

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月4日(04.01.2018)



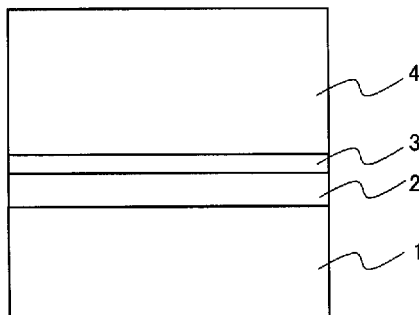
(10) 国際公開番号

WO 2018/003229 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 5/05 (2006.01) G03G 5/14 (2006.01)
G03G 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014684
- (22) 国際出願日: 2017年4月10日(10.04.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-130870 2016年6月30日(30.06.2016) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 知貴 (HASEGAWA Tomoki); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: PHOTORECEPTOR FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND ELECTROPHOTOGRAPHY DEVICE MOUNTED WITH SAME

(54) 発明の名称: 電子写真用感光体およびそれを搭載した電子写真装置



(57) Abstract: The present invention provides a photoreceptor for electrophotography and an electrophotography device having the same mounted therein with which it is possible to reduce wear on the surface of the photoreceptor and obtain an excellent image that is stable over a long period. A photoreceptor for electrophotography provided with a conductive base medium 1 and a charge transport layer 4 provided on top of the conductive base medium. The charge transport layer contains a charge transport material, a resin binder, and an inorganic oxide filler surface-treated with a silane coupling agent, a difference $\Delta S P a$ in the dipole-dipole force component of a Hansen solubility parameter between the charge transport material and the silane coupling agent satisfying the relationship $\Delta S P a < 1.0$, a difference $\Delta S P b$ in the London dispersion force component of a Hansen solubility parameter between the resin binder and the silane coupling agent satisfying the relationship $\Delta S P b < 2.5$.

(57) 要約: 感光体表面の摩耗量を低減し、長期にわたり安定して良好な画像を得ることのできる電子写真用感光体およびそれを搭載した電子写真装置を提供する。導電性基体 1 と、導電性基体上に設けられた電荷輸送層 4 と、を備える電子写真用感光体である。電荷輸送層が電荷輸送材料、樹脂バインダー、および、シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物フィラーを含有し、電荷輸送材料とシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項の差 $\Delta S P a$ が、 $\Delta S P a < 1.0$ の関係を満足し、かつ、樹脂バインダーとシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項の差 $\Delta S P b$ が、 $\Delta S P b < 2.5$ の関係を満足する。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

電子写真用感光体およびそれを搭載した電子写真装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真方式のプリンターや複写機、ファックスなどに用いられる電子写真用感光体（以下、単に「感光体」とも称する）およびそれを搭載した電子写真装置の改良に関する。

背景技術

[0002] 電子写真用感光体は、導電性基体上に光導電機能を有する感光層を設置した構造を基本構造とする。近年、電荷の発生や輸送を担う機能成分として有機化合物を用いる有機電子写真用感光体について、材料の多様性や高生産性、安全性などの利点により、研究開発が活発に進められ、複写機やプリンターなどへの適用が進められている。

[0003] 一般に、感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能や、光を受容して電荷を発生する機能、さらには発生した電荷を輸送する機能が必要である。感光体としては、これらの機能を併せ持った単層の感光層を備えた、いわゆる単層型感光体と、主として光受容時の電荷発生の機能を担う電荷発生層、および、暗所で表面電荷を保持する機能と光受容時に電荷発生層にて発生した電荷を輸送する機能とを担う電荷輸送層に機能分離した層を積層した感光層を備えた、いわゆる積層型（機能分離型）感光体とがある。

[0004] 上記感光層は、電荷発生材料および電荷輸送材料と樹脂バインダーとを有機溶剤に溶解あるいは分散させた塗布液を、導電性基体上に塗布することにより形成されるのが一般的である。特に、有機感光体の最表面となる層については、紙や、トナー除去のためのブレードとの間に生ずる摩擦に強く、可とう性に優れ、かつ、露光の透過性が良いポリカーボネートを樹脂バインダーとして使用することが多く見られる。中でも、樹脂バインダーとしては、ビスフェノールZ型ポリカーボネートが広く用いられている。樹脂バインダ

ーとして、このポリカーボネートを用いた技術は、特許文献1等に記載されている。

[0005] 一方、近年の電子写真装置としては、アルゴン、ヘリウム・ネオン、半導体レーザーあるいは発光ダイオードなどの単色光を露光光源として、画像および文字などの情報をデジタル(digital)化処理して光信号に変換し、帯電させた感光体上に光照射することによって感光体表面に静電潜像を形成し、これをトナーによって可視化する、いわゆるデジタル機が主流となっている。

[0006] 感光体を帯電させる方法としては、スコロトロンなどの帯電部材と感光体とが非接触である非接触帯電方式、および、半導電性のゴムローラーやブラシからなる帯電部材と感光体とが接触する接触帯電方式がある。このうち接触帯電方式は、非接触帯電方式と比較して感光体のごく近傍でコロナ放電が起きるために、オゾンの発生が少なく、印加電圧が低くてよいという特長がある。従って、よりコンパクトで低コスト、低環境汚染の電子写真装置を実現できるため、特に中型～小型装置で主流となっている。

[0007] 感光体表面をクリーニングする手段としては、ブレードによる掻き落としや現像同時クリーニングプロセス等が主に用いられる。ブレードによるクリーニングプロセスでは、感光体表面の未転写残留トナーをブレードにより掻き落として、廃トナー用の回収ボックスに回収するか、または、再び現像器に戻す場合がある。よって、このようなブレードによる掻き落とし方式のクリーナーを使用する場合、トナーの回収ボックスまたはリサイクルのための空間を必要とし、回収ボックスが満杯になっていないかどうかを監視しなければならない。また、ブレードに紙粉や外添材が滞留すると、感光体表面に傷が生じて感光体の寿命を短くする場合もある。そこで、現像プロセスでトナーを回収したり、現像プロセスの直前に、感光体表面に付着した残留トナーを磁気的もしくは電氣的に吸引するプロセスを設置する場合もある。

[0008] また、クリーニングブレードを使用する場合、クリーニング性を向上するにはブレードの硬度や当接圧力を高める必要がある。そのため、感光体表面

の摩耗が促進されて、電位変動や感度変動を生じ、画像異常を生じ、カラー機では色のバランスや再現性に不具合が生ずる場合がある。

[0009] これらの課題を解決するため、感光体の最表面層の改良方法が種々提案されている。例えば、特許文献2および3では、感光体表面の耐久性を向上するため、感光体の表面層にフィラーを添加する方法が提案されている。しかし、層中にフィラーを分散する方法では、フィラーを均一に分散させることが困難である。また、フィラーの凝集体が存在したり、層の透過性が低下したり、露光光をフィラーが散乱させることにより、電荷輸送や電荷発生が不均一となって、画像特性が低下するおそれがある。さらに、フィラーの分散性を向上するために分散材を添加する方法もあるが、この場合、分散材そのものが感光体特性に影響するため、フィラーの分散性と感光体特性とを両立させることが困難であった。

[0010] この弊害を解決するために、例えば、特許文献4および5では、フィラーの含有量や分散状態を改善する技術が提案されている。しかし、これらの技術による効果は十分ではなく、耐刷性、繰り返し安定性および高解像度を達成できる電子写真用感光体の開発が望まれている。

[0011] また、特許文献6には、複数回の表面処理を行ない且つ最後の表面処理としてシラザン化合物類による表面処理を行なった数平均一次粒径（ D_p ）5～100nmの無機粒子を、表面層に含有させた有機感光体が開示されており、特許文献7には、最表面にある感光層に、所定の機能性材料とともに、シリカ粒子を所定量で含有させた電子写真感光体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開昭61－62040号公報

特許文献2：特開平1－205171号公報

特許文献3：特開平7－333881号公報

特許文献4：特開平8－305051号公報

特許文献5：特開2006－201744号公報

特許文献6：特開 2006-301247 号公報

特許文献7：特開 2015-175948 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上述のように、感光体の表面層の改良については種々検討されてきているが、上記特許文献に開示された技術では、表面層の構成成分同士の関係についての検討は十分なされておらず、感光体表面の摩耗量を十分低減しつつ、電気特性や画像特性を安定して良好に確保できるものではなかった。

[0014] そこで本発明の目的は、上記問題を解決して、感光体表面の摩耗量を低減し、長期にわたり安定して良好な画像を得ることのできる電子写真用感光体およびそれを搭載した電子写真装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、感光体表面となる層に、相溶性が良好な電荷輸送材料、樹脂バインダーおよびシランカップリング表面処理フィラーの組合せを配合することにより、層中にフィラーが均一分散して、耐久性の高い電子写真用感光体の実現できることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明の第一の態様においては、導電性基体と、
前記導電性基体上に設けられた電荷輸送層と、を備える電子写真用感光体において、

前記電荷輸送層が電荷輸送材料、樹脂バインダー、および、シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物フィラーを含有し、

前記電荷輸送材料と前記シランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項の差 $\Delta S P a$ が、 $\Delta S P a < 1.0$ の関係を満足し、かつ、

前記樹脂バインダーと前記シランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項の差 $\Delta S P b$ が、 $\Delta S P b < 2.5$ の関係を満足する。

[0017] ここで、ハンセン（Hansen）溶解度パラメータは、分子間力の相互作用を、ロンドン（London）分散力項、双極子間力項、水素結合力項に分けることが可能なハンセンの式を用いて計算される。このうちハンセン溶解度パラメータの双極子間力項 δ_p は、次式で計算される。

$$\delta_p = \sqrt{\sum F_p^2} / V \quad (J^{1/2} / cm^3)^{1/2}$$

（式中、 F_p は各成分の双極子に関する Keveren and Hoftyzer parameter の凝集エネルギーであり、 V は各成分のモル体積である）

また、ハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項 δ_d は、次式で計算される。

$$\delta_d = \sum F_d / V \quad (J^{1/2} / cm^3)^{1/2}$$

（式中、 F_d は各成分のロンドン分散力に関する Keveren and Hoftyzer parameter の凝集エネルギーであり、 V は各成分のモル体積である）

なお、本発明においては、上記溶解度パラメータの各項について2種の材料間の差を取るため、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項を SP_a 、ロンドン分散力項を SP_b と表記する。

[0018] なお、上記式に関し、個々の成分に対する凝集エネルギー密度に相当する値およびモル体積の値は、原子団ごとにデータベース化されており（Keveren and Hoftyzer parameter）、文献で紹介されている。

[0019] 本発明者らは、ハンセン溶解度パラメータの各項と、電荷輸送材料とシランカップリング剤との相溶性との間の相関、および、樹脂バインダーとシランカップリング剤との相溶性との間の相関について検討した結果、それぞれ、前者は双極子間力項の差に、後者はロンドン分散力項の差に、高い相関を示すことを見出した。ここで、電荷輸送材料と樹脂バインダーについては、感光体分野で通常使用される材料の範囲では、相溶性が良好であることが確かめられているため、本発明では、電荷輸送材料とシランカップリング剤と

の間、および、樹脂バインダーとシランカップリング剤との間の相溶性について検討したものである。本発明者らの検討によれば、電荷輸送材料とシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項の差 $\Delta S P a$ が $\Delta S P a < 1.0$ の関係を満足し、かつ、樹脂バインダーとシランカップリング剤との間のハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項の差 $\Delta S P b$ が $\Delta S P b < 2.5$ の関係を満足する組成を感光体の電荷輸送層に用いることで、良好な耐刷性を得ることができる。これは、 $\Delta S P a$ および $\Delta S P b$ の値が上記範囲となる電荷輸送層の材料組成とすることで、電荷輸送層中に含有されるフィラーが均一に分散し、層の強度が向上して、耐摩耗性が向上することによるものであると考えられる。

[0020] 前記樹脂バインダーは、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂であることが好ましい。また、前記無機酸化物フィラーは、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ の一次粒子径を有することが好ましい。さらに、前記電荷輸送材料は、好適には正孔輸送材料である。前記感光体は、前記導電性基体上に、少なくとも下引き層、電荷発生層および前記電荷輸送層をこの順に備えてよい。

[0021] また、本発明の第二の態様においては、電子写真装置は、上記電子写真用感光体を搭載してよい。

発明の効果

[0022] 本発明の上記態様によれば、上記特定の電荷輸送層組成を有する感光層としたことにより、感光体の電子写真特性を維持しつつ、感光体表面の摩耗量を低減することができ、長期にわたり安定して良好な画像を得ることができるとともに、機械的強度についても向上できることが明らかとなった。これは、電荷輸送層中に、相溶性が均一な電荷輸送材料、樹脂バインダーおよびシランカップリング表面処理フィラーの組合せを配合することで、層中に含有されるフィラーが均一分散して、これにより、感光層に負荷される外力による摩耗に対する耐久性が改善されるとともに、層の光透過性が向上し、露光光の散乱が防止されて、結果として耐摩耗性が高く、画質特性に優れた高品質な感光体を提供できるものと考えられる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の負帯電機能分離積層型電子写真用感光体の一例を示す模式的断面図である。

[図2]本発明の電子写真装置の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の電子写真用感光体の具体的な実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。本発明は、以下の説明により何ら限定されるものではない。

[0025] 図1は、本発明の電子写真用感光体の一例を示す模式的断面図であり、負帯電型の積層型電子写真用感光体を示す。図示するように、負帯電積層型感光体においては、導電性基体1の上に、下引き層2と、電荷発生機能を備えた電荷発生層3と、電荷輸送機能を備えた電荷輸送層4とが、順次積層されている。なお、下引き層2は、必要に応じ設ければよい。

[0026] 導電性基体1は、感光体の電極としての役目と同時に感光体を構成する各層の支持体ともなっており、円筒状、板状、フィルム状などのいずれの形状でもよい。導電性基体1の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属類、または、ガラス、樹脂などの表面に導電処理を施したもの等を使用できる。

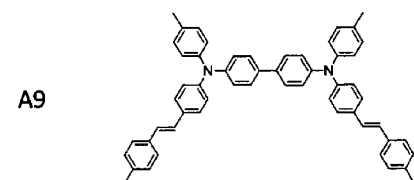
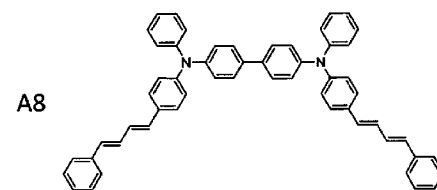
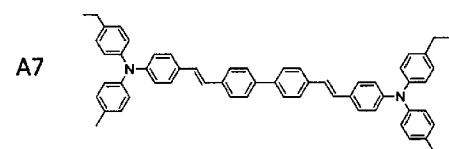
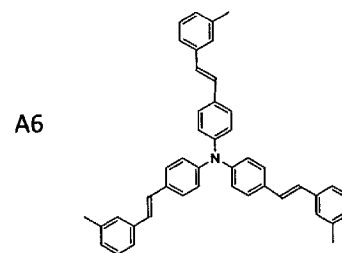
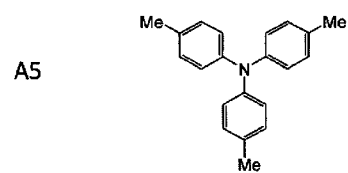
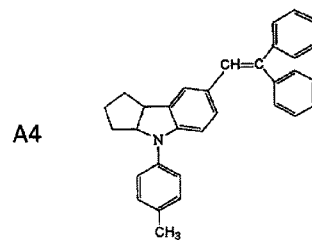
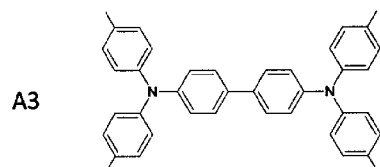
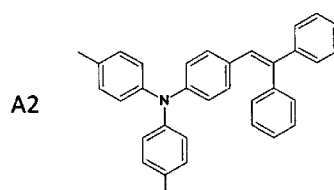
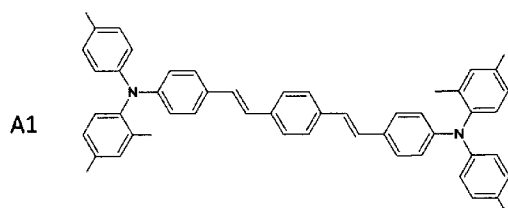
[0027] 下引き層2は、樹脂を主成分とする層やアルマイトなどの金属酸化皮膜からなるものである。かかる下引き層2は、導電性基体1から感光層への電荷の注入性の制御や、導電性基体1の表面の欠陥の被覆、感光層と導電性基体1との接着性の向上などの目的で、必要に応じて設けられる。下引き層2に用いられる樹脂材料としては、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、メラミン、セルロースなどの絶縁性高分子や、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子が挙げられ、これらの樹脂は単独、または、適宜組み合わせ合わせて混合して用いることができる。また、これらの樹脂に、二酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物を含有させて用いてもよい。

- [0028] 電荷発生層 3 は、電荷発生材料の粒子が樹脂バインダー中に分散された塗布液を塗布するなどの方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。電荷発生層 3 は、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層 4 への注入性が重要であり、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いことが望ましい。
- [0029] 電荷発生材料としては、X 型無金属フタロシアニン、 τ 型無金属フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン、Y 型チタニルフタロシアニン、 γ 型チタニルフタロシアニン、アモルファス型チタニルフタロシアニン、 ε 型銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ顔料、アントアントロン顔料、チアピリリウム顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、キナクリドン顔料等を単独、または適宜組み合わせて用いることができ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。
- [0030] 電荷発生層 3 の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステル樹脂の重合体および共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。
- [0031] なお、電荷発生層 3 における電荷発生材料の含有量は、電荷発生層 3 中の固形分に対して、好適には 20～80 質量%、より好適には 30～70 質量%である。また、電荷発生層 3 における樹脂バインダーの含有量は、電荷発生層 3 中の固形分に対して、好適には 20～80 質量%、より好適には 30～70 質量%である。
- [0032] 電荷発生層 3 は、電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は一般的には 1 μm 以下であり、好適には 0.5 μm 以下である。電荷発生層 3 は、電荷発生材料を主体として、これに電荷輸送材料などを添加して使用することも可能である。

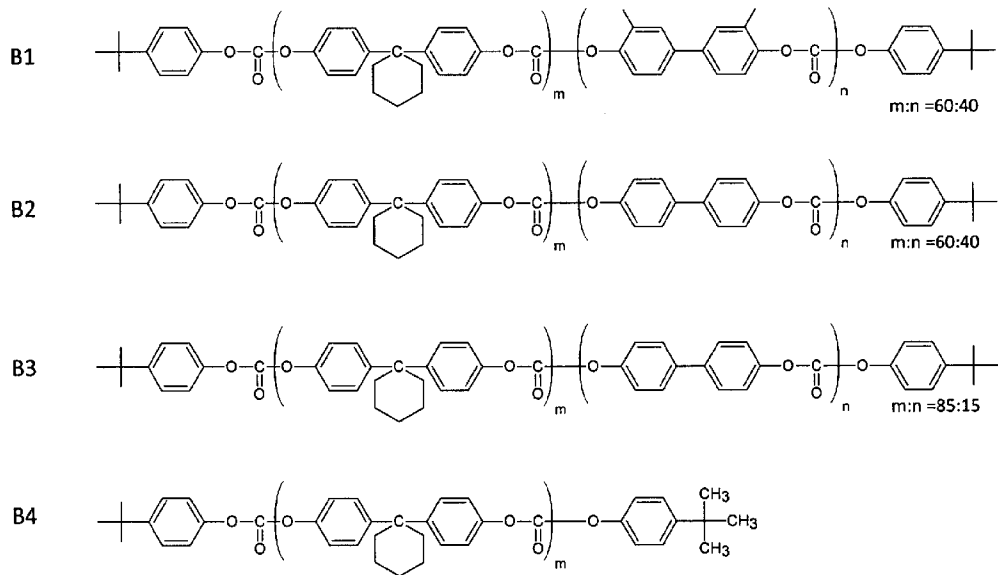
[0033] 電荷輸送層 4 は、主として電荷輸送材料と、樹脂バインダーと、シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物フィラーとにより構成される。本発明の実施形態においては、電荷輸送層 4 の電荷輸送材料、樹脂バインダーおよびシランカップリング剤表面処理フィラーとして、電荷輸送材料とシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項の差 $\Delta S P a$ が $\Delta S P a < 1.0$ の関係を満足し、かつ、樹脂バインダーとシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項の差 $\Delta S P b$ が $\Delta S P b < 2.5$ の関係を満足する組成を用いる。これにより、感光体の表面をなす電荷輸送層 4 における電荷輸送材料および樹脂バインダーとシランカップリング剤との間の相溶性を高めて、無機酸化物フィラーの分散性を高めることができるので、感光体表面の摩耗量を十分低減しつつ、電気特性や画像特性を良好に確保することが可能となる。上記 $\Delta S P a$ は、好適には $\Delta S P a \leq 0.95$ であり、小さいほど好ましい。また、上記 $\Delta S P b$ は、好適には $\Delta S P b \leq 2.35$ であり、小さいほど好ましい。

[0034] 本発明の実施形態において電荷輸送層 4 に用いる電荷輸送材料は、好適には正孔輸送材料である。本発明の実施形態において使用できる電荷輸送材料、樹脂バインダーおよびシランカップリング剤としては、具体的には、それぞれ下記の電荷輸送材料 A 1 ～ A 9、樹脂バインダー B 1 ～ B 4、および、シランカップリング剤 C 1 ～ C 5 が挙げられるが、これらには限定されない。中でも、樹脂バインダーとしては、以下に挙げたようなビスフェノール Z 型、ビスフェノール Z 型ービフェニル共重合体などのポリカーボネート樹脂や、ポリアリレート樹脂を好適に用いることができる。

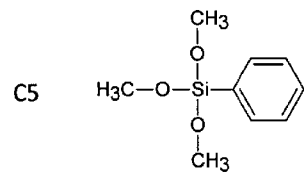
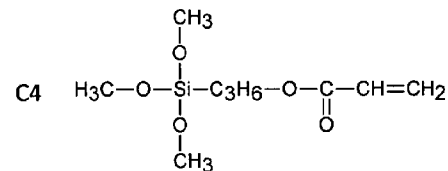
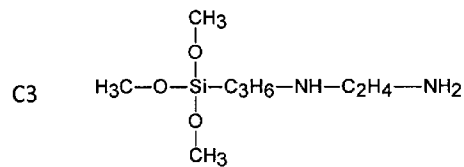
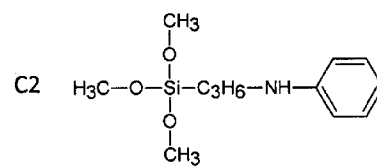
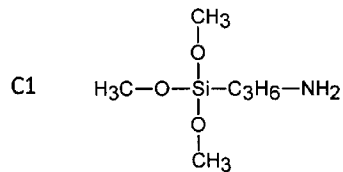
[0035]



[0036]



[0037]



[0038] 下記の表 1, 2 に、上記溶解度パラメーターの差 $\Delta S P a$ および $\Delta S P b$ の関係を満足する電荷輸送材料 A 1 ~ A 9、樹脂バインダー B 1 ~ B 4 およびシランカップリング剤 C 1 ~ C 5 の組合せの具体例を示す。

[0039]

[表1]

組合せNo.	電荷輸送材料	樹脂バインダー	シランカップリング剤	△SPa	△SPb
1	A1	B1	C1	0.85	1.04
2	A1	B1	C2	0.06	0.85
3	A1	B1	C3	0.38	2.24
4	A1	B2	C2	0.06	2.35
5	A1	B2	C5	0.89	1.22
6	A1	B3	C1	0.85	2.20
7	A1	B3	C2	0.06	2.00
8	A1	B3	C5	0.89	1.57
9	A1	B4	C5	0.89	1.32
10	A2	B1	C1	0.60	1.04
11	A2	B1	C2	0.19	0.85
12	A2	B1	C3	0.14	2.24
13	A2	B2	C2	0.19	2.35
14	A2	B2	C4	0.95	1.62
15	A2	B3	C1	0.60	2.20
16	A2	B3	C2	0.19	2.00
17	A2	B3	C4	0.95	1.98
18	A2	B4	C4	0.95	0.91
19	A3	B1	C1	0.27	1.04
20	A3	B1	C2	0.52	0.85
21	A3	B1	C3	0.19	2.24
22	A3	B2	C2	0.52	2.35
23	A3	B2	C4	0.62	1.62
24	A3	B3	C1	0.27	2.20
25	A3	B3	C2	0.52	2.00
26	A3	B3	C4	0.62	1.98
27	A3	B4	C4	0.62	0.91
28	A4	B1	C1	0.51	1.04
29	A4	B1	C2	0.27	0.85
30	A4	B1	C3	0.05	2.24
31	A4	B2	C2	0.27	2.35
32	A4	B2	C4	0.86	1.62
33	A4	B3	C1	0.51	2.20
34	A4	B3	C2	0.27	2.00
35	A4	B3	C4	0.86	1.98
36	A4	B4	C4	0.86	0.91
37	A5	B1	C1	0.29	1.04
38	A5	B1	C3	0.76	2.24

[0040]

[表2]

組合せ No.	電荷輸送材料	樹脂バインダー	シランカップリング剤	Δ SPa	Δ SPb
39	A5	B2	C4	0.05	1.62
40	A5	B3	C1	0.29	2.20
41	A5	B3	C4	0.05	1.98
42	A5	B4	C4	0.05	0.91
43	A6	B1	C2	0.34	0.85
44	A6	B1	C3	0.67	2.24
45	A6	B2	C2	0.34	2.35
46	A6	B2	C5	0.60	1.22
47	A6	B3	C2	0.34	2.00
48	A6	B3	C5	0.60	1.57
49	A6	B4	C5	0.60	1.32
50	A7	B1	C1	0.91	1.04
51	A7	B1	C2	0.13	0.85
52	A7	B1	C3	0.45	2.24
53	A7	B2	C2	0.13	2.35
54	A7	B2	C5	0.82	1.22
55	A7	B3	C1	0.91	2.20
56	A7	B3	C2	0.13	2.00
57	A7	B3	C5	0.82	1.57
58	A7	B4	C5	0.82	1.32
59	A8	B1	C1	0.83	1.04
60	A8	B1	C2	0.05	0.85
61	A8	B1	C3	0.37	2.24
62	A8	B2	C2	0.05	2.35
63	A8	B2	C5	0.90	1.22
64	A8	B3	C1	0.83	2.20
65	A8	B3	C2	0.05	2.00
66	A8	B3	C5	0.90	1.57
67	A8	B4	C5	0.90	1.32
68	A9	B1	C1	0.84	1.04
69	A9	B1	C2	0.05	0.85
70	A9	B1	C3	0.38	2.24
71	A9	B2	C2	0.05	2.35
72	A9	B2	C5	0.89	1.22
73	A9	B3	C1	0.84	2.20
74	A9	B3	C2	0.05	2.00
75	A9	B3	C5	0.89	1.57
76	A9	B4	C5	0.89	1.32

[0041] また、上記樹脂バインダーの重量平均分子量は、ポリスチレン換算によるGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）分析において5000～250000が好適であり、より好適には10000～200000である。

[0042] 本発明の実施形態において電荷輸送層4は、シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物フィラーを含有する。無機酸化物フィラーとしては、シリカを主成分とするものの他、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛などが挙げられ、これらは通常、使用時には、表面に水酸基を有する。そのため、無機酸化物フィラーをそのまま塗布液中に混合すると無機酸化物フィラー同士で凝集しやすいが、無機酸化物をシランカップリング剤で表面処理することで、無機酸化物表面の水酸基にシランカップリング剤が結合して、無機酸化物自体の凝集性を低下させるとともに、塗布液中の樹脂バインダーや電荷輸送材料との相溶性を高めることができる。但し、シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物フィラーであっても、表面処理の程度によって、表面に水酸基が残存する場合があります、これが凝集の原因となる。

[0043] 上記のうちでも、無機酸化物としては、シリカを主成分とする無機酸化物が好ましい。シリカとして、数nmから数十nm程度の粒径をもつシリカ粒子を製造する方法としては、湿式法と呼ばれる水ガラスを原料として製造する方法や、乾式法と呼ばれるクロロシラン等を気相中で反応させる方法、シリカ前駆体としてのアルコキシドを原料とする方法などが知られている。

[0044] ここで、シリカを表面処理する際に異種金属が不純物として多量に存在すると、通常の酸化物部位と異なる金属により欠陥を生じて、表面の電荷分布が変動し、その部位を起点として酸化物粒子の凝集性を向上させ、結果として塗布液や感光層中における凝集物の増加を引き起こすため、シリカの純度は高純度であることが好ましい。よって、無機酸化物を構成する金属元素以外の金属の含有量は、各金属元素につき1000ppm以下に制御することが好ましい。

[0045] 一方で、表面処理剤を十分に反応させてシリカ表面の活性を向上するためには、ごく微量の別種金属を添加しておくことが好適である。表面処理剤はシリカの表面に存在する水酸基と反応するが、シリカが微量の他金属元素を含有すると、金属間の電気陰性度の差による影響から、シリカ表面に存在す

る他金属元素に隣接するシラノール基（水酸基）の反応性が向上する。この水酸基は表面処理剤との反応性が高いことから、他の水酸基より強固に表面処理剤と反応するとともに、残存すると凝集の原因となる。これらの表面処理剤の反応後に、他の水酸基に表面処理剤が反応することにより、表面処理剤の効果と表面の異種金属による表面の電荷の偏りの減少効果とにより、シリカ同士の凝集性が大きく改善されと考えられる。本発明の実施形態においては、無機酸化物が微量の他金属を含有する場合、表面処理剤の反応性がより良好となり、結果として表面処理による分散性が向上するため、好ましい。上記異種金属が不純物として多量に存在する場合の凝集性の向上と、このごく微量の別種金属を含むことによる分散性の向上とは、異なるメカニズムによるものといえる。

[0046] シリカに関しては、アルミニウム元素を1000ppm以下までの範囲で添加しておく、表面処理に好適である。シリカ中のアルミニウム元素量の調整は、特開2004-143028号公報、特開2013-224225号公報等に記載されている方法を用いて行うことができるが、所望の範囲に制御できるものであれば、調整方法については特に制限はない。具体的には、シリカ表面のアルミニウム元素量をより好適に制御する方法としては、例えば、以下のような方法がある。まず、シリカ微粒子を製造する際に、目的のシリカ粒子径よりも小さい形状にシリカ粒子を成長させた後に、アルミニウム源となるアルミニウムアルコキシドを添加するなどしてシリカ表面のアルミニウム量を制御する方法がある。また、塩化アルミニウムを含む溶液中にシリカ微粒子を入れて、シリカ微粒子表面に塩化アルミニウム溶液をコートし、これを乾燥して焼成する方法や、ハロゲン化アルミニウム化合物とハロゲン化ケイ素化合物との混合ガスを反応させる方法などがある。

[0047] また、シリカの構造は、複数のケイ素原子と酸素原子とが環状に連なり網目状の結合構造を取ることが知られており、アルミニウム元素を含む場合、シリカの環状構造を構成する原子数が、アルミニウムを混合した効果により、通常のシリカよりも大きくなる。この効果により、アルミニウム元素を含

有するシリカ表面の水酸基に対し、表面処理剤が反応する際の立体的障害が、通常のシリカ表面よりも緩和され、表面処理剤の反応性が向上して、通常のシリカに同じ表面処理剤を反応させたときよりも分散性が向上した表面処理シリカとなる。

[0048] なお、本発明の実施形態の効果を持たせるために、アルミニウム元素量を制御する上では、湿式法によるシリカがより好適である。また、シリカに対するアルミニウム元素の含有量は、表面処理剤の反応性を考慮すると、1 ppm以上が好適である。

[0049] 無機酸化物の形態としては、特に限定されないが、凝集性を低減させて均一な分散状態を得るためには、無機酸化物の真球度が0.8以上であることが好ましく、0.9以上であることがより好ましい。

[0050] また、高解像度が期待される感光体の電荷輸送層に無機酸化物を使用する際には、電荷輸送層に添加される材料に由来する α 線などによる影響を考慮することが好ましい。例えば、半導体メモリ素子を例に挙げると、メモリ素子は電荷の蓄積の有無により記憶するデータの種別を保持するが、微細化によって、蓄積される電荷の大きさも小さくなって、外部から照射される α 線によって変化する程度の電荷によってデータの種別が変化してしまい、結果、予期しないデータの変化が生じてしまう。また、半導体素子に流れる電流の大きさも小さくなるため、 α 線により生じる電流（ノイズ）が信号の大きさと比べても相対的に大きくなってしまい誤動作が危惧される。このような現象と同様にして、感光体の電荷輸送層の電荷の動きに対する影響を考慮すると、 α 線発生が少ない材料を膜構成材料に使用することが、より好適である。具体的には、無機酸化物中のウランやトリウム濃度を低減させることが効果的であり、好ましくはトリウムが30 ppb以下、ウランが1 ppb以下である。無機酸化物中のウランやトリウム量を低減させる製法としては、例えば、特開2013-224225号公報等に記載があるが、これら元素の濃度を低減させることができれば、この方法には限定されない。

[0051] 無機酸化物フィラーの一次粒子径（一次粒径（particle size

e)) は、特に限定されないが、1～200 nmであることが好ましく、より好ましくは5～100 nmであり、さらに好ましくは10～50 nmである。無機酸化物フィラーの一次粒子径が1 nm未満では、凝集により分散状態が不均一になることがある。一方、無機酸化物フィラーの一次粒子径が200 nmを超えると、光の散乱が大きくなり画像損失を生じることがある。なお、一次粒子径は、粒子の表面形状を直接観察できる走査型顕微鏡を用いて測定した個数平均径である。

[0052] 電荷輸送層4における表面処理された無機酸化物フィラーの含有量としては、電荷輸送層4の固形分に対して1～40質量%、より好適には2～30質量%である。電荷輸送層4における樹脂バインダーの含有量としては、無機酸化物フィラーを除く電荷輸送層4の固形分に対して、好適には20～90質量%、より好適には30～80質量%である。電荷輸送層4における電荷輸送材料の含有量としては、無機酸化物フィラーを除く電荷輸送層4の固形分に対して、好適には10～80質量%、より好適には20～70質量%である。

[0053] さらに、電荷輸送層4の膜厚としては、実用上有効な表面電位を維持するためには3～50 μm の範囲が好ましく、15～40 μm の範囲がより好ましい。

[0054] 本発明の実施形態において、電荷発生層3および電荷輸送層4中には、所望に応じ、耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることができる。このような目的に用いられる化合物としては、トコフェロールなどのクロマノール誘導体およびエステル化化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体、エーテル化化合物、ジエーテル化化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

[0055] また、電荷発生層 3 および電荷輸送層 4 中には、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることもできる。さらに、膜硬度の調整や摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫酸塩、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物の微粒子、または、4 フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粒子、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂等を含有してもよい。さらにまた、必要に応じて、電子写真特性を著しく損なわない範囲で、その他公知の添加剤を含有させることもできる。

[0056] 本発明の実施形態の電子写真用感光体は、各種マシンプロセスに適用することにより所期の効果が得られるものである。具体的には、ローラやブラシなどの帯電部材を用いた接触帯電方式、コロトロンやスコロトロンなどを用いた非接触帯電方式等の帯電プロセス、並びに、非磁性一成分、磁性一成分、二成分などの現像方式（現像剤）を用いた接触現像および非接触現像方式などの現像プロセスにおいても、十分な効果を得ることができる。

[0057] （電子写真装置）

本発明の実施形態の電子写真装置は、上記本発明の実施形態の電子写真用感光体を搭載してなる点に特徴を有する。図 2 に、本発明に係る電子写真装置の一構成例の概略構成図を示す。図示する本発明の実施形態の電子写真装置 60 は、導電性基体 1 と、その外周面上に被覆された下引き層 2 および感光層 300 とを含む、本発明の実施形態の感光体 7 を搭載する。この電子写真装置 60 は、感光体 7 の外周縁部に配置された、図示する例ではローラ状の帯電部材 21 と、この帯電部材 21 に印加電圧を供給する高圧電源 22 と、像露光部材 23 と、現像ローラ 241 を備えた現像器 24 と、給紙ローラ 251 および給紙ガイド 252 を備えた給紙部材 25 と、転写帯電器（直接帯電型）26 と、から構成される。電子写真装置 60 は、さらに、クリーニングブレード 271 を備えたクリーニング装置 27 と、除電部材 28 とを含

んでもよい。また、本発明の実施形態の電子写真装置60は、カラープリンタとすることができる。

実施例

[0058] 以下、本発明の具体的態様を、実施例を用いてさらに詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

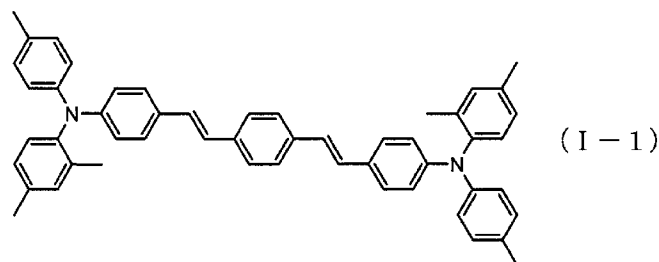
[0059] (負帯電積層型感光体の製造)

(実施例1)

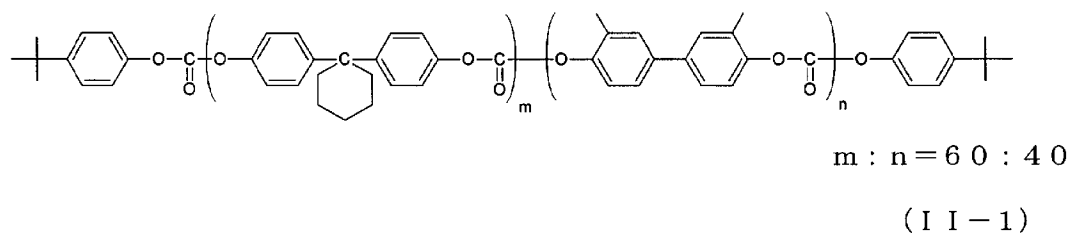
アルコール可溶性ナイロン(東レ(株)製、商品名「CM8000」)5質量部と、アミノシラン処理された酸化チタン微粒子5質量部とを、メタノール90質量部に溶解、分散させて、塗布液1を調製した。導電性基体1としての外径30mmのアルミニウム製円筒の外周に、この塗布液1を浸漬塗工し、温度100℃で30分間乾燥して、膜厚3 μ mの下引き層2を形成した。

[0060] 次に、電荷発生材料としてのY型チタニルフタロシアニン1質量部と、樹脂バインダーとしてのポリビニルブチラル樹脂(積水化学(株)製、商品名「エスレックBM-2」)1.5質量部とを、ジクロロメタン60質量部に溶解、分散させて、塗布液2を調製した。上記下引き層2上に、この塗布液2を浸漬塗工し、温度80℃で30分間乾燥して、膜厚0.3 μ mの電荷発生層3を形成した。

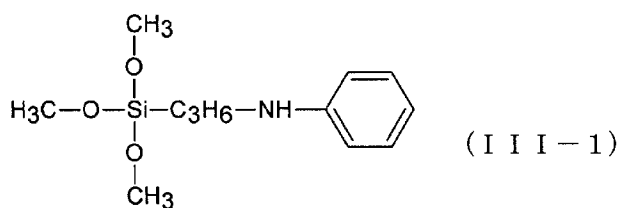
[0061] 次に、電荷輸送材料としての下記構造式(I-1)、



で示される化合物(A1)9質量部と、樹脂バインダーとしての下記構造式(II-1)、



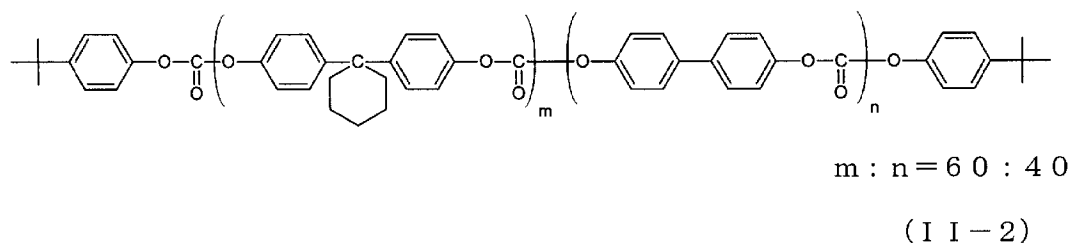
で示される繰り返し単位を有する樹脂（B 1） 1 1 質量部とを、テトラヒドロフラン 8 0 質量部に溶解した。この液に、シランカップリング剤で表面処理を施した無機酸化物フィラーとして、アドマテックス社製シリカ（Y A O 1 0 C、アルミニウム元素含有量 5 0 0 p p m）に、下記構造式（I I I - 1）、



で示されるシランカップリング剤（C 2）による表面処理を施した表面処理シリカを 5 重量部混合、分散させて、塗布液 3 を作製した。上記電荷発生層 3 上に、この塗布液 3 を浸漬塗工し、温度 1 2 0 °C で 6 0 分間乾燥して、膜厚 2 0 μ m の電荷輸送層 4 を形成し、負帯電積層型感光体を作製した。

[0062] （実施例 2）

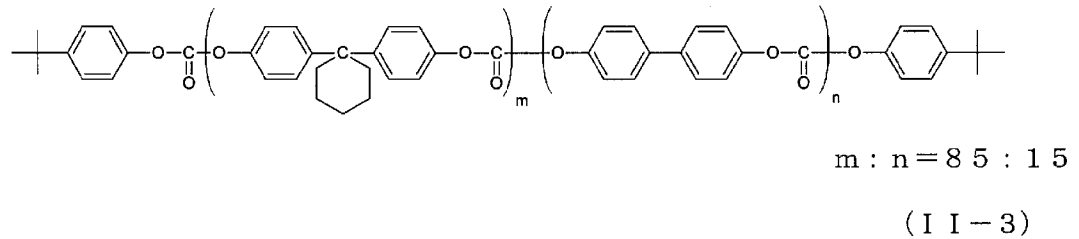
実施例 1 で使用した構造式（I I - 1）で示される樹脂バインダー（B 1）を下記構造式（I I - 2）、



で示される樹脂バインダー（B 2）に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0063] （実施例 3）

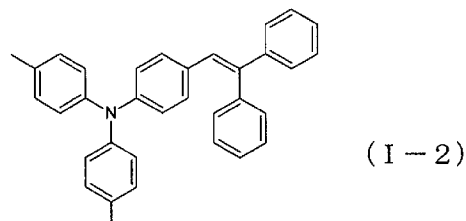
実施例 1 で使用した構造式 (I I - 1) で示される樹脂バインダー (B 1) を下記構造式 (I I - 3)、



で示される樹脂バインダー (B 3) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0064] (実施例 4)

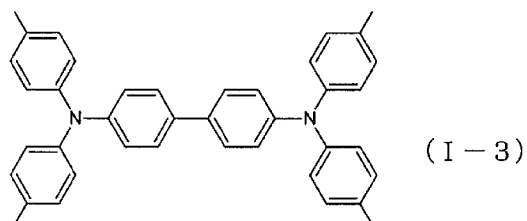
実施例 1 で使用した構造式 (I - 1) で示される電荷輸送材料 (A 1) を下記構造式 (I - 2)、



で示される電荷輸送材料 (A 2) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0065] (実施例 5)

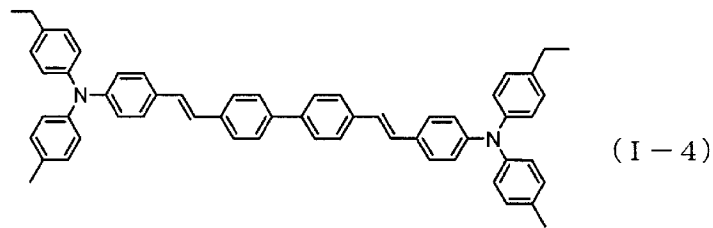
実施例 1 で使用した構造式 (I - 1) で示される電荷輸送材料 (A 1) を下記構造式 (I - 3)、



で示される電荷輸送材料 (A 3) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0066] (実施例 6)

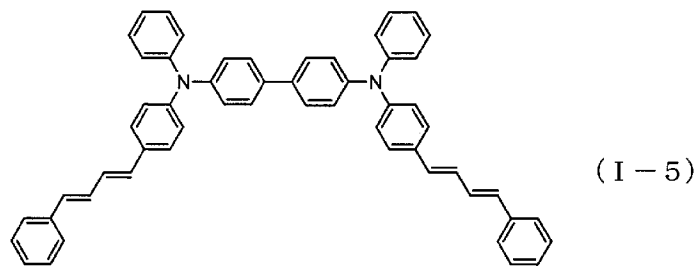
実施例 1 で使用した構造式 (I-1) で示される電荷輸送材料 (A 1) を
下記構造式 (I-4)、



で示される電荷輸送材料 (A 7) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で
感光体を作製した。

[0067] (実施例 7)

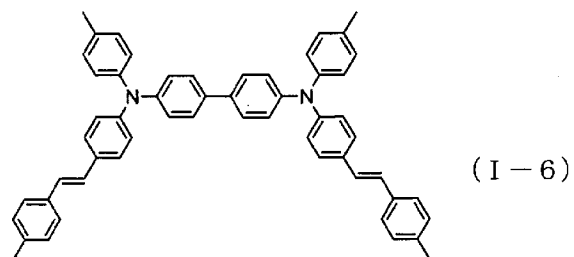
実施例 1 で使用した構造式 (I-1) で示される電荷輸送材料 (A 1) を
下記構造式 (I-5)、



で示される電荷輸送材料 (A 8) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で
感光体を作製した。

[0068] (実施例 8)

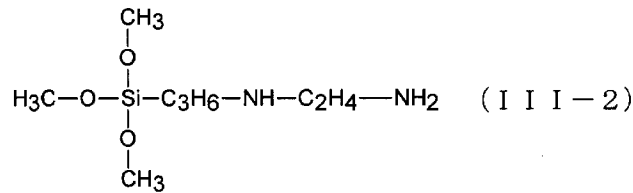
実施例 1 で使用した構造式 (I-1) で示される電荷輸送材料 (A 1) を
下記構造式 (I-6)、



で示される電荷輸送材料 (A 9) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で
感光体を作製した。

[0069] (実施例 9)

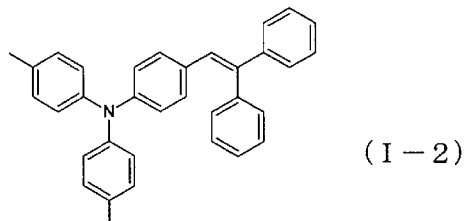
実施例 1 で使用した構造式 (I I I - 1) で示されるシランカップリング剤 (C 2) を下記構造式 (I I I - 2)、



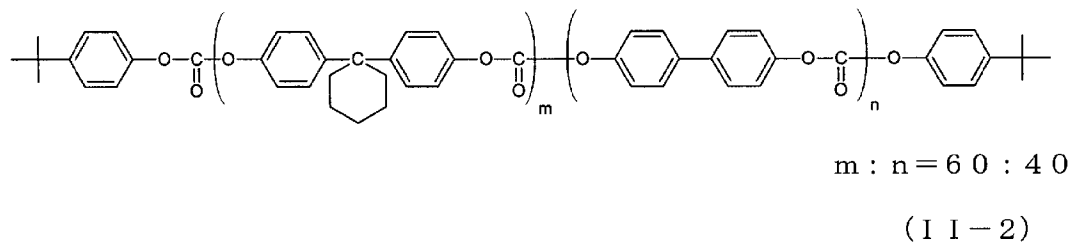
で示されるシランカップリング剤 (C 3) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0070] (実施例 1 0)

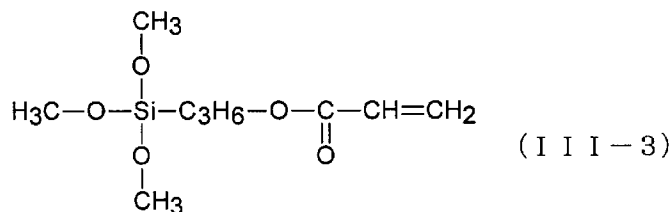
実施例 1 で使用した構造式 (I - 1) で示される電荷輸送材料 (A 1) を下記構造式 (I - 2)、



で示される電荷輸送材料 (A 2) に変え、また、構造式 (I I - 1) で示される樹脂バインダー (B 1) を下記構造式 (I I - 2)、



で示される樹脂バインダー (B 2) に変え、さらに、構造式 (I I I - 1) で示されるシランカップリング剤 (C 2) を下記構造式 (I I I - 3)、

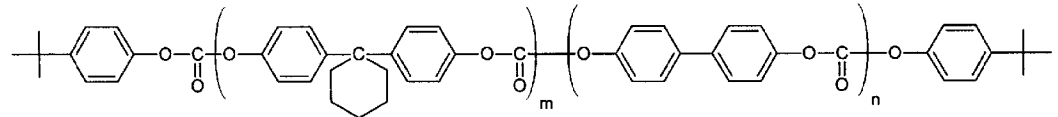


で示されるシランカップリング剤 (C 4) に変えた以外は、実施例 1 と同様

の方法で感光体を作製した。

[0071] (実施例 1 1)

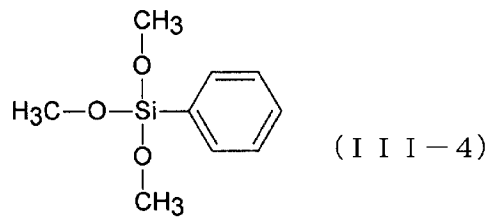
実施例 1 で使用した構造式 (I I - 1) で示される樹脂バインダー (B 1) を下記構造式 (I I - 2)、



$$m : n = 60 : 40$$

(I I - 2)

で示される樹脂バインダー (B 2) に変え、また、構造式 (I I I - 1) で示されるシランカップリング剤 (C 2) を下記構造式 (I I I - 4)、

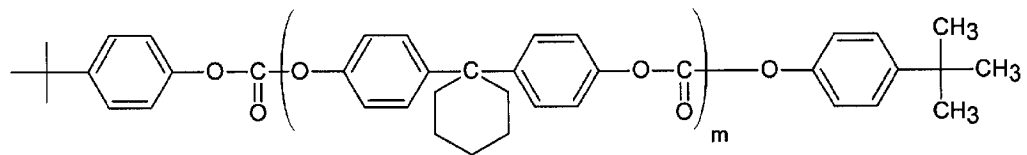


(I I I - 4)

で示されるシランカップリング剤 (C 5) に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

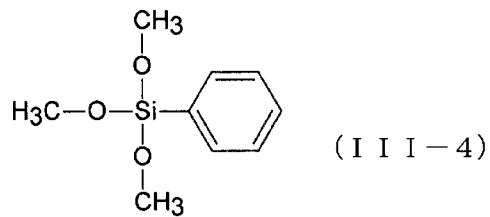
[0072] (実施例 1 2)

実施例 1 で使用した構造式 (I I - 1) で示される樹脂バインダー (B 1) を下記構造式 (I I - 4)、



(I I - 4)

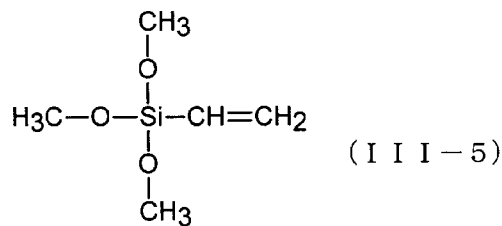
で示される樹脂バインダー (B 4) に変え、また、構造式 (I I I - 1) で示されるシランカップリング剤 (C 2) を下記構造式 (I I I - 4)、



で示されるシランカップリング剤（C 5）に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0073] （比較例 1）

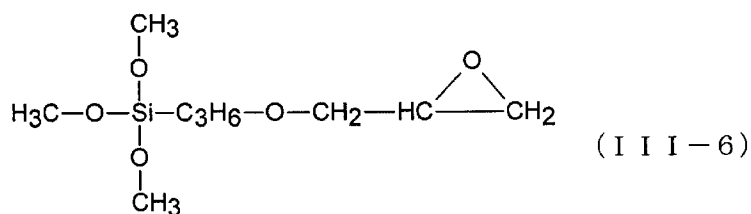
実施例 1 で使用した構造式（I I I - 1）で示されるシランカップリング剤（C 2）を下記構造式（I I I - 5）、



で示されるシランカップリング剤に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0074] （比較例 2）

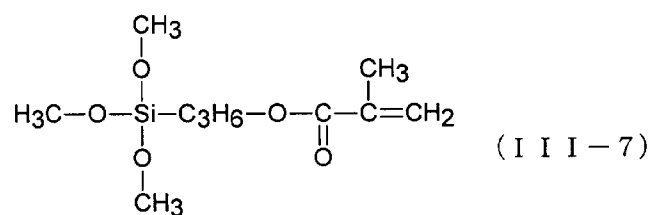
実施例 1 で使用した構造式（I I I - 1）で示されるシランカップリング剤（C 2）を下記構造式（I I I - 6）、



で示されるシランカップリング剤に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0075] （比較例 3）

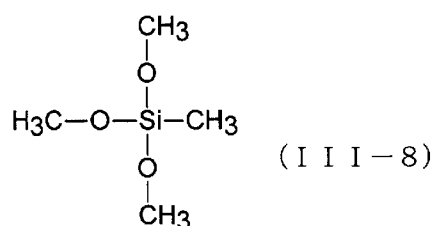
実施例 1 で使用した構造式（I I I - 1）で示されるシランカップリング剤（C 2）を下記構造式（I I I - 7）、



で示されるシランカップリング剤に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0076] (比較例 4)

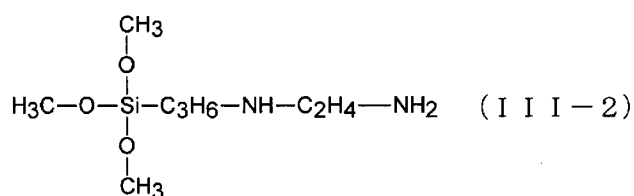
実施例 1 で使用した構造式 (I I I-1) で示されるシランカップリング剤 (C 2) を下記構造式 (I I I-8)、



で示される電荷輸送材料に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0077] (比較例 5)

実施例 3 で使用した構造式 (I I I-1) で示されるシランカップリング剤 (C 2) を下記構造式 (I I I-2)、



で示されるシランカップリング剤 (C 3) に変えた以外は、実施例 3 と同様の方法で感光体を作製した。

[0078] (比較例 6)

実施例 1 で使用した、シランカップリング剤による表面処理を施した表面処理シリカを添加しない以外は、実施例 1 と同様の方法で感光体を作製した。

[0079] 上述した実施例 1 ～ 12 および比較例 1 ～ 6 で作製した感光体について、

電荷輸送材料とシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項の差 $\Delta S P a$ 、および、樹脂バインダーとシランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項の差 $\Delta S P b$ の値を求めた。その結果を、下記の表3中に、各感光体の組成とともに示す。

[0080] <感光体の評価>

上述した実施例1～12および比較例1～6で作製した感光体の電気特性を、下記の方法で評価した。評価結果を下記の表4中に示す。

[0081] <電気特性>

各実施例および比較例にて得られた感光体の電気特性を、ジェンテック社製のプロセスシミュレーター（CYNTHIA91）を使用して、以下の方法で評価した。実施例1～12および比較例1～6の感光体について、温度22℃、湿度50%の環境下で、感光体の表面を暗所にてコロナ放電により-650Vに帯電せしめた後、帯電直後の表面電位 V_0 を測定した。続いて、暗所で5秒間放置後、表面電位 V_5 を測定し、下記計算式（1）、

$$V_{k5} = V_5 / V_0 \times 100 \quad (1)$$

に従って、帯電後5秒後における電位保持率 V_{k5} （%）を求めた。次に、ハロゲンランプを光源とし、フィルターを用いて780nmに分光した1.0 $\mu W / cm^2$ の露光光を、表面電位が-600Vになった時点から感光体に5秒間照射して、表面電位が-300Vとなるまで光減衰するのに要する露光量を $E_{1/2}$ （ $\mu J / cm^2$ ）、露光後5秒後の感光体表面の残留電位を V_{r5} （V）として評価した。

[0082] <実機特性>

実施例1～12および比較例1～6において作製した感光体を、感光体の表面電位も測定できるように改造を施したHP製プリンターLJ4050に搭載して、A4用紙10000枚を印字し、印字前後の感光体の膜厚を測定し、印字後の平均摩耗量（ μm ）について評価を実施した。平均摩耗量は、感光体の長手方向の真ん中（端部から130mm）の位置を周方向に90°

ずつ回転した4点について膜厚を測定し、平均した値である。また、初期および10000枚印字後における白紙上のカブリおよび黒紙濃度を観察した。カブリおよび濃度低下のない場合を良好とした。

[0083] [表3]

	無機酸化物フィラー		表面 処理剤	電荷 輸送材	樹脂 バインダー	ΔSP_a	ΔSP_b
	種類	一次粒子径 (nm)					
実施例 1	シリカ	10	III - 1	I - 1	II - 1	0.06	0.85
実施例 2	シリカ	10	III - 1	I - 1	II - 2	0.06	2.35
実施例 3	シリカ	10	III - 1	I - 1	II - 3	0.06	2.00
実施例 4	シリカ	10	III - 1	I - 2	II - 1	0.19	0.85
実施例 5	シリカ	10	III - 1	I - 3	II - 1	0.52	0.85
実施例 6	シリカ	10	III - 1	I - 4	II - 1	0.13	0.85
実施例 7	シリカ	10	III - 1	I - 5	II - 1	0.05	0.85
実施例 8	シリカ	10	III - 1	I - 6	II - 1	0.05	0.85
実施例 9	シリカ	10	III - 2	I - 1	II - 1	0.38	2.24
実施例 10	シリカ	10	III - 3	I - 2	II - 2	0.95	1.62
実施例 11	シリカ	10	III - 4	I - 1	II - 2	0.89	1.22
実施例 12	シリカ	10	III - 4	I - 1	II - 4	0.89	1.32
比較例 1	シリカ	10	III - 5	I - 1	II - 1	1.63	2.67
比較例 2	シリカ	10	III - 6	I - 1	II - 1	3.75	2.10
比較例 3	シリカ	10	III - 7	I - 1	II - 1	4.36	1.02
比較例 4	シリカ	10	III - 8	I - 1	II - 1	1.63	6.88
比較例 5	シリカ	10	III - 2	I - 1	II - 3	0.38	3.39
比較例 6	—	—	—	I - 1	II - 1	—	—

[0084]

[表4]

	電気特性			平均 摩耗量 (μm)	画像特性	
	電位保持 率 V_{k5} (%)	感度 $E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	残留電位 V_{r5} (V)		初期	耐刷後
実施例 1	93.4	0.16	25	1.4	良好	良好
実施例 2	92.8	0.16	23	1.4	良好	良好
実施例 3	92.3	0.16	21	1.6	良好	良好
実施例 4	92.9	0.16	23	1.4	良好	良好
実施例 5	92.4	0.15	24	1.5	良好	良好
実施例 6	91.7	0.16	23	1.4	良好	良好
実施例 7	92.0	0.15	25	1.5	良好	良好
実施例 8	92.5	0.17	23	1.5	良好	良好
実施例 9	93.1	0.16	24	1.6	良好	良好
実施例 10	91.9	0.15	22	1.5	良好	良好
実施例 11	92.6	0.16	24	1.5	良好	良好
実施例 12	92.4	0.17	23	1.5	良好	良好
比較例 1	76.8	3.9	79	3.4	カブリ有	カブリ有 濃度低下
比較例 2	76.4	3.2	89	3.7	カブリ有	カブリ有 濃度低下
比較例 3	71.8	3.7	105	3.2	カブリ有	カブリ有 濃度低下
比較例 4	76.3	3.4	98	4.6	カブリ有	カブリ有 濃度低下
比較例 5	74.6	3.9	92	4.8	カブリ有	カブリ有 濃度低下
比較例 6	93.2	0.15	25	2.6	良好	良好

[0085] 上記表 4 中の結果から、電荷輸送層において、上記ハンセン溶解度パラメータの条件を満足する電荷輸送材料、樹脂バインダーおよび表面処理無機酸化物フィラーの組合せを用いた実施例 1～12 では、耐摩耗性が良好であるとともに、感光体としての電気特性が良好であり、初期も 10000 枚印刷後にも画像品質が良好であることがわかる。一方、上記ハンセン溶解度パラメータの条件を満足しない比較例 1～6 では、耐刷後の膜摩耗量が大きい

、または画像にカブリが発生し、印字濃度の低下も確認された。また、各実施例では、膜強度の向上から、無機酸化物を添加していない比較例に対して膜の耐摩耗性が向上していることがわかる。

[0086] 以上により、本発明に係るハンセン溶解度パラメータの条件を満足する電荷輸送材料、樹脂バインダーおよび表面処理を施した無機酸化物フィラーを含む電荷輸送層とすることによって、摩耗を抑制しつつ、画像欠陥がない良好な画像が得られる電子写真用感光体を提供できることが確かめられた。

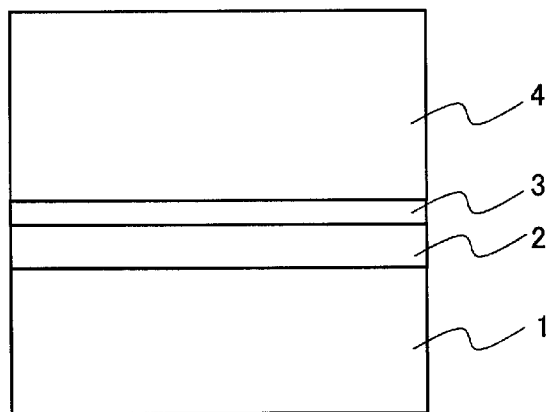
符号の説明

- [0087] 1 導電性基体
- 2 下引き層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 7 感光体
- 2 1 帯電部材
- 2 2 高圧電源
- 2 3 像露光部材
- 2 4 現像器
- 2 4 1 現像ローラ
- 2 5 給紙部材
- 2 5 1 給紙ローラ
- 2 5 2 給紙ガイド
- 2 6 転写帯電器（直接帯電型）
- 2 7 クリーニング装置
- 2 7 1 クリーニングブレード
- 2 8 除電部材
- 6 0 電子写真装置
- 3 0 0 感光層

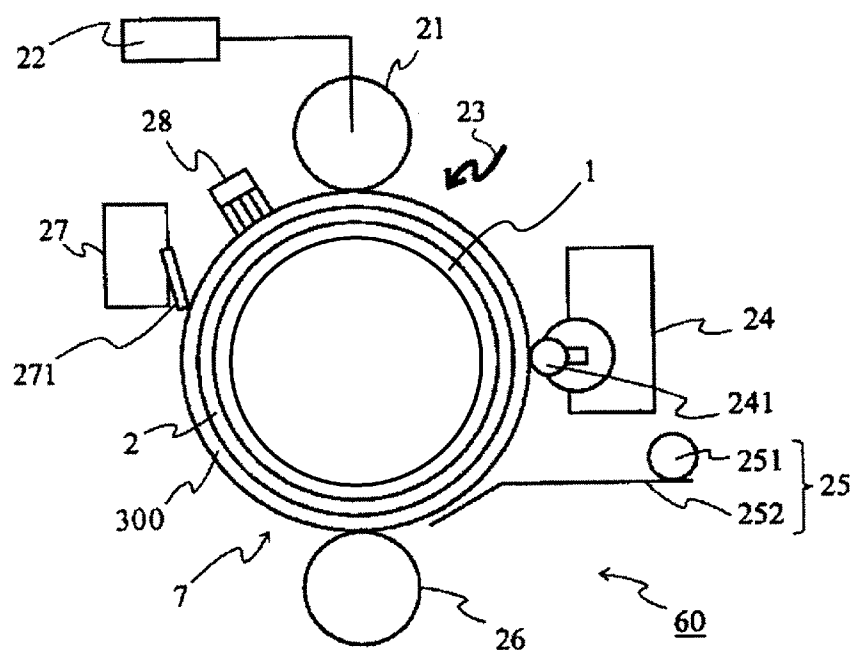
請求の範囲

- [請求項1] 導電性基体と、
前記導電性基体上に設けられた電荷輸送層と、を備える電子写真用感光体において、
前記電荷輸送層が電荷輸送材料、樹脂バインダー、および、シランカップリング剤で表面処理された無機酸化物フィラーを含有し、
前記電荷輸送材料と前記シランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータの双極子間力項の差 $\Delta S P a$ が、 $\Delta S P a < 1.0$ の関係を満足し、かつ、
前記樹脂バインダーと前記シランカップリング剤との間の、ハンセン溶解度パラメータのロンドン分散力項の差 $\Delta S P b$ が、 $\Delta S P b < 2.5$ の関係を満足することを特徴とする電子写真用感光体。
- [請求項2] 前記樹脂バインダーが、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂である請求項1記載の電子写真用感光体。
- [請求項3] 前記無機酸化物フィラーが、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ の一次粒子径を有する請求項1記載の電子写真用感光体。
- [請求項4] 前記電荷輸送材料が、正孔輸送材料である請求項1記載の電子写真用感光体。
- [請求項5] 前記導電性基体上に、少なくとも下引き層、電荷発生層および前記電荷輸送層をこの順に備える請求項1記載の電子写真用感光体。
- [請求項6] 請求項1記載の電子写真用感光体を搭載してなることを特徴とする電子写真装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G5/05(2006.01)i, G03G5/06(2006.01)i, G03G5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G5/05, G03G5/06, G03G5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-202062 A (Konica Corp.), 09 August 1996 (09.08.1996), paragraphs [0034] to [0036], [0046], [0058], [0065], [0070], [0089], [0134], [0145] to [0165] & US 5679488 A claims; column 5, line 65 to column 6, line 14; column 6, lines 45 to 58; column 11, lines 36 to 42; examples & EP 713150 A3 & EP 713150 A2 & DE 69519914 T	1-6 1-6
X Y	JP 2014-191079 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 October 2014 (06.10.2014), claims; paragraphs [0042] to [0045], [0067] to [0077]; examples (Family: none)	1-6 1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June 2017 (09.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-109298 A (Sharp Corp.), 06 June 2013 (06.06.2013), examples (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2010-250174 A (Sharp Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), examples (Family: none)	1-6 1-6
Y	JP 2001-117252 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 27 April 2001 (27.04.2001), paragraphs [0004] to [0005] (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-153765 A (Ricoh Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraph [0007] & US 2007/0128530 A1 no portion corresponding to [0007] of Japanese text	1-6
Y	JP 8-166679 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 25 June 1996 (25.06.1996), paragraph [0019] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G5/05(2006.01)i, G03G5/06(2006.01)i, G03G5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G5/05, G03G5/06, G03G5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 8-202062 A（コニカ株式会社）1996.08.09, [0034] - [0036], [0046], [0058], [0065], [0070], [0089], [0134], [0145] - [0165] & US 5679488 A, claims, column 5 line 65 to column 6 line 14, column 6 lines 45 to 58, column 11 lines 36 to 42, examples & EP 713150 A3 & EP 713150 A2 & DE 69519914 T	1-6 1-6
X Y	JP 2014-191079 A（三菱化学株式会社）2014.10.06, [特許請求の範囲], [0042] - [0045], [0067] - [0077], 実施例（ファミリーなし）	1-6 1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

福田 由紀

2H

9112

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-109298 A (シャープ株式会社) 2013.06.06, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 6 1 - 6
X Y	JP 2010-250174 A (シャープ株式会社) 2010.11.04, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 6 1 - 6
Y	JP 2001-117252 A (富士ゼロックス株式会社) 2001.04.27, [0004] - [0005] (ファミリーなし)	1 - 6
Y	JP 2007-153765 A (株式会社リコー) 2007.06.21, [0007] & US 2007/0128530 A1, 日本語文献の [0007] に対応する箇所無し	1 - 6
Y	JP 8-166679 A (富士ゼロックス株式会社) 1996.06.25, [0019] (ファミリーなし)	1 - 6