T2)の平均粒径(D2)の比が小さすぎる場合($0.2 \geq D2/D1$)は、酸化チタン表面での活性が増加し電子写真感光体としたときの静電的安定性が著しく損なわれるようになる。また、平均粒径の大きい方の酸化チタン(T1)の平均粒径に対する他方の酸化チタン(T2)の平均粒径の比が大きすぎる場合($D2/D1 > 0.5$)は、導電性基体に対する隠蔽力が低下し、モアレや異常画像に対する抑制力が低下する。ここで言う平均粒径は、水系で強分散を行なったときに得られる粒度分布測定から得られる。

40

【0154】

また、粒径の小さい方の酸化チタン(T2)の平均粒径(D2)の大きさが重要な因子であり、 $0.05 \mu\text{m} < D2 < 0.20 \mu\text{m}$ であることが重要である。0.05 μm 以下の場合には隠蔽力が低下し、モアレを発生させる場合がある。一方、0.20 μm 以上の

50

場合には、モアレ防止層の酸化チタンの充填率を低下させ、地汚れ抑制効果が十分に発揮出来ない。

また、2種の酸化チタンの混合比率(重量比)も重要な因子である。 $T2 / (T1 + T2)$ が0.2よりも小さい場合には、酸化チタンの充填率がそれほど小さくなく、地汚れ抑制効果が十分に発揮出来ない。一方、0.8よりも大きな場合には、隠蔽力が低下し、モアレを発生させる場合がある。従って、 $0.2 \leq T2 / (T1 + T2) \leq 0.8$ であることが重要である。

また、モアレ防止層の膜厚は1~10 μm 、好ましくは2~5 μm とするのが適当である。膜厚が1 μm 未満では効果の発現性が小さく、10 μm を越えると残留電位の蓄積を生じるので望ましくない。

【0155】

無機顔料は溶剤と結着剤樹脂と共に常法により、例えばボールミル、サンドミル、アトライター等により分散し、また、必要に応じて硬化(架橋)に必要な薬剤、溶剤、添加剤、硬化促進剤等を加えて、常法により、ブレード塗工、浸漬塗工法、スプレーコート、オートコート、ノズルコート法などにより基体上に形成される。塗布後は乾燥や加熱、光等の硬化処理により乾燥あるいは硬化させる。

【0156】

次に感光層について説明する。感光層は電荷発生物質と電荷輸送物質を含む単層構成の感光層でも構わないが、前述のように電荷発生層と電荷輸送層で構成される積層型が感度、耐久性において優れた特性を示し、良好に使用される。

電荷発生層は、電荷発生物質として、CuK α の特性X線(波長1.542 \AA)に対するブラッグ角 2θ の回折ピーク($\pm 0.2^\circ$)として、少なくとも 27.2° に最大回折ピークを有し、更に 9.4° 、 9.6° 、 24.0° 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° にピークを有し、 7.3° のピークと 9.4° のピークの間ピークを有さず、更に 26.3° にピークを有さないチタニルフタロシアン結晶が用いられる。さらに、この特定の結晶型を有するチタニルフタロシアンを結晶合成時あるいは分散濾過処理により、一次粒子の平均粒子サイズを0.25 μm 以下にすることによって達成される。

【0157】

上記のとおり、電荷ブロッキング層とモアレ防止層を積層させることにより地汚れの抑制効果は顕著に高まるが、これらの効果は導電性支持体からの電荷の注入を抑制したことによるものであり、その上に形成される電荷発生層の凝集や純度の低下によって引き起こされる地汚れに対しては別な対策が必要である。本発明は、電荷ブロッキング層とモアレ防止層からなる下引き層と電荷発生層における双方の地汚れ要因を抑制できたことにより、飛躍的な高耐久化が実現されたものである。更に、感光体の繰り返し使用による帯電低下は地汚れ発生を助長させるが、本発明においては、電荷発生層に用いられるチタニルフタロシアニンの結晶型及び平均粒子サイズを特定化することにより、帯電低下を軽減させることができ、更に地汚れ抑制効果を高めることが可能となった。また、同時に湿度依存性を低減することが可能となったことにより、画質の使用環境依存性が低減され、画質安定化を更に高めることが可能となり、高耐久化と高安定化の飛躍的な向上が実現された。

【0158】

上記チタニルフタロシアニンの製造方法並びに一次粒子の平均粒子サイズを0.25 μm 以下にする方法は前述のとおりである。

電荷発生層は、前記顔料を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0159】

必要に応じて電荷発生層に用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、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

10

20

30

40

50

スルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等があげられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。

【0160】

ここで用いられる溶剤としては、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、シクロヘキササン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層の膜厚は、0.01~5 μ m程度が適当であり、好ましくは0.1~2 μ mである。

10

【0161】

電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

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

20

【0162】

電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

30

【0163】

結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-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、ポリアラート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

40

【0164】

電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~100 μ m程度とすることが好ましい。

ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケト

50

ン、アセトンなどが用いられる。中でも、環境への負荷低減等の意図から、非ハロゲン系溶媒の使用は望ましいものである。具体的には、テトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体が良好に用いられる。

【0165】

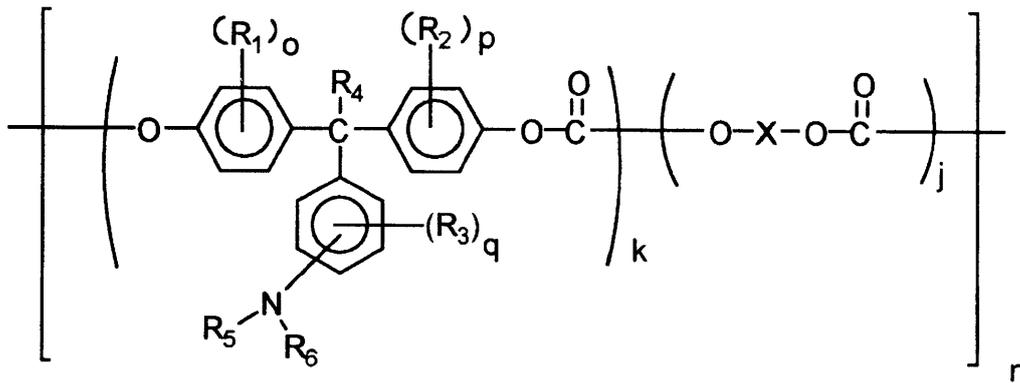
また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、式(I)~(X)式で表わされる高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示す。

10

【0166】

【化5】

(I)式



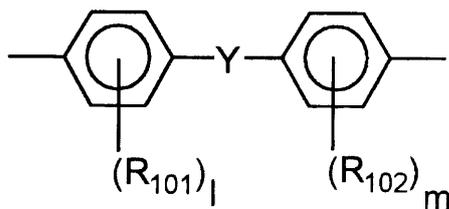
20

(I)式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0~4の整数、 k 、 j は組成を表し、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表し5~5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表される2価基を表す。尚、(I)式は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も構わない。

30

【0167】

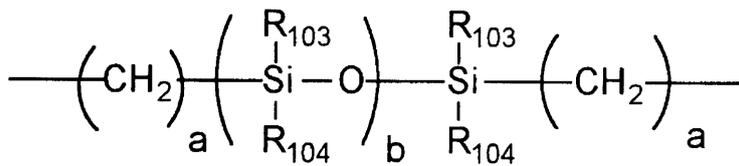
【化6】



40

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

【化7】

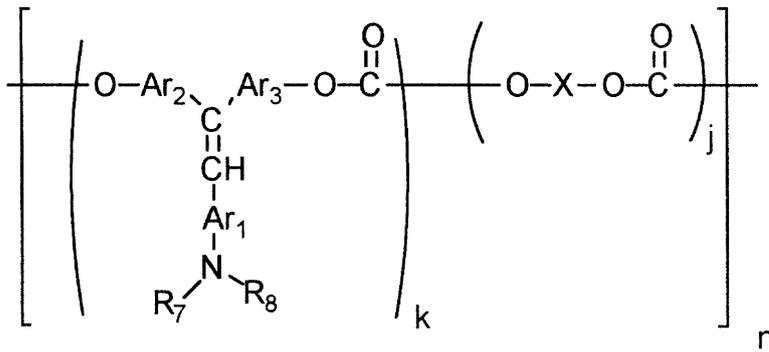


(a は 1 ~ 20 の整数、 b は 1 ~ 2000 の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す) を表す。ここで、 R_{101} と R_{102} 、 R_{103} と R_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0168】

【化8】

(II)式

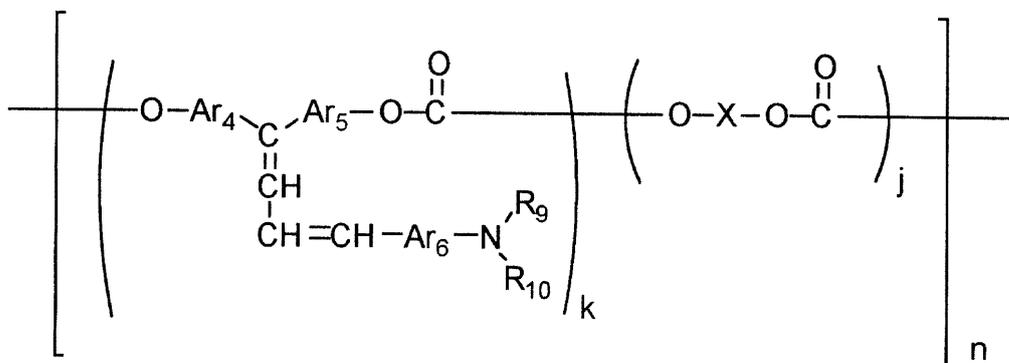


(II) 式中、 R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、 (I) 式の場合と同じである。尚、 (II) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0169】

【化9】

(III)式

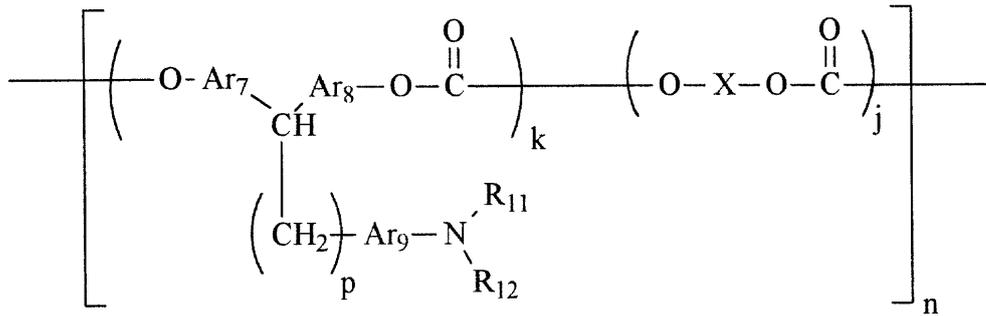


(III) 式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、 (I) 式の場合と同じである。尚、 (III) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【 0 1 7 0 】

【 化 1 0 】

(IV)式



10

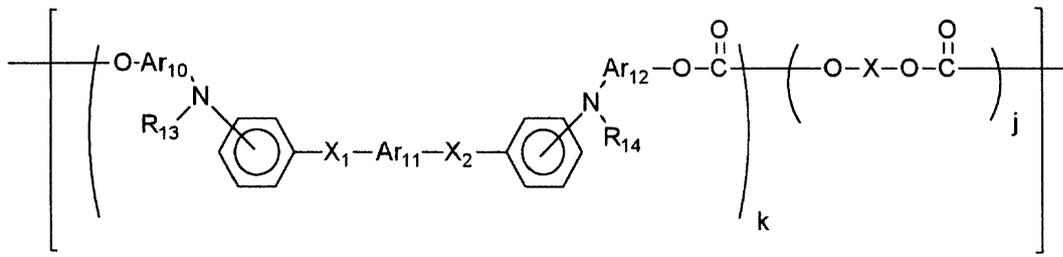
(IV)式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 p は1~5の整数を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(IV)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【 0 1 7 1 】

【 化 1 1 】

20

(V)式



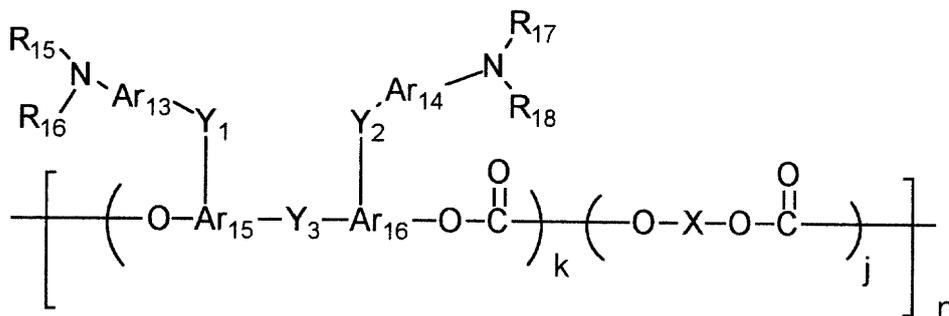
30

(V)式中、 R_{13} 、 R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} は同一又は異なるアリレン基、 X_1 、 X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(V)式は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も構わない。

【 0 1 7 2 】

【 化 1 2 】

(VI)式



40

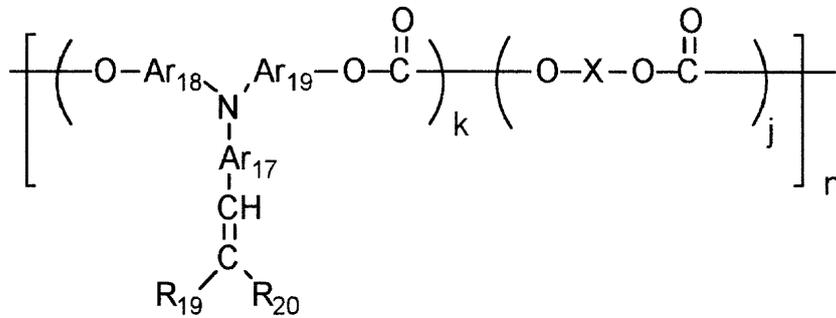
50

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

【0173】

【化13】

(VII)式



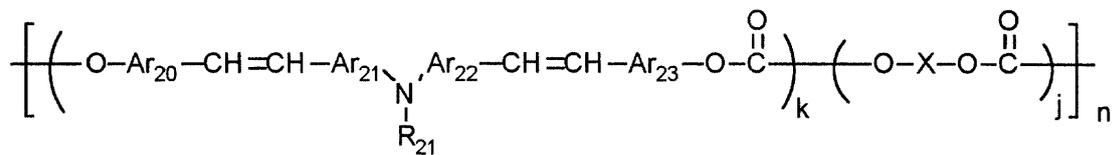
10

(VII) 式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(VII)式は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も構わない。

【0174】

【化14】

(VIII)式



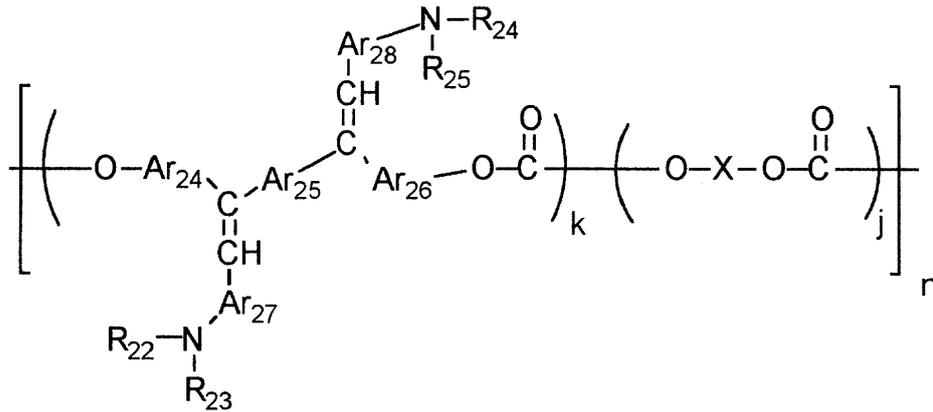
30

(VIII) 式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(VIII)式は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も構わない。

【0175】

【化15】

(IX)式



10

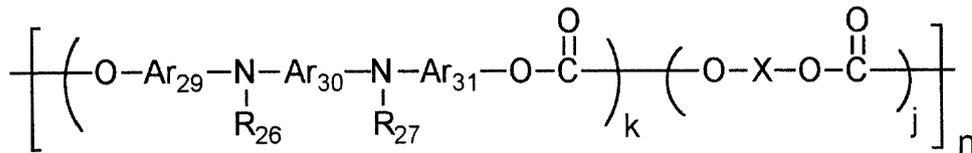
(IX)式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(I)式の場合と同じである。尚、(IX)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

20

【0176】

【化16】

(X)式



(X)式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(I)式の場合と同じである。尚、(X)式は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も構わない。

30

【0177】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送物質として、上述の高分子電荷輸送物質の他に、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あるい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2次元あるいは3次元の架橋構造を有する重合体も含むことができる。

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、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、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、高分子電荷輸送物質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。

40

【0178】

その他の電子供与性基を有する重合体としては、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特許文献49、特許文献50、

50

特許文献 5 1 等に記載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を用いることも可能である。

【0179】

本発明において電荷輸送層中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して 0 ~ 30 重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0 ~ 1 重量%が適当である。

10

【0180】

これまでは、感光層が積層構成の場合について述べたが、本発明においては感光層が単層構成でも構わない。感光層を単層構成とするためには、少なくとも上述の電荷発生物質（特定の結晶型を有し、特定の粒子サイズであるチタニルフタロシアニン結晶）とバインダー樹脂を含有する単一層を設けることで感光層は構成され、バインダー樹脂としては電荷発生層や電荷輸送層の説明に挙げられた材料が良好に使用される。また、単層感光層には電荷輸送物質を併用することで、高い光感度、高い電荷輸送性、低い残留電位が発現され、良好に使用できる。この際、使用する電荷輸送物質は、感光体表面に帯電させる極性に応じて、正孔輸送物質、電子輸送物質の何れかが選択される。更に、上述した高分子電荷輸送物質もバインダー樹脂と電荷輸送物質の機能を併せ持つため、単層感光層には良好

20

【0181】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。近年、日常的にコンピュータの使用が行なわれるようになり、プリンタによる高速出力とともに、装置の小型化も望まれている。したがって、保護層を設け、耐久性を向上させることによって、本発明の高感度で異常欠陥のない感光体を有用に用いることができる。

【0182】

本発明に用いられる有効な保護層としては、大別すると、2つのタイプが挙げられる。1つは、バインダー樹脂中にフィラーを添加した構成である。いま1つは、架橋型バイン

30

ダーを用いたものである。

先に、保護層中にフィラーを添加する構成について説明する。

保護層に使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。中でも、ポリカーボネートもしくはポリアリ

40

【0183】

保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂、及びこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム、シリカ等の無機フィラー（無機顔料）、また有機フィラー（有機顔料）を分散したものを添加することができる。

また、感光体の保護層に用いられるフィラー材料のうち有機性フィラー材料としては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、a-カーボン粉末等が挙げられ、無機性フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アン

50

チモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。特に、フィラーの硬度の点からは、この中でも無機材料を用いることが有利である。特に、無機顔料や金属酸化物が好ましく、シリカ、酸化チタン、アルミナが有効に使用できる。

【0184】

保護層中のフィラー濃度は使用するフィラー種により、また感光体を使用する電子写真プロセス条件によっても異なるが、保護層の最表層側において全固形分に対するフィラーの比で5重量%以上、好ましくは10重量%以上、50重量%以下、好ましくは30重量%以下程度が良好である。また、使用するフィラーの体積平均粒径は、0.1 μ m~2 μ mの範囲が良好に使用され、好ましくは0.3 μ m~1 μ mの範囲である。この場合、平均粒径が小さすぎると耐摩耗性が十分に発揮されず、大きすぎると塗膜の表面性が悪くなったり、塗膜そのものが形成できなかつたりするからである。

10

【0185】

なお、本発明におけるフィラーの平均粒径とは、特別な記載のない限り体積平均粒径であり、超遠心式自動粒度分布測定装置：CAPA-700（堀場製作所製）により求めたものである。この際、累積分布の50%に相当する粒子径（Median径）として算出されたものである。また、同時に測定される各々の粒子の標準偏差が1 μ m以下であることが重要である。これ以上の標準偏差の値である場合には、粒度分布が広すぎて、本発明の効果が顕著に得られなくなってしまう場合がある。

【0186】

また、本発明で使用するフィラーのpHも解像度やフィラーの分散性に大きく影響する。その理由の一つとしては、フィラー、特に金属酸化物は製造時に塩酸等が残存することが考えられる。その残存量が多い場合には、画像ボケの発生は避けられず、またそれは残存量によってはフィラーの分散性にも影響を及ぼす場合がある。

20

【0187】

もう一つの理由としては、フィラー、特に金属酸化物の表面における帯電性の違いによるものである。通常、液体中に分散している粒子はプラスあるいはマイナスに帯電しており、それを電氣的に中性に保とうとして反対の電荷を持つイオンが集まり、そこで電気二重層が形成されることによって粒子の分散状態は安定化している。粒子から遠ざかるに従いその電位（ゼータ電位）は徐々に低くなり、粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位はゼロとなる。したがって、ゼータ電位の絶対値の増加によって粒子の反発力が高くなることによって安定性は高くなり、ゼロに近づくに従い凝集しやすく不安定になる。一方、系のpH値によってゼータ電位は大きく変動し、あるpH値において電位はゼロとなり等電点を持つことになる。したがって、系の等電点からできるだけ遠ざけて、ゼータ電位の絶対値を高めることによって分散系の安定化が図られることになる。

30

【0188】

本発明の構成においては、フィラーとしては前述の等電点におけるpHが、少なくとも5以上を示すものが画像ボケ抑制の点から好ましく、より塩基性を示すフィラーであるほどその効果が高くなる傾向があることが確認された。等電点におけるpHが高い塩基性を示すフィラーは、系が酸性であったほうがゼータ電位はより高くなることにより、分散性及びその安定性は向上することになる。

40

ここで、本発明におけるフィラーのpHは、ゼータ電位から等電点におけるpH値を記載した。この際、ゼータ電位の測定は、大塚電子（株）製レーザーゼータ電位計にて測定した。

【0189】

更に、画像ボケが発生しにくいフィラーとしては、電気絶縁性が高いフィラー（比抵抗が 10^{10} ・cm以上）が好ましく、フィラーのpHが5以上を示すものやフィラーの誘電率が5以上を示すものが特に有効に使用できる。また、pHが5以上のフィラーあるいは誘電率が5以上のフィラーを単独で使用することはもちろん、pHが5以下のフィラーとpHが5以上のフィラーとを2種類以上を混合したり、誘電率が5以下のフィラーと誘

50

電率が5以上のフィラーとを2種類以上混合したりして用いることも可能である。また、これらのフィラーの中でも高い絶縁性を有し、熱安定性が高い上に、耐摩耗性が高い六方細密構造である型アルミナは、画像ボケの抑制や耐摩耗性の向上の点から特に有用である。

【0190】

本発明において使用するフィラーの比抵抗は以下のように定義される。フィラーのような粉体は、充填率によりその比抵抗値が異なるので、一定の条件下で測定する必要がある。本発明においては、特許文献52(図1)に示された測定装置と同様の構成の装置を用いて、フィラーの比抵抗値を測定し、この値を用いた。測定装置において、電極面積は4.0cm²である。測定前に片側の電極に4kgの荷重を1分間かけ、電極間距離が4mmになるように試料量を調節する。測定の際は、上部電極の重量(1kg)の荷重状態で測定を行ない、印加電圧は100Vにて測定する。10⁶・cm以上の領域は、HIGH RESISTANCE METER(横河ヒューレットパッカー)、それ以下の領域についてはデジタルマルチメーター(フルーク)により測定した。これにより得られた比抵抗値を本発明でいうところの比抵抗値と定義するものである。

フィラーの誘電率は以下のように測定した。上述のような比抵抗の測定と同様なセルを用い、荷重をかけた後に、静電容量を測定し、これより誘電率を求めた。静電容量の測定は、誘電体損測定器(安藤電気)を使用した。

【0191】

更に、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤すべてを使用することができるが、フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸等、あるいはこれらとシランカップリング剤との混合処理や、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、シリコン、ステアリン酸アルミニウム等、あるいはそれらの混合処理がフィラーの分散性及び画像ボケの点からより好ましい。シランカップリング剤による処理は、画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を抑制できる場合がある。表面処理量については、用いるフィラーの平均一次粒径によって異なるが、3~30wt%が適しており、5~20wt%がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。これらフィラー材料は単独もしくは2種類以上混合して用いられる。フィラーの表面処理量に関しては、上述のようにフィラー量に対する使用する表面処理剤の重量比で定義される。

これらフィラー材料は、適当な分散機を用いることにより分散できる。また、保護層の透過率の点から使用するフィラーは一次粒子レベルまで分散され、凝集体が少ないほうが好ましい。

【0192】

また、保護層には残留電位低減、応答性改良のため、電荷輸送物質を含有しても良い。電荷輸送物質は、電荷輸送層の説明のところに記載した材料を用いることができる。電荷輸送物質として、低分子電荷輸送物質を用いる場合には、保護層中における濃度傾斜を設けても構わない。耐摩耗性向上のため、表面側を低濃度にするには有効な手段である。ここでいう濃度とは、保護層を構成する全材料の総重量に対する低分子電荷輸送物質の重量の比を表わし、濃度傾斜とは上記重量比において表面側において濃度が低くなるような傾斜を設けることを示す。また、高分子電荷輸送物質を用いることは、感光体の耐久性を高める点で非常に有利である。

この他、保護層のバインダー樹脂としては電荷輸送層の項で説明した高分子電荷輸送物質も用いることが出来る。これを用いた場合の効果としては、電荷輸送層の項に記載した

10

20

30

40

50

ことと同様に、耐摩耗性の向上、高速電荷輸送の効果をj得ることが出来る。

このような保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。尚、上述した保護層の厚さは0.1 ~ 10 μm程度が適当である。

【0193】

次に、保護層のバインダー構成として、架橋構造からなる保護層について説明する(以下、架橋型保護層と呼ぶ)。

架橋構造の形成に関しては、1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、3次元の網目構造を形成するものである。こ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。

10

また、上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、保護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保護層は、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。このような場合には、保護層を積層構造として、下層(感光層側)には低分子分散ポリマーの保護層を使用し、上層(表面側)に架橋構造を有する保護層を形成しても良い。

【0194】

20

架橋型保護層の中でも下記のような特定の構成からなる保護層は、特に有効に使用される。

特定の架橋型保護層とは、少なくとも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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成される保護層であり、3官能以上のラジカル重合性モノマーを硬化した架橋構造を有するため3次元の網目構造が発達し、架橋密度が非常に高い高硬度且つ高弾性な表面層が得られ、かつ均一で平滑性も高く、高い耐摩耗性、耐傷性が達成される。この様に感光体表面の架橋密度すなわち単位体積あたりの架橋結合数を増加させることが重要であるが、硬化反応において瞬時に多数の結合を形成させるため体積収縮による内部応力が発生する。この内部応力は架橋型保護層の膜厚が厚くなるほど増加するため保護層全層を硬化させると、クラックや膜剥がれが発生しやすくなる。この現象は初期的に現れなくても、電子写真プロセス上で繰り返し使用され帯電、現像、転写、クリーニングのハザード及び熱変動の影響を受けることにより、経時で発生しやすくなることもある。

30

【0195】

この問題を解決する方法としては、(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、などの硬化樹脂層を柔らかくする方向性が挙げられるが、いずれも架橋層の架橋密度が希薄となり、飛躍的な耐摩耗性が達成されない。これに対し、本発明の感光体は、電荷輸送層上に3次元の網目構造が発達した架橋密度の高い架橋型保護層を好ましくは1 μm以上、10 μm以下の膜厚で設けることで、上記のクラックや膜剥がれが発生せず、且つ非常に高い耐摩耗性が達成される。かかる架橋型保護層の膜厚を2 μm以上、8 μm以下の膜厚にすることにより、さらに上記問題に対する余裕度が向上することに加え、更なる耐摩耗性向上に繋がる高架橋密度化の材料選択が可能となる。

40

【0196】

本発明の感光体がクラックや膜剥がれを抑制できる理由としては、架橋型保護層を薄膜化できるため内部応力が大きくなり、下層に感光層もしくは電荷輸送層を有するため表面の架橋型保護層の内部応力を緩和できることなどによる。このため架橋型保護層に高分子材料を多量に含有させる必要がなく、この時生ずる、高分子材料とラジカル重合性組成物(ラジカル重合性モノマーや電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物)の

50

反応より生じた硬化物との不相溶が原因の傷やトナーフィルミングも起こりにくい。さらに、保護層全層にわたる厚膜を光エネルギー照射により硬化する場合、電荷輸送性構造による吸収から内部への光透過が制限され、硬化反応が十分に進行しない現象が起こることがある。本発明の架橋型保護層においては、好ましくは10 μm以下の薄膜とすることにより内部まで均一に硬化反応が進行し、表面と同様に内部でも高い耐摩耗性が維持される。また、本発明の架橋型保護層の形成においては、上記3官能性ラジカル重合性モノマーに加え、さらに1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有しており、これが上記3官能以上のラジカル重合性モノマー硬化時に架橋結合中に取り込まれる。これに対し、官能基を有しない低分子電荷輸送物質を架橋表面層中に含有させた場合、その相溶性の低さから低分子電荷輸送物質の析出や白濁現象が起こり、架橋表面層の機械的強度も低下する。一方、2官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定され架橋密度はより高まるが、電荷輸送性構造が非常に嵩高いため硬化樹脂構造の歪みが非常に大きくなり、架橋型保護層の内部応力が高まる原因となる。

10

【0197】

更に、本発明の感光体は良好な電気的特性を有し、このため繰り返し安定性に優れており高耐久化並びに高安定化が実現される。これは架橋型保護層の構成材料として1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用い、架橋結合間にペンダント状に固定化したことに起因する。上記のように官能基を有しない電荷輸送物質は析出、白濁現象が起こり、感度の低下、残留電位の上昇等繰り返し使用における電気的特性の劣化が著しい。2官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定されるため、電荷輸送時の中間体構造(カチオンラジカル)が安定して保てず、電荷のトラップによる感度の低下、残留電位の上昇が起こりやすい。これらの電気的特性の劣化は、画像濃度低下、文字細り等の画像として現れる。さらに、本発明の感光体においては、下層の電荷輸送層として従来感光体の電荷トラップの少ない高移動度な設計が適応可能で、架橋型保護層の電気的副作用を最小限に抑えることができる。

20

【0198】

更に、本発明の上記架橋型保護層形成において、架橋型保護層が有機溶剤に対し不溶性にすることにより、特にその飛躍的な耐摩耗性が発揮される。本発明の架橋型保護層は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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、層全体としては3次元の網目構造が発達し高い架橋密度を有するが、上記成分以外の含有物(例えば、1または2官能モノマー、高分子バインダー、酸化防止剤、レベリング剤、可塑剤などの添加剤及び下層からの溶解混入成分)や硬化条件により、局部的に架橋密度が希薄になったり、高密度に架橋した微小な硬化物の集合体として形成されることがある。このような架橋型保護層は、硬化物間の結合力は弱く有機溶剤に対し溶解性を示し、且つ電子写真プロセス中で繰り返し使用されるなかで、局部的な摩耗や微小な硬化物単位での脱離が発生しやすくなる。本発明のように架橋型保護層を有機溶剤に対し不溶性にせしめることにより、本来の3次元の網目構造が発達し高い架橋度を有することに加え、連鎖反応が広い範囲で進行し硬化物が高分子量化するため、飛躍的な耐摩耗性の向上が達成される。

30

40

【0199】

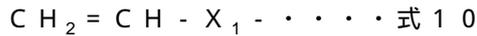
次に、本発明の架橋型保護層塗布液の構成材料について説明する。

本発明に用いられる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は、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引力芳香族環などの電子輸送構造を有しておらず、且つラジカル重合性官能基を3個以上有するモノマーを指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素2重結合を有し、ラジカル重合可能な基であれば何れでもよい。これらラジカル重合性官能基としては、例えば、下記に示す1-置換エチレン官能基、1,1-置換エチレン官能基等が挙げられる。

【0200】

50

(1) 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。

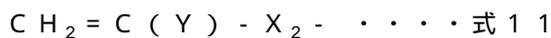


(ただし、式10中、 X_1 は、置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}_{10})-$ 基(R_{10} は、水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表す。)、または $-\text{S}-$ 基を表す。)

これらの官能基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1,3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。

【0201】

(2) 1,1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。



(ただし、式11中、 Y は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基、 $-\text{COOR}_{11}$ 基(R_{11} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、または $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ (R_{12} および R_{13} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等のアラルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表し、互いに同一または異なっていてもよい。)、また、 X_2 は上記式10の X_1 と同一の置換基及び単結合、アルキレン基を表す。ただし、 Y 、 X_2 の少なくとも何れか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、及び芳香族環である。)

これらの官能基を具体的に例示すると、 $-\text{塩化アクリロイルオキシ基}$ 、 $-\text{メタクリロイルオキシ基}$ 、 $-\text{シアノエチレン基}$ 、 $-\text{シアノアクリロイルオキシ基}$ 、 $-\text{シアノフェニレン基}$ 、 $-\text{メタクリロイルアミノ基}$ 等が挙げられる。

【0202】

なお、これら X_1 、 X_2 、 Y についての置換基にさらに置換される置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

これらのラジカル重合性官能基の中では、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用であり、3個以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物は、例えば水酸基がその分子中に3個以上ある化合物とアクリル酸(塩)、アクリル酸ハライド、アクリル酸エステルを用い、エステル反応あるいはエステル交換反応させることにより得ることができる。また、3個以上のメタクリロイルオキシ基を有する化合物も同様にして得ることができる。また、ラジカル重合性官能基を3個以上有する単量体中のラジカル重合性官能基は、同一でも異なっても良い。

【0203】

電荷輸送性構造を有しない3官能以上の具体的なラジカル重合性モノマーとしては、以下のものが例示されるが、これらの化合物に限定されるものではない。

すなわち、本発明において使用する上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシ変性(以後EO変性)トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシ変性(以後PO変性)トリアクリレート、トリメチロールプロパン

10

20

30

40

50

カプロラクトン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (P E T T A)、グリセロールトリアクリレート、グリセロールエピクロロヒドリン変性 (以後 E C H 変性) トリアクリレート、グリセロール E O 変性トリアクリレート、グリセロール P O 変性トリアクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (D P H A)、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリレート (D T M P T A)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、リン酸 E O 変性トリアクリレート、2, 2, 5, 5, -テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられ、これらは、単独又は2種類以上を併用しても差し支えない。

10

【 0 2 0 4 】

また、本発明に用いられる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しては、架橋型保護層中に緻密な架橋結合を形成するために、該モノマー中の官能基数に対する分子量の割合 (分子量 / 官能基数) は250以下が望ましい。また、この割合が250より大きい場合、架橋型保護層は柔らかく耐摩耗性が幾分低下する傾向が出てくるため、上記例示したモノマー等中、E O、P O、カプロラクトン等の変性基を有するモノマーにおいては、極端に長い変性基を有するものを単独で使用することは好ましくはない。また、架橋型保護層に用いられる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の成分割合は、架橋型保護層全量に対し20~80重量%、好ましくは30~70重量%である。モノマー成分が20重量%未満では架橋型保護層の3次元架橋結合密度が少なく、従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた場合に比べ飛躍的な耐摩耗性向上が達成にくくなる傾向がある。また、80重量%を超えると電荷輸送性化合物の含有量が低下し、電気的特性の劣化が生じる傾向がある。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の架橋型保護層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30~70重量%の範囲が最も好ましい。

20

【 0 2 0 5 】

本発明の架橋型保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つ1個のラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基としては、先のラジカル重合性モノマーで示したものが挙げられ、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。また、電荷輸送性構造としてはトリアリールアミン構造が高い効果を有し、中でも下記一般式 (1) 又は (2) の構造で示される化合物を用いた場合、感度、残留電位等の電気的特性が良好に持続される。

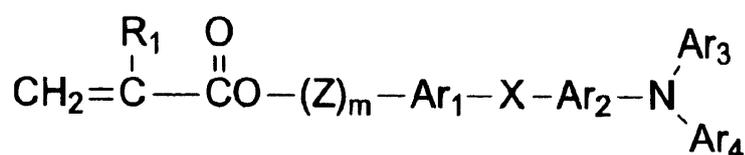
30

【 0 2 0 6 】

【 化 1 7 】

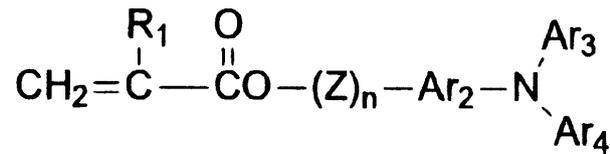
40

一般式 (1)



【化 1 8】

一般式 (2)



{ 式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ピニレン基を表わす。 Z は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アルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 m 、 n は0~3の整数を表わす。}

10

20

【0207】

以下に、一般式(1)、(2)の具体例を示す。

前記一般式(1)、(2)において、 R_1 の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等がそれぞれ挙げられ、これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等により置換されていても良い。

30

R_1 の置換基のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

【0208】

Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリール基を表わす。本発明においては、アリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基及び複素環基を含むものであり、以下の基が挙げられる。

該縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの、例えば、ペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、*as*-インダセニル基、*s*-インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基等が挙げられる。

40

【0209】

該非縮合環式炭化水素基としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基、あるいはピフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、及びポリフェニルアルケン等の非縮合多

50

環式炭化水素化合物の1価基、あるいは9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基が挙げられる。

複素環基としては、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、及びチアアジアゾール等の1価基が挙げられる。

【0210】

また、前記Ar₃、Ar₄で表わされるアリール基は例えば以下に示すような置換基を有してもよい。

- (1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等。
- (2) アルキル基、好ましくは、C₁~C₁₂とりわけC₁~C₈、さらに好ましくはC₁~C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁~C₄のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C₁~C₄のアルキル基もしくはC₁~C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n-ブチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-プロピル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

10

【0211】

(3) アルコキシ基(-OR₂)であり、R₂は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

20

(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁~C₄のアルコキシ基、C₁~C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

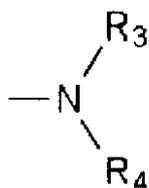
(5) アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基であり、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0212】

(6)

【化19】

30



(式中、R₃及びR₄は各々独立に水素原子、前記(2)で定義したアルキル基、またはアリール基を表わす。アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらはC₁~C₄のアルコキシ基、C₁~C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。R₃及びR₄は共同で環を形成してもよい。)

40

具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

【0213】

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

(8) 置換又は無置換のスチリル基、置換又は無置換のフェニルスチリル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基等。

前記Ar₁、Ar₂で表わされるアリーレン基としては、前記Ar₃、Ar₄で表されるア

50

リール基から誘導される 2 価基である。

【0214】

前記 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、 $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチレン基、エチレン基、*n*-ブチレン基、*i*-ブ
10
ロピレン基、*t*-ブチレン基、*s*-ブチレン基、*n*-プロピレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキシエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-メトキシエチレン基、ベンジリデン基、フェニルエチレン基、4-クロロフェニルエチレン基、4-メチルフェニルエチレン基、4-ビフェニルエチレン基等が挙げられる。

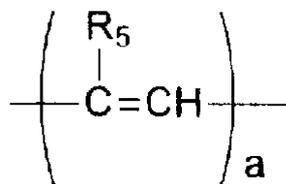
【0215】

置換もしくは無置換のシクロアルキレン基としては、 $C_5 \sim C_7$ の環状アルキレン基であり、これらの環状アルキレン基にはフッ素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基を有していてもよい。具体的にはシクロヘキシリデン基、シクロヘキ
20
シレン基、3,3-ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

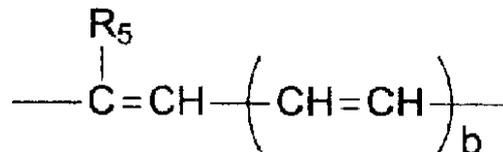
置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチ
20
レングリコール、トリプロピレングリコールを表わし、アルキレンエーテル基アルキレン基はヒドロキシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有してもよい。

【0216】

ビニレン基は、
【化20】



または



で表わされ、 R_5 は水素、アルキル基（前記(2)で定義されるアルキル基と同じ）、アリール基（前記 Ar_3 、 Ar_4 で表わされるアリール基と同じ）、 a は 1 または 2、 b は 1
40
~ 3 を表わす。

【0217】

前記 Z は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アルキレンエーテル 2 価基、アルキレンオキシカルボニル 2 価基を表わす。

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、前記 X のアルキレン基と同様なものが挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル 2 価基としては、前記 X のアルキレンエーテル 2 価基が挙げられる。

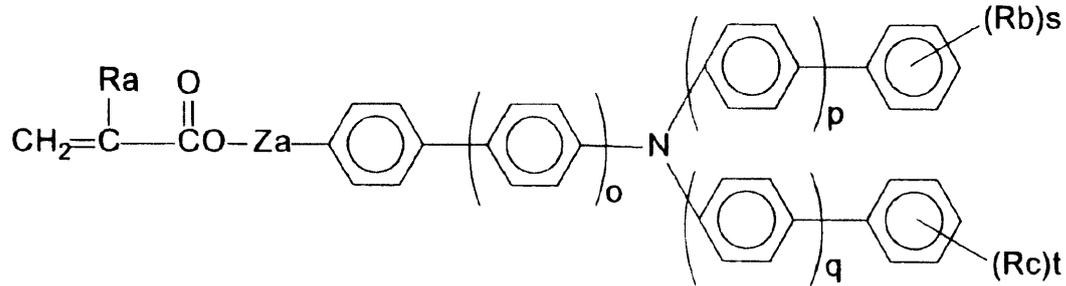
アルキレンオキシカルボニル 2 価基としては、カプロラクトン 2 価変性基が挙げられる。
50

【0218】

また、本発明の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物として更に好ましくは、下記一般式(3)の構造の化合物が挙げられる。

【化21】

一般式(3)

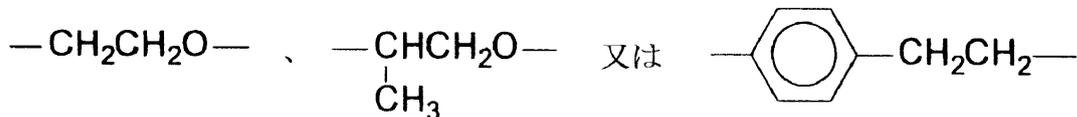


10

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ0又は1の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数1~6のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は0~3の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化22】

20



を表わす。)

上記一般式で表わされる化合物としては、 Rb 、 Rc の置換基として、特にメチル基、エチル基である化合物が好ましい。

【0219】

30

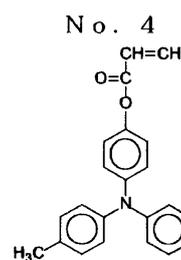
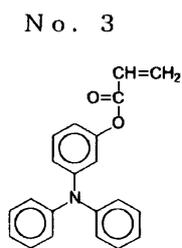
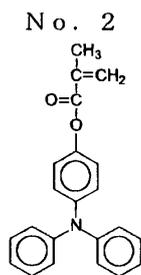
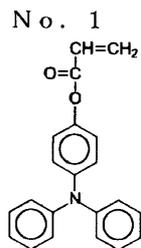
本発明で用いる上記一般式(1)及び(2)特に(3)の1官能性の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、炭素-炭素間の二重結合が両側に開放されて重合するため、末端構造とはならず、連鎖重合体中に組み込まれ、3官能以上のラジカル重合性モノマーとの重合で架橋形成された重合体中では、高分子の主鎖中に存在し、かつ主鎖-主鎖間の架橋鎖中に存在(この架橋鎖には1つの高分子と他の高分子間の分子間架橋鎖と、1つの高分子内で折り畳まれた状態の主鎖のある部位と主鎖中でこれから離れた位置に重合したモノマー由来の他の部位とが架橋される分子内架橋鎖とがある)するが、主鎖中に存在する場合であってもまた架橋鎖中に存在する場合であっても、鎖部分から懸下するトリアリールアミン構造は、窒素原子から放射状方向に配置する少なくとも3つのアリール基を有し、バルキーであるが、鎖部分に直接結合しておらず鎖部分からカルボニル基等を介して懸下しているため立体的位置取りに融通性ある状態で固定されているので、これらトリアリールアミン構造は重合体中で相互に程よく隣接する空間配置が可能であるため、分子内の構造的歪みが少なく、また、電子写真感光体の表面層とされた場合に、電荷輸送経路の断絶を比較的免れた分子内構造を採りうるものと推測される。

40

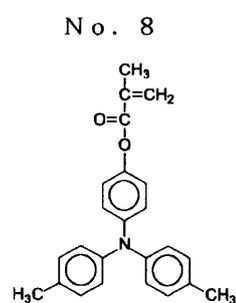
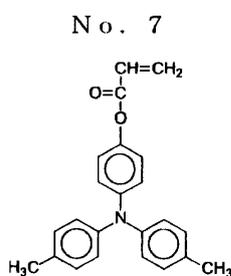
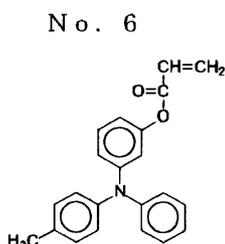
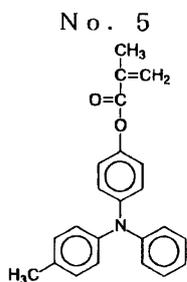
【0220】

本発明の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

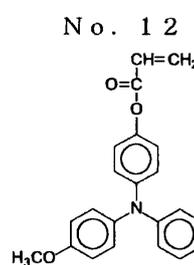
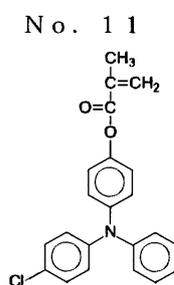
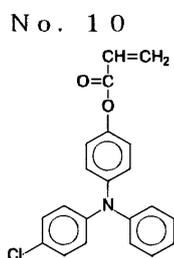
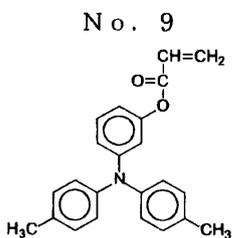
【化 2 3】



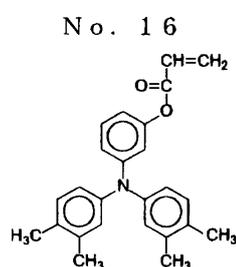
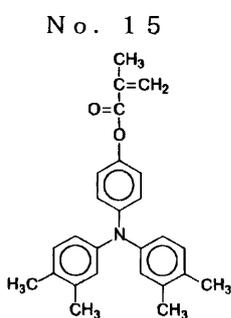
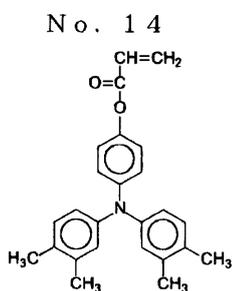
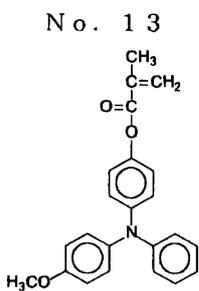
10



20



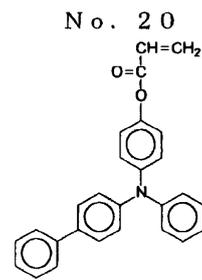
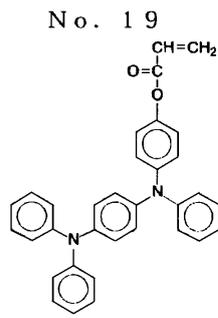
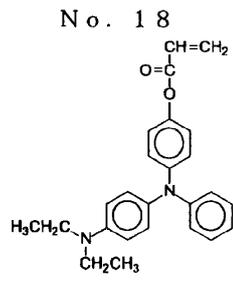
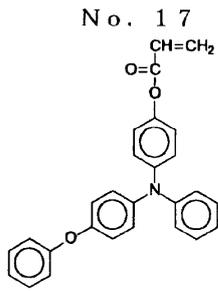
30



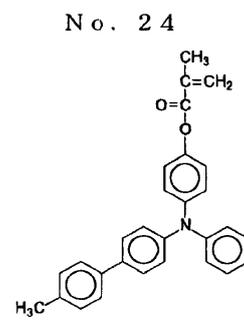
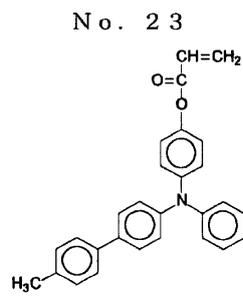
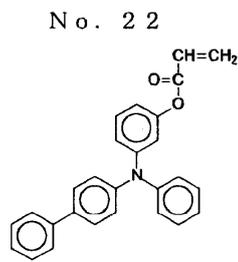
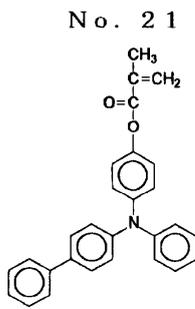
40

【 0 2 2 1】

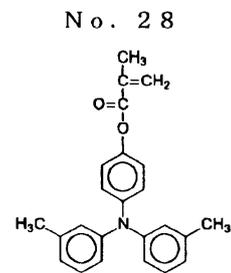
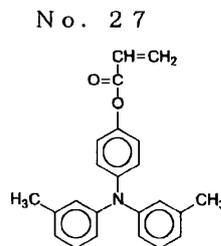
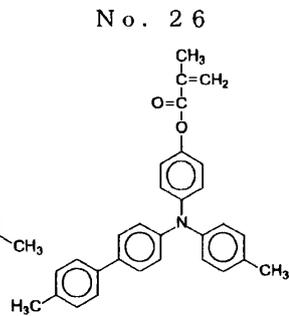
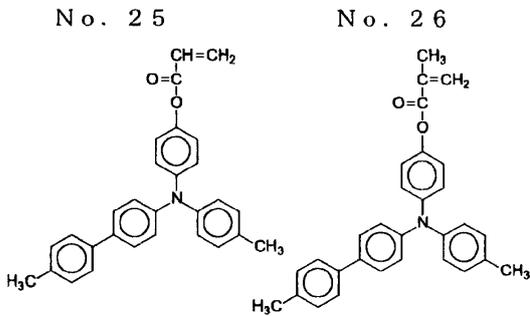
【化 2 4】



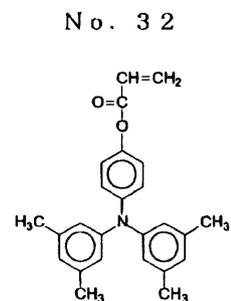
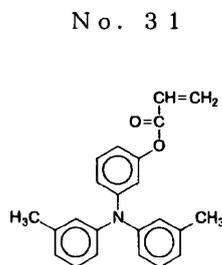
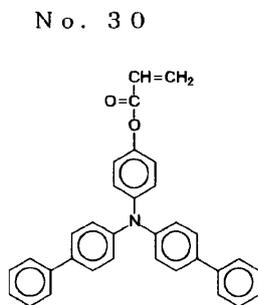
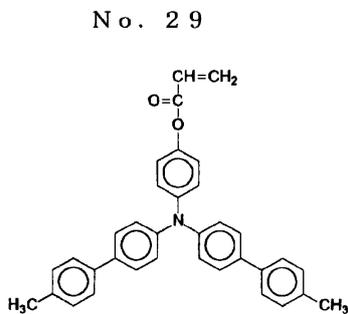
10



20



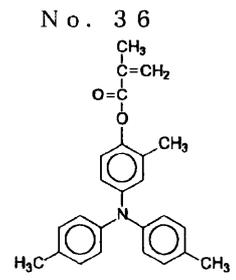
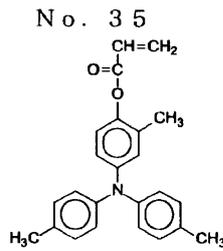
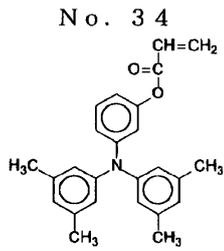
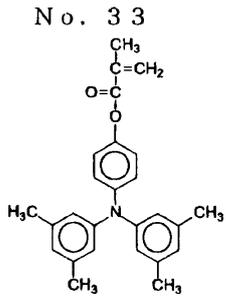
30



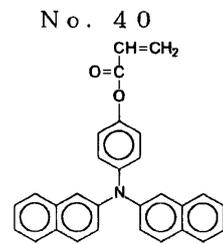
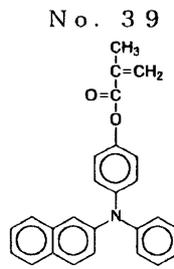
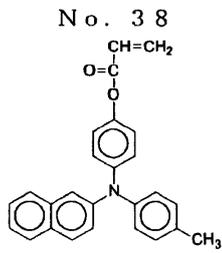
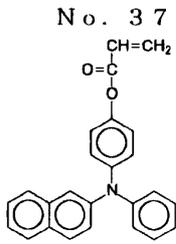
40

【 0 2 2 2】

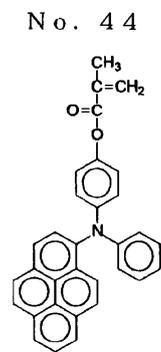
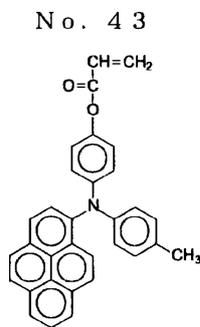
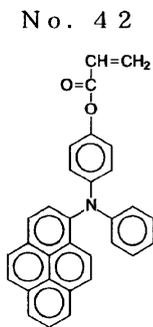
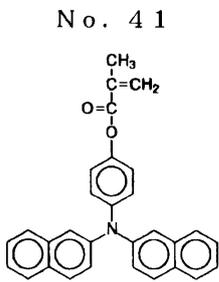
【化 2 5】



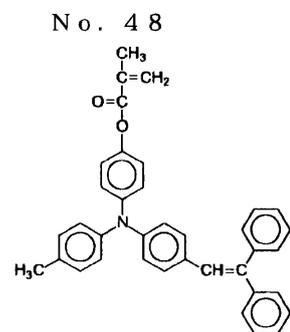
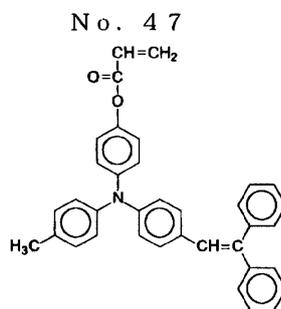
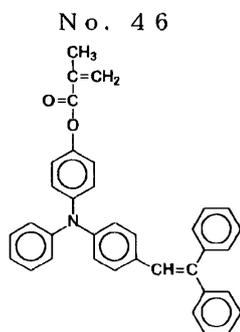
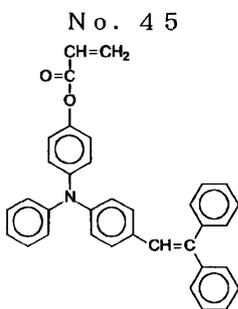
10



20



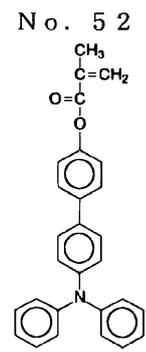
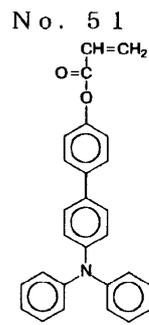
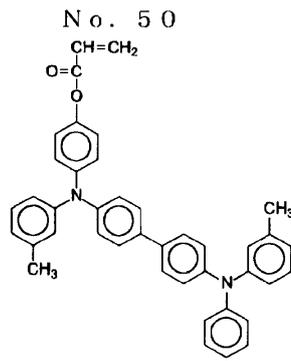
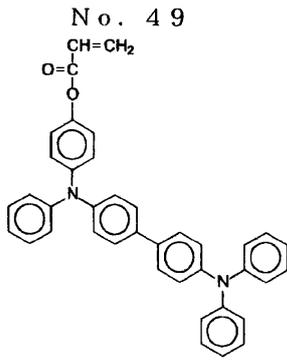
30



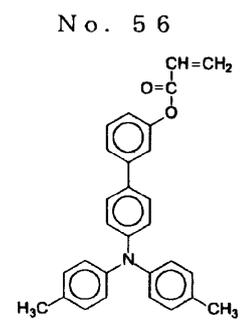
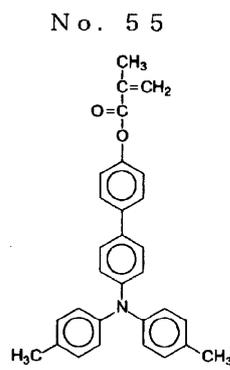
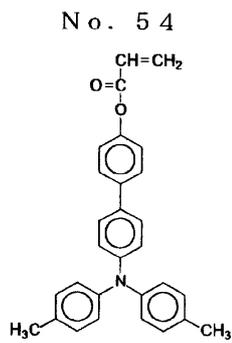
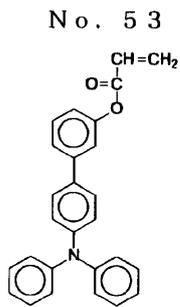
40

【 0 2 2 3】

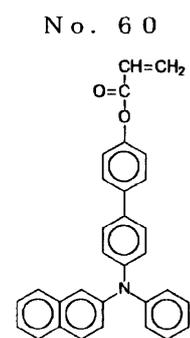
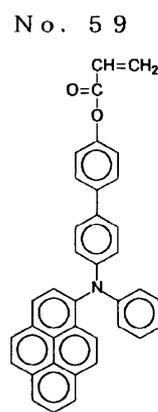
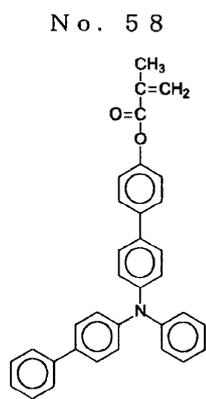
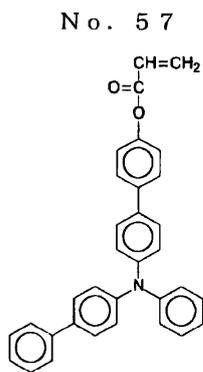
【化 2 6】



10



20

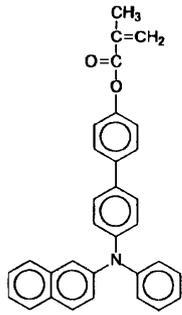


30

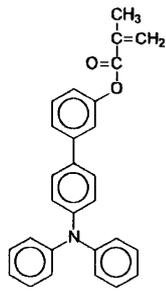
【 0 2 2 4 】

【化 2 7】

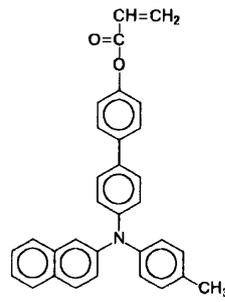
No. 61



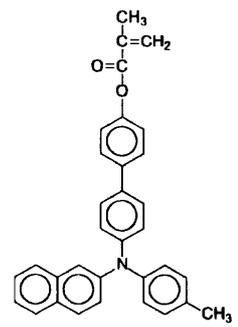
No. 62



No. 63

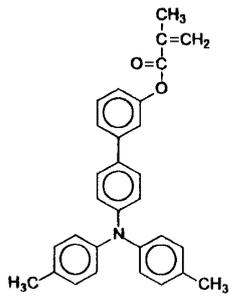


No. 64

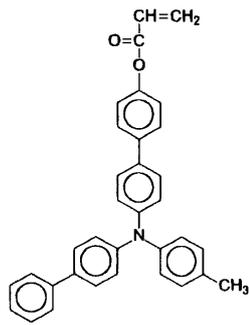


10

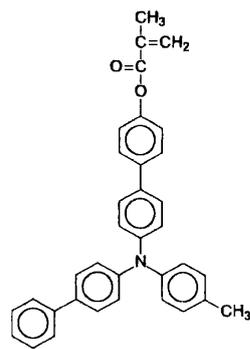
No. 65



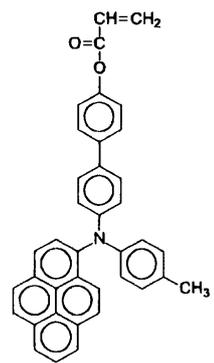
No. 66



No. 67

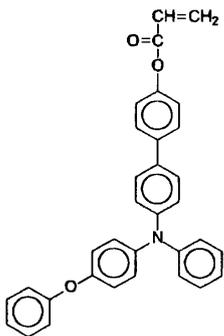


No. 68

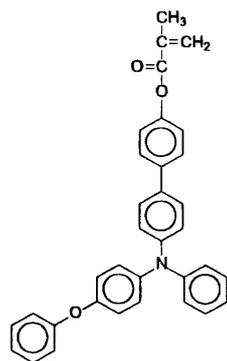


20

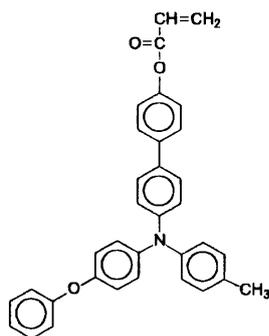
No. 69



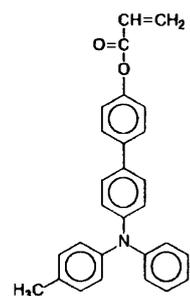
No. 70



No. 71



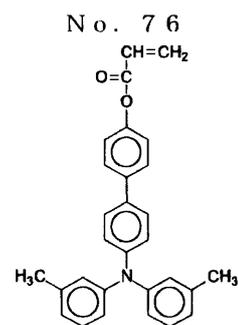
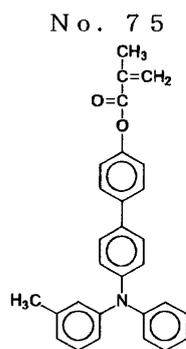
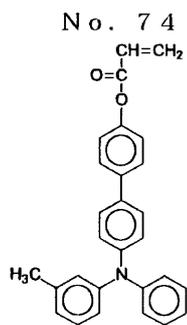
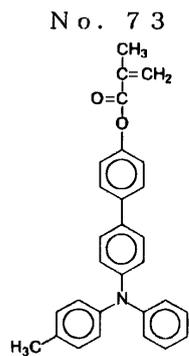
No. 72



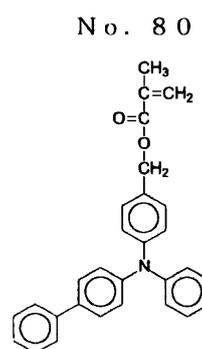
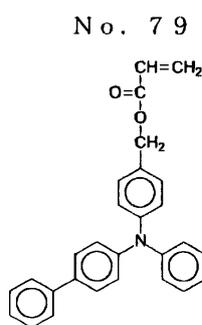
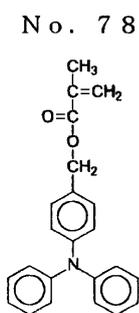
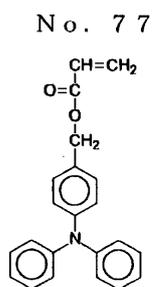
30

【 0 2 2 5 】

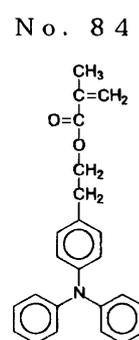
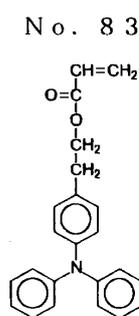
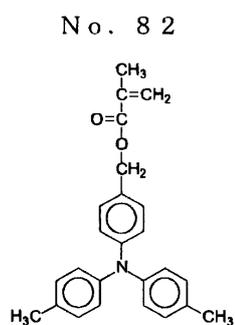
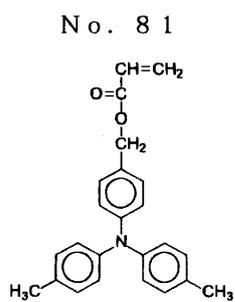
【化 2 8】



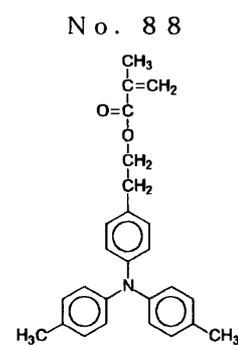
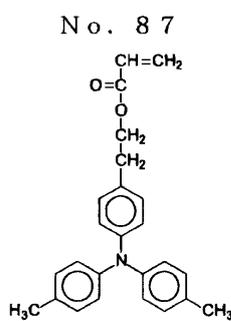
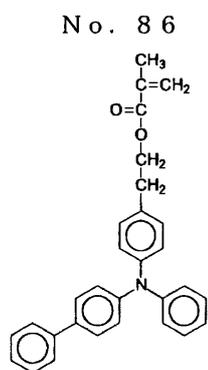
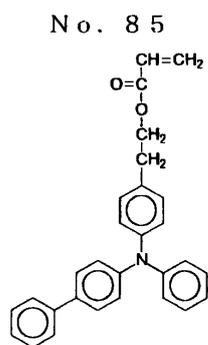
10



20



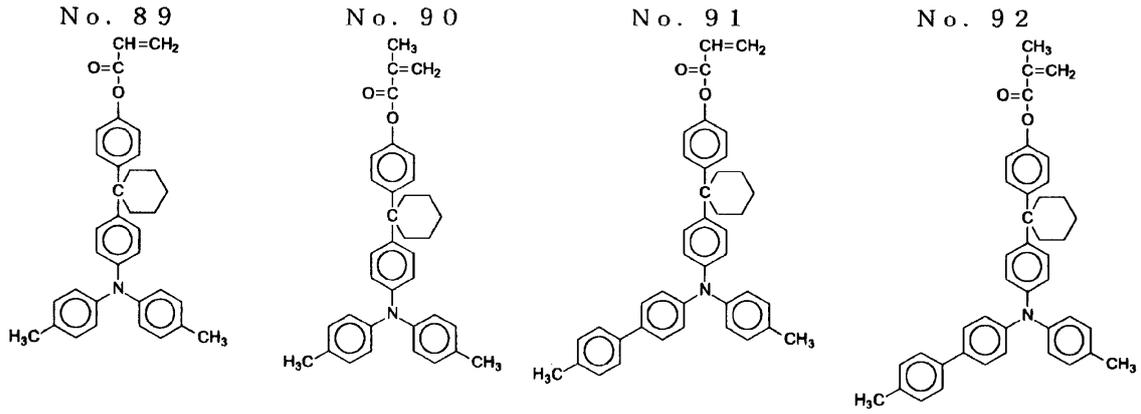
30



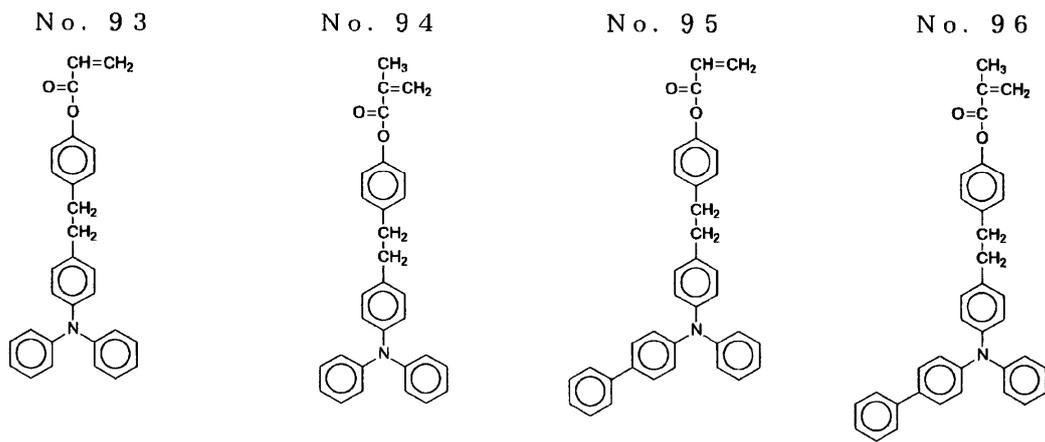
40

【 0 2 2 6】

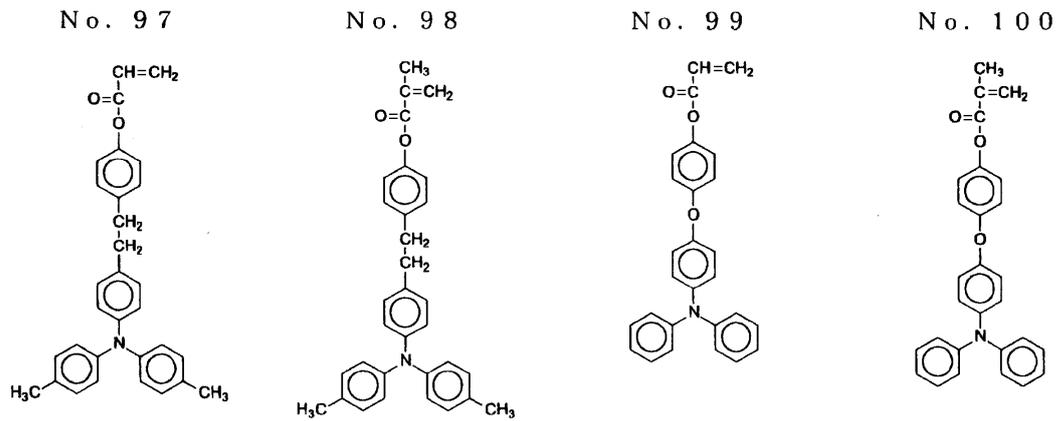
【化 2 9】



10



20

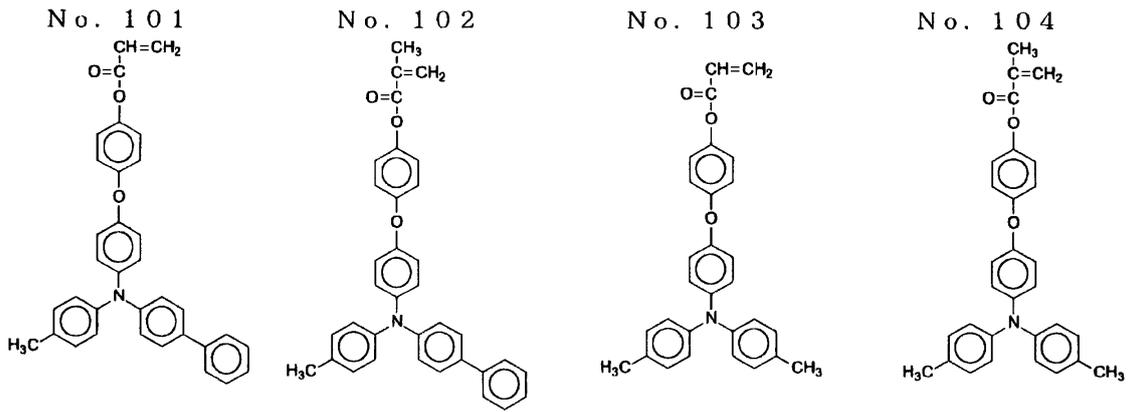


30

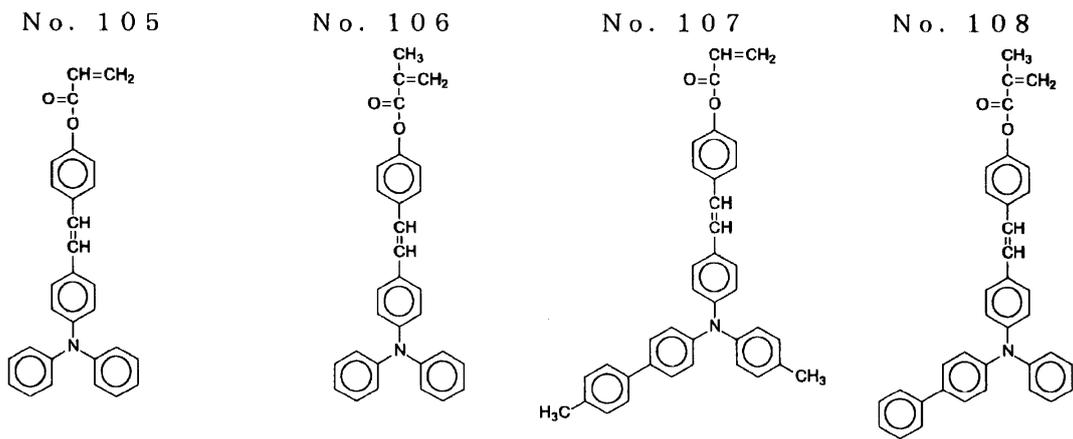
【 0 2 2 7 】

40

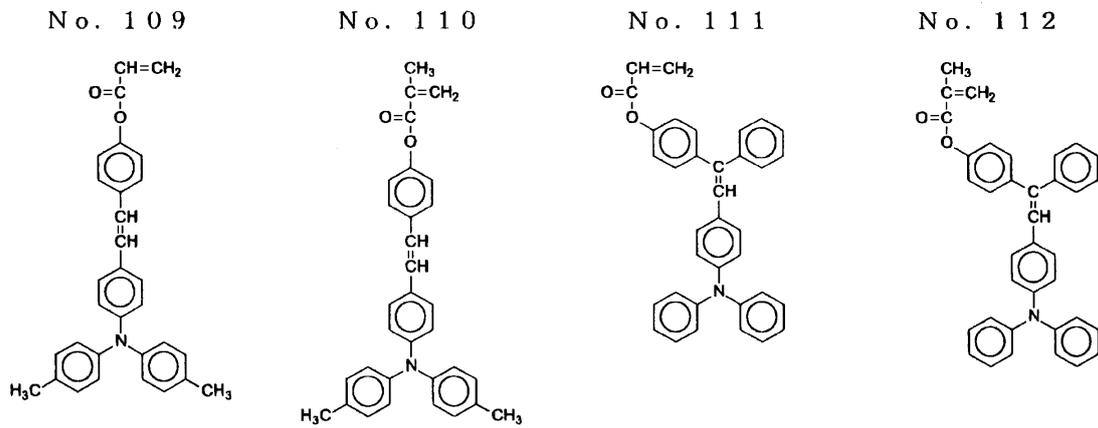
【化 3 0】



10



20

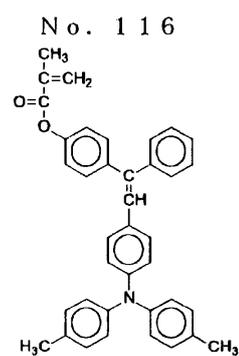
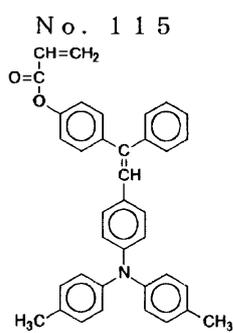
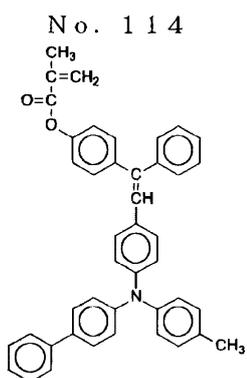
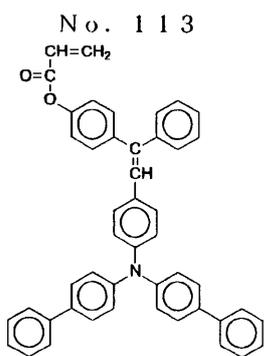


30

40

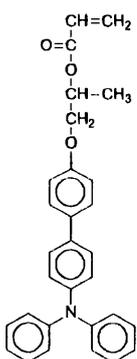
【 0 2 2 8 】

【化 3 1】

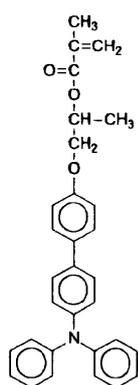


10

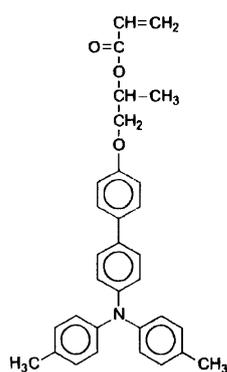
No. 117



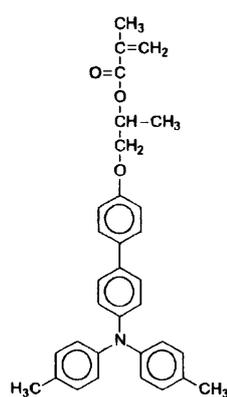
No. 118



No. 119

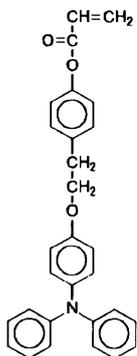


No. 120

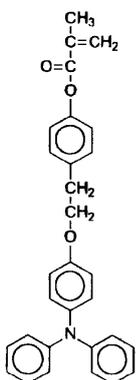


20

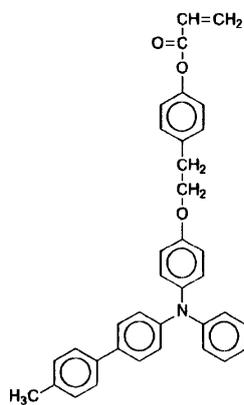
No. 121



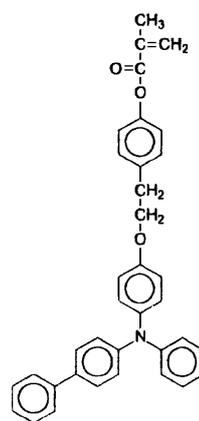
No. 122



No. 123



No. 124

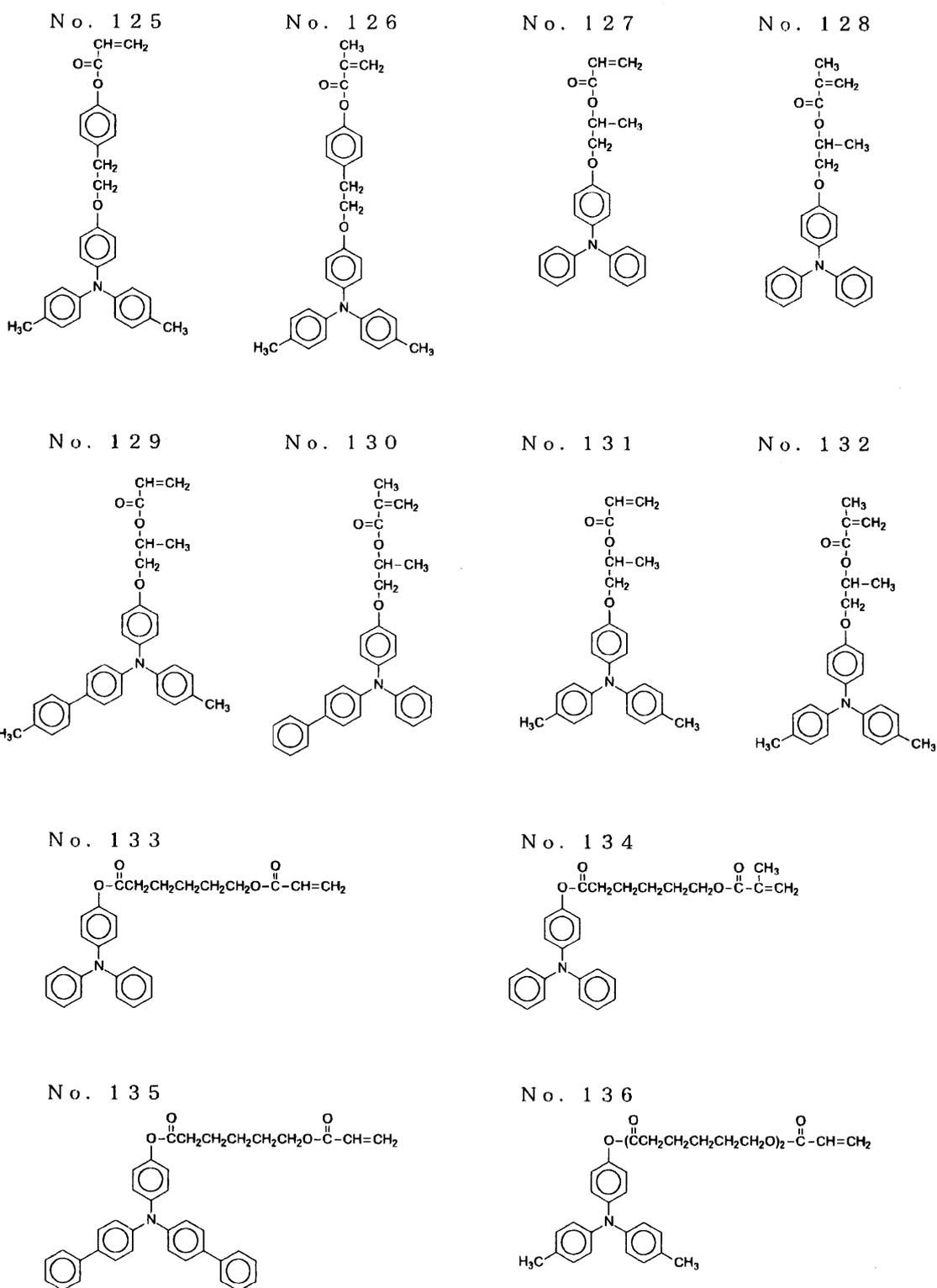


30

40

【 0 2 2 9 】

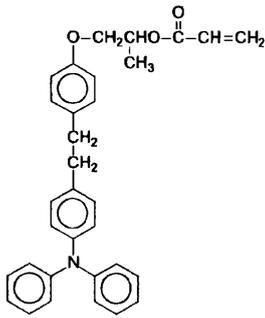
【化 3 2】



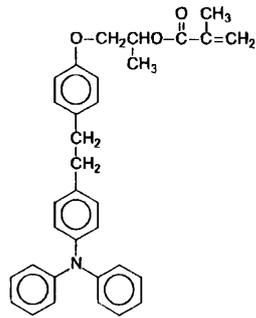
【 0 2 3 0 】

【化 3 3】

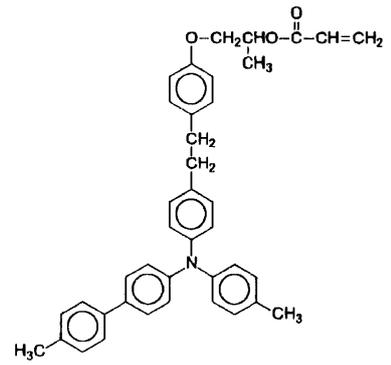
No. 137



No. 138

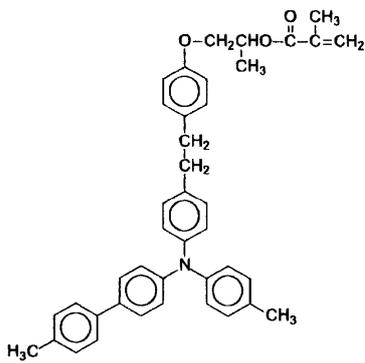


No. 139

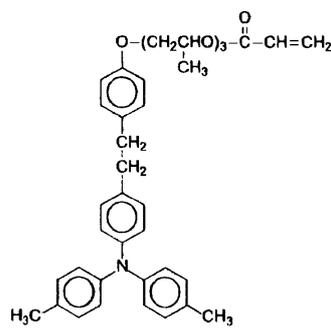


10

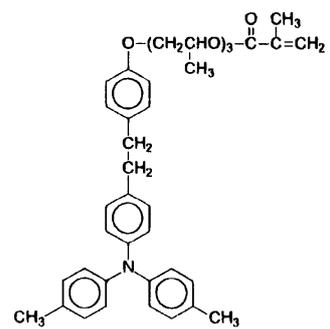
No. 140



No. 141

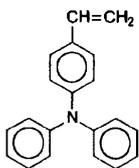


No. 142

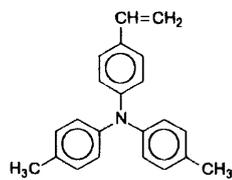


20

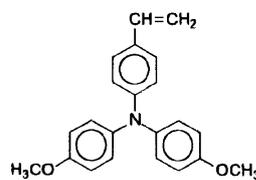
No. 143



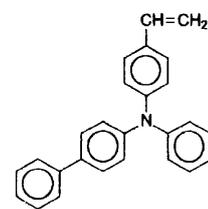
No. 144



No. 145

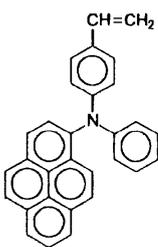


No. 146

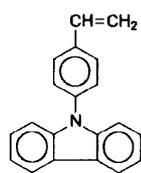


30

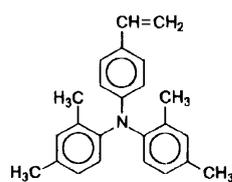
No. 147



No. 148



No. 149

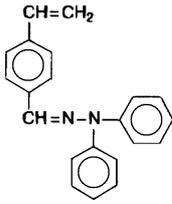


40

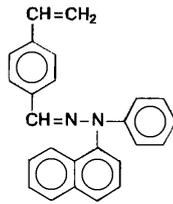
【 0 2 3 1】

【化34】

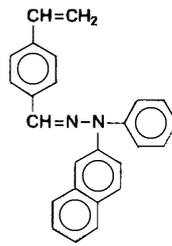
No. 150



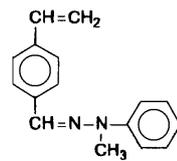
No. 151



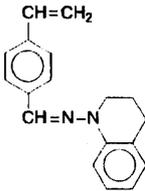
No. 152



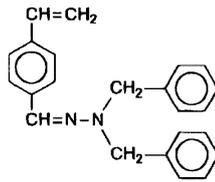
No. 153



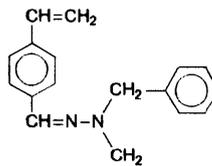
No. 154



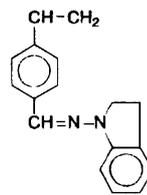
No. 155



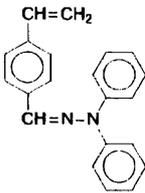
No. 156



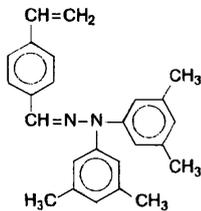
No. 157



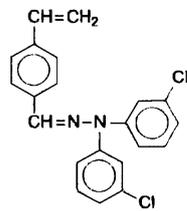
No. 158



No. 159



No. 160



10

20

【0232】

また、本発明に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、架橋型保護層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は架橋型保護層に対し20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。この成分が20重量%未満では架橋型保護層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる傾向がある。また、80重量%を超えると電荷輸送性構造を有しない3官能モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮しにくい傾向がある。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本発明の感光体の架橋型保護層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30～70重量%の範囲が最も好ましい。

30

【0233】

本発明の電子写真感光体を構成する架橋型保護層は、少なくとも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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、これ以外に塗工時の粘度調整、架橋型保護層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で1官能及び2官能のラジカル重合性モノマー、機能性モノマー及びラジカル重合性オリゴマーを併用することができる。これらのラジカル重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

40

【0234】

1官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メト

50

キシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

【0235】

2官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールA-EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF-EO変性ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

10

【0236】

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したものの、特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報記載のシロキサン繰り返し単位：20~70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。

20

【0237】

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系オリゴマーが挙げられる。

但し、1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーやラジカル重合性オリゴマーを多量に含有させると架橋型保護層の3次元架橋結合密度が実質的に低下し、耐摩耗性の低下を招く。このためこれらのモノマーやオリゴマーの含有量は、3官能以上のラジカル重合性モノマー100重量部に対し50重量部以下、好ましくは30重量部以下であればより好ましい。

【0238】

また、本発明の架橋型保護層は少なくとも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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、必要に応じてこの硬化反応を効率よく進行させるために架橋型保護層塗布液中に重合開始剤を含有させても良い。

30

【0239】

熱重合開始剤としては、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルベルオキシド、t-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシド、ラウロイルパーオキシド、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシ)プロパンなどの過氧化物系開始剤、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ系開始剤が挙げられる。

40

【0240】

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1,2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、などのアセトフェノン系またはケタ

50

ール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルピフェニル、4-ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4-ベンゾイルベンゼン、などのベンゾフェノン系光重合開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、などのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10-フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、が挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、などが挙げられる。

【0241】

これらの重合開始剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物100重量部に対し、0.5~40重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0242】

更に、本発明の架橋型保護層形成塗工液は必要に応じて各種可塑剤(応力緩和や接着性向上の目的)、レベリング剤、ラジカル反応性を有しない低分子電荷輸送物質などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、可塑剤としては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利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、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や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し3重量%以下が適当である。

【0243】

本発明の架橋型保護層は、少なくとも上記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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する塗工液を前述の感光層あるいは電荷輸送層上に塗布、硬化することにより形成される。かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、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などのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行うことができる。

【0244】

本発明においては、かかる架橋型保護層塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬

10

20

30

40

50

化させ、架橋型保護層を形成するものであるが、このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線等がある。熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗工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。加熱温度は100以上、170以下が好ましく、100未満では反応速度が遅く、完全に硬化反応が終了しない傾向がある。170を超える高温では硬化反応が不均一に進行し架橋型保護層中に大きな歪みや多数の未反応残基、反応停止末端が発生する。硬化反応を均一に進めるために、100未満の比較的低温で加熱後、更に100以上に加温し反応を完結させる方法も有効である。光のエネルギーとしては主に紫外光領域に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有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50mW/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、50mW/cm²未満では硬化反応に時間を要する。1000mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、架橋型保護層表面に局部的な皺が発生したり、多数の未反応残基、反応停止末端が生ずる。また、急激な架橋により内部応力が大きくなり、クラックや膜剥がれの原因となる。放射線のエネルギーとしては電子線を用いるものが挙げられる。これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱及び光のエネルギーを用いたものが有用である。

【0245】

本発明の架橋型保護層の膜厚は、好ましくは1μm以上、10μm以下、さらに好ましくは2μm以上、8μm以下である。10μmより厚い場合、前述のようにクラックや膜剥がれが発生しやすくなり、8μm以下ではその余裕度がさらに向上するため架橋密度を高くすることが可能で、さらに耐摩耗性を高める材料選択や硬化条件の設定が可能となる。一方、ラジカル重合反応は酸素阻害を受けやすく、すなわち大気に接した表面では酸素によるラジカルトラップの影響で架橋が進まなかったり、不均一になりやすい。この影響が顕著に現れるのは表層1μm未満の場合で、この膜厚以下の架橋型保護層は耐摩耗性の低下や不均一な摩耗が起こりやすい。また、架橋型保護層塗工時において下層の電荷輸送層成分の混入が生じ、特に、架橋型保護層の塗布膜厚が薄いと層全体に混入物が拡がり、硬化反応の阻害や架橋密度の低下をもたらす。これらの理由から、本発明の架橋型保護層は1μm以上の膜厚で良好な耐摩耗性、耐傷性を有するが、繰り返しの使用において局部的に下層の電荷輸送層まで削れた部分できるとその部分の摩耗が増加し、帯電性や感度変動から中間調画像の濃度むらが発生しやすい。従って、より長寿命、高画質化のためには架橋型保護層の膜厚を2μm以上にすることが望ましい。

【0246】

本発明の電子写真感光体の電荷ブロッキング層、モアレ防止層、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）、架橋型保護層を順次積層した構成において、最表面の架橋型保護層が有機溶剤に対し不溶性である場合、飛躍的な耐摩耗性、耐傷性が達成されることを特徴としている。この有機溶剤に対する溶解性を試験する方法としては、感光体表面層上に高分子物質に対する溶解性の高い有機溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン等を1滴滴下し、自然乾燥後に感光体表面形状の変化を実体顕微鏡で観察することで判定できる。溶解性が高い感光体は液滴の中心部分が凹状になり周囲が逆に盛り上がる現象、電荷輸送物質が析出し結晶化による白濁やくもり生ずる現象、表面が膨潤しその後収縮することで皺が発生する現象などの変化がみられる。それに対し、不溶性の感光体は上記のような現象がみられず、滴下前と全く変化が現れない。

【0247】

本発明の構成において、架橋型保護層を有機溶剤に対し不溶性にするには、(1)架橋型保護層塗工液の組成物、それらの含有割合の調整、(2)架橋型保護層塗工液の希釈溶媒、固形分濃度の調整、(3)架橋型保護層の塗工方法の選択、(4)架橋型保護層の硬化条件の制御、(5)下層の電荷輸送層の難溶解性化など、これらをコントロールすることが重要であるが、一つの因子で達成される訳ではない。

【0248】

架橋型保護層塗工液の組成物としては、前述した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及び1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物以外に、ラジカル重合性官能基を有しないバインダー樹脂、酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を多量に含有させると、架橋密度の低下、反応により生じた硬化物と上記添加物との相分離が生じ、有機溶剤に対し可溶性となる傾向が高い。具体的には塗工液の総固形分に対し上記総含有量を20重量%以下に抑えることが重要である。また、架橋密度を希薄にさせないために、1官能または2官能のラジカル重合性モノマー、反応性オリゴマー、反応性ポリマーにおいても、総含有量を3官能ラジカル重合性モノマーに対し20重量%以下とすることが望ましい。さらに、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を多量に含有させると、嵩高い構造体が複数の結合により架橋構造中に固定されるため歪みを生じやすく、微小な硬化物の集合体となりやすい。このことが原因で有機溶剤に対し可溶性となることがある。化合物構造によって異なるが、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物に対し10重量%以下にすることが好ましい。

10

【0249】

架橋型保護層塗工液の希釈溶媒に関しては、蒸発速度の遅い溶剤を用いた場合、残留する溶媒が硬化の妨げとなったり、下層成分の混入量を増加させることがあり、不均一硬化や硬化密度低下をもたらす。このため有機溶剤に対し、可溶性となりやすい。具体的には、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとメタノール混合溶媒、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルセロソルブなどが有用であるが、塗工法と合わせて選択される。また、固形分濃度に関しては、同様な理由で低すぎる場合、有機溶剤に対し可溶性となりやすい。逆に膜厚、塗工液粘度の制限から上限濃度の制約を受ける。具体的には、10~50重量%の範囲で用いることが望ましい。架橋型保護層の塗工方法としては、同様な理由で塗工膜形成時の溶媒含有量、溶媒との接触時間を少なくする方法が好ましく、具体的にはスプレーコート法、塗工液量を規制したリングコート法が好ましい。また、下層成分の混入量を抑えるためには、電荷輸送層として高分子電荷輸送物質を用いること、感光層（もしくは電荷輸送層）と架橋型保護層の間に、架橋型保護層の塗工溶媒に対し不溶性の中間層を設けることも有効である。

20

【0250】

架橋型保護層の硬化条件としては、加熱または光照射のエネルギーが低いと硬化が完全に終了せず、有機溶剤に対し溶解性があがる。逆に非常に高いエネルギーにより硬化させた場合、硬化反応が不均一となり未架橋部やラジカル停止部の増加や微小な硬化物の集合体となりやすい。このため有機溶剤に対し溶解性となることがある。有機溶剤に対し不溶性化するには、熱硬化の条件としては100~170、10分~3時間が好ましく、UV光照射による硬化条件としては50~1000mW/cm²、5秒~5分で且つ温度上昇を50以下に制御し、不均一な硬化反応を抑えることが望ましい。

30

【0251】

本発明の電子写真感光体を構成する架橋型保護層を有機溶剤に対し不溶性にする手法について例示すると、例えば、塗工液として、3つのアクリロイルオキシ基を有するアクリレートモノマーと、一つのアクリロイルオキシ基を有するトリアリールアミン化合物を使用する場合、これらの使用割合は7:3~3:7であり、また、重合開始剤をこれらアクリレート化合物全量に対し3~20重量%添加し、さらに溶媒を加えて塗工液を調製する。例えば、架橋型保護層の下層となる電荷輸送層において、電荷輸送物質としてトリアリールアミン系ドナー、及びバインダー樹脂として、ポリカーボネートを使用し、表面層をスプレー塗工により形成する場合、上記塗工液の溶媒としては、テトラヒドロフラン、2-ブタノン、酢酸エチル等が好ましく、その使用割合は、アクリレート化合物全量に対し3倍量~10倍量である。

40

【0252】

次いで、例えば、アルミシリンドー等の支持体上に、電荷ブロッキング層、モアレ防止層、電荷発生層、上記電荷輸送層を順次積層した感光体上に、上記調製した塗工液をスプ

50

レー等により塗布する。その後、自然乾燥又は比較的低温で短時間乾燥し（25～80、1～10分間）、UV照射あるいは加熱して硬化させる。

UV照射の場合、メタルハライドランプ等を用いるが、照度は50 mW/cm²以上、1000 mW/cm²以下、時間としては5秒から5分程度が好ましく、ドラム温度は50を越えないように制御する。

熱硬化の場合、加熱温度は100～170が好ましく、例えば加熱手段として送風型オープンを用い、加熱温度を150に設定した場合、加熱時間は20分～3時間である。

硬化終了後は、さらに残留溶媒低減のため100～150で10分～30分加熱して、本発明の感光体を得る。

【0253】

また、以上の様に記述した、フィラーを含有した保護層、架橋型保護層の他に真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

上述したように、感光層（電荷輸送層）に高分子電荷輸送物質を使用したり、あるいは感光体の表面に保護層を設けることは、各々の感光体の耐久性（耐摩耗性）を高めるだけでなく、後述のようなタンデム型フルカラー画像形成装置中で使用される場合には、モノクロ画像形成装置にはない新たな効果をも生み出すものである。

【0254】

本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、保護層、電荷輸送層、電荷発生層、電荷ブロッキング層、モアレ防止層等の各層に酸化防止剤を添加することができる。

（フェノール系化合物）

2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]クリコ-ルエステル、トコフェロール類など。

【0255】

（パラフェニレンジアミン類）

N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジ-t-ブチル-p-フェニレンジアミンなど。

（ヒドロキノン類）

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

【0256】

（有機硫黄化合物類）

ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3,3'-チオジプロピオネートなど。

10

20

30

40

50

(有機燐化合物類)

トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2,4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

【0257】

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。本発明における酸化防止剤の添加量は、添加する層の総重量に対して0.01~10重量%である。

【0258】

フルカラーの画像の場合、様々な形態の画像が入力されるが、逆に定型的な画像も入力される場合がある。例えば、日本語の文書等における検印の存在などである。検印のようなものは通常、画像領域の端のほうに位置され、また使用される色も限定される。ランダムな画像が常に書き込まれているような状態においては、画像形成要素中の感光体には、平均的に画像書き込み、現像、転写が行なわれることになるが、上述のように特定の部分に数多くの画像形成が繰り返されたり、特定の画像形成要素ばかり使用された場合には、その耐久性のバランスを欠くことにつながる。このような状態で表面の耐久性(物理的・化学的・機械的)の小さな感光体を使用された場合には、この差が顕著になり、画像上の問題になりやすい。一方、感光体を高耐久化した場合には、このような局所的な変化量が小さく、結果的に画像上の欠陥として現われにくくなるため、高耐久化を実現すると共に、出力画像の安定性をも増すことになり、非常に有効である。

【実施例】

【0259】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、説明文中の材料の仕込量を表す『部』はすべて重量部である。

まず、電荷発生材料(チタニルフタロシアニン結晶)の合成例について述べる。

【0260】

(比較合成例1)

引用文献33に準じて、顔料を作製した。即ち、1,3-ジイミノイソインドリン29.2部とスルホラン200部を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド20.4部を滴下する。滴下終了後、徐々に180℃まで昇温し、反応温度を170~180℃の間に保ちながら5時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の氷水に攪拌しながら滴下し、析出した結晶を濾過、ついで洗浄液が中性になるまでイオン交換水(pH:7.0、比伝導度:1.0 μ S/cm)による水洗いを繰り返す(洗浄後のイオン交換水のpH値は6.8、比伝導度は2.6 μ S/cmであった)、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキ(水ペースト)を得た。得られたこのウェットケーキ(水ペースト)40部をテトラヒドロフラン200部に投入し、4時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、チタニルフタロシアニン粉末を得た(顔料1とする)。

【0261】

上記ウェットケーキの固形分濃度は、15wt%であった。結晶変換溶媒のウェットケーキに対する重量比は33倍である。尚、比較合成例1の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

得られたチタニルフタロシアニン粉末を、下記の条件によりX線回折スペクトル測定したところ、Cu-K α 特性X線(波長1.542Å)に対するブラッグ角 2θ が $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有し、更に $9.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.0 \pm 0.2^\circ$ に主要なピークを有し、かつ $7.3 \pm 0.2^\circ$ のピークと $9.4 \pm 0.2^\circ$ のピークの間ピークを有さず、更に $26.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果を図17に示す。

【 0 2 6 2 】

(X 線回折スペクトル測定条件)

X 線管球 : C u

電圧 : 5 0 k V

電流 : 3 0 m A

走査速度 : 2 ° / 分

走査範囲 : 3 ° ~ 4 0 °

時定数 : 2 秒

【 0 2 6 3 】

また、比較合成例 1 で得られた水ペーストの一部を 8 0 の減圧下 (5 m m H g) で、2 日間乾燥して、低結晶性チタニルフタロシアニン粉末を得た。水ペーストの乾燥粉末の X 線回折スペクトルを図 1 8 に示す。

10

【 0 2 6 4 】

(比較合成例 2)

特許文献 3 5、実施例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の比較合成例 1 で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物 1 部をポリエチレングリコール 5 0 部に加え、1 0 0 部のガラスビーズと共に、サンドミルを行なった。結晶転移後、希硫酸、水酸化アンモニウム水溶液で順次洗浄し、乾燥して顔料を得た (顔料 2 とする)。比較合成例 2 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

【 0 2 6 5 】

(比較合成例 3)

特許文献 3 6、製造例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の比較合成例 1 で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物 1 部をイオン交換水 1 0 部とモノクロルベンゼン 1 部の混合溶媒中で 1 時間攪拌 (5 0) した後、メタノールとイオン交換水で洗浄し、乾燥して顔料を得た (顔料 3 とする)。比較合成例 3 の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

20

【 0 2 6 6 】

(比較合成例 4)

特許文献 3 7 の製造例に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、フタロジニトリル 9 . 8 部と 1 - クロロナフタレン 7 5 部を攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン 2 . 2 部を滴下する。滴下終了後、徐々に 2 0 0 まで昇温し、反応温度を 2 0 0 ~ 2 2 0 の間に保ちながら 3 時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷し 1 3 0 になったところ熱時濾過し、次いで 1 - クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、次にメタノールで数回洗浄し、さらに 8 0 の熱水で数回洗浄した後、乾燥し顔料を得た (顔料 4 とする)。比較合成例 4 の原材料には、ハロゲン化物を使用している。

30

【 0 2 6 7 】

(比較合成例 5)

特許文献 3 8、合成例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、型 T i O P c 5 部を食塩 1 0 部およびアセトフェノン 5 部と共にサンドグラインダーにて 1 0 0 にて 1 0 時間結晶変換処理を行なった。これをイオン交換水及びメタノールで洗浄し、希硫酸水溶液で精製し、イオン交換水で酸分がなくなるまで洗浄した後、乾燥して顔料を得た (顔料 5 とする)。比較合成例 5 の原材料には、ハロゲン化物を使用している。

40

【 0 2 6 8 】

(比較合成例 6)

特許文献 3 9、実施例 1 に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、0 - フタロジニトリル 2 0 . 4 部、四塩化チタン 7 . 6 部をキノリン 5 0 部中で 2 0 0 にて 2 時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2 % 塩化水溶液、続いて 2 % 水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、N , N - ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、チタニルフタロシアニンを得た。このチタニルフタロシアニン 2 部を 5 の 9 8 % 硫酸 4 0 部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約 1 時間、5 以下の温度を保ちながら攪拌する。続

50

いて硫酸溶液を高速攪拌した400部の氷水中に、ゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残量しなくなるまで蒸留水で洗浄し、ウェットケーキを得る。そのケーキをTHF100部中で約5時間攪拌を行ない、濾過、THFによる洗浄を行ない乾燥後、顔料を得た(顔料6とする)。比較合成例6の原材料には、ハロゲン化物を使用している。

【0269】

(比較合成例7)

特許文献40、合成例2に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、先の比較合成例1で作製したウェットケーキ10部を塩化ナトリウム15部とジエチレングリコール7部に混合し、80の加熱下で自動乳鉢により60時間ミリング処理を行なった。次に、この処理品に含まれる塩化ナトリウムとジエチレングリコールを完全に除去するために十分な水洗を行なった。これを減圧乾燥した後にシクロヘキサノン200部と直径1mmのガラスビーズを加えて、30分間サンドミルにより処理を行ない、顔料を得た(顔料7とする)。比較合成例7の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

10

【0270】

(比較合成例8)

特許文献34のチタニルフタロシアニン結晶体の製造方法に準じて、顔料を作製した。即ち、1,3-ジイミノイソインドリン58部、テトラプトキシチタン51部を-クロロナフタレン300部中で210にて5時間反応後、-クロロナフタレン、ジメチルホルムアミド(DMF)の順で洗浄した。その後、熱DMF、熱水、メタノールで洗浄、乾燥して50部のチタニルフタロシアニンを得た。チタニルフタロシアニン4部を0に冷却した硫酸400部中に加え、引き続き0、1時間攪拌した。フタロシアニンが完全に溶解したことを確認した後、0に冷却した水800mL/トルエン800mL混合液中に添加した。室温で2時間攪拌後、析出したフタロシアニン混晶体を混合液より濾別し、メタノール、水の順で洗浄した。洗浄水の中性を確認した後、洗浄水よりフタロシアニン混晶体を濾別し、乾燥して、2.9部のチタニルフタロシアニン混晶体を得た。比較合成例8の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。

20

【0271】

(合成例1)

比較合成例1の方法に従って、チタニルフタロシアニン顔料の水ペーストを合成し、次のように結晶変換を行ない、比較合成例1よりも一次粒子の小さなフタロシアニン結晶を得た。

30

比較合成例1で得られた結晶変換前の水ペースト60部にテトラヒドロフラン400部を加え、室温下でホモミキサー(ケニス、MARKII fモデル)により強烈に攪拌(2000rpm)し、ペーストの濃紺色の色が淡い青色に変化したら(攪拌開始後20分)、攪拌を停止し、直ちに減圧濾過を行なった。濾過装置上で得られた結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、顔料のウェットケーキを得た。これを減圧下(5mmHg)、70で2日間乾燥して、チタニルフタロシアニン結晶8.5部を得た(顔料9とする)。合成例1の原材料には、ハロゲン化物を使用していない。上記ウェットケーキの固形分濃度は、15wt%であった。結晶変換溶媒のウェットケーキに対する重量比は44倍である。

40

【0272】

(合成例2)

合成例1と同じ条件で、攪拌時間を30分に変更した以外は、合成例1と同様に結晶変換を行い、チタニルフタロシアニン結晶を得た(顔料10とする)。

(合成例3)

合成例1と同じ条件で、攪拌時間を40分に変更した以外は、合成例1と同様に結晶変換を行い、チタニルフタロシアニン結晶を得た(顔料11とする)。

【0273】

比較合成例1で作製された結晶変換前チタニルフタロシアニン(水ペースト)の一部をイオン交換水でおよそ1重量%になるように希釈し、表面を導電性処理した銅製のネット

50

ですくい取り、チタニルフタロシアニンの粒子サイズを透過型電子顕微鏡（TEM、日立：H-9000NAR）にて、75000倍の倍率で観察を行なった。平均粒子サイズとして、以下のように求めた。

上述のように観察されたTEM像をTEM写真として撮影し、映し出されたチタニルフタロシアニン粒子（針状に近い形）を30個任意に選び出し、それぞれの長径の大きさを測定する。測定した30個体の長径の算術平均を求めて、平均粒子サイズとした。

以上の方法により求められた合成例1における水ペースト中の平均粒子サイズは、0.06 μ mであった。

【0274】

また、比較合成例1及び合成例1～3における濾過直前の結晶変換後チタニルフタロシアニン結晶を、テトラヒドロフランでおよそ1重量%になるように希釈し、上の方法と同様に観察を行なった。上記のようにして求めた平均粒子サイズを表1に示す。なお、比較合成例1及び合成例1～3で作製されたチタニルフタロシアニン結晶は、必ずしも全ての結晶の形が同一ではなかった（三角形に近い形、四角形に近い形など）。このため、結晶の最も大きな対角線の長さを長径として、計算を行なった。

【0275】

【表1】

	平均粒子サイズ (μ m)	備考
比較合成例1(顔料1)	0.31	0.3～0.4 μ m程度の大きな粒子を含んでいる
合成例1(顔料9)	0.12	結晶の大きさはほぼ揃っている
合成例2(顔料10)	0.18	結晶の大きさはほぼ揃っている
合成例3(顔料11)	0.24	結晶の大きさはほぼ揃っている

【0276】

以上の比較合成例2～8で作製した顔料2～8は、先程と同様の方法でX線回折スペクトルを測定し、それぞれの公報に記載のスペクトルと同様であることを確認した。また、合成例1～3で作製した顔料9～11のX線回折スペクトルは、比較合成例1で作製した顔料1のスペクトルと一致した。表2にそれぞれのX線回折スペクトルと比較合成例1で得られた顔料のX線回折スペクトルのピーク位置の特徴を示す。

【0277】

10

20

30

【表 2】

	最大ピーク位置	最低角ピーク位置	9.4°のピーク	9.6°のピーク	7.3°～9.4°の範囲のピーク	24.0°のピーク	26.3°のピーク
比較合成例1	顔料1 27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し
比較合成例2	顔料2 27.2°	7.3°	無し	無し	無し	あり	無し
比較合成例3	顔料3 27.2°	9.6°	あり	あり	無し	あり	無し
比較合成例4	顔料4 27.2°	7.4°	無し	あり	無し	無し	無し
比較合成例5	顔料5 27.3°	7.3°	あり	あり	あり(7.5°)	あり	無し
比較合成例6	顔料6 27.2°	7.5°	無し	あり	あり(7.5°)	あり	無し
比較合成例7	顔料7 27.2°	7.4°	無し	無し	あり(9.2°)	あり	あり
比較合成例8	顔料8 27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し
合成例1	顔料9 27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し
合成例2	顔料10 27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し
合成例3	顔料11 27.2°	7.3°	あり	あり	無し	あり	無し

10

20

30

40

【0278】

次に、後述する感光体作製例の保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有する化

50

化合物の合成例について述べる。

(1官能の電荷輸送性構造を有する化合物の合成例)

本発明における1官能の電荷輸送性構造を有する化合物は、例えば特許第3164426号公報記載の方法にて合成される。また、下記にこの一例を示す。

(1)ヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物(下記構造式B)の合成

メトキシ基置換トリアリールアミン化合物(下記構造式A)113.85部(0.3mol)と、ヨウ化ナトリウム138部(0.92mol)にスルホラン240部を加え、窒素気流中で60℃に加熱した。この液中にトリメチルクロロシラン99部(0.91mol)を1時間かけて滴下し、約60℃の温度で4時間半攪拌し反応を終了させた。

この反応液にトルエン約1500部を加え室温まで冷却し、水と炭酸ナトリウム水溶液で繰り返し洗浄した。

その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー処理(吸着媒体:シリカゲル、展開溶媒:トルエン:酢酸エチル=20:1)にて精製した。

得られた淡黄色オイルにシクロヘキサンを加え、結晶を析出させた。

この様にして下記構造式Bの白色結晶88.1部(収率=80.4%)を得た。

融点:64.0~66.0

【0279】

【表3】

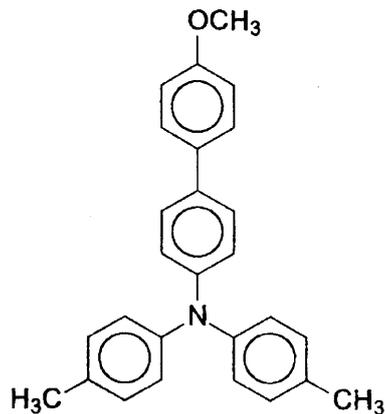
元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	85.06	6.41	3.73
計算値	85.44	6.34	3.83

【0280】

【化35】

構造式A



10

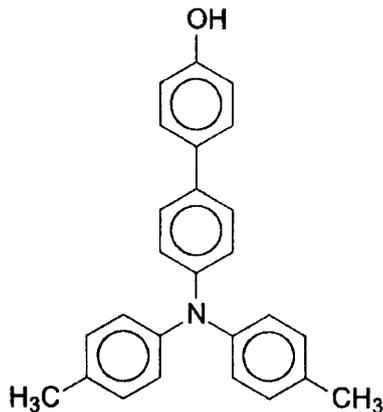
20

30

40

【化 3 6】

構造式 B



10

【 0 2 8 1】

(2) トリアリールアミノ基置換アクリレート化合物の合成例 (例示化合物 No. 54)
 上記(1)で得られたヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物(構造式 B) 82.9部(0.227 mol)をテトラヒドロフラン 400部に溶解し、窒素気流中で水酸化ナトリウム水溶液(NaOH: 12.4部, 水: 100部)を滴下した。

20

この溶液を 5 に冷却し、アクリル酸クロライド 25.2部(0.272 mol)を 40分かけて滴下した。その後、5 で3時間攪拌し反応を終了させた。

この反応液を水に注ぎ、トルエンにて抽出した。この抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液と水で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー処理(吸着媒体: シリカゲル、展開溶媒: トルエン)にて精製した。得られた無色のオイルに n-ヘキサンを加え、結晶を析出させた。

この様にして例示化合物 No. 54の白色結晶 80.73部(収率 = 84.8%)を得た。

融点: 117.5 ~ 119.0

【 0 2 8 2】

30

【表 4】

元素分析値 (%)

	C	H	N
実測値	83.13	6.01	3.16
計算値	83.02	6.00	3.33

【 0 2 8 3】

(分散液作製例 1)

比較合成例 1 で作製した顔料 1 を下記組成の処方にて、下記に示す条件にて分散を行い電荷発生層用塗工液として、分散液を作製した。

40

チタニルフタロシアニン顔料(顔料 1) 15部
 ポリビニルブチラール(積水化学製: BX-1) 10部
 2-ブタノン 280部

市販のビーズミル分散機に直径 0.5 mm の P S Z ボールを用い、ポリビニルブチラールを溶解した 2-ブタノンおよび顔料を全て投入し、ローター回転数 1200 r.p.m. にて 30 分間分散を行ない、分散液を作製した(分散液 1 とする)。

【 0 2 8 4】

(分散液作製例 2 ~ 11)

分散液作製例 1 で使用した顔料 1 に変えて、それぞれ比較合成例 2 ~ 8 および合成例 1

50

～ 3 で作製した顔料 2 ～ 1 1 を使用して、分散液作製例 1 と同じ条件にて分散液を作製した（顔料番号に対応して、それぞれ分散液 2 ～ 1 1 とする）。

（分散液作製例 1 2）

分散液作製例 1 で作製した分散液 1 を、アドバンテック社製、コットンwindカートリッジフィルター、TCW - 1 - CS（有効孔径 1 μm ）を用いて、濾過を行なった。濾過に際しては、ポンプを使用し、加圧状態で濾過を行い、濾液を得た（分散液 1 2 とする）。

【 0 2 8 5 】

（分散液作製例 1 3）

分散液作製例 1 2 で使用したフィルターを、アドバンテック社製、コットンwindカートリッジフィルター、TCW - 3 - CS（有効孔径 3 μm ）に変えた以外は、分散液作製例 1 2 と同様に加圧濾過を行ない分散液を作製した（分散液 1 3 とする）。

（分散液作製例 1 4）

分散液作製例 1 2 で使用したフィルターを、アドバンテック社製、コットンwindカートリッジフィルター、TCW - 5 - CS（有効孔径 5 μm ）に変えた以外は、分散液作製例 1 2 と同様に加圧濾過を行ない分散液を作製した（分散液 1 4 とする）。

【 0 2 8 6 】

（分散液作製例 1 5）

分散液作製例 1 における分散条件を下記の通り変更して、分散を行った（分散液 1 5 とする）。ローター回転数：1 0 0 0 r . p . m . にて 2 0 分間分散を行った。

【 0 2 8 7 】

（分散液作製例 1 6）

分散液作製例 1 5 で作製した分散液をアドバンテック社製、コットンwindカートリッジフィルター、TCW - 1 - CS（有効孔径 1 μm ）を用いて、濾過を行なった。濾過に際しては、ポンプを使用し、加圧状態で濾過を行なった。濾過の途中でフィルターが目詰まりを起こして、全ての分散液を濾過することが出来なかった。このため以下の評価は実施しなかった。

以上のように作製した分散液中の顔料粒子の粒度分布を、堀場製作所：CAPA - 7 0 0 にて測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 2 8 8 】

10

20

30

【表 5】

		平均粒径 (μm)	標準偏差 (μm)
分散液 1	顔料 1	0. 2 9	0. 1 8
分散液 2	顔料 2	0. 2 8	0. 1 9
分散液 3	顔料 3	0. 3 1	0. 2 0
分散液 4	顔料 4	0. 3 0	0. 2 0
分散液 5	顔料 5	0. 2 7	0. 1 9
分散液 6	顔料 6	0. 2 9	0. 2 0
分散液 7	顔料 7	0. 2 7	0. 1 8
分散液 8	顔料 8	0. 2 6	0. 1 7
分散液 9	顔料 9	0. 1 9	0. 1 3
分散液 1 0	顔料 1 0	0. 2 1	0. 1 4
分散液 1 1	顔料 1 1	0. 2 3	0. 1 5
分散液 1 2	顔料 1	0. 2 2	0. 1 6
分散液 1 3	顔料 1	0. 2 4	0. 1 7
分散液 1 4	顔料 1	0. 2 8	0. 1 8
分散液 1 5	顔料 1	0. 3 3	0. 2 3

10

20

【 0 2 8 9 】

(感光体作製例 1)

直径 1 0 0 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に、下記組成の電荷ブロッキング層塗工液、モアレ防止層塗工液、電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、1 . 0 μm の電荷ブロッキング層、3 . 5 μm のモアレ防止層、電荷発生層、2 8 μm の電荷輸送層を形成し、積層感光体を作製した (感光体 1 とする)。

なお、電荷発生層の膜厚は、7 8 0 nm における電荷発生層の透過率が 2 5 % になるように調整した。電荷発生層の透過率は、下記組成の電荷発生層塗工液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムを巻き付けたアルミシリンダーに感光体作製と同じ条件で塗工を行ない、電荷発生層を塗工していないポリエチレンテレフタレートフィルムを比較対照とし、市販の分光光度計 (島津 : U V - 3 1 0 0) にて、7 8 0 nm の透過率を評価した。

30

又、感光体作製後、感光層の膜厚を計測したところ、電荷発生層の厚みが 0 . 1 μm 以下であり、実質的な感光層の膜厚は電荷輸送層と同じ 2 8 μm であった。

【 0 2 9 0 】

電荷ブロッキング層塗工液

N - メトキシメチル化ナイロン (鉛市 : ファインレジジン F R - 1 0 1)	4 部
メタノール	7 0 部
n - ブタノール	3 0 部

40

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均粒径 : 0 . 2 5 μm)	1 2 6 部
アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分 5 0 %) 、 大日本インキ化学工業製]	3 3 . 6 部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 2 1 - 6 0 (固形分 6 0 %) 、 大日本インキ化学工業製]	1 8 . 7 部
2 - ブタノン	1 0 0 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1 . 5 / 1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6 / 4 重量比である。

50

【0291】

電荷発生層塗工液

先に作製した分散液1を用いた。

電荷輸送層塗工液

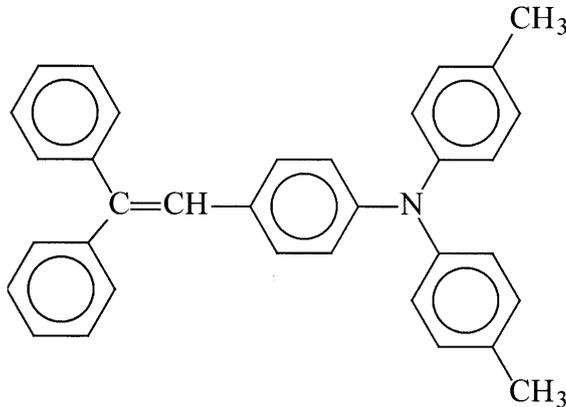
ポリカーボネート(TS2050:帝人化成社製)

10部

下記構造式の電荷輸送物質

7部

【化37】



10

塩化メチレン

80部

20

【0292】

(感光体作製例2~15)

感光体作製例1で使用した電荷発生層塗工液(分散液1)をそれぞれ、分散液2~15に変更した以外は、感光体作製例1と同様に感光体を作製した。なお、電荷発生層の膜厚は、感光体作製例1と同様に、すべての塗工液を用いた場合に780nmの透過率が25%になるように調整した(分散液番号に対応して、感光体2~15とする)。

【0293】

(感光体作製例16)

感光体作製例9において、電荷ブロッキング層を設けない以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体16とする)。

30

(感光体作製例17)

感光体作製例9において、モアレ防止層を設けない以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体17とする)。

(感光体作製例18)

感光体作製例9において、電荷ブロッキング層とモアレ防止層の塗工順序を入れ替えた以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体18とする)。

【0294】

(感光体作製例19)

感光体作製例9において、電荷ブロッキング層の膜厚を0.1μmとした以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体19とする)。

40

(感光体作製例20)

感光体作製例9において、電荷ブロッキング層の膜厚を0.3μmとした以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体20とする)。

(感光体作製例21)

感光体作製例9において、電荷ブロッキング層の膜厚を0.6μmとした以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体21とする)。

【0295】

(感光体作製例22)

感光体作製例9において、電荷ブロッキング層の膜厚を1.8μmとした以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体22とする)。

50

(感光体作製例 23)

感光体作製例 9 において、電荷ブロッキング層の膜厚を 2.3 μm とした以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 23 とする)。

【0296】

(感光体作製例 24)

感光体作製例 9 において、電荷ブロッキング層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 24 とする)。

電荷ブロッキング層塗工液

アルコール可溶性ナイロン (東レ: アミラン CM8000)	4 部	
メタノール	70 部	10
n-ブタノール	30 部	

【0297】

(感光体作製例 25)

感光体作製例 9 において、電荷ブロッキング層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 25 とする)。

電荷ブロッキング層塗工液

アルキッド樹脂 [ベッコライト M6401-50-S (固形分 50%)、 大日本インキ化学工業製]	33.6 部	
メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L-121-60 (固形分 60%)、 大日本インキ化学工業製]	18.7 部	20
2-ブタノン	400 部	

【0298】

(感光体作製例 26)

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 26 とする)。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (CR-EL: 石原産業社製、平均粒径: 0.25 μm)	168 部	
アルキッド樹脂 [ベッコライト M6401-50-S (固形分 50%)、 大日本インキ化学工業製]	33.6 部	
メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L-121-60 (固形分 60%)、 大日本インキ化学工業製]	18.7 部	30
2-ブタノン	100 部	

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、2/1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4 重量比である。

【0299】

(感光体作製例 27)

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 27 とする)。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (CR-EL: 石原産業社製、平均粒径: 0.25 μm)	252 部	40
アルキッド樹脂 [ベッコライト M6401-50-S (固形分 50%)、 大日本インキ化学工業製]	33.6 部	
メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L-121-60 (固形分 60%)、 大日本インキ化学工業製]	18.7 部	
2-ブタノン	100 部	

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、3/1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4 重量比である。

【0300】

(感光体作製例 28)

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感 50

光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 28 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	84部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、 大日本インキ化学工業製〕	18.7部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。

10

【0301】

（感光体作製例 29）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 29 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	42部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、 大日本インキ化学工業製〕	18.7部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、0.5/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。

20

【0302】

（感光体作製例 30）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 30 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	336部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、 大日本インキ化学工業製〕	18.7部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、4/1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。

30

【0303】

（感光体作製例 31）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 31 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	126部
N-メトキシメチル化ナイロン（鉛市：ファイブレジンFR-101）	27.5部
酒石酸（硬化触媒）	1部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。

【0304】

（感光体作製例 32）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 32 とする）。

40

50

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均粒径 : 0.25 μm)	126部
アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)、 大日本インキ化学工業製]	22.4部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミンL-121-60 (固形分60%)、 大日本インキ化学工業製]	28部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、4 / 6重量比である。

【0305】

10

(感光体作製例33)

感光体作製例9において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体33とする)。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均粒径 : 0.25 μm)	126部
アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)、 大日本インキ化学工業製]	28部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミンL-121-60 (固形分60%)、 大日本インキ化学工業製]	23.3部
2-ブタノン	100部

20

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、5 / 5重量比である。

【0306】

(感光体作製例34)

感光体作製例9において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体34とする)。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均粒径 : 0.25 μm)	126部
アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)、 大日本インキ化学工業製]	39.2部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミンL-121-60 (固形分60%)、 大日本インキ化学工業製]	14部
2-ブタノン	100部

30

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、7 / 3重量比である。

【0307】

(感光体作製例35)

感光体作製例9において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体35とする)。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン (CR - EL : 石原産業社製、平均粒径 : 0.25 μm)	126部
アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)、 大日本インキ化学工業製]	44.8部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミンL-121-60 (固形分60%)、 大日本インキ化学工業製]	9.3部
2-ブタノン	100部

40

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、8 / 2重量比である。

【0308】

(感光体作製例36)

50

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 3 6 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	126部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	50.4部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、 大日本インキ化学工業製〕	4.7部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、9 / 1重量比である。

【0309】

（感光体作製例 3 7）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 3 7 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化亜鉛（SAZEX4000：堺化学製）	165部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、 大日本インキ化学工業製〕	18.7部
2-ブタノン	120部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6 / 4重量比である。

【0310】

（感光体作製例 3 8）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 3 8 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	63部
酸化チタン（PT - 401M：石原産業社製、平均粒径：0.07 μm）	63部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、 大日本インキ化学工業製〕	18.7部
2-ブタノン	100部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5 / 1である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6 / 4重量比である。

PT - 401MとCR - ELの平均粒径の比は0.28、2種の酸化チタンの混合比は0.5である。

【0311】

（感光体作製例 3 9）

感光体作製例 9 において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した（感光体 3 9 とする）。

モアレ防止層塗工液

酸化チタン（CR - EL：石原産業社製、平均粒径：0.25 μm）	113.4部
酸化チタン（PT - 401M：石原産業社製、平均粒径：0.07 μm）	12.6部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分50%）、 大日本インキ化学工業製〕	33.6部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミンL-121-60（固形分60%）、	

10

20

30

40

50

大日本インキ化学工業製]	18.7部	
2-ブタノン	100部	
上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。		
アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。		
PT-401MとCR-ELの平均粒径の比は0.28、2種の酸化チタンの混合比は0.1である。		
【0312】		
(感光体作製例40)		
感光体作製例9において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体40とする)。		10
モアレ防止層塗工液		
酸化チタン(CR-EL:石原産業社製、平均粒径:0.25 μ m)	12.6部	
酸化チタン(PT-401M:石原産業社製、平均粒径:0.07 μ m)	113.4部	
アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分50%)、大日本インキ化学工業製]	33.6部	
メラミン樹脂[スーパーベッカミンL-121-60(固形分60%)、大日本インキ化学工業製]	18.7部	
2-ブタノン	100部	
上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。		20
アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。		
PT-401MとCR-ELの平均粒径の比は0.28、2種の酸化チタンの混合比は0.9である。		
【0313】		
(感光体作製例41)		
感光体作製例9において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体41とする)。		
モアレ防止層塗工液		
酸化チタン(CR-EL:石原産業社製、平均粒径:0.25 μ m)	63部	
酸化チタン(TTO-F1:石原産業社製、平均粒径:0.04 μ m)	63部	30
アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分50%)、大日本インキ化学工業製]	33.6部	
メラミン樹脂[スーパーベッカミンL-121-60(固形分60%)、大日本インキ化学工業製]	18.7部	
2-ブタノン	100部	
上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1.5/1である。		
アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6/4重量比である。		
TTO-F1とCR-ELの平均粒径の比は0.16、2種の酸化チタンの混合比は0.5である。		
【0314】		40
(感光体作製例42)		
感光体作製例9において、モアレ防止層塗工液を下記組成のものに変更した以外は、感光体作製例9と同様に感光体を作製した(感光体42とする)。		
モアレ防止層塗工液		
酸化チタン(CR-EL:石原産業社製、平均粒径:0.25 μ m)	63部	
酸化チタン(A-100:石原産業社製、平均粒径:0.15 μ m)	63部	
アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分50%)、大日本インキ化学工業製]	33.6部	
メラミン樹脂[スーパーベッカミンL-121-60(固形分60%)、大日本インキ化学工業製]	18.7部	50

2 - ブタノン

1 0 0 部

上記組成で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、1 . 5 / 1 である。

アルキッド樹脂とメラミン樹脂の比は、6 / 4 重量比である。

A - 1 0 0 と C R - E L の平均粒径の比は 0 . 6 、 2 種 の 酸 化 チ タ ン の 混 合 比 は 0 . 5 である。

【 0 3 1 5 】

(感 光 体 作 製 例 4 3)

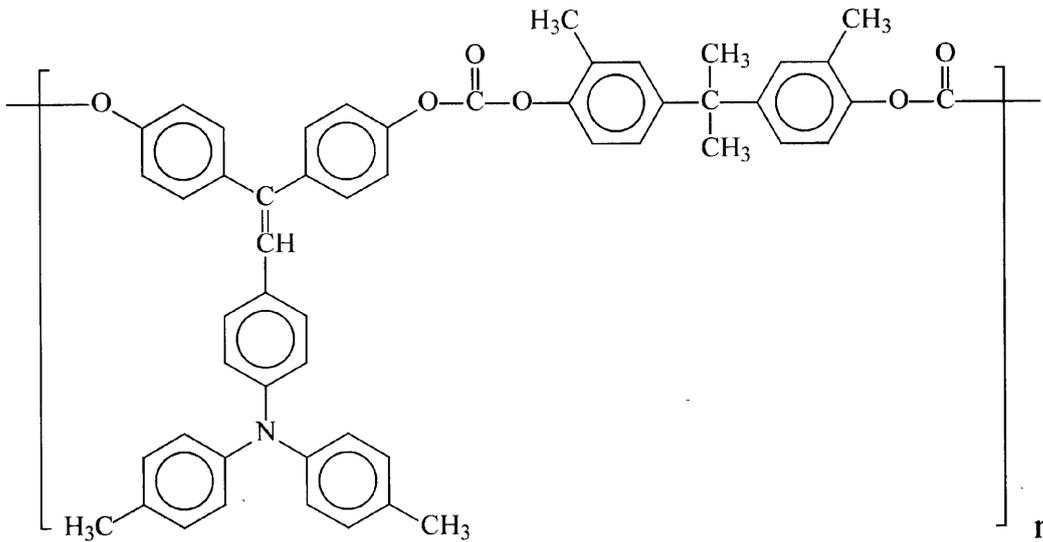
感光体作製例 9 における電荷輸送層塗工液を以下の組成のものに変更した以外は、感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 4 3 とする) 。

電荷輸送層塗工液

10

下記組成の高分子電荷輸送物質 (重量平均分子量 : 約 1 3 5 0 0 0) 1 0 部

【 化 3 8 】



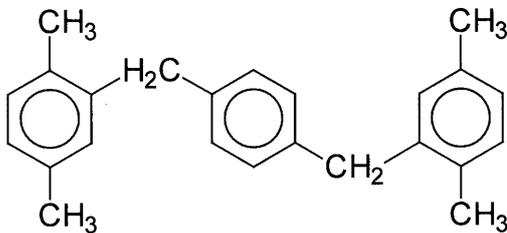
20

下記構造の添加剤

0 . 5 部

【 化 3 9 】

30



塩化メチレン

1 0 0 部

【 0 3 1 6 】

40

(感 光 体 作 製 例 4 4)

感光体作製例 9 における電荷輸送層の膜厚を 2 3 μ m とし、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を塗布乾燥し、5 μ m の保護層を設けた以外は感光体作製例 9 と同様に感光体を作製した (感光体 4 4 とする) 。

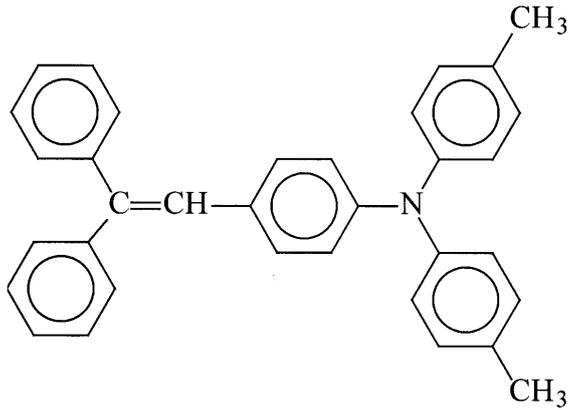
保護層塗工液

ポリカーボネート (T S 2 0 5 0 : 帝 人 化 成 社 製 、 粘 度 平 均 分 子 量 : 5 万) 1 0 部

下記構造式の電荷輸送物質

7 部

【化 4 0】



10

アルミナ微粒子 (比抵抗 : 2.5×10^{12} ・ c m、平均一次粒径 : $0.4 \mu\text{m}$)
 シクロヘキサノン
 テトラヒドロフラン

4 部

5 0 0 部

1 5 0 部

【 0 3 1 7】

(感光体作製例 4 5)

感光体作製例 4 4 における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 4 4 と同様に感光体を作製した (感光体 4 5 とする)。

20

酸化チタン微粒子 (比抵抗 : 1.5×10^{10} ・ c m、平均一次粒径 : $0.5 \mu\text{m}$)
 4 部

【 0 3 1 8】

(感光体作製例 4 6)

感光体作製例 4 4 における保護層塗工液中のアルミナ微粒子を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 4 4 と同様に感光体を作製した (感光体 4 6 とする)。

酸化錫 - 酸化アンチモン粉末 (比抵抗 : 10^6 ・ c m、平均一次粒径 $0.4 \mu\text{m}$)
 4 部

【 0 3 1 9】

(感光体作製例 4 7)

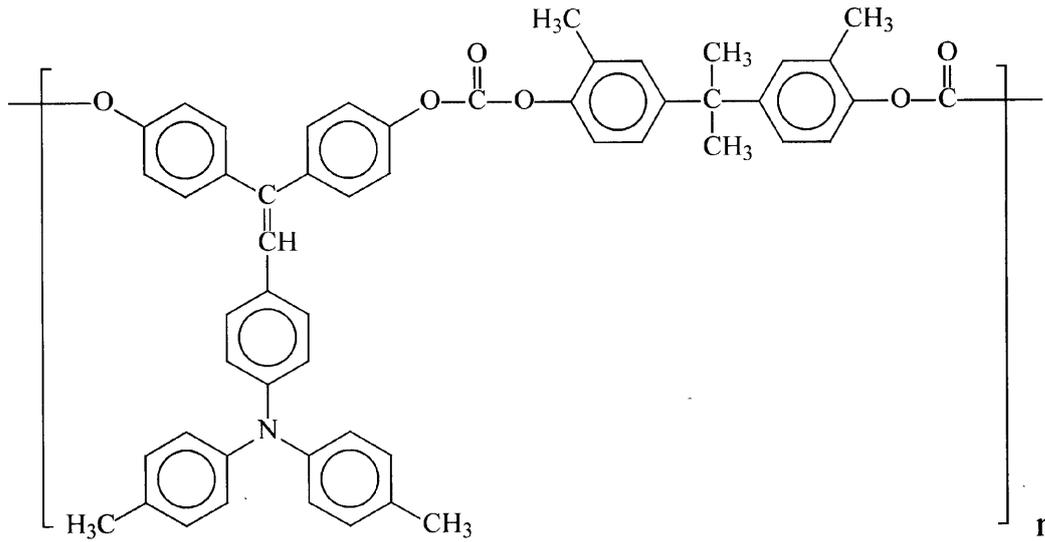
感光体作製例 4 4 における保護層塗工液中を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 4 4 と同様に感光体を作製した (感光体 4 7 とする)。

30

保護層塗工液

下記組成の高分子電荷輸送物質 (重量平均分子量 : 約 1 3 5 0 0 0) 1 0 部

【化 4 1】



10

アルミナ微粒子 (比抵抗 : $2.5 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 、平均一次粒径 : $0.4 \mu\text{m}$)

4 部

シクロヘキサノン

500 部

20

テトラヒドロフラン

150 部

【 0 3 2 0】

(感光体作製例 4 8)

感光体作製例 4 4 における保護層塗工液中を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 4 4 と同様に感光体を作製した (感光体 4 8 とする)。

保護層塗工液

メチルトリメトキシシラン

100 部

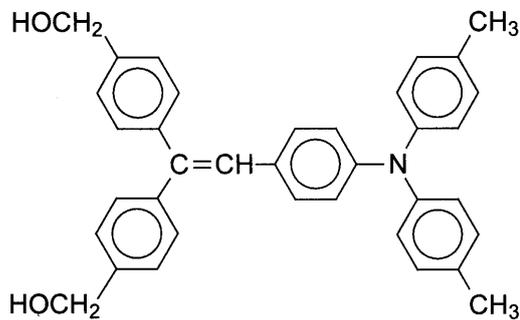
3 % 酢酸

20 部

下記構造の電荷輸送性化合物

35 部

【化 4 2】



30

40

酸化防止剤 (サノール LS 2626 : 三共化学社製)

1 部

硬化剤 (ジブチル錫アセテート)

1 部

2 - プロパノール

200 部

【 0 3 2 1】

(感光体作製例 4 9)

感光体作製例 4 4 における保護層塗工液中を以下のものに変更した以外は、感光体作製例 4 4 と同様に感光体を作製した (感光体 4 9 とする)。

保護層塗工液

メチルトリメトキシシラン

100 部

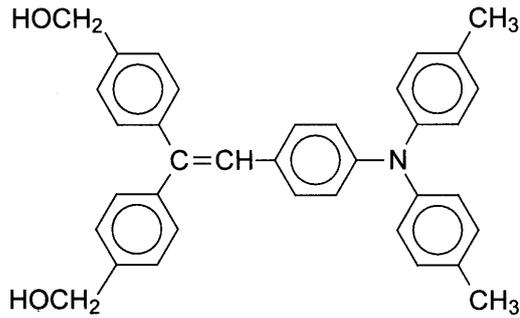
3 % 酢酸

20 部

50

下記構造の電荷輸送性化合物
【化 4 3】

3 5 部



10

- アルミナ粒子 (スミコランダム AA-03 : 住友化学工業製) 1 5 部
酸化防止剤 (サノール LS2626 : 三共化学社製) 1 部
ポリカルボン酸化合物 (BYK P104 : ビックケミー社製) 0 . 4 部
硬化剤 (ジブチル錫アセテート) 1 部
2 - プロパノール 2 0 0 部

【 0 3 2 2 】

(感光体作製例 5 0)

感光体作製例 4 4 における保護層塗工液中を以下のものに変更した以外は、感光体作製 20
例 4 4 と同様に感光体を作製した (感光体 5 0 とする)。

保護層は、スプレー塗工してから 2 0 分間自然乾燥した後、メタルハライドランプ : 1
6 0 W / c m、照射強度 : 5 0 0 m W / c m²、照射時間 : 6 0 秒の条件で光照射を行う
ことによって塗布膜を硬化させた。

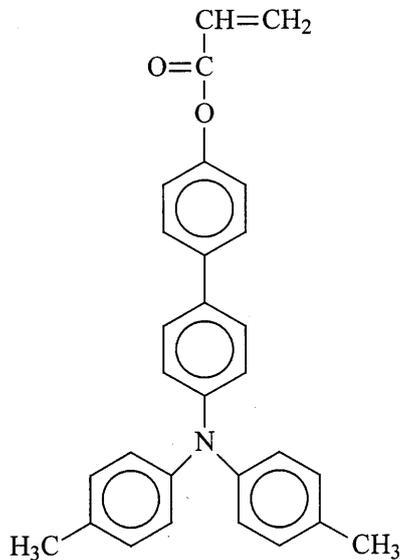
保護層塗工液

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 1 0 部
{ トリメチロールプロパントリアクリレート
(K A Y A R A D T M P T A、日本化薬製)

分子量 : 2 9 6、官能基数 : 3 官能、分子量 / 官能基数 = 9 9 }

下記構造の 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 1 0 部 30
(例示化合物 N o . 5 4)

【化 4 4】



40

光重合開始剤

1 部

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン

50

(イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン

100部

【0323】

(感光体作製例51)

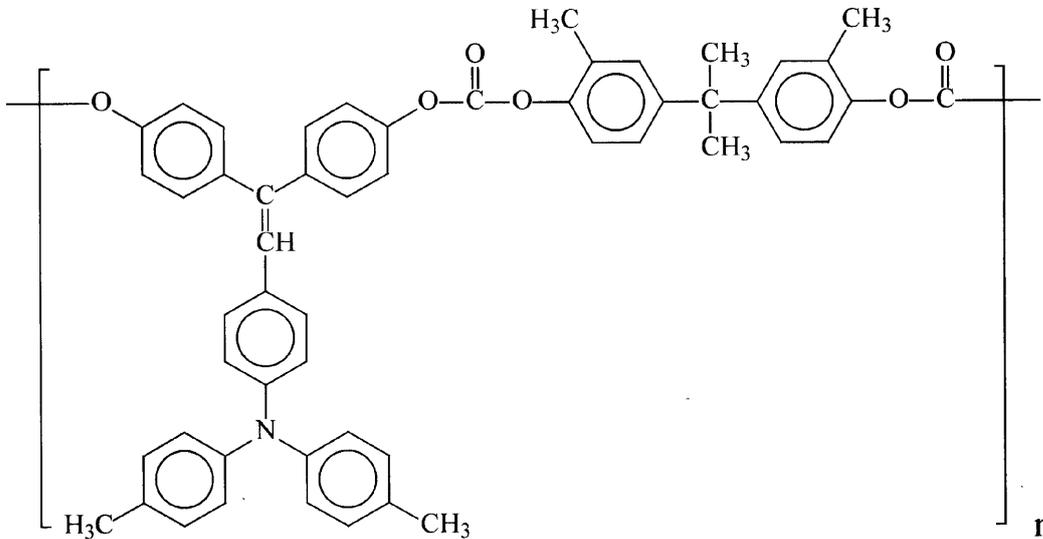
感光体作製例50における電荷輸送層塗工液を以下の組成のものに変更した以外は、感光体作製例50と同様に感光体を作製した(感光体51とする)。

電荷輸送層塗工液

下記組成の高分子電荷輸送物質(重量平均分子量:約135000)

10部

【化45】



10

20

塩化メチレン

100部

【0324】

(感光体作製例52)

感光体作製例50において、保護層塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のラジカル重合性モノマーに変更した以外は、すべて感光体作製例50と同様にして電子写真感光体52を作製した。

30

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー

10部

(ペンタエリスリトールテトラアクリレート(SR-295、化薬サートマー製))

分子量:352、官能基数:4官能、分子量/官能基数=88)

【0325】

(感光体作製例53)

感光体作製例50の保護層塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記の電荷輸送性構造を有さない2官能のラジカル重合性モノマー10部に換えた以外は、すべて感光体作製例50と同様にして電子写真感光体53を作製した。

40

電荷輸送性構造を有さない2官能のラジカル重合性モノマー

10部

(1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(和光純薬製))

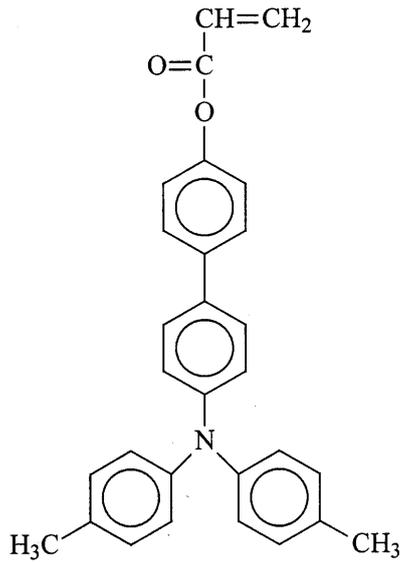
分子量:226、官能基数:2官能、分子量/官能基数=113)

【0326】

(感光体作製例54)

感光体作製例50において、保護層塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のラジカル重合性モノマーに換え、光重合開始剤を下記の化合物1部に換えた以外は、すべて感光体作製例50と同様にして電子写真感光体54を作製した。

【化46】



10

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部
 (カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
 (KAYARAD DPCHA-120、日本化薬製)
 分子量: 1947、官能基数: 6官能、分子量/官能基数 = 325)

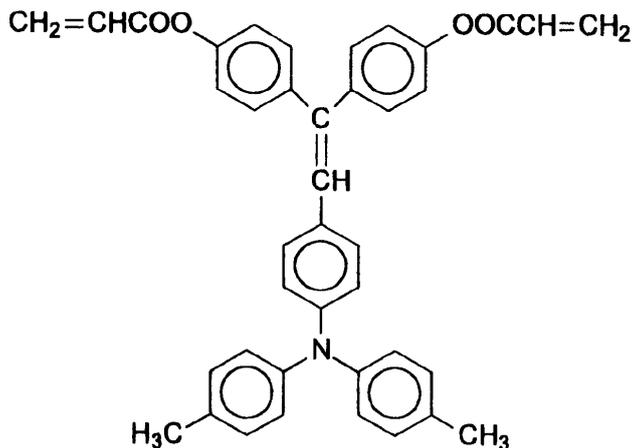
20

【0327】

(感光体作製例55)

感光体作製例50の保護層塗工液に含有される1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を下記構造式に示される2官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物10部に換えた以外は感光体作製例50と同様に電子写真感光体55を作製した。

【化47】



30

40

【0328】

(感光体作製例56)

感光体作製例50において、保護層塗工液を下記組成に換えた以外は、感光体作製例50と同様にして電子写真感光体56を作製した。

保護層塗工液

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 6部
 {トリメチロールプロパントリアクリレート
 (KAYARAD TMPTA、日本化薬製)
 分子量: 296、官能基数: 3官能、分子量/官能基数 = 99}

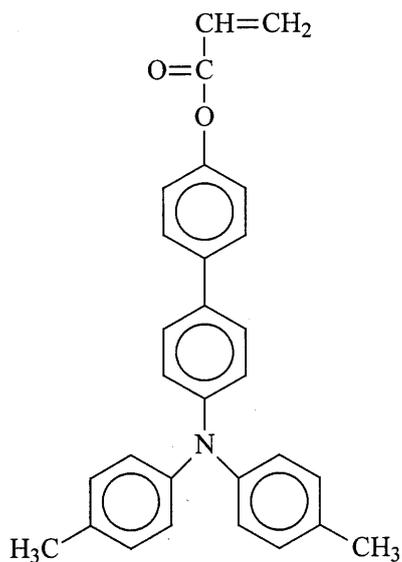
50

下記構造の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物

14部

(例示化合物No. 54)

【化48】



10

光重合開始剤

1部

20

1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン

(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン

100部

【0329】

(感光体作製例57)

感光体作製例50において、保護層塗工液を下記組成に換えた以外は、感光体作製例50と同様にして電子写真感光体57を作製した。

保護層塗工液

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー

14部

{トリメチロールプロパントリアクリレート

30

(KAYARAD TMP TA、日本化薬製)

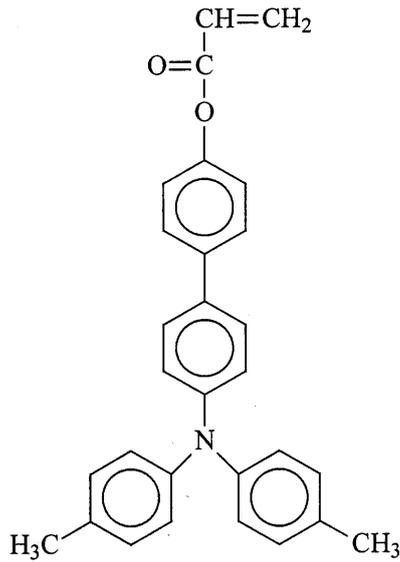
分子量：296、官能基数：3官能、分子量/官能基数=99}

下記構造の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物

6部

(例示化合物No. 54)

【化 4 9】



10

光重合開始剤

1 部

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン

(イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

20

テトラヒドロフラン

1 0 0 部

【 0 3 3 0】

(感光体作製例 58)

感光体作製例 50 において、保護層塗工液を下記組成に換えた以外は、感光体作製例 50 と同様にして電子写真感光体 58 を作製した。

保護層塗工液

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー

2 部

{トリメチロールプロパントリアクリレート

(KAYARAD TMP TA、日本化薬製)

分子量：296、官能基数：3 官能、分子量 / 官能基数 = 99 }

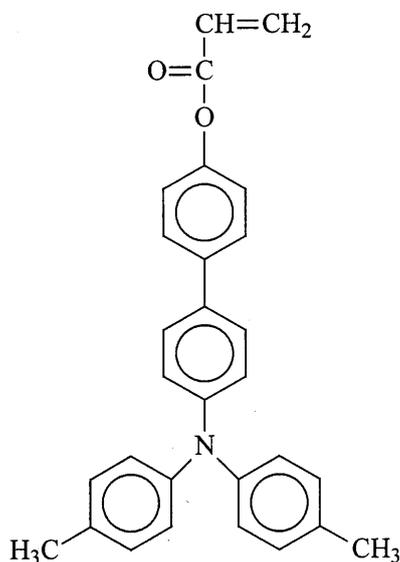
30

下記構造の 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物

1 8 部

(例示化合物 No. 54)

【化 5 0】



40

光重合開始剤

1 部

50

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン
(イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン 100部

【0331】

(感光体作製例 59)

感光体作製例 50 において、保護層塗工液を下記組成に換えた以外は、感光体作製例 50 と同様にして電子写真感光体 59 を作製した。

保護層塗工液

電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマー 18部

{ トリメチロールプロパントリアクリレート

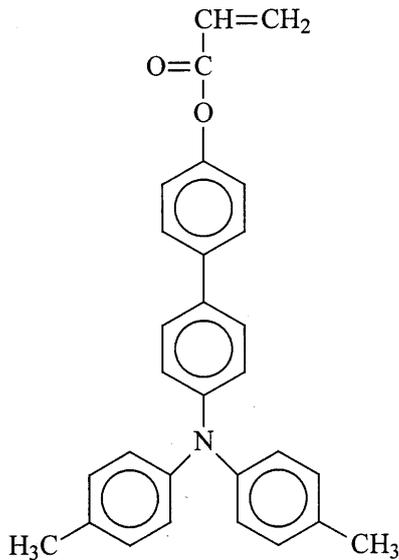
(KAYARAD TMP TA、日本化薬製)

分子量：296、官能基数：3官能、分子量/官能基数 = 99 }

下記構造の 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 2部

(例示化合物 No. 54)

【化 5 1】



20

30

光重合開始剤 1部

1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン
(イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

テトラヒドロフラン 100部

【0332】

以上のように作製した電子写真感光体 50 ~ 59 について、外観を目視で観察し、クラック、膜剥がれの有無を判別した。次に、有機溶剤に対する溶解性試験として、テトラヒドロフラン (以後 THF と略す)、及びジクロロメタンを 1 滴滴下し、自然乾燥後の表面形状の変化を観察した。結果を表 6 に示す。

40

【0333】

【表 6】

感光体 No.	表面観察	溶解性試験	
		THF	ジクロロメタン
50	良好	不溶性	不溶性
51	良好	不溶性	不溶性
52	良好	不溶性	不溶性
53	良好	わずかに可溶性	わずかに可溶性
54	良好	不溶性	不溶性
55	クラック発生	不溶性	不溶性
56	良好	不溶性	不溶性
57	良好	不溶性	不溶性
58	良好	わずかに可溶性	わずかに可溶性
59	良好	不溶性	不溶性

10

【0334】

(感光体作製例60)

感光体作製例1に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例1と同様に電子写真感光体を作製した（感光体60とする）。

20

(感光体作製例61)

感光体作製例4に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例4と同様に電子写真感光体を作製した（感光体61とする）。

【0335】

(感光体作製例62)

感光体作製例6に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例6と同様に電子写真感光体を作製した（感光体62とする）。

30

(感光体作製例63)

感光体作製例9に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例9と同様に電子写真感光体を作製した（感光体63とする）。

【0336】

(感光体作製例64)

感光体作製例11に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例11と同様に電子写真感光体を作製した（感光体64とする）。

40

(感光体作製例65)

感光体作製例12に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例12と同様に電子写真感光体を作製した（感光体65とする）。

【0337】

(感光体作製例66)

感光体作製例16に使用した導電性支持体を、直径40mmのアルミニウムシリンダー（JIS1050）に変更した以外は、感光体作製例16と同様に電子写真感光体を作製した（感光体66とする）。

(感光体作製例67)

50

感光体作製例 17 に使用した導電性支持体を、直径 40 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、感光体作製例 17 と同様に電子写真感光体を作製した (感光体 67 とする) 。

【 0 3 3 8 】

(感光体作製例 68)

感光体作製例 18 に使用した導電性支持体を、直径 40 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、感光体作製例 18 と同様に電子写真感光体を作製した (感光体 68 とする) 。

(感光体作製例 69)

感光体作製例 38 に使用した導電性支持体を、直径 40 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、感光体作製例 38 と同様に電子写真感光体を作製した (感光体 69 とする) 。

10

【 0 3 3 9 】

(感光体作製例 70)

感光体作製例 44 に使用した導電性支持体を、直径 40 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、感光体作製例 44 と同様に電子写真感光体を作製した (感光体 70 とする) 。

(感光体作製例 71)

感光体作製例 50 に使用した導電性支持体を、直径 40 mm のアルミニウムシリンダー (J I S 1 0 5 0) に変更した以外は、感光体作製例 50 と同様に電子写真感光体を作製した (感光体 71 とする) 。

20

【 0 3 4 0 】

(実施例 1 ~ 53、参考例 1 ~ 5、および比較例 1 ~ 26)

以上のように作製した感光体作製例 1 ~ 42 の電子写真感光体 (感光体 1 ~ 42) を図 7 に示すような画像形成装置用プロセスカートリッジに装着し、図 5 に示す様な画像形成装置 (感光体線速は 320 mm / sec) に搭載し、連続 30 万枚印刷を行った (試験環境は、22 - 55 % RH である) 。帯電部材はスコロトロン方式の帯電部材を用いて下記の帯電条件にて帯電を行った。

画像露光光源として 780 nm の端面発光半導体レーザー素子 4 個を副走査方向に配列したマルチビーム露光ヘッド (ポリゴン・ミラーによる画像書き込み、解像度 600 dpi) を用い、書き込み率 6 % のテストパターン露光を行った。現像手段としてトナーとキャリアーから構成される 2 成分現像で感光体の露光部にトナーが付着する反転現像を行った。転写部材として転写ベルト (トナー像が直接転写紙に転写される) を用いた。

30

【 0 3 4 1 】

帯電条件 1 :

放電電圧 : - 6 . 0 k V

グリッド電圧 : - 9 2 0 V (感光体の未露光部表面電位は、 - 9 0 0 V)

帯電条件 2 :

放電電圧 : - 5 . 8 k V

グリッド電圧 : - 7 8 0 V (感光体の未露光部表面電位は、 - 7 5 0 V)

40

30 万枚印刷中の電界強度は帯電条件 1 で行った比較例 1 ~ 13、実施例 1 ~ 24、参考例 1 ~ 5 は 32 . 1 ~ 38 . 0 (V / μ m)、帯電条件 2 で行った比較例 14 ~ 26、実施例 25 ~ 53 は 26 . 8 ~ 29 . 5 (V / μ m) であった。

【 0 3 4 2 】

なお、画像評価は 30 万枚印刷後に、下記式で表される電界強度が 32 . 1 (V / μ m)、26 . 8 (V / μ m) となるように感光体を帯電し下記の評価を実施した。

1) 感光層が感光体の表面にある感光体の場合

電界強度 (V / μ m)

= 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) / (感光層膜厚) (μ m)

(A)

50

2) 感光層の表面上に保護層が設けられた感光体の場合

電界強度 (V / μm)

$$= \text{現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V)} / \\ \text{(感光層膜厚 + 保護層膜厚) (} \mu\text{m)} \\ \text{(B)}$$

【 0 3 4 3 】

(i) 地汚れの評価 :

白ベタ画像を出力し、地肌部に発生する黒点の数、大きさからランク評価を実施した。ランク評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを、良好なものを、やや劣るものを、非常に悪いものを×で表わした。

10

(i i) レーザービーム2本で書き込む横線画像の評価 :

4本のLD素子を図22の如く点灯し、同時露光と順次露光で潜像を形成した場合の横線画像を、同時露光画像3本、順次露光画像1本の割合で、記録紙の全面に横線画像を出力し、目視で、下記ランクに従って評価した。

: 同時露光画像、順次画像露光の区別が全く付かず、極めて均一性がよい。

: 一部分に若干均一性に劣る部分があるが、全体として均一としても違和感がない。

: 弱い不均一部分が数カ所ある。

× : 同時露光画像、順次画像露光の区別がはっきりとし、極めて均一性が悪い。

(i i i) その他

この他の項目として、画像濃度の評価 : 黒ベタ画像を出力し、ベタ部の画像濃度を評価した。また、連続画像形成における初期画像 (1枚目から100枚目) に関してハーフトーン画像を出力し、モアレ発生有無の評価を実施した。(i i i) の項目に関しては、不具合点が発生した場合のみ表7に記載した。表中のモアレ画像発生に関しては初期画像の評価結果である。

20

以上の結果を表7に示す。

【 0 3 4 4 】

【表 7 - 1】

	感光体 No.	顔料 No.	電界強度 (V/μm)	30万枚印刷後の画像評価		
				地汚れ	横線画像	その他
比較例 1	1	顔料 1	32.1	△~×	△	
比較例 2	2	顔料 2	32.1	×	△	
比較例 3	3	顔料 3	32.1	×	△	
比較例 4	4	顔料 4	32.1	×	△	
比較例 5	5	顔料 5	32.1	×	△	
比較例 6	6	顔料 6	32.1	×	△	
比較例 7	7	顔料 7	32.1	×	△	
比較例 8	8	顔料 8	32.1	×	△	
実施例 1	9	顔料 9	32.1	◎~○	◎	
実施例 2	10	顔料 10	32.1	◎~○	◎	
実施例 3	11	顔料 11	32.1	○	◎	
実施例 4	12	顔料 1	32.1	◎~○	◎	
実施例 5	13	顔料 1	32.1	○	◎	
比較例 9	14	顔料 1	32.1	×	△	
比較例 10	15	顔料 1	32.1	×	△	
比較例 11	16	顔料 9	32.1	×	○	画像濃度低下 絶縁破壊の発生
比較例 12	17	顔料 9	32.1	○	×	モアレ発生
比較例 13	18	顔料 9	32.1	○	×	画像濃度低下
参考例 1	19	顔料 9	32.1	○~△	◎	
参考例 2	20	顔料 9	32.1	○	◎	
実施例 6	21	顔料 9	32.1	○	◎	
実施例 7	22	顔料 9	32.1	◎	◎	
参考例 3	23	顔料 9	32.1	◎	◎	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
参考例 4	24	顔料 9	32.1	◎~○	◎	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
参考例 5	25	顔料 9	32.1	○	◎	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
実施例 8	26	顔料 9	32.1	◎~○	◎	
実施例 9	27	顔料 9	32.1	◎~○	◎	
実施例 10	28	顔料 9	32.1	◎~○	◎	
実施例 11	29	顔料 9	32.1	◎	◎	僅かにモアレの発生 (問題ないレベル)
実施例 12	30	顔料 9	32.1	○~△	◎	
実施例 13	31	顔料 9	32.1	○~△	◎	
実施例 14	32	顔料 9	32.1	◎~○	◎	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
実施例 15	33	顔料 9	32.1	◎~○	◎	

10

20

30

40

【表 7 - 2】

	感光体 No.	顔料 No.	電界強度 (V/ μ m)	30万枚印刷後の画像評価		
				地汚れ	横線画像	その他
実施例 16	34	顔料9	32.1	◎~○	◎	
実施例 17	35	顔料9	32.1	◎~○	◎	
実施例 18	36	顔料9	32.1	○~△	◎	
実施例 19	37	顔料9	32.1	○~△	◎	
実施例 20	38	顔料9	32.1	◎	◎	
実施例 21	39	顔料9	32.1	◎	◎	
実施例 22	40	顔料9	32.1	◎	◎	僅かにモアレの発生 (問題ないレベル)
実施例 23	41	顔料9	32.1	◎	◎	僅かにモアレの発生 (問題ないレベル)
実施例 24	42	顔料9	32.1	◎	◎	
比較例 14	1	顔料1	26.8	△~×	△~×	
比較例 15	2	顔料2	26.8	×	△~×	
比較例 16	3	顔料3	26.8	×	△~×	
比較例 17	4	顔料4	26.8	×	△~×	
比較例 18	5	顔料5	26.8	×	△~×	
比較例 19	6	顔料6	26.8	×	△~×	
比較例 20	7	顔料7	26.8	×	△~×	
比較例 21	8	顔料8	26.8	×	△~×	
実施例 25	9	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 26	10	顔料10	26.8	◎~○	○	
実施例 27	11	顔料11	26.8	○	○	
実施例 28	12	顔料1	26.8	◎~○	○	
実施例 29	13	顔料1	26.8	○	○	
比較例 22	14	顔料1	26.8	×	△~×	
比較例 23	15	顔料1	26.8	×	△~×	
比較例 24	16	顔料9	26.8	×	◎~○	画像濃度低下 絶縁破壊の発生
比較例 25	17	顔料9	26.8	○	×	モアレ発生
比較例 26	18	顔料9	26.8	○	×	画像濃度低下
実施例 30	19	顔料9	26.8	○~△	◎~○	
実施例 31	20	顔料9	26.8	○	◎~○	
実施例 32	21	顔料9	26.8	○	◎~○	
実施例 33	22	顔料9	26.8	◎	◎~○	
実施例 34	23	顔料9	26.8	◎	◎~○	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
実施例 35	24	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)

10

20

30

40

【表 7 - 3】

	感光体 No.	顔料 No.	電界強度 (V/μm)	30万枚印刷後の画像評価		
				地汚れ	横線画像	その他
実施例 36	25	顔料9	26.8	○	◎~○	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
実施例 37	26	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 38	27	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 39	28	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 40	29	顔料9	26.8	◎	◎~○	僅かにモアレの発生 (問題ないレベル)
実施例 41	30	顔料9	26.8	○~△	◎~○	
実施例 42	31	顔料9	26.8	○~△	◎~○	
実施例 43	32	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	僅かに画像濃度低下 (問題ないレベル)
実施例 44	33	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 45	34	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 46	35	顔料9	26.8	◎~○	◎~○	
実施例 47	36	顔料9	26.8	○~△	◎~○	
実施例 48	37	顔料9	26.8	○~△	◎~○	
実施例 49	38	顔料9	26.8	◎	◎~○	
実施例 50	39	顔料9	26.8	◎	◎~○	
実施例 51	40	顔料9	26.8	◎	◎~○	僅かにモアレの発生 (問題ないレベル)
実施例 52	41	顔料9	26.8	◎	◎~○	僅かにモアレの発生 (問題ないレベル)
実施例 53	42	顔料9	26.8	◎	◎~○	

10

20

30

本発明の実施例はすべて30万枚の印刷中、比較例に比べて良好な画像が得られた。

【0347】

(参考例 6 ~ 9、実施例 54 ~ 57)

前記実施例 1 で用いた画像形成装置を 1200 dpi のドット画像が形成可能なように改造した。

感光体作製例 9 で作製した感光体 9 を用いて、上記改造機を用いて帯電条件を変え、感光体に印加される電界強度を表 8 のように変えた状態で、実施例 1 と同様にして地汚れと横線画像形成状態の変化を確認した。

【0348】

【表 8】

	感光体 No.	電界強度 (V/μm)	画像評価 (初期)	
			地汚れ	横線画像
参考例 6	9	20	◎	△
参考例 7	9	25	◎	○～△
実施例 5 4	9	30	◎	◎～○
実施例 5 5	9	35	◎	◎
実施例 5 6	9	40	◎～○	◎
実施例 5 7	9	50	◎～○	◎
参考例 8	9	60	○	◎
参考例 9	9	70	○～△	◎

10

【0349】

(実施例 5 8)

実施例 1 において、通紙試験に使用したチャートを書き込み率 1% のチャートに変更し、連続 30 万枚の印刷を行った。この際、図 5 に示す画像形成装置の現像部位における感光体表面電位と、転写直後の感光体表面電位を計測するため、表面電位計をセット出来るように改造を行った。

20

通紙試験前と通紙試験後において、現像部位における感光体露光部の電位を測定した。この際、露光部の表面電位を計測するために、光書き込みは感光体全面のベタ書き込みを行った。

実施例 5 8 における通紙試験に際しては、転写バイアスを調整することにより、転写後の感光体非書き込み部の電位が -150 V になるように調整した。この測定の際には、光書き込みを行わず、感光体の転写後の電位を測定した。結果を表 9 に示す。

【0350】

(実施例 5 9)

実施例 5 8 において、転写後の感光体非書き込み部の電位が -80 V になるように調整した以外は、実施例 5 8 と同様に試験を行った。結果を表 9 に示す。

30

(実施例 6 0)

実施例 5 8 において、転写後の感光体非書き込み部の電位が 0 V になるように調整した以外は、実施例 5 8 と同様に試験を行った。結果を表 9 に示す。

【0351】

(実施例 6 1)

実施例 5 8 において、転写後の感光体非書き込み部の電位が +70 V になるように調整した以外は、実施例 5 8 と同様に試験を行った。結果を表 9 に示す。

(実施例 6 2)

実施例 5 8 において、転写後の感光体非書き込み部の電位が +150 V になるように調整した以外は、実施例 5 8 と同様に試験を行った。結果を表 9 に示す。

40

(実施例 6 3)

実施例 5 8 において、除電部材を除電ランプから、導電性ブラシ (アースに接続) に変更した以外は、実施例 5 8 と同様に試験を行った。結果を表 9 に示す。

【0352】

【表 9】

	感光体 No.	転写後表面電位 (V)	現像部位における露光部電位		30万枚後の画像
			試験前 (V)	試験後 (V)	
実施例 58	9	-150	-140	-180	僅かに画像濃度低下
実施例 59	9	-80	-140	-165	良好
実施例 60	9	0	-140	-150	良好
実施例 61	9	+70	-140	-150	良好
実施例 62	9	+150	-140	-150	僅かに地汚れ
実施例 63	9	-150	-140	-150	良好

10

【0353】

(実施例 64 ~ 81)

前述ように作製した感光体作製例 9 及び 43 ~ 59 の電子写真感光体 (感光体 9、43 ~ 59) を図 7 に示すような画像形成装置用プロセスカートリッジに装着し、図 5 に示すような画像形成装置 (感光体線速は 320 mm/sec) に搭載し、連続 50 万枚印刷を行った (試験環境は、22 - 55% RH である)。帯電部材はスコロトロン方式の帯電部材を用いて下記の帯電条件にて帯電を行った。

画像露光光源として 780 nm の端面発光半導体レーザー素子 4 個を副走査方向に配列したマルチビーム露光ヘッド (ポリゴン・ミラーによる画像書き込み、解像度 600 dpi) を用い、書き込み率 6% のテストパターン露光を行った。現像手段としてトナーとキャリアーから構成される 2 成分現像で感光体の露光部にトナーが付着する反転現像を行った。転写部材として転写ベルト (トナー像が直接転写紙に転写される) を用いた。

20

【0354】

帯電条件 1 :

放電電圧 : -6.0 kV

グリッド電圧 : -920 V (感光体の未露光部表面電位は、-900 V)

50 万枚印刷中の電界強度は、実施例 64 は 32.1 ~ 40.9 (V/μm)、実施例 65 は 32.1 ~ 38.0 (V/μm)、実施例 66 ~ 実施例 81 は 32.1 ~ 36.1 (V/μm) であった。

30

【0355】

なお、画像評価は 50 万枚印刷後に、下記式で表される電界強度が 32.1 (V/μm) となるように感光体を帯電し下記の評価を実施した。

1) 感光層が感光体の表面にある感光体の場合

電界強度 (V/μm)

$$= \text{現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V)} / (\text{感光層膜厚}) (\mu\text{m})$$

(A)

2) 感光層の表面上に保護層が設けられた感光体の場合

電界強度 (V/μm)

$$= \text{現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V)} /$$

$$(\text{感光層膜厚} + \text{保護層膜厚}) (\mu\text{m})$$

(B)

40

【0356】

(i) 地汚れの評価 :

白ベタ画像を出力し、地肌部に発生する黒点の数、大きさからランク評価を実施した。ランク評価は 4 段階に行ない、極めて良好なものを、良好なものを、やや劣るものを、非常に悪いものを x で表わした。

(ii) レーザービーム 2 本で書き込む横線画像の評価 :

4 本の LD 素子を図 22 の如く点灯し、同時露光と順次露光で潜像を形成した場合の横

50

線画像を、同時露光画像3本、順次露光画像1本の割合で、記録紙の全面に横線画像を出力し、目視で、下記ランクに従って評価した。

- ：同時露光画像、順次画像露光の区別が全く付かず、極めて均一性がよい。
- ：一部分に若干均一性に劣る部分があるが、全体として均一としても違和感がない。
- ：弱い不均一部分が数カ所ある。

×：同時露光画像、順次画像露光の区別がはっきりとし、極めて均一性が悪い。

(i i i) その他

この他の項目として、画像濃度の評価：黒ベタ画像を出力し、ベタ部の画像濃度を評価した。また、また、連続画像形成における初期画像（1枚目から100枚目）に関してハーフトーン画像を出力し、モアレ発生有無の評価を実施した。（ i i i ）の項目に関しては、不具合点が発生した場合のみ表10に記載した。表中のモアレ画像発生に関しては初期画像の評価結果である。

また、初期及び50万枚試験後に感光体の膜厚を測定し、50万枚印刷における感光層の摩耗量（保護層を有する場合は保護層の摩耗量）を評価した。結果を表10に示す。

【 0 3 5 7 】

【 表 1 0 】

	感光体 No.	電界強度 (V/μm)	画像評価(50万枚後)			摩耗量 (μm)
			地汚れ	横線画像	その他	
実施例64	9	32.1	○	◎	僅かに黒スジの発生 (問題ないレベル)	6.0
実施例65	43	32.1	○～◎	◎		4.3
実施例66	44	32.1	◎	◎		2.5
実施例67	45	32.1	◎～○	◎		2.5
実施例68	46	32.1	○	◎		2.6
実施例69	47	32.1	◎	◎		1.9
実施例70	48	32.1	◎	◎		3.1
実施例71	49	32.1	◎～○	◎		1.8
実施例72	50	32.1	◎	◎		1.7
実施例73	51	32.1	◎	◎		1.5
実施例74	52	32.1	◎	◎		1.5
実施例75	53	32.1	○	◎		3.0
実施例76	54	32.1	◎～○	◎		2.3
実施例77	55	32.1	◎	◎	僅かに画像濃度低下 (問題のないレベル)	1.5
実施例78	56	32.1	◎	◎		1.8
実施例79	57	32.1	◎	◎		1.6
実施例80	58	32.1	◎～○	◎		2.1
実施例81	59	32.1	◎	◎	僅かに画像濃度低下 (問題のないレベル)	1.5

本発明の実施例はすべて50万枚の印刷中良好な画像が得られた。

【 0 3 5 8 】

(実施例 8 2 ~ 9 7)

上述のように作製した保護層を設けた感光体44～59（実施例66～81）は、上記50万枚の通紙試験を実施した後、高温高湿環境（30 - 90%RH）にて、更に50

10

20

30

40

50

0枚の通紙試験を行い、画像評価を実施した。評価条件は、実施例 6 6 ~ 8 1 に準じた。結果を表 1 1 に示す。

【 0 3 5 9 】

なお、評価は 5 0 0 枚印刷後に、下記 3 つの評価を実施した。

(i) 地汚れの評価：

白ベタ画像を出力し、地肌部に発生する黒点の数、大きさからランク評価を実施した。ランク評価は 4 段階にて行ない、極めて良好なものを、良好なものを、やや劣るものを、非常に悪いものを x で表わした。

(i i) 画像濃度の評価：

4 c m x 4 c m の正方形の黒ベタ画像を出力し、ベタ部の 9 点の平均濃度をマクベス濃度計で計測し、下記の如く評価した。 10

：平均濃度 1 . 4 以上で均一濃度がある。

：平均濃度が 1 . 2 以上で 1 . 4 未満。

：平均濃度 1 . 0 以上で 1 . 2 未満。

x : 平均濃度 1 . 0 に満たない、又は平均濃度では 1 . 0 以上有るが、濃度の不均一性が目立つ。

(i i i) レーザービーム 2 本で書き込む横線画像の評価：

4 本の L D 素子を図 2 2 の如く点灯し、同時露光と順次露光で潜像を形成した場合の横線画像を、同時露光画像 3 本、順次露光画像 1 本の割合で、記録紙の全面に横線画像を出力し、目視で、下記ランクに従って評価した。 20

：同時露光画像、順次画像露光の区別が全く付かず、極めて均一性がよい

：一部分に若干均一性に劣る部分があるが、全体として均一としても違和感がない。

：弱い不均一部分が数カ所ある。

x : 同時露光画像、順次画像露光の区別がはっきりとし、極めて均一性が悪い

【 0 3 6 0 】

【表 1 1】

	感光体 No.	画像評価 (高温高湿環境下)		
		地汚れ	画像濃度	横線画像
実施例 8 2	4 4	◎	○	◎
実施例 8 3	4 5	◎~○	○	◎
実施例 8 4	4 6	○	○	◎
実施例 8 5	4 7	◎	○	◎
実施例 8 6	4 8	◎	○	◎
実施例 8 7	4 9	◎~○	○	◎
実施例 8 8	5 0	◎	◎	◎
実施例 8 9	5 1	◎	◎	◎
実施例 9 0	5 2	◎	◎	◎
実施例 9 1	5 3	○	○	◎
実施例 9 2	5 4	◎~○	○	◎
実施例 9 3	5 5	◎	○	◎
実施例 9 4	5 6	◎	◎	◎
実施例 9 5	5 7	◎	◎	◎
実施例 9 6	5 8	◎~○	◎	◎
実施例 9 7	5 9	◎	○	◎

10

20

【 0 3 6 1 】

(実施例 9 8 ~ 1 0 9 および比較例 2 7 ~ 3 8)

以上のように作製した感光体作製例 6 0 ~ 7 1 の感光体を、図 7 に示すような 1 つの画像形成装置用プロセスカートリッジに装着し、更に図 6 に示すフルカラー画像形成装置 (感光体線速は 3 2 0 m m / s e c) に搭載し連続 1 5 万枚印刷を行った (試験環境は、2 2 - 5 5 % R H である)。4 つの画像形成要素では、帯電部材はスコロトロン方式の帯電部材を用いて下記の帯電条件にて帯電を行った。

30

画像露光光源として 7 8 0 n m の半導体レーザー素子 4 個を副走査方向に配列したマルチビーム露光ヘッド (ポリゴン・ミラーによる画像書き込み、解像度 6 0 0 d p i) を用い、書き込み率 6 % のテストパターン露光を行った。現像手段としてトナーとキャリアーから構成される 2 成分現像装置で感光体の露光部にトナーが付着する反転現像を行った。転写部材として転写ベルト (トナー像が直接転写紙に転写される) を用いた。

【 0 3 6 2 】

帯電条件 1 :

放電電圧 : - 6 . 0 k V

グリッド電圧 : - 9 2 0 V (感光体の未露光部表面電位は、 - 9 0 0 V

帯電条件 2 :

放電電圧 : - 5 . 8 k V

グリッド電圧 : - 7 8 0 V (感光体の未露光部表面電位は、 - 7 5 0 V

1 5 万枚印刷中の電界強度は、比較例 2 7 ~ 3 2 と実施例 9 8 ~ 1 0 1 は 3 2 ~ 4 5 (V / μ m)、実施例 1 0 2 と 1 0 3 は 3 2 ~ 3 7 (V / μ m)、比較例 3 3 ~ 3 8 と実施例 1 0 4 ~ 1 0 7 は 3 2 ~ 3 8 (V / μ m)、実施例 1 0 8 と 1 0 9 は 2 6 ~ 3 1 (V / μ m) であった。

40

50

【 0 3 6 3 】

なお、画像評価は15万枚印刷後に、下記式で表される電界強度が32 (V/μm)、26 (V/μm)となるように感光体を帯電し下記の評価を実施した。

1) 感光層が感光体の表面にある感光体の場合

電界強度 (V/μm)

= 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) / (感光層膜厚) (μm)
(A)

2) 感光層の表面上に保護層が設けられた感光体の場合

電界強度 (V/μm)

= 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) /
(感光層膜厚 + 保護層膜厚) (μm)
(B)

10

【 0 3 6 4 】

(i) 地汚れの評価：

白ベタ画像を出力し、地肌部に発生する黒点の数、大きさからランク評価を実施した。ランク評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを、良好なものを、やや劣るものを、非常に悪いものをxで表わした。

(ii) レーザービーム2本で書き込む横線画像の評価：

4本のLD素子を図22の如く点灯し、同時露光と順次露光で潜像を形成した場合の横線画像を、同時露光画像3本、順次露光画像1本の割合で、記録紙の全面に黒、シアン、マゼンタの単色現像で横線画像を出力し、目視で、下記ランクに従って評価した。

20

：同時露光画像、順次画像露光の区別が全く付かず、極めて均一性がよい。

：一部分に若干均一性に劣る部分があるが、全体として均一としても違和感がない。

：弱い不均一部分が数カ所ある。

x：同時露光画像、順次画像露光の区別がはっきりとし、極めて均一性が悪い。

(iii) 色再現性の評価：

感光体初期状態と15万枚ランニング後に、同じフルカラー画像を出力し、色再現性の評価を試みた。

ランク評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを、良好なものを、やや劣るものを、非常に悪いものをxで表わした。

30

(iv) その他

この他の項目として、画像濃度の評価：黒ベタ画像を出力し、ベタ部の画像濃度を評価した。また、連続画像形成における初期画像(1枚目から100枚目)に関してハーフトーン画像を出力し、モアレ発生有無の評価を実施した。(iv)の項目に関しては、不具合点が発生した場合のみ表12に記載した。表中のモアレ画像発生に関しては初期画像の評価結果である。

以上の結果を表12に示す。

【 0 3 6 5 】

【表 1 2】

	感光体 No.	顔料 No.	電界強度 (V/μm)	画像評価(15万枚後)			
				地汚れ	横線画像	色再現性	その他
比較例 2 7	6 0	1	3 2	△～×	△	○	
比較例 2 8	6 1	4	3 2	×	△	○～△	
比較例 2 9	6 2	6	3 2	×	△	○～△	
実施例 9 8	6 3	9	3 2	◎～○	◎	◎	
実施例 9 9	6 4	1 1	3 2	○	◎	◎	
実施例 1 0 0	6 5	1	3 2	◎～○	◎	◎～○	
比較例 3 0	6 6	9	3 2	×	○～△	○～△	画像濃度低下 絶縁破壊の発生
比較例 3 1	6 7	9	3 2	○	×	×	モアレ発生
比較例 3 2	6 8	9	3 2	○	×	△～×	画像濃度低下
実施例 1 0 1	6 9	9	3 2	◎	◎	◎	
実施例 1 0 2	7 0	9	3 2	◎	◎	◎～○	
実施例 1 0 3	7 1	9	3 2	◎	◎	◎	
比較例 3 3	6 0	1	2 6	△～×	△～×	○	
比較例 3 4	6 1	4	2 6	×	△～×	△	
比較例 3 5	6 2	6	2 6	×	△～×	△	
実施例 1 0 4	6 3	9	2 6	◎～○	◎～○	◎	
実施例 1 0 5	6 4	1 1	2 6	○	◎～○	◎	
実施例 1 0 6	6 5	1	2 6	◎～○	◎～○	◎～○	
比較例 3 6	6 6	9	2 6	×	◎～○	○～△	画像濃度低下 絶縁破壊の発生
比較例 3 7	6 7	9	2 6	○	×	×	モアレ発生
比較例 3 8	6 8	9	2 6	○	×	×	画像濃度低下
実施例 1 0 7	6 9	9	2 6	◎	◎～○	◎	
実施例 1 0 8	7 0	9	2 6	◎	◎～○	◎～○	
実施例 1 0 9	7 1	9	2 6	◎	◎～○	◎	

本発明の実施例はすべて、15万枚の印刷中比較例より良好な画像が得られた。

【 0 3 6 6 】

(実施例 1 1 0)

下記帯電条件で帯電し、画像露光光源として780nmの面発光レーザー素子を4×4個に2次元配列したマルチビーム露光ヘッド(ポリゴン・ミラーによる画像書き込み、解像度1200dpi)を用いた以外は、実施例1と同様に連続30万枚印刷を行った。(試験環境は、22 - 55%RHである)。

帯電条件：

放電電圧 : - 6 . 0 k V

グリッド電圧 : - 9 2 0 V (感光体の未露光部表面電位は、- 9 0 0 V)

なお、画像評価は30万枚印刷後に、下記式で表される電界強度が32.1 (V/μm)となるように感光体を帯電し下記の評価を実施した。

電界強度 (V/μm)

= 現像位置における感光体未露光部表面電位の絶対値 (V) / 感光層膜厚 (μm)

【 0 3 6 7 】

10

20

30

40

50

(i) 地汚れの評価 :

白ベタ画像を出力し、地肌部に発生する黒点の数、大きさからランク評価を実施した。ランク評価は4段階にて行ない、極めて良好なものを、良好なものを、やや劣るものを、非常に悪いものをxで表わした。

(i i) レーザービーム2本で書き込む横線画像の評価 :

記録紙の全面に横線画像を出力し、目視で、下記ランクに従って評価した。

- : 同時露光画像、順次画像露光の区別が全く付かず、極めて均一性がよい。
- : 一部分に若干均一性に劣る部分があるが、全体として均一としても違和感がない。
- : 弱い不均一部分が数カ所ある。

x : 同時露光画像、順次画像露光の区別がはっきりとし、極めて均一性が悪い。

10

(i i i) その他

この他の項目として、画像濃度の評価 : 黒ベタ画像を出力し、ベタ部の画像濃度を評価した。また、連続画像形成における初期画像 (1 枚目から 1 0 0 枚目) に関してハーフトーン画像を出力し、モアレ発生有無の評価を実施した。(i i i) の項目に関しては、不具合点が発生した場合のみ表 1 3 に記載した。表中のモアレ画像発生に関しては初期画像の評価結果である。

【 0 3 6 8 】

(比較例 3 9)

感光体として感光体 1 5 を用いた以外は、実施例 1 1 0 と同様に連続 3 0 万枚印刷を行い、画像評価を行った。(試験環境は、2 2 - 5 5 % R H である) 。

20

(比較例 4 0)

感光体として感光体 1 6 を用いた以外は、実施例 1 1 0 と同様に連続 3 0 万枚印刷を行い、実施例 1 1 0 と同様に画像評価を行った。(試験環境は、2 2 - 5 5 % R H である) 。

(比較例 4 1)

感光体として感光体 1 7 を用いた以外は、実施例 1 1 0 と同様に連続 3 0 万枚印刷を行い、実施例 1 1 0 と同様に画像評価を行った。(試験環境は、2 2 - 5 5 % R H である) 。

比較例 3 9 ~ 4 1 の評価結果を実施例 1 1 0 の結果と合わせて表 1 3 に示す。

尚、実施例 1 1 0 と比較例 3 9 ~ 4 1 の 3 0 万枚印刷中の電界強度は 3 2 . 1 ~ 3 8 . 0 (V / μ m) であった。

30

【 0 3 6 9 】

【 表 1 3 】

	感光体 No.	顔料 No.	電界強度 (V/μm)	30万枚印刷後の画像評価		
				地汚れ	横線画像	その他
実施例 1 1 0	9	顔料 9	3 2 . 1	◎~○	◎~○	
比較例 3 9	1 5	顔料 1	3 2 . 1	×	△~×	
比較例 4 0	1 6	顔料 9	3 2 . 1	×	○~△	画像濃度低下 絶縁破壊の発生
比較例 4 1	1 7	顔料 9	3 2 . 1	○	×	モアレ発生

40

【 0 3 7 0 】

本発明の画像形成装置にマルチビーム露光手段の光源として2元配置の面発光レーザーを用いた場合も、端面発光レーザーを用いた場合と同様に、30万枚の良好な画像形成が行われた。

【 0 3 7 1 】

最後に、本発明で使用するチタニルフタロシアニン結晶の特徴であるブラッグ角の最低角ピークである 7 . 3 ° について、公知材料の最低角 7 . 5 ° と同一であるか否かにつ

50

いて検証する。

(比較合成例 9)

比較合成例 1 における結晶変換溶媒を塩化メチレンから 2 - ブタノンに変更した以外は、比較合成例 1 と同様に処理を行ない、チタニルフタロシアニン結晶を得た。

比較合成例 1 の場合と同様に、比較合成例 9 で作製したチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルを測定した。これを図 19 に示す。図 19 より、比較合成例 9 で作製されたチタニルフタロシアニン結晶の X D スペクトルにおける最低角は、比較合成例 1 で作製されたチタニルフタロシアニンの最低角 (7.3°) とは異なり、7.5° に存在することが判る。

【0372】

(測定例 1)

比較合成例 1 で得られた顔料 (最低角 7.3°) に特許文献 53 に記載の顔料 (最大回折ピークを 7.5° に有する) と同様に作製したものを 3 重量% 添加し、乳鉢で混合して、先程と同様に X 線回折スペクトルを測定した。測定例 1 の X 線回折スペクトルを図 20 に示す。

(測定例 2)

比較合成例 9 で得られた顔料 (最低角 7.5°) に特許文献 53 に記載の顔料 (最大回折ピークを 7.5° に有する) と同様に作製したものを 3 重量% 添加し、乳鉢で混合して、先程と同様に X 線回折スペクトルを測定した。測定例 2 の X 線回折スペクトルを図 21 に示す。

【0373】

図 20 のスペクトルにおいては、低角側に 7.3° と 7.5° の 2 つの独立したピークが存在し、少なくとも 7.3° と 7.5° のピークは異なるものであることが判る。一方、図 21 のスペクトルにおいては、低角側のピークは 7.5° のみに存在し、図 20 のスペクトルとは明らかに異なっている。

以上のことから、本願発明のチタニルフタロシアニン結晶における最低角ピークである 7.3° は、公知のチタニルフタロシアニン結晶における 7.5° のピークとは異なるものであることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0374】

【図 1】従来の電子写真感光体における中間層積層化の構成例を示す断面概念図である。

【図 2】従来の電子写真感光体における中間層積層化の構成例を示す断面概念図である。

【図 3】ドット形成における電界強度依存性を説明するための図である。

【図 4】地汚れランクの電界強度依存性を説明するための図である。

【図 5】本発明の電子写真プロセスおよび画像形成装置を説明するための概略図である。

【図 6】本発明のタンデム方式のフルカラー画像形成装置を説明するための概略図である。

【図 7】本発明の画像形成装置用プロセスカートリッジを説明するための図である。

【図 8】不定形チタニルフタロシアニンの TEM 像である。図中のスケール・バーは、0.2 μm である。

【図 9】結晶変換後のチタニルフタロシアニンの TEM 像である。図中のスケール・バーは、0.2 μm である。

【図 10】短時間で結晶変換を行なったチタニルフタロシアニン結晶の TEM 像である。図中のスケール・バーは、0.2 μm である。

【図 11】分散時間が短い場合の分散液の状態を示す図である。

【図 12】分散時間が長い場合の分散液の状態を示す図である。

【図 13】図 11、12 の分散液について、平均粒径及び粒度分布を示す図である。

【図 14】本発明に用いられる電子写真感光体の層構成を表わした図である。

【図 15】本発明に用いられる別の電子写真感光体の層構成を表わした図である。

【図 16】本発明に用いられる更に別の電子写真感光体の層構成を表わした図である。

10

20

30

40

50

【図 17】比較合成例 1 で合成されたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 18】水ペーストの乾燥粉末の X D スペクトルを表わした図である。

【図 19】比較合成例 9 で合成されたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 20】測定例 1 で用いたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 21】測定例 2 で用いたチタニルフタロシアニンの X D スペクトルを表わした図である。

【図 22】マルチビーム露光の説明図である。

10

【図 23】本発明のマルチビーム露光手段を説明する図である。

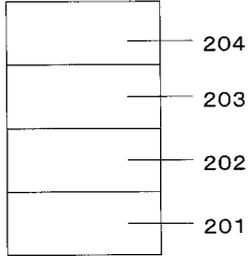
【符号の説明】

【0375】

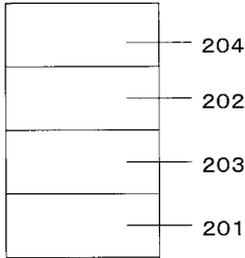
1	感光体	
1 C	感光体	
1 M	感光体	
1 Y	感光体	
1 K	感光体	
2	除電ランプ	
2 C	帯電部材	20
2 M	帯電部材	
2 Y	帯電部材	
2 K	帯電部材	
3	帯電ローラ	
3 C	レーザー光	
3 M	レーザー光	
3 Y	レーザー光	
3 K	レーザー光	
4 C	現像部材	
4 M	現像部材	
4 Y	現像部材	30
4 K	現像部材	
5	画像露光部	
5 C	クリーニング部材	
5 M	クリーニング部材	
5 Y	クリーニング部材	
5 K	クリーニング部材	
6	現像ユニット	
6 C	画像形成要素	
6 M	画像形成要素	
6 Y	画像形成要素	40
6 K	画像形成要素	
7	転写紙	
8	分離チャージャ	
9	レジストローラ	
10	転写搬送チャージャ	
11 C	転写ブラシ	
11 M	転写ブラシ	
11 Y	転写ブラシ	
11 K	転写ブラシ	
12	分離爪	50

1 3	クリーニング前チャージャ	
1 4	ファーブラシ	
1 5	クリーニングブレード	
1 6	転写搬送ベルト	
1 7	給紙コロ	
1 8	定着装置	
【 0 3 7 6 】		
1 0 1	感光体	
1 0 2	帯電手段	
1 0 3	露光	10
1 0 4	現像手段	
1 0 5	転写体	
1 0 6	転写手段	
1 0 7	クリーニング手段	
2 0 1	導電性支持体	
2 0 2	フィラー分散層	
2 0 3	樹脂層	
2 0 4	感光層	
2 0 5	電荷ブロッキング層	
2 0 6	モアレ防止層	20
2 0 7	電荷発生層	
2 0 8	電荷輸送層	
2 0 9	保護層	
3 0 1	光源	
3 0 1 a	発光点	
3 0 2	コリメートレンズ	
3 0 3	シリンドリカルレンズ	
3 0 4	アパーチャー	
3 0 5	回転多面鏡 (ポリゴン・ミラー)	
3 0 6 a	走査レンズ 1	30
3 0 6 b	走査レンズ 2	
3 0 7 a	反射鏡 - 1	
3 0 7 b	反射鏡 - 2	
3 0 7 c	反射鏡 - 3	
3 0 8	感光体	
3 0 9	走査線	

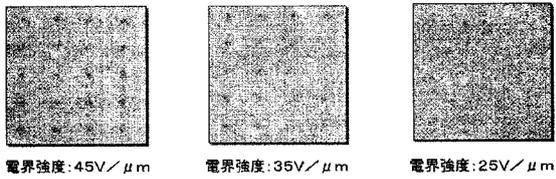
【図1】



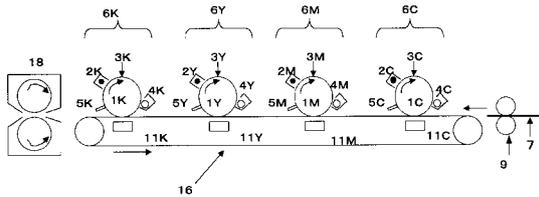
【図2】



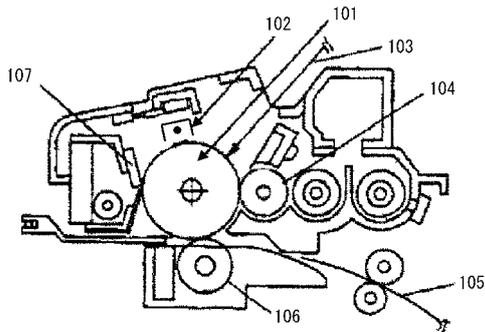
【図3】



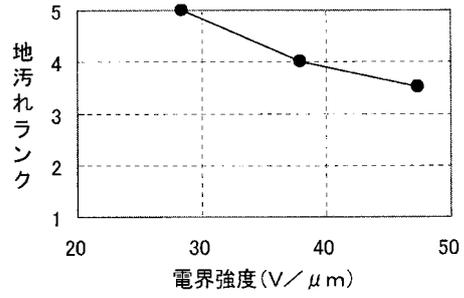
【図6】



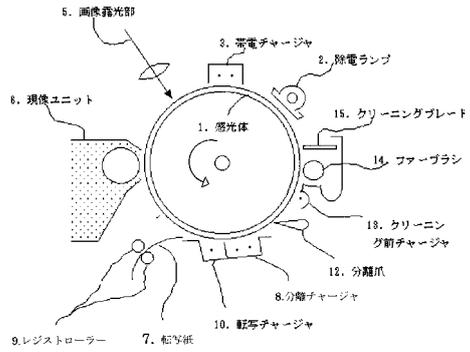
【図7】



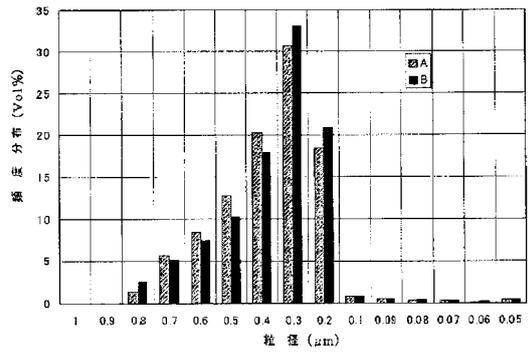
【図4】



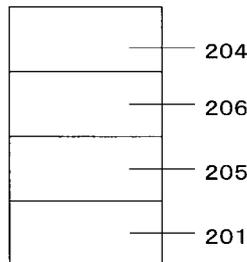
【図5】



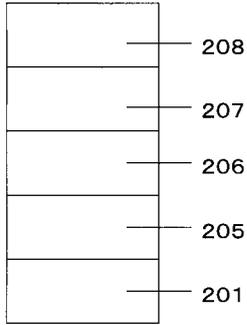
【図13】



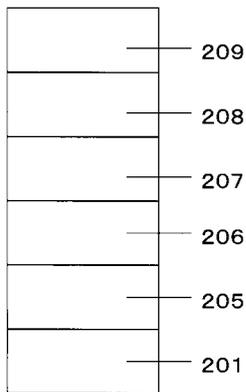
【図14】



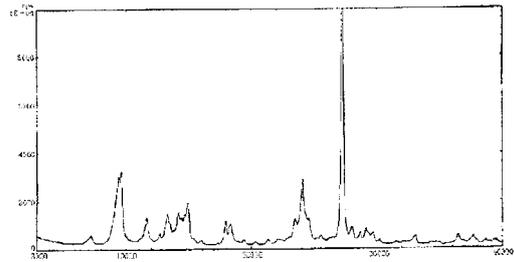
【図15】



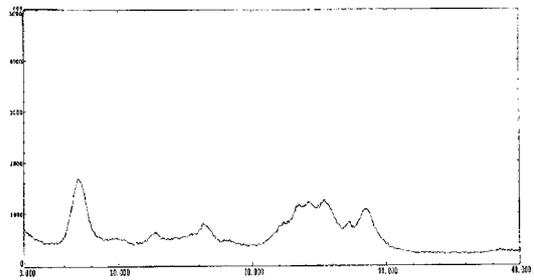
【図16】



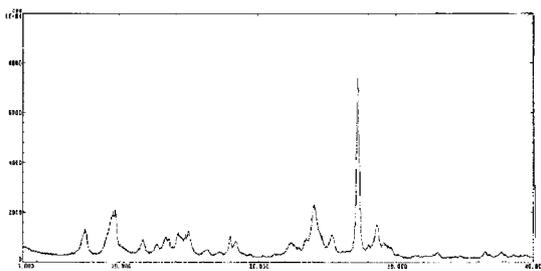
【図17】



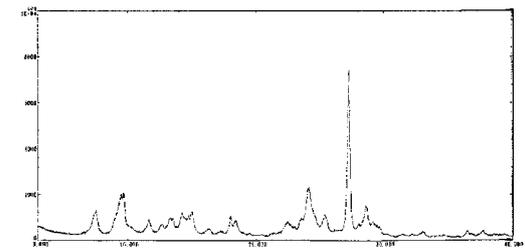
【図18】



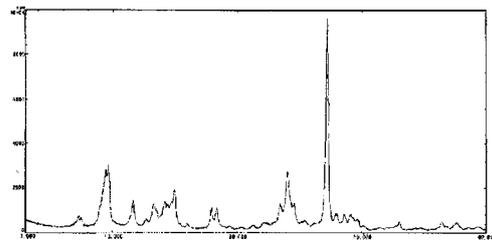
【図19】



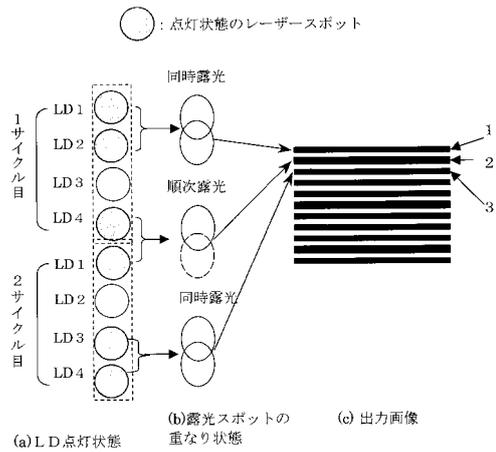
【図21】



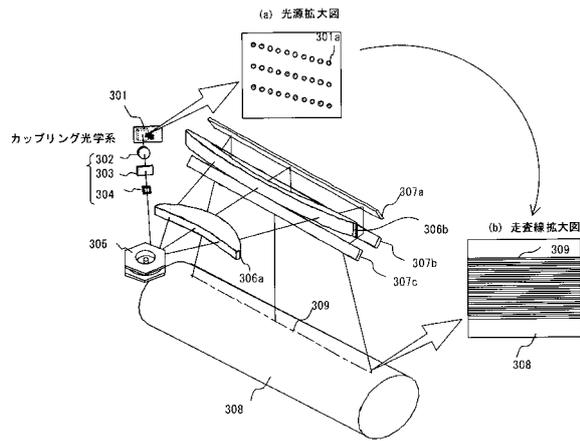
【図20】



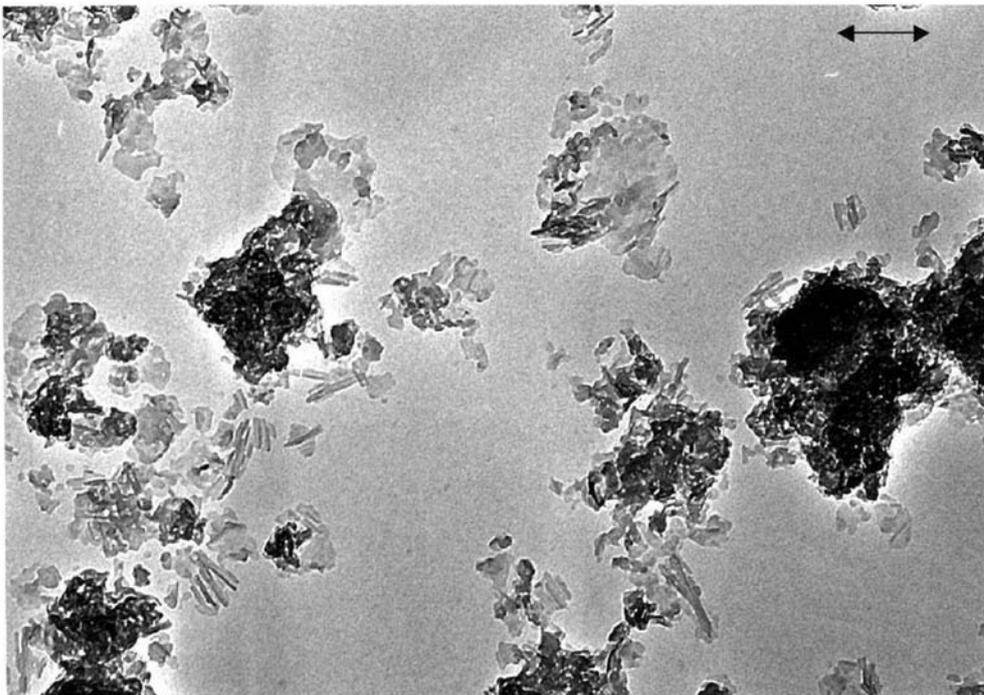
【図22】



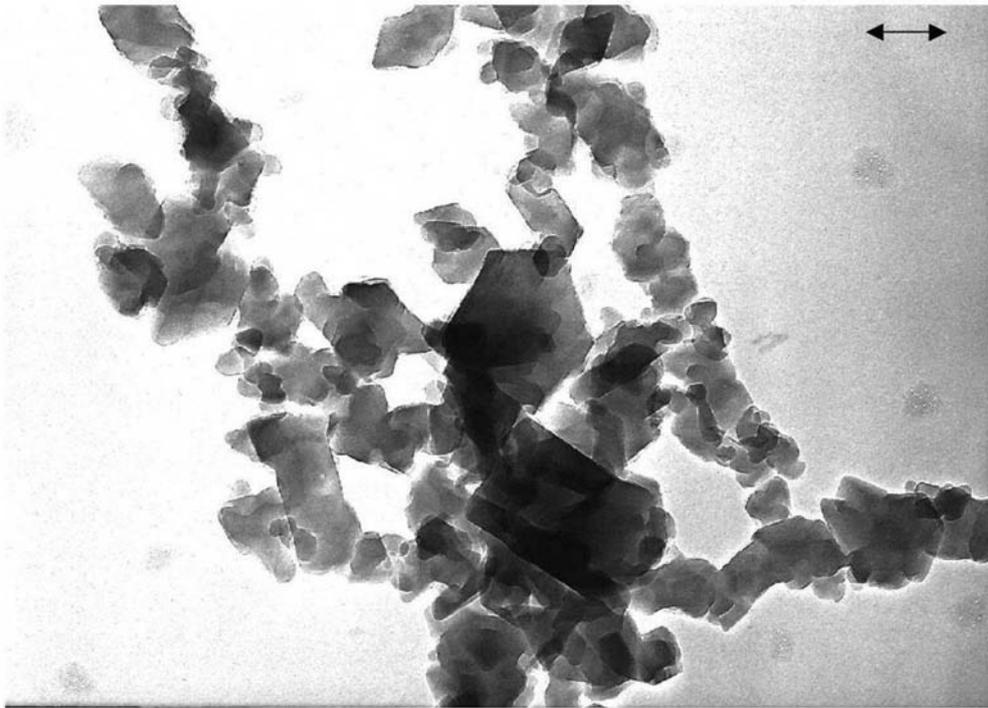
【図 23】



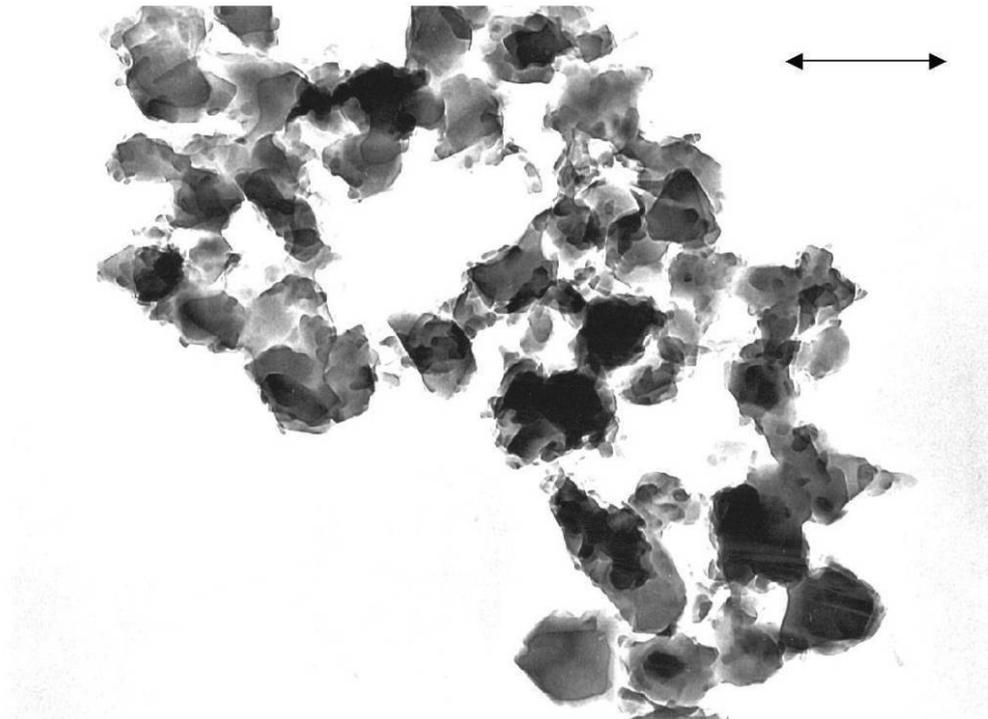
【図 8】



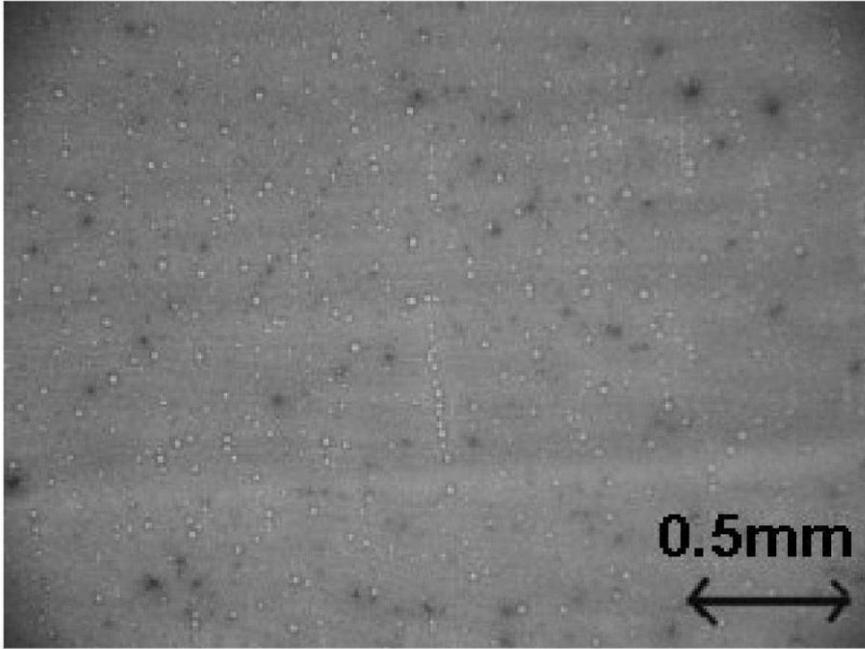
【 図 9 】



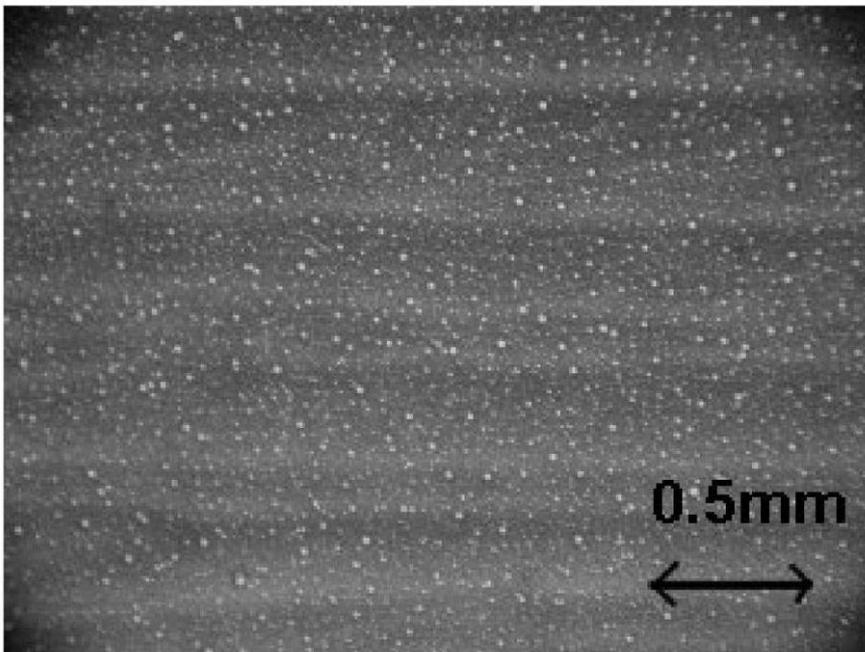
【 図 10 】



【 1 1】



【 1 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
G 0 3 G	5/147	(2006.01)	G 0 3 G	5/14 1 0 1 D
G 0 3 G	15/02	(2006.01)	G 0 3 G	5/14 1 0 1 E
G 0 3 G	15/04	(2006.01)	G 0 3 G	5/147
G 0 3 G	15/16	(2006.01)	G 0 3 G	5/147 5 0 2
			G 0 3 G	5/147 5 0 3
			G 0 3 G	15/02 1 0 2
			G 0 3 G	15/04 1 1 1
			G 0 3 G	15/16 1 0 3

(72)発明者 田元 望
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

合議体

審判長 木村 史郎

審判官 磯貝 香苗

審判官 住田 秀弘

(56)参考文献 特開2002-107984(JP,A)
 特開2001-296681(JP,A)
 特開2001-201876(JP,A)
 特開2005-189837(JP,A)
 特開昭63-289554(JP,A)
 特開2004-83859(JP,A)
 特開2004-163862(JP,A)
 特開2002-303997(JP,A)
 特開2005-17579(JP,A)
 特開2004-302452(JP,A)
 特開2003-98705(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/00