

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-201467  
(P2020-201467A)

(43) 公開日 令和2年12月17日(2020.12.17)

(51) Int.Cl.		F 1	テーマコード (参考)	
<b>G03G</b>	<b>5/147</b>	(2006.01)	GO 3 G	5/147 502 2 H 068
<b>G03G</b>	<b>5/05</b>	(2006.01)	GO 3 G	5/05 101
<b>G03G</b>	<b>5/06</b>	(2006.01)	GO 3 G	5/147 503
			GO 3 G	5/05 104 A
			GO 3 G	5/06 372

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-110644 (P2019-110644)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	令和1年6月13日(2019.6.13)	(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 謙
		(74) 代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668 弁理士 斎藤 正巳
		(72) 発明者	竹内 アイリーン 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

## (57) 【要約】

【課題】画像流れの発生が抑制された表面層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を搭載したプロセスカートリッジ、および、該プロセスカートリッジを備えた電子写真装置を提供する。

【解決手段】電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子、および、特定構造の重合性化合物を含有する組成物の共重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】なし

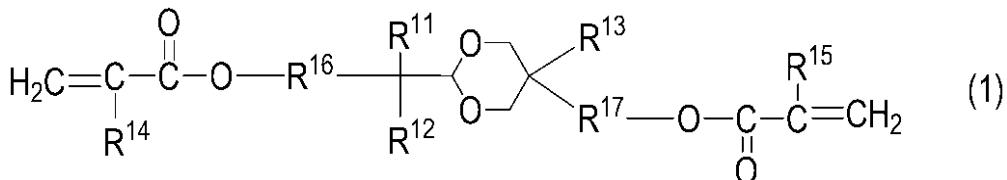
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体と、感光層と、表面層と、をこの順に有する電子写真感光体において、該表面層が、重合性化合物と、重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子とを含有する組成物の共重合物を含有し、

前記重合性化合物が、下記式(1)で示される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



(式(1)中、R<sup>1-1</sup>およびR<sup>1-2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。前記アリール基が有する置換基は、炭素数4以下のアルキル基である。R<sup>1-1</sup>およびR<sup>1-2</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>1-3</sup>は、炭素数1以上4以下のアルキル基を示す。R<sup>1-4</sup>およびR<sup>1-5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基を示す。R<sup>1-6</sup>およびR<sup>1-7</sup>は、それぞれ独立に炭素数1以上4以下のアルキレン基を示す。)

## 【請求項 2】

前記表面層中の、前記式(1)で示される化合物の含有量をMとし、前記重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子の含有量をMとしたとき、質量比M/Mが、下記式(A)

$$1 \quad M \quad / \quad M \quad 4 \quad 5 \quad (A)$$

を満たすことを特徴とする、請求項1に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 3】

前記金属酸化物粒子が、メタクリロイル基またはアクリロイル基を有する表面処理剤により表面処理されていることを特徴とする、請求項1または2に記載の電子写真感光体。

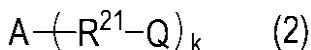
## 【請求項 4】

前記金属酸化物粒子が、酸化スズ、酸化チタン、および、酸化亜鉛から選択されるいづれか1つ以上であることを特徴とする、請求項1~3のいづれか1項に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 5】

前記感光層が、下記式(2)で示される化合物を含有することを特徴とする、請求項1~4のいづれか1項に記載の電子写真感光体。

## 【化2】



(式(2)中、Aは正孔輸送性基を表す。Qは酸性基を表す。R<sup>2-1</sup>は置換もしくは無置換の、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基又はアリーレン基を示す。kは、1以上の正の整数を表す。kが2以上の整数を表す場合、R<sup>2-1</sup>およびQは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

## 【請求項 6】

前記感光層が、下記式(3)で示される化合物を含有することを特徴とする、請求項1~5のいづれか1項に記載の電子写真感光体。

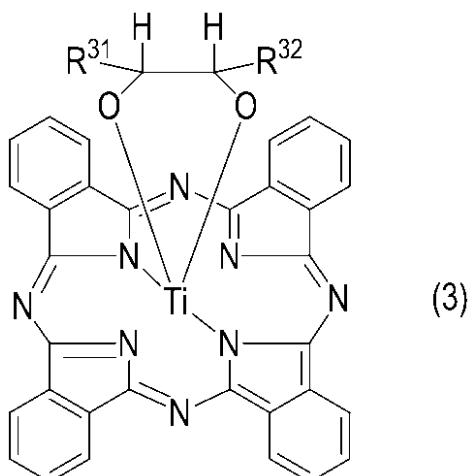
10

20

30

40

## 【化 3】



10

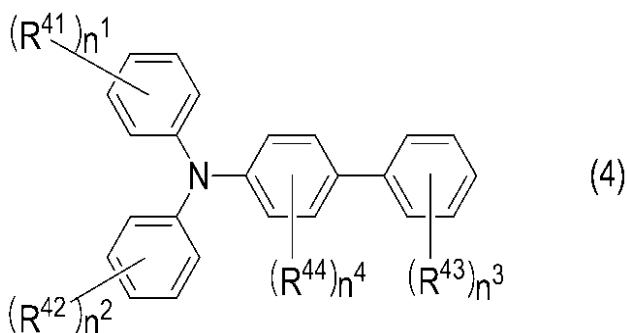
(式(3)中、R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は、それぞれ独立に、水素または炭素数2以下のアルキル基を示し、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>の炭素数の合計は2である。)

## 【請求項7】

前記表面層が、下記式(4)で示される化合物を含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

20

## 【化4】



30

(式(4)中、R<sup>41</sup>～R<sup>44</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基であり、n<sup>1</sup>～n<sup>4</sup>は1以上5以下の整数、n<sup>3</sup>は1以上4以下の整数である。また、n<sup>1</sup>～n<sup>4</sup>が2以上の整数である場合、これら複数の基は同一であっても、異なっていてもよい。)

## 【請求項8】

前記式(1)中のR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>がメチル基である、請求項1～7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

40

## 【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の電子写真感光体と、  
帶電手段、現像手段、および、クリーニング手段からなる群より選択される少なくとも  
1つの手段とを一体に支持し、  
電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジ。

## 【請求項10】

請求項1～8のいずれか1項に記載の電子写真感光体と、  
帶電手段、露光手段、現像手段、および、転写手段からなる群より選択される少なくとも  
1つの手段とを有する電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、および  
電子写真装置に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真装置に搭載される電子写真感光体として、有機光導電性物質（電荷発生物質）を含有するものが広く使用されている。近年、電子写真感光体の長寿命化や繰り返し使用時の高画質化を目的として、電子写真感光体の機械的耐久性（耐摩耗性）の向上が求められている。

## 【0003】

耐摩耗性を向上させる技術として、電子写真感光体の表面層に金属酸化物粒子を含有させる方法が挙げられる。特許文献1では、異なる一次粒子径を持つ2以上の金属酸化物を含有させることで、耐摩耗性を向上させる技術が記載されている。また、特許文献2では、連鎖重合性官能基を有する金属酸化物粒子と連鎖重合性化合物を反応させた生成物を含有させることで、耐摩耗性を向上させる技術が記載されている。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2014-085564号公報

【特許文献2】特開2011-107363号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

20

しかしながら、上記先行技術の電子写真感光体は、金属酸化物粒子表面に水酸基が多く存在するため、その表面の親水性が高い。そのため、金属酸化物粒子を表面層に分散させた電子写真感光体は、優れた耐摩耗性を示す一方で、表面層へ水分が付着しやすい。表面層に水分が付着し、膜中に浸入することで、化学的に劣化した成分が表面に堆積しやすい。このような耐摩耗性が高い電子写真感光体は、表面の劣化成分がクリーニング手段により除去されにくいため、画像不良（画像流れ）のレベルが顕著に悪化するという課題があった。

## 【0006】

したがって、本発明の目的は、画像流れ発生が抑制された表面層を有する電子写真感光体を提供することにある。

30

## 【0007】

また、本発明の別の目的は、前記電子写真感光体を搭載したプロセスカートリッジ、および、前記プロセスカートリッジを備え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】

## 【0008】

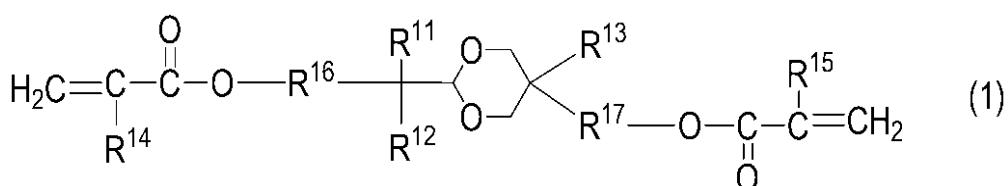
40

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

支持体と、感光層と、表面層と、をこの順に有する電子写真感光体において、該表面層が、重合性化合物と、重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子とを含有する組成物の共重合物を含有し、

前記重合性化合物が、下記式（1）で示される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

## 【化1】



（式（1）中、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1以上4以下のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。前記アリール基が有する置換基は、

50

炭素数 4 以下のアルキル基である。R<sup>1</sup><sup>1</sup> および R<sup>1</sup><sup>2</sup> は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>1</sup><sup>3</sup> は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を示す。R<sup>1</sup><sup>4</sup> および R<sup>1</sup><sup>5</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基を示す。R<sup>1</sup><sup>6</sup> および R<sup>1</sup><sup>7</sup> は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示す。)

【0009】

また、本発明は、前記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、および、クリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段と、を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジに関する。

【0010】

また、本発明は、前記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、および、転写手段を有する電子写真装置に関する。

【発明の効果】

【0011】

以上説明したように、本発明によれば、画像流れの発生が抑制された表面層を有する電子写真感光体を提供することができる。また、本発明によれば、前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、および電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本発明の電子写真感光体の構成の一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の電子写真感光体を搭載したプロセスカートリッジ、および前記プロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

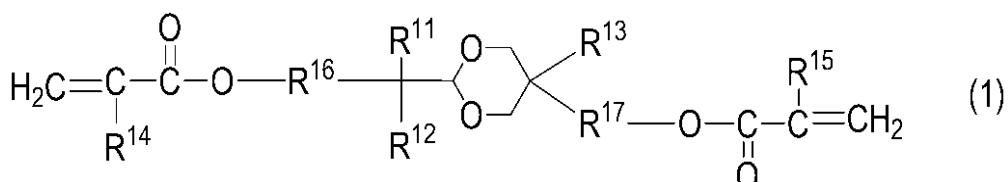
【0013】

本発明は、支持体と、感光層と、表面層と、をこの順に有する電子写真感光体において、

該表面層が、重合性化合物と、重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子とを含有する組成物の共重合物を含有し、

前記重合性化合物が、下記式(1)で示される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

【化 2】



(式(1)中、R<sup>1</sup><sup>1</sup> および R<sup>1</sup><sup>2</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、または、置換または無置換のアリール基を示す。前記アリール基が有する置換基は、炭素数 4 以下のアルキル基である。R<sup>1</sup><sup>3</sup> は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を示す。R<sup>1</sup><sup>4</sup> および R<sup>1</sup><sup>5</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基を示す。R<sup>1</sup><sup>6</sup> および R<sup>1</sup><sup>7</sup> は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 4 以下のアルキレン基を示す。)

【0014】

本発明者らは銳意検討した結果、電子写真感光体の表面層が、式(1)で示される化合物を含有する重合性化合物と、重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子とを含有する組成物の共重合物、を含有することで、耐摩耗性を維持しつつ、画像流れの発生が抑制される電子写真感光体が得られることを見出した。

【0015】

本発明の電子写真感光体において、画像流れの発生が抑制される理由について、本発明者らは以下のように推測している。

表面層に、式(1)で示される化合物を含有する重合性化合物と、重合性官能基を表面

10

20

30

40

50

に有する金属酸化物粒子とを含有する組成物の共重合物、を含有することによって、緻密性の高い表面層が得られる。そのため、金属酸化物を含有している表面層であっても、水分透過を抑制できるため、表面層への水分の浸入を抑制できる。その結果、表面層に水分が付着しやすい高温高湿環境であっても、水分が膜中に浸入しにくく、化学的な劣化が進行しにくい表面層が得られ、画像流れ抑制効果が高くなるのだと推測している。

#### 【0016】

ここで、表面層中の式(1)で示される化合物の含有量M<sub>1</sub>は、前記金属酸化物粒子の含有量M<sub>2</sub>に対して、質量比M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub>が、式(A)

$$1 \leq M_1 / M_2 \leq 4.5 \quad \text{式(A)}$$

を満たすことが望ましい。

10

#### 【0017】

以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。

##### [電子写真感光体]

本発明における電子写真感光体の構成は、支持体上に、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順で積層した構成である。必要に応じて、電荷発生層と支持体の間に導電層を、電荷輸送層上に表面層を設けても良い。

20

#### 【0018】

図1に、本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す。図1中、支持体21上に、下引き層22、電荷発生層23、電荷輸送層24、および、表面層25が積層されている。この場合、電荷発生層23および電荷輸送層24が感光層を構成し、表面層25が保護層である。また、保護層を設けない場合は、電荷輸送層24が表面層である。本発明においては、電荷輸送層24上に設けられた保護層を表面層25とする。

20

#### 【0019】

表面層は、上述したように、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物、および、式(1)で示される化合物を含有する組成物の共重合物と、金属酸化物粒子とを含有する。以下、保護層を有し、保護層が表面層25である電子写真感光体を例に、本発明の電子写真感光体をさらに説明する。

30

#### 【0020】

本発明の電子写真感光体は、電荷輸送物質を表面層に含有してもよい。また、感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する単層型感光層で構成されてもよい。

30

#### 【0021】

本発明の電子写真感光体を製造する方法としては、後述する各層の塗布液を調製し、所望の層を順番に塗布して、乾燥させる方法が挙げられる。このとき、塗布液の塗布方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、インクジェット塗布、ロール塗布、ダイ塗布、ブレード塗布、カーテン塗布、ワイヤーバー塗布、リング塗布などが挙げられる。これらの中でも、効率性および生産性の観点から、浸漬塗布が好ましい。

40

#### 【0022】

以下、本発明の電子写真感光体の構成について説明する。

##### <支持体>

本発明の電子写真感光体において、支持体21は導電性を有する導電性支持体であることが好ましい。また、支持体21の形状としては、円筒状、ベルト状、シート状などが挙げられる。中でも、円筒状支持体であることが好ましい。また、支持体21の表面に、陽極酸化などの電気化学的な処理、プラスチック処理、切削処理などを施してもよい。

支持体21の材質としては、金属、樹脂、ガラスなどが好ましい。

金属としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、金、ステンレス、これらの合金などが挙げられる。中でも、アルミニウムを用いたアルミニウム製支持体であることが好ましい。

また、樹脂やガラスには、導電性材料を混合または被覆するなどの処理によって、導電性を付与することが好ましい。

#### 【0023】

50

## &lt;導電層&gt;

本発明の電子写真感光体において、支持体の上に、導電層を設けてもよい。導電層を設けることで、支持体表面の傷や凹凸を隠蔽することや、支持体表面における光の反射を制御することができる。

導電層は、導電性粒子と、樹脂と、を含有することが好ましい。

## 【0024】

導電性粒子の材質としては、金属酸化物、金属、カーボンブラックなどが挙げられる。

金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化ビスマスなどが挙げられる。金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などが挙げられる。

これらの中でも、導電性粒子として、金属酸化物を用いることが好ましく、特に、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛を用いることがより好ましい。

導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、金属酸化物の表面をシランカップリング剤などで処理したり、金属酸化物にリンやアルミニウムなど元素やその酸化物をドーピングしたりしてもよい。

また、導電性粒子は、芯材粒子と、その粒子を被覆する被覆層とを有する積層構成としてもよい。芯材粒子としては、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛などが挙げられる。被覆層としては、酸化スズなどの金属酸化物が挙げられる。

また、導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、その体積平均粒子径が、1nm以上500nm以下であることが好ましく、3nm以上400nm以下であることがより好ましい。

## 【0025】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、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、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。

また、導電層は、シリコーンオイル、樹脂粒子、酸化チタンなどの隠蔽剤などをさらに含有してもよい。

## 【0026】

導電層は、上記の各材料および溶剤を含有する導電層用塗布液を調製し、この塗膜を支持体上に形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。導電層用塗布液中で導電性粒子を分散させるための分散方法としては、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

## 【0027】

導電層の平均膜厚は、0.1μm以上50μm以下であることが好ましく、3μm以上40μm以下であることが特に好ましい。

## 【0028】

## &lt;下引き層&gt;

本発明の電子写真感光体において、支持体または導電層の上に、下引き層22を設けてもよい。下引き層22を設けることで、層間の接着機能が高まり、電荷注入阻止機能を付与することができる。

## 【0029】

下引き層22は、樹脂を含有することが好ましい。また、重合性官能基を有するモノマーを含有する組成物を重合することで硬化膜として下引き層22を形成してもよい。

## 【0030】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンオ

10

20

30

40

50

キシド樹脂、ポリプロピレンオキシド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。

【0031】

重合性官能基を有するモノマーが有する重合性官能基としては、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、メチロール基、アルキル化メチロール基、エポキシ基、金属アルコキシド基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、カルボン酸無水物基、炭素-炭素二重結合基などが挙げられる。

【0032】

また、下引き層22は、電気特性を高める目的で、電子輸送物質、金属酸化物、金属、導電性高分子などを更に含有してもよい。これらの中でも、電子輸送物質、金属酸化物を用いることが好ましい。

電子輸送物質としては、キノン化合物、イミド化合物、ベンズイミダゾール化合物、シクロペンタジエニリデン化合物、フルオレノン化合物、キサントン化合物、ベンゾフェノン化合物、シアノビニル化合物、ハロゲン化アリール化合物、シロール化合物、含ホウ素化合物などが挙げられる。電子輸送物質として、重合性官能基を有する電子輸送物質を用い、上述の重合性官能基を有するモノマーと共に重合させることで、硬化膜として下引き層22を形成してもよい。

金属酸化物としては、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化インジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素などが挙げられる。金属としては、金、銀、アルミなどが挙げられる。

下引き層22に含まれる金属酸化物粒子は、シランカップリング剤などの表面処理剤を用いて表面処理して用いてもよい。

【0033】

金属酸化物粒子を表面処理する方法は、一般的な方法が用いられる。たとえば、乾式法や湿式法が挙げられる。

乾式法は、金属酸化物粒子をヘンシェルミキサーのような高速攪拌可能なミキサーの中で攪拌しながら、表面処理剤を含有するアルコール水溶液、有機溶媒溶液、または水溶液を添加し、均一に分散させた後に乾燥を行うものである。

また、湿式法は、金属酸化物粒子と表面処理剤とを溶剤中で攪拌、またはガラスピーブルなどを用いてサンドミルなどで分散するものであり、分散後、ろ過、または減圧留去により溶剤除去が行われる。溶剤の除去後は、さらに100℃以上で焼き付けを行うことが好ましい。

【0034】

下引き層22には、さらに添加剤を含有させてもよく、例えば、アルミニウムなどの金属粉体、カーボンブラックなどの導電性物質、電荷輸送物質、金属キレート化合物、有機金属化合物などの公知の材料を含有させることができる。

電荷輸送物質としては、キノン化合物、イミド化合物、ベンズイミダゾール化合物、シクロペンタジエニリデン化合物、フルオレノン化合物、キサントン化合物、ベンゾフェノン化合物、シアノビニル化合物、ハロゲン化アリール化合物、シロール化合物、含ホウ素化合物などが挙げられる。電荷輸送物質として、重合性官能基を有する電荷輸送物質を用い、上記の重合性官能基を有するモノマーと共に重合させることで、硬化膜として下引き層を形成してもよい。

【0035】

下引き層22は、上記の各材料および溶剤を含有する下引き層用塗布液を調製し、この塗膜を支持体または導電層上に形成し、乾燥および/または硬化させることで形成することができる。

下引き層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール、スルホキシド、ケトン、エーテル、エステル、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族化合物などの有機溶剤が挙げられる。本発明においては、アルコール系、ケトン系溶剤を用いることが好ましい。

下引き層用塗布液を調製するための分散方法としては、ホモジナイザー、超音波分散機

10

20

30

40

50

、ボールミル、サンドミル、ロールミル、振動ミル、アトライター、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

## 【0036】

下引き層22の平均膜厚は、0.05μm以上50μm以下であることが好ましく、0.3μm以上25μm以下であることがより好ましい。

## 【0037】

<感光層>

本発明の電子写真感光体の感光層は、(1)積層型感光層および(2)単層型感光層のいずれであってもよい。(1)積層型感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層23と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層24と、を有する感光層である。(2)単層型感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を共に含有する感光層である。

10

## 【0038】

(1)積層型感光層

積層型感光層は、電荷発生層23と、電荷輸送層24とを有する。

## 【0039】

(1-1)電荷発生層

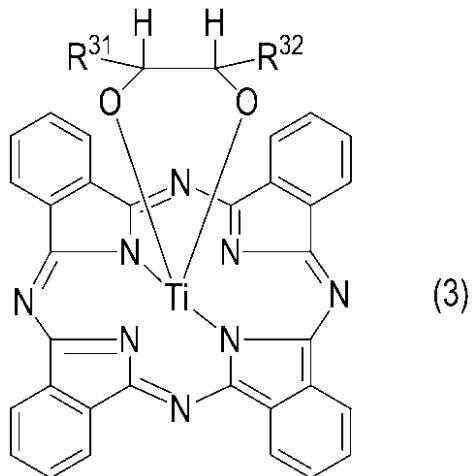
電荷発生層23は、電荷発生物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

## 【0040】

電荷発生物質としては、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、フタロシアニン顔料などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、フタロシアニン顔料が好ましい。フタロシアニン顔料の中でも、チタニルフタロシアニン顔料、クロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料がより好ましい。さらには、高感度の観点から、式(3)で示される化合物が特に好ましい。式(3)で示される化合物を用いることで、より深い潜像の形成が可能となる。

20

## 【化3】



30

(式(3)中、R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>はそれぞれ水素または炭素数2以下のアルキル基を示し、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>の炭素数の合計は2である。)

40

## 【0041】

電荷発生層23中の電荷発生物質の含有量は、電荷発生層23の全質量に対して、40質量%以上85質量%以下であることが好ましく、60質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

## 【0042】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、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、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルブチラール樹脂がより好ましい。

50

## 【0043】

また、電荷発生層23は、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの添加剤をさらに含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、などが挙げられる。

## 【0044】

電荷発生層23は、上記の各材料および溶剤を含有する電荷発生層用塗布液を調製し、この塗膜を下引き層上に形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

## 【0045】

電荷発生層23の平均膜厚は、0.1μm以上1μm以下であることが好ましく、0.15μm以上0.4μm以下であることがより好ましい。

## 【0046】

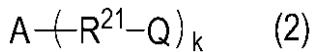
## (1-2) 電荷輸送層

電荷輸送層24は、電荷輸送物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

## 【0047】

電荷輸送物質としては、例えば、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。これらの中でも、式(2)で示される化合物が好ましい。

## 【化4】



(式(2)中、Aは正孔輸送性基を表す。Qは酸性基を表す。R<sup>21</sup>は置換もしくは無置換の、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基又はアリーレン基を示す。kは、1以上の正の整数を表す。kが2以上の整数を表す場合、R<sup>21</sup>およびQは、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

## 【0048】

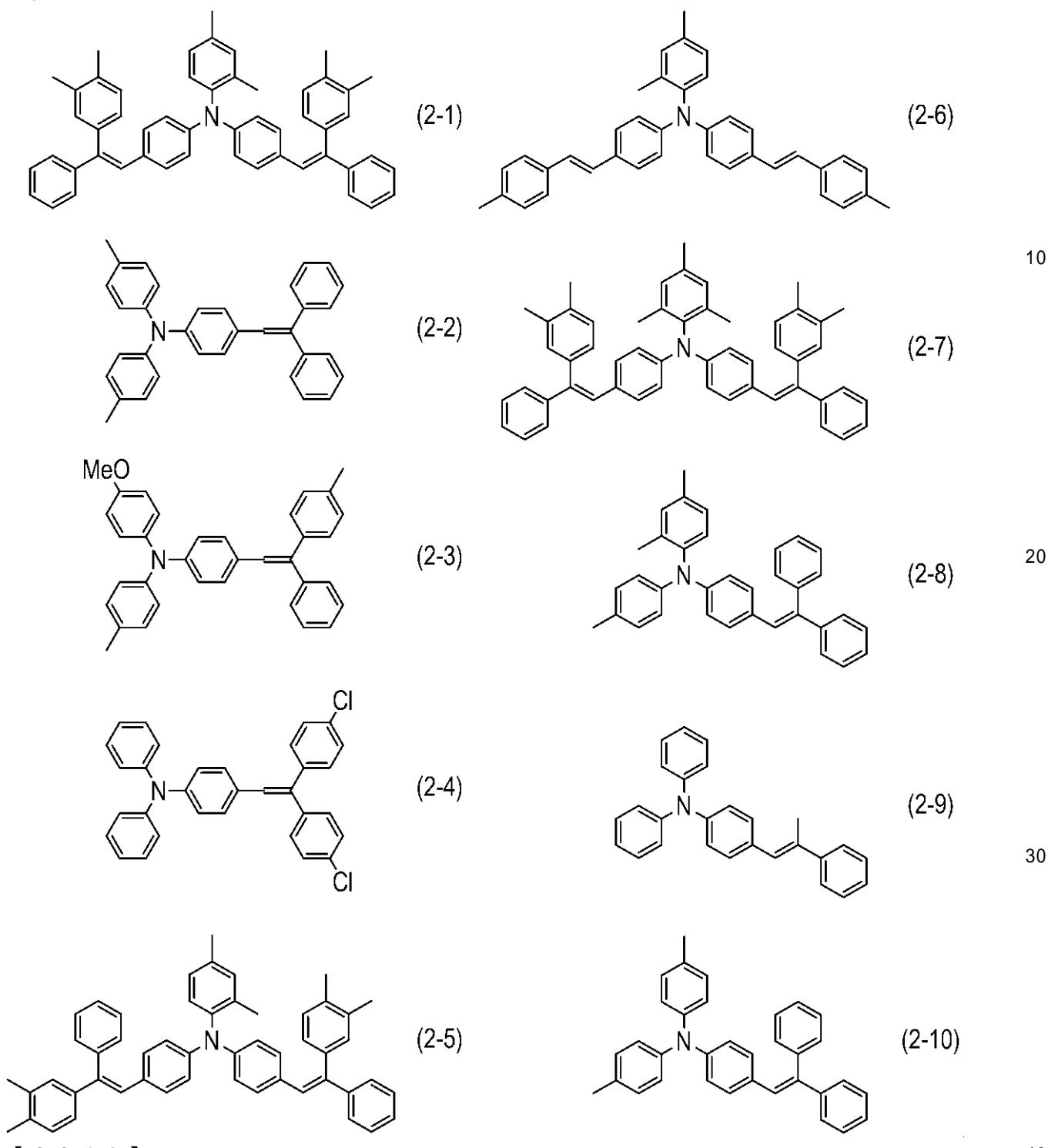
以下に、電荷輸送物質の具体例(2-1)から(2-10)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

10

20

30

## 【化 5】



## 【0 0 4 9】

電荷輸送層 24 中の電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層 24 の全質量に対して、25 質量 % 以上 70 質量 % 以下であることが好ましく、30 質量 % 以上 55 質量 % 以下であることがより好ましい。

## 【0 0 5 0】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂としては、特にポリアリレート樹脂が好ましい。

## 【0 0 5 1】

電荷輸送物質と樹脂との含有量比（質量比）は、4 : 10 ~ 20 : 10 が好ましく、5 : 10 ~ 12 : 10 がより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0052】

また、電荷輸送層24は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、滑り性付与剤、耐摩耗性向上剤などの添加剤を含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、シロキサン変性樹脂、シリコーンオイル、フッ素樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。

## 【0053】

電荷輸送層24は、上記の各材料および溶剤を含有する電荷輸送層用塗布液を調製し、この塗膜を電荷発生層23上に形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの溶剤の中でも、エーテル系溶剤または芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

10

## 【0054】

電荷輸送層24の平均膜厚は、5μm以上50μm以下であることが好ましく、8μm以上40μm以下であることがより好ましく、10μm以上30μm以下であることが特に好ましい。

## 【0055】

## (2) 単層型感光層

単層型感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂および溶剤を含有する感光層用塗布液を調製し、この塗膜を下引き層上に形成し、乾燥させることで形成することができる。電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂としては、上記「(1)積層型感光層」における材料の例示と同様である。

20

## 【0056】

## &lt;表面層&gt;

本発明において、感光層の上に、表面層25となる保護層を設ける。保護層を設けることで、耐久性を向上することができる。

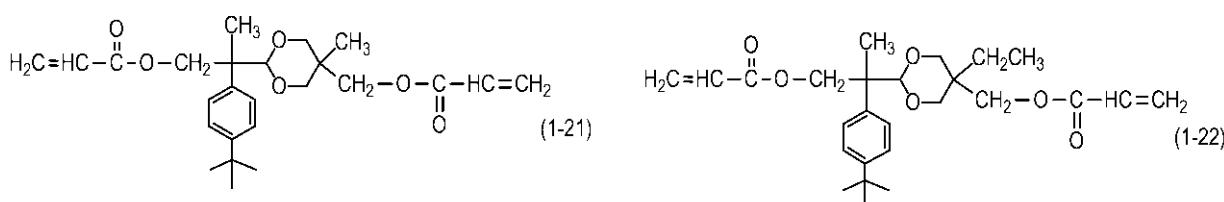
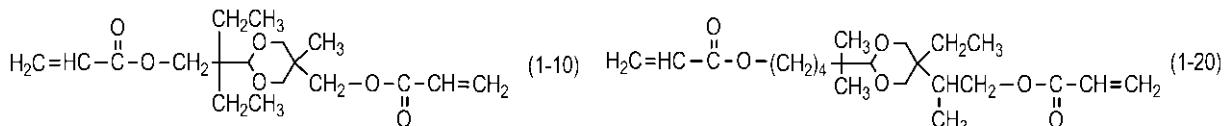
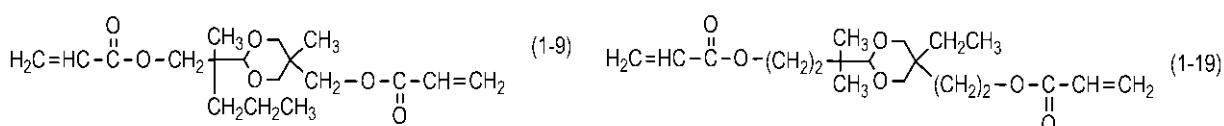
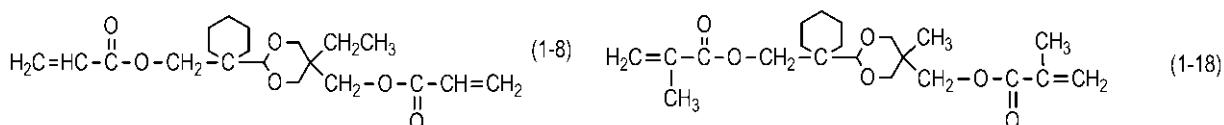
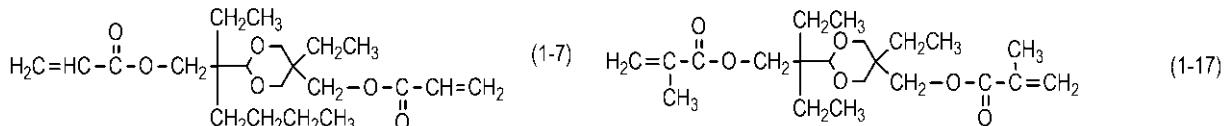
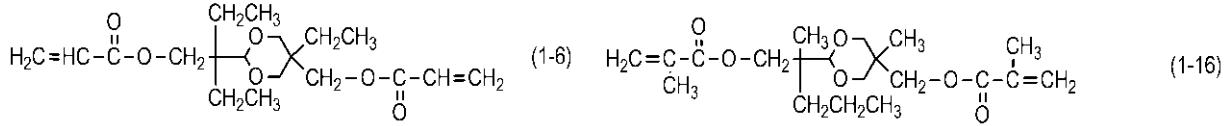
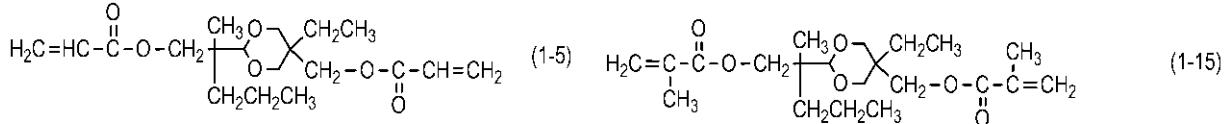
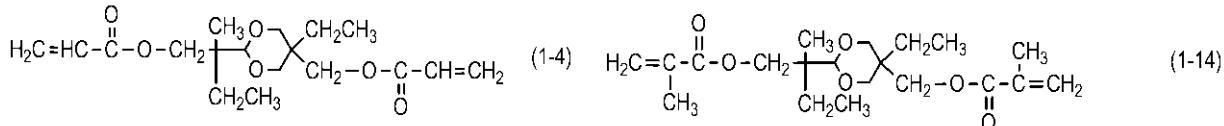
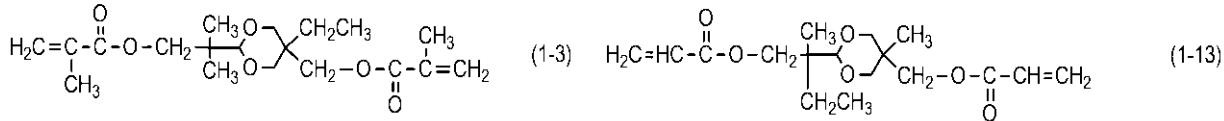
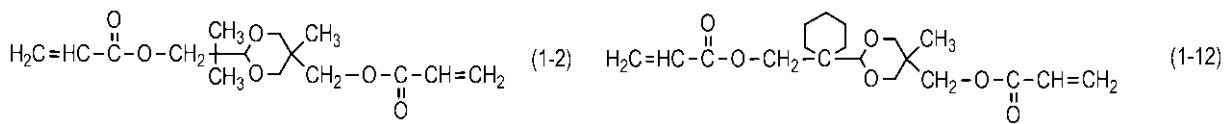
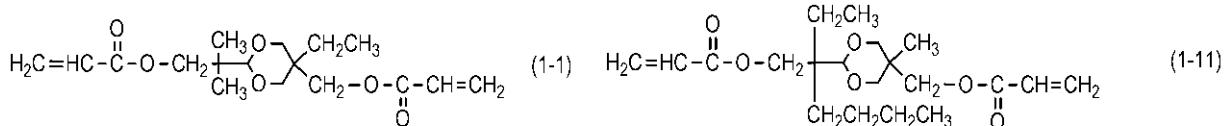
表面層25は、重合性化合物と、重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子とを含有する組成物の共重合物を含有し、重合性化合物は、式(1)で示される化合物を含有する。

30

## 【0057】

式(1)で示される化合物としては、例えば、式(1-1)～(1-22)で示される化合物が挙げられる。

## 【化6】



## 【0058】

重合性化合物としては、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物および/または連鎖重合性官能基を有する非正孔輸送性化合物を用いても良い。連鎖重合性官能基としては、下記式 (P-1) ~ (P-7) で示される基を含む連鎖重合が可能な官能基を示す一群から選ばれることが好ましい。この連鎖重合性官能基を有する連鎖重合性化合物が重合し、電子写真感光体の表面層が緻密な架橋構造をとるため、良好な耐摩耗性を示す電子写真

10

20

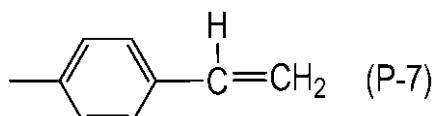
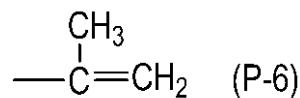
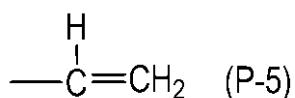
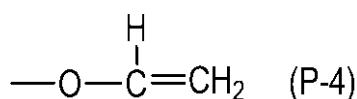
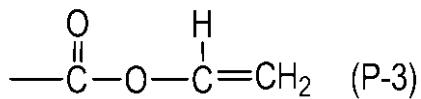
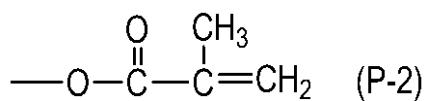
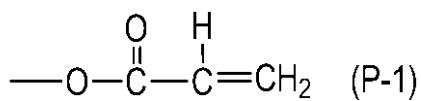
30

40

50

感光体を得ることができる。

【化7】



【0059】

これらの中でも、式(P-1)または(P-2)のいずれかが特に好ましく、より良好な耐摩耗性を示す電子写真感光体を得ることができる。

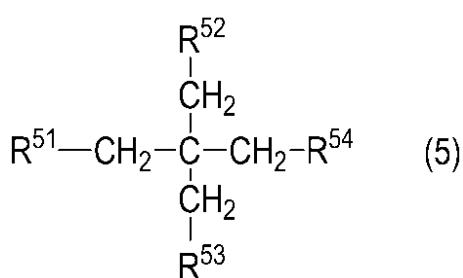
【0060】

連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物としては、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。

【0061】

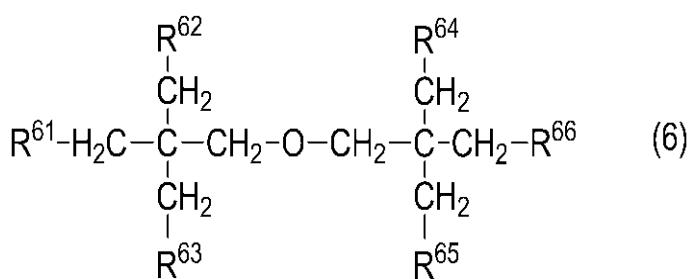
連鎖重合性官能基を有する非正孔輸送性化合物としては、下記式(5)または(6)で示される化合物のいずれかであることが好ましく、より良好な耐摩耗性を示す電子写真感光体を得ることができる。

【化8】



(式(5)中、R<sup>51</sup>～R<sup>54</sup>は、それぞれ水素、炭素数1以上2以下のアルキル基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基のいずれかであり、式(5)で示される化合物中のアクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の総数は3または4である。)

【化9】



10

20

30

40

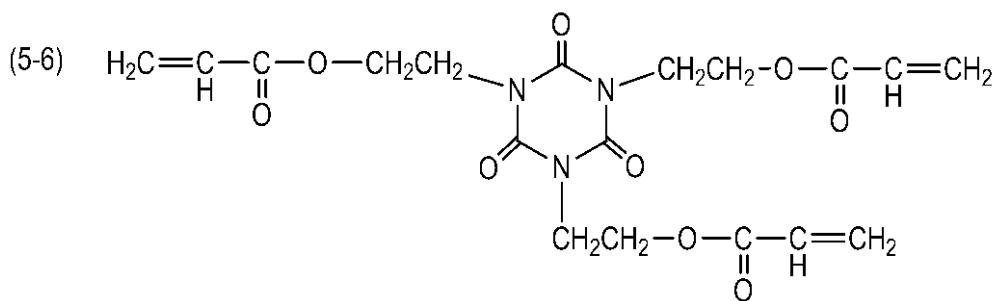
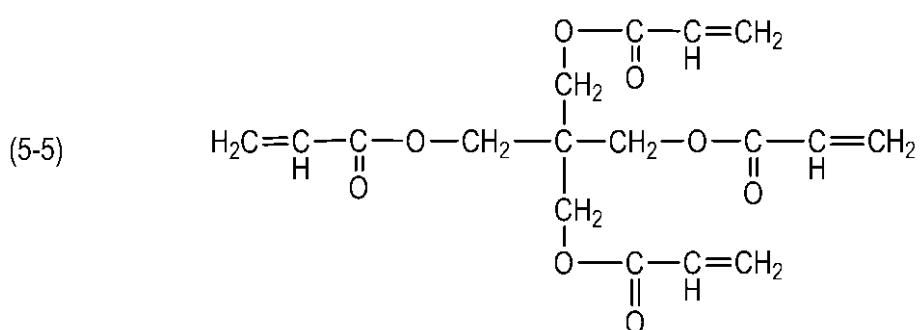
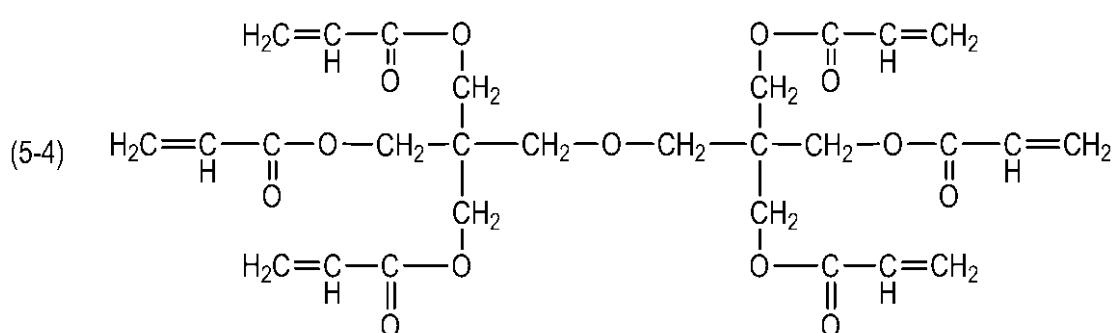
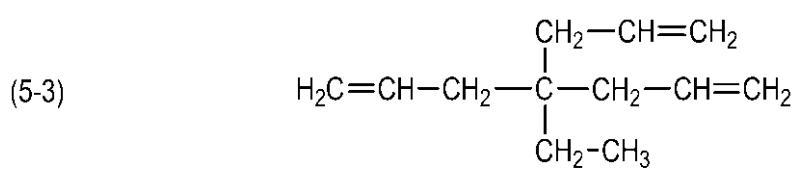
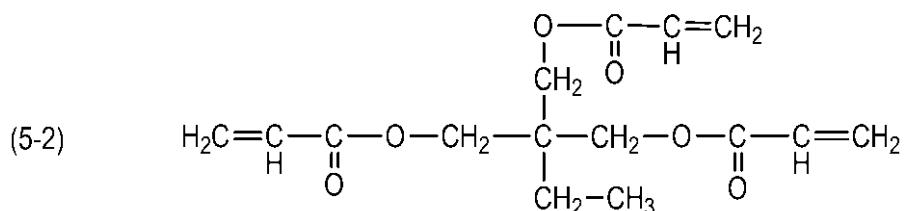
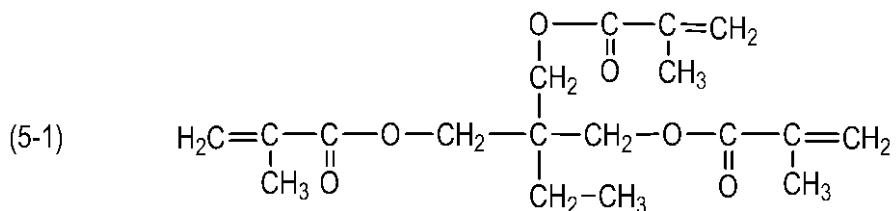
50

(式(6)中、 $R^{6-1} \sim R^{6-6}$ は、それぞれ水素、炭素数1以上2以下のアルキル基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基のいずれかであり、式(5)で示される化合物中のアクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の総数は3以上6以下である。)

【0062】

以下に、連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物、および連鎖重合性官能基を有する非正孔輸送性化合物の具体例(5-1)から(5-12)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【化10】



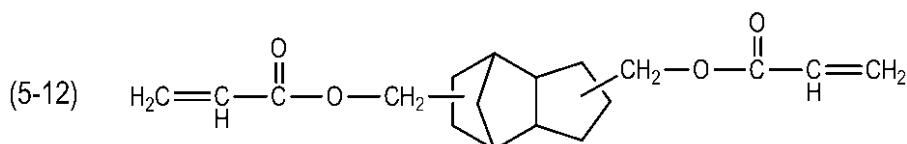
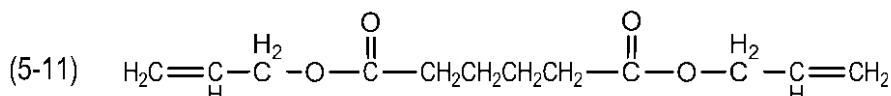
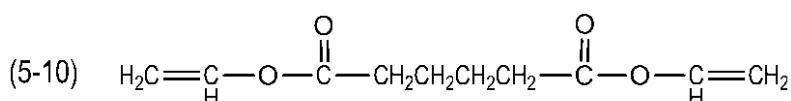
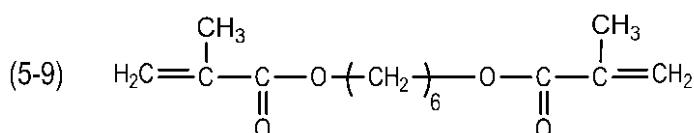
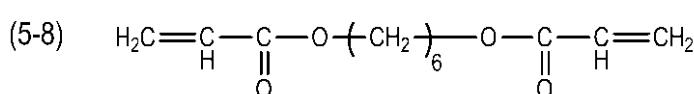
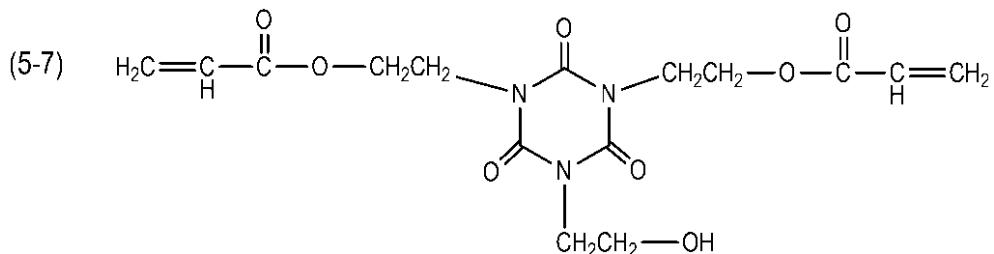
10

20

30

40

## 【化11】



## 【0063】

表面層25は、重合性官能基を有するモノマーを含有する組成物を重合することで硬化膜として形成してもよい。その際の反応としては、熱重合反応、光重合反応、放射線重合反応などが挙げられる。重合性官能基を有するモノマーが有する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、などが挙げられる。重合性官能基を有するモノマーとして、電荷輸送能を有する材料を用いてもよい。

## 【0064】

表面層25は、非重合性の正孔輸送化合物を含有しても良い。非重合性の正孔輸送性化合物としては、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。なかでも式(4)、(4')、(4'')で示される化合物であることが好ましく、正孔輸送性化合物の凝集が抑制されるため、より良好な電気特性を示す電子写真感光体を得ることができる。

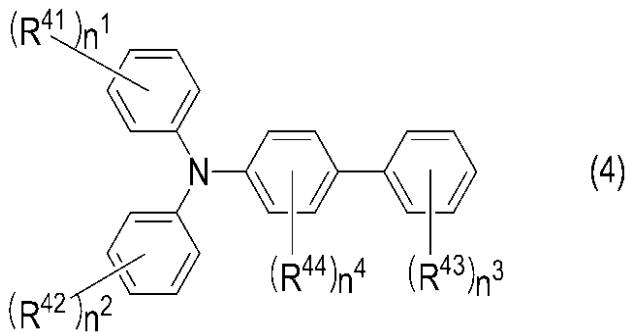
10

20

30

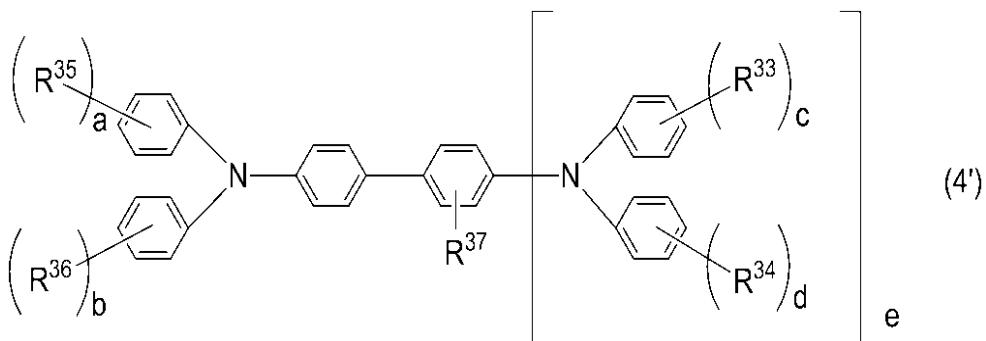
40

## 【化12】



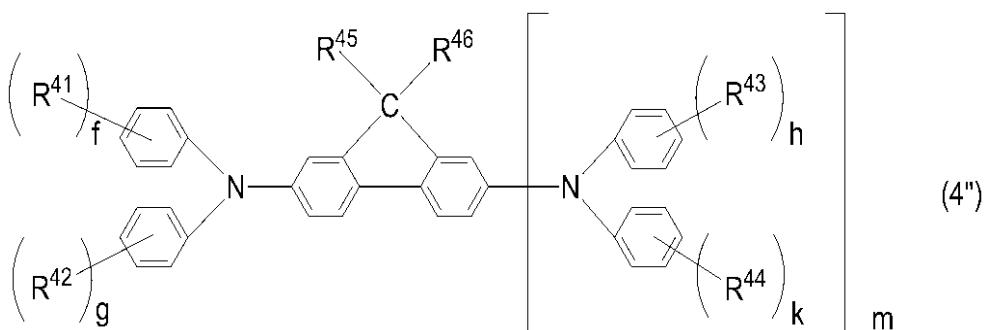
(式(4)中、 $R^{41 \sim 4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基であり、 $n^1 \sim n^3$ は1以上5以下の整数、 $n^4$ は1以上4以下の整数である。また、 $n^1 \sim n^4$ が2以上の整数である場合、これら複数の基は同一であっても、異なっていてもよい。)

## 【化13】



(式(4')中、 $R^{33 \sim 36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上4以下のアルキル基を示す。 $R^{37}$ は、炭素数1以上4以下のアルキル基または炭素数1以上4以下のアルコキシ基を示す。a、b、cおよびdは0～5を示す。eは0または1を示す。)

## 【化14】

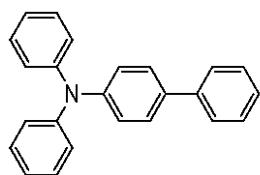


(式(4'')中、 $R^{41 \sim 4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上3以下のアルキル基、炭素数1以上3以下のアルコキシ基を示す。 $R^{45}$ および $R^{46}$ は、それぞれ独立に、炭素数1以上8以下のアルキル基を示す。f、g、hおよびkは0～5を示す。mは0または1を示す。)

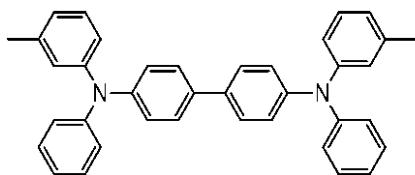
## 【0065】

以下に、式(4)、(4')、(4'')で示される化合物の具体例として、例示化合物(4-1)から(4-9)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

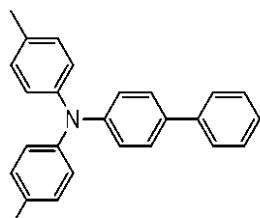
## 【化15】



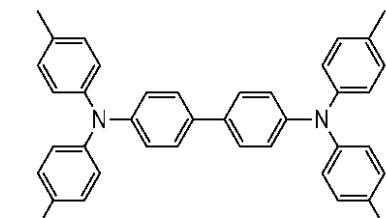
(4-1)



(4-6)

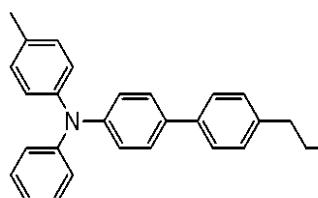


(4-2)

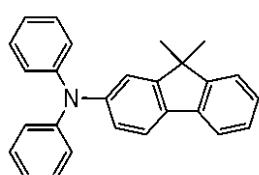


(4-7)

10

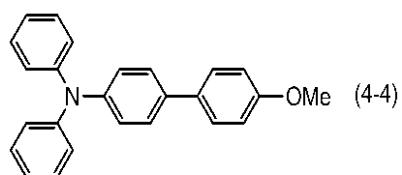


(4-3)

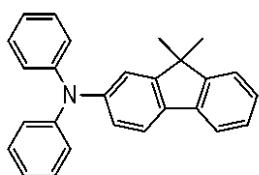


(4-8)

20

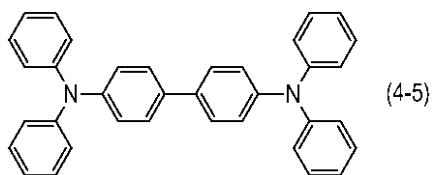


(4-4)



(4-9)

30



(4-5)

## 【0066】

表面層25に含有させる重合性官能基を表面に有する金属酸化物粒子は、表面処理剤を用いて金属酸化物粒子（基材金属酸化物粒子）を表面処理することで得られる。

## 【0067】

基材となる金属酸化物粒子としては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウムなどが挙げられる。なかでも、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンが好ましい。これらの金属酸化物粒子は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0068】

表面処理に用いる表面処理剤は、連鎖重合性官能基を有する。例えば、式（P-1）～（P-7）で示される基を含む連鎖重合が可能な官能基を示す一群から選ばれる連鎖重合性官能基を有することが好ましい。これらの中でも、メタクリロイル基またはアクリロイル基を有する式（P-1）または（P-2）で示される基のいずれかが特に好ましく、より良好な耐摩耗性を示す電子写真感光体を得ることができる。

表面処理剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

50

## 【 0 0 6 9 】

金属酸化物粒子を表面処理する方法は、一般的な方法が用いられる。たとえば、乾式法や湿式法が挙げられる。

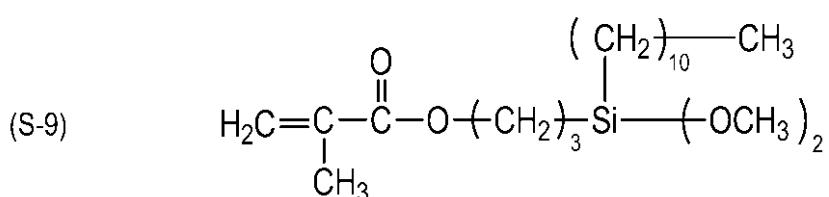
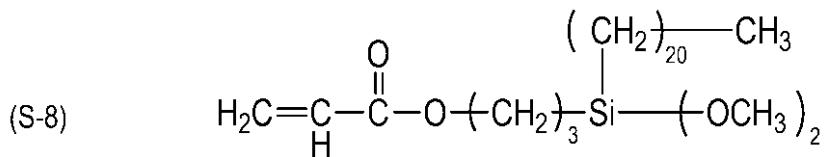
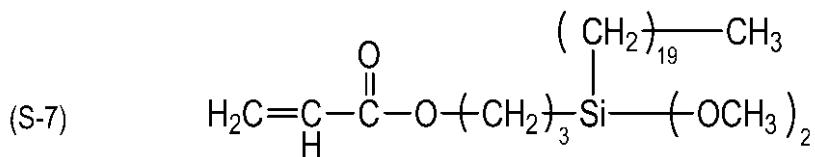
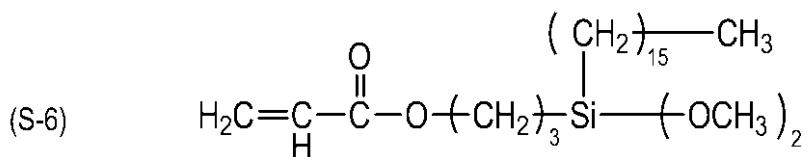
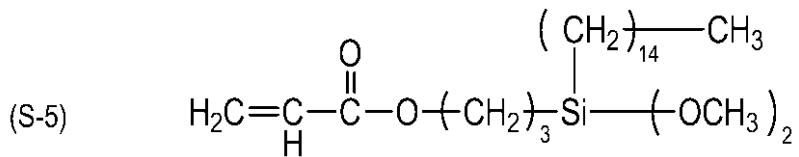
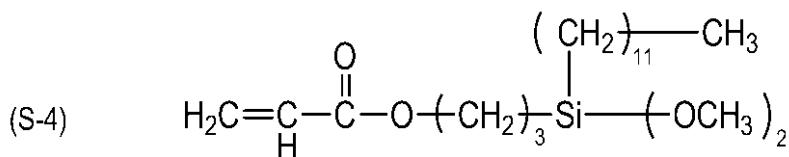
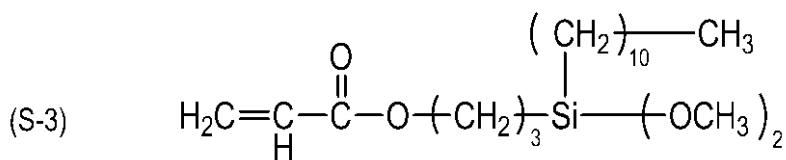
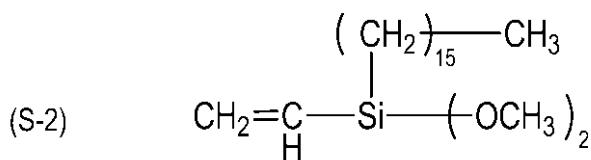
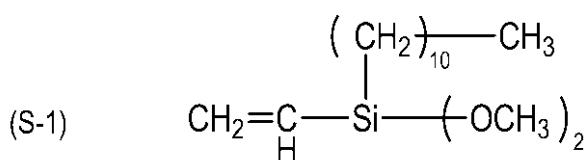
## 【 0 0 7 0 】

以下に、表面処理剤の具体例（S-1）から（S-18）を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【化16】

No.

## 表面処理剤



10

20

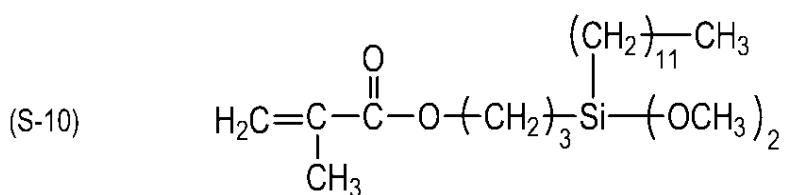
30

40

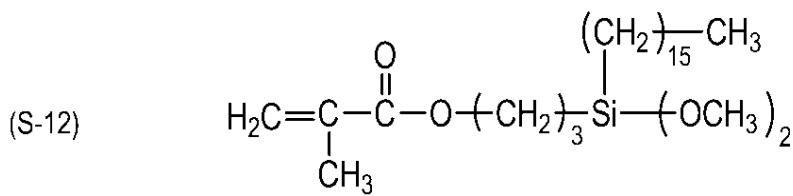
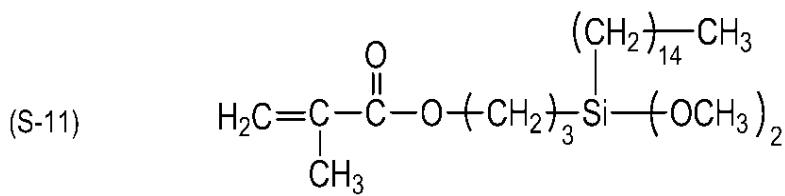
【化17】

No.

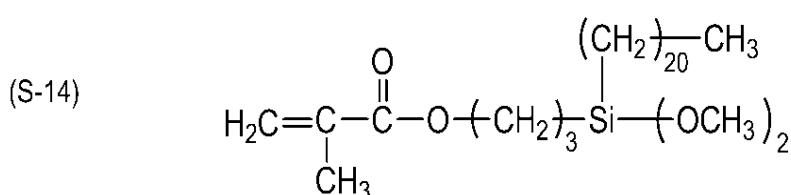
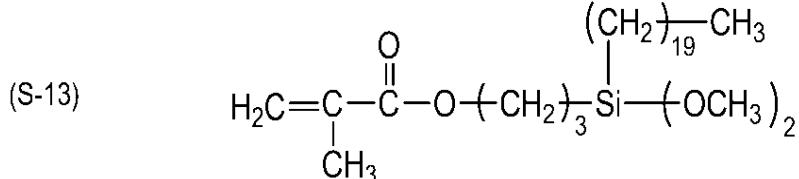
## 表面処理剤



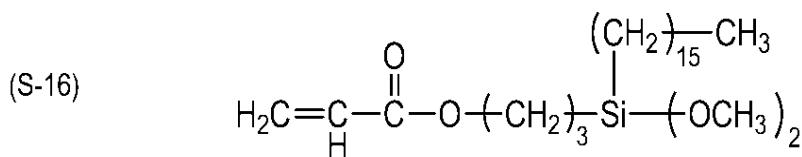
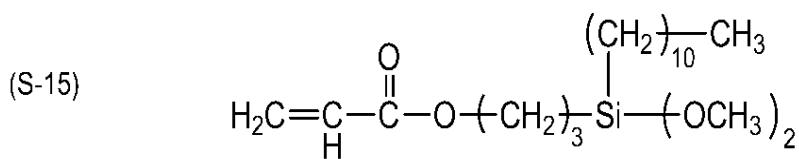
10



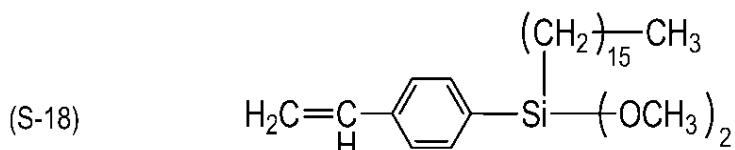
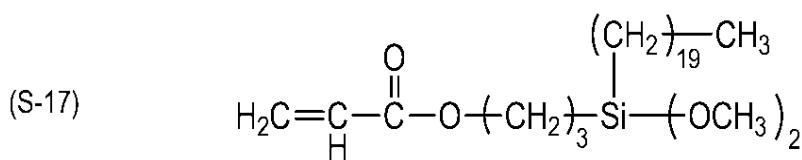
20



30



40



50

【0071】

表面層 25 に含まれる金属酸化物粒子の数平均一次粒径は、5 nm 以上 0.5 μm 以下であることが好ましく、20 nm 以上 0.4 μm 以下であることがさらに好ましい。

【0072】

表面層には、樹脂を含有させても良い。樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂が好ましい。

【0073】

また、表面層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、滑り性付与剤、耐摩耗性向上剤、などの添加剤を含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、シロキサン変性樹脂、シリコーンオイル、フッ素樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、シリカ粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。

【0074】

表面層は、上記の各材料および溶剤を含有する表面層用塗布液を調製し、この塗膜を感光層（電荷輸送層 24）上に形成し、乾燥および／または硬化させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、スルホキシド系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0075】

表面層の平均膜厚は、0.1 μm 以上 1.5 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以上 1.0 μm 以下であることがより好ましい。

【0076】

<電子写真感光体の表面加工>

本発明において、電子写真感光体の表面加工を行ってもよい。表面加工を行うことで、電子写真感光体に接触させるクリーニング手段（クリーニングブレード）の挙動をより安定化させることができる。表面加工の方法として、凸部を有するモールドを電子写真感光体の表面に圧接し、形状転写を行う方法や、機械的研磨による凹凸形状付与を行う方法が挙げられる。このように、電子写真感光体の表面層に凹部または凸部を設けることで、電子写真感光体に接触させるクリーニング手段の挙動をより安定化させることができる。

【0077】

上記凹部または凸部は、電子写真感光体の表面の全域に形成されていてもよいし、電子写真感光体の表面の一部分に形成されていてもよい。凹部または凸部が電子写真感光体の表面の一部分に形成されている場合は、少なくともクリーニング手段（クリーニングブレード）との接触領域の全域には凹部または凸部が形成されていることが好ましい。

【0078】

凹部を形成する場合は、凹部に対応した凸部を有するモールドを電子写真感光体の表面に圧接し、形状転写を行うことにより、電子写真感光体の表面に凹部を形成することができる。

【0079】

[プロセスカートリッジ、電子写真装置]

本発明のプロセスカートリッジは、これまで述べてきた本発明の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とする。

【0080】

また、本発明の電子写真装置は、これまで述べてきた電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする。

【0081】

図 2 に、電子写真感光体 1 を備えたプロセスカートリッジ 11 を有する電子写真装置の概略構成の一例を示す。

円筒状（ドラム状）の電子写真感光体 1 は、軸 2 を中心に矢印方向に所定の周速度（プ

10

20

30

40

50

ロセススピード)で回転駆動される。電子写真感光体1の表面は、回転過程において、帯電手段3により、正または負の所定電位に帯電される。なお、図2においては、ローラー型帯電部材によるローラー帯電方式を示しているが、コロナ帯電方式、近接帯電方式、注入帯電方式などの帯電方式を採用してもよい。帯電された電子写真感光体1の表面には、露光手段(不図示)から露光光4が照射され、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。露光光4は、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された光であり、例えば、スリット露光やレーザービーム走査露光などの像露光手段から出力される。電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、現像手段5内に収容されたトナーで現像(正規現像または反転現像)され、電子写真感光体1の表面にはトナー像が形成される。電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像は、転写手段6により、転写材7に転写される。このとき、転写手段6には、バイアス電源(不図示)からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。また、転写材7が紙である場合、転写材7は給紙部(不図示)から取り出されて、電子写真感光体1と転写手段6との間に電子写真感光体1の回転と同期して給送される。電子写真感光体1からトナー像が転写された転写材7は、電子写真感光体1の表面から分離されて、定着手段8へ搬送され、トナー像の定着処理を受けることにより、画像形成物(プリント、コピー)として電子写真装置の外へプリントアウトされる。電子写真装置は、転写後の電子写真感光体1の表面に残ったトナーなどの付着物を除去するための、クリーニング手段9を有していてもよい。また、クリーニング手段を別途設けず、上記付着物を現像手段などで除去する、いわゆる、クリーナーレスシステムを用いてもよい。本発明においては、上記の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、およびクリーニング手段9などから選択される構成要素のうち、複数の構成要素を容器に納め、一体に支持してプロセスカートリッジ11を形成し、それを電子写真装置本体に対して着脱自在に構成できる。例えば以下のように構成する。帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段9から選択される少なくとも1つを、電子写真感光体1とともに一体に支持してカートリッジ化する。これを、電子写真装置本体のレールなどの案内手段12を用いて、電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。電子写真装置は、電子写真感光体1の表面を、前露光手段(不図示)からの前露光光10により除電処理する除電機構を有していてもよい。また、本発明のプロセスカートリッジ11を電子写真装置本体に着脱するために、レールなどの案内手段12を設けてもよい。本発明の電子写真装置は、電子写真感光体1、ならびに、帯電手段3、露光手段、現像手段5および転写手段6からなる群より選択される少なくとも1つの手段を有することを特徴とする。

#### 【0082】

本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンター、LEDプリンター、複写機、ファクシミリ、および、これらの複合機などに用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0083】

以下、実施例および比較例を用いて本発明を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、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

#### 【0084】

#### 【実施例1】

##### ・支持体

支持体(導電性支持体)として、円筒状アルミニウムシリンダー(JIS-A3003、アルミニウム合金、直径30mm、長さ357.5mm、肉厚1.0mm)を用いた。

#### 【0085】

##### ・下引き層の形成

ポリアミド樹脂(商品名:CM8000、東レ社製)1部をメタノール10部に溶解させた。この溶液に、酸化チタン粒子(商品名:SMT500SAS、ティカ社製)3部を加え、これを直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で23±3 雰囲気

10

20

30

40

50

下で 10 時間分散し、下引き層用塗布液を調製した。

得られた下引き層用塗布液を前記支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 110 で 20 分間乾燥させることによって、膜厚が 2.0  $\mu\text{m}$  の下引き層を形成した。

#### 【0086】

##### ・電荷発生層の形成

- クロロナフタレン 100 部中、o-フタロジニトリル 5.0 部、四塩化チタン 2.0 部を 200 にて 3 時間加熱攪拌した後、50 まで冷却して析出した結晶を濾別してジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次に、これを 100 に加熱した N, N-ジメチルホルムアミド 100 部で攪拌洗浄し、次いで 60 のメタノール 100 部で 2 回洗浄を繰り返し濾別した。さらに、この得られたペーストを脱イオン水 100 部中 80 で 1 時間攪拌し、濾別して青色のチタニルフタロシアニン顔料を得た。次に、この顔料を濃硫酸 30 部に溶解させ 20 の脱イオン水 300 部中に攪拌下で滴下して再析出し、濾過して十分に水洗し、非晶質チタニルフタロシアニンを得た。

10

#### 【0087】

- クロロナフタレン 150 部に、上述の方法で得られた非晶質チタニルフタロシアニン 8 部、および 2,3-ブタンジオール（東京化成工業（株）製）2.0 部を混合し、温度 180 で 6 時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後濾別し、メタノールで洗浄を繰り返し、減圧乾燥することにより、チタニルフタロシアニンと 2,3-ブタンジオールの反応生成物である電荷発生物質 G-1 を得た。

20

#### 【0088】

電荷発生物質 G-1 は、マススペクトルにおいて  $m/z = 648$  にピークを示した。また、IRスペクトルにおいて  $630 \text{ cm}^{-1}$  付近の O-Ti-O 構造に由来すると考えられる吸収が見られた。以上のことから、電荷発生物質 G-1 が、2,3-ブタンジオール付加体チタニルフタロシアニンの単一結晶であると推定した。

#### 【0089】

次に、電荷発生物質 G-1 を 20 部、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：#6000-C、電気化学工業（株）製）10 部、酢酸 t-ブチル 700 部、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン 300 部を混合した。その後、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミルにて  $23 \pm 3$  の霧囲気下で 10 時間分散処理し、電荷発生層用塗布液を調製した。

30

この電荷発生層用塗布液を前記下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 10 分間 90 で乾燥させることによって、膜厚が 0.3  $\mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

#### 【0090】

##### ・電荷輸送層の形成

次に、式（2-1）で示される化合物 225 部、ポリカーボネート樹脂（商品名：Z300、三菱ガス化学（株）製）300 質量部、酸化防止剤（商品名：Irganox 1010、日本チバガイギー（株）製）6 部、シリコーンオイル KF-54（信越化学（株）製）1 質量部を、テトラヒドロフラン 1600 質量部、およびトルエン 400 質量部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。

40

この電荷輸送層用塗布液を前記電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 100 で 30 分間乾燥させることによって、膜厚 20  $\mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。

。

#### 【0091】

##### ・表面層の形成

酸化スズ粒子（数平均一次粒径 15 nm）100 質量部、シランカップリング剤（商品名：KBM-503、信越シリコーン（株）製）30 質量部、メチルエチルケトン 900 質量部を湿式サンドミルに投入し、更に直径 0.5 mm のガラスビーズを加えて 6 時間の分散処理を行なった。その後、メチルエチルケトンとガラスビーズをろ別し、60 の乾燥処理を行ないメタクリロイルオキシ基を有するシランカップリング剤で表面処理された酸化スズ粒子 M1 を得た。

50

## 【0092】

前記酸化スズ粒子M1を15部、式(1-1)で示される化合物60部、式(4-3)で示される化合物25部、重合開始剤(商品名:イルガキュア819、BASFジャパン社製)、2-ブタノール320部、テトラヒドロフラン40部を混合した。その後、直径0.5mmのガラスピーブを用いたサンドミルにて23±3の雰囲気下で6時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。

この表面層用塗布液を前記電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、窒素雰囲気下にてメタルハライドランプを用いて、光源から感光体表面までの距離50mm、ランプ出力を4kWの条件で1分間紫外線を塗膜に照射した。得られた塗膜を80で70分間乾燥させ、膜厚7μmの表面層を形成した。

このようにして、電子写真感光体を作製した。

## 【0093】

## 〔実施例2〕

シランカップリング剤(商品名:KBM-503、信越シリコーン(株)製)をシランカップリング剤(商品名:KBM-5103、信越シリコーン(株)製)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0094】

## 〔実施例3〕

酸化スズ粒子(数平均一次粒径15nm)を酸化チタン粒子(商品名:CEL、ルチル化率:99.1%、石原産業株式会社製)に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0095】

## 〔実施例4〕

式(2-1)で示される化合物を式(2-2)で示される化合物に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0096】

## 〔実施例5〕

-クロロナフタレン150部に、実施例1に記載の方法で得られた非晶質チタニルフタロシアニン8部、および2,3-ブタンジオール(東京化成工業(株)製)0.75部を混合し、温度60で6時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後濾別し、メタノールで洗浄を繰り返し、減圧乾燥することにより、チタニルフタロシアニンと2,3-ブタンジオールの反応生成物である電荷発生物質G-2を得た。

電荷発生物質G-2は、マススペクトルにおいてm/Z=576、および648にピークを示した。また、IRスペクトルにおいて970cm⁻¹付近のTi=O構造に由来すると考えられる吸収、および630cm⁻¹付近のO-Ti-O構造に由来すると考えられる吸収が見られた。以上のことから、電荷発生物質G-2が、2,3-ブタンジオール付加体チタニルフタロシアニンと、未付加体チタニルフタロシアニンの混晶であると推定した。

## 【0097】

電荷発生物質G-1を電荷発生物質G-2に変更して電荷発生層用塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0098】

## 〔実施例6〕

式(4-3)で示される化合物を式(4-4)で示される化合物に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0099】

## 〔実施例7〕

式(1-1)で示される化合物を式(1-3)で示される化合物に変更して表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0100】

10

20

30

40

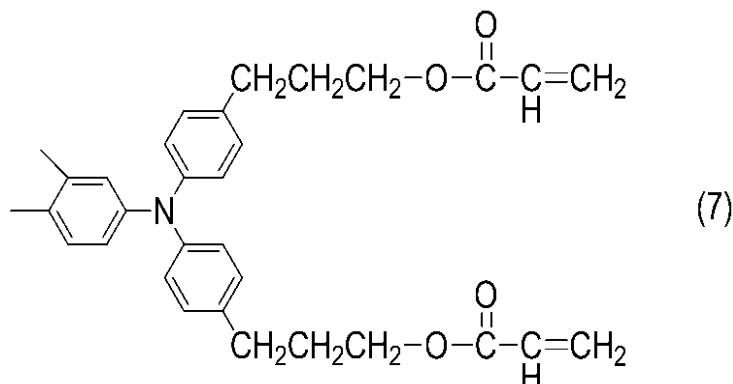
50

### [ 实施例 8 ]

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子M1を15部、下記式(7)で示される化合物15部、式(1-1)で示される化合物60部、式(4-3)で示される化合物10部、重合開始剤(商品名:イルガキュア819、BASFジャパン社製)、2-ブタノール320部、テトラヒドロフラン40部を混合した。その後、直径0.5mmのガラスビーズを用いたサンドミルにて23±3の雰囲気下で6時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。

【化 1 8】

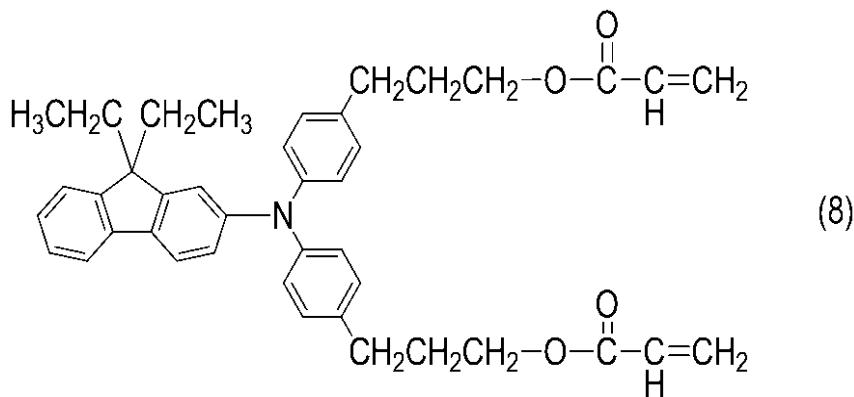


【 0 1 0 1 】

### 〔実施例9〕

式(7)で示される化合物を下記式(8)で示される化合物に変更して表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例8と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【化 1 9】



【 0 1 0 2 】

### [ 实 施 例 1 0 ]

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子M1を15部、式(1-1)で示される化合物35部、式(5-1)で示される化合物25部、式(4-3)で示される化合物25部、重合開始剤(商品名:イルガキュア819、BASFジャパン社製)、2-ブタノール320部、テトラヒドロフラン40部を混合した。その後、直径0.5mmのガラスピーブを用いたサンドミルにて23±3の雰囲気下で6時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。

【 0 1 0 3 】

### [ 实 施 例 1 1 ]

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子M1を12部、式(1-1)で示される化合物15部、式(4-3)

で示される化合物 25 部、重合開始剤（商品名：イルガキュア 819、BASF ジャパン社製）、2-ブタノール 320 部、テトラヒドロフラン 40 部を混合した。その後、直径 0.5 mm のガラスピーブーズを用いたサンドミルにて 23 ± 3 の雰囲気下で 6 時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。

## 【0104】

## 〔実施例 12〕

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子 M1 を 1.4 部、式（1-1）で示される化合物 60 部、式（4-3）で示される化合物 25 部、重合開始剤（商品名：イルガキュア 819、BASF ジャパン社製）、2-ブタノール 320 部、テトラヒドロフラン 40 部を混合した。その後、直径 0.5 mm のガラスピーブーズを用いたサンドミルにて 23 ± 3 の雰囲気下で 6 時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。 10

## 【0105】

## 〔実施例 13〕

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子 M1 を 1.5 部、式（1-1）で示される化合物 10 部、式（4-3）で示される化合物 25 部、重合開始剤（商品名：イルガキュア 819、BASF ジャパン社製）、2-ブタノール 320 部、テトラヒドロフラン 40 部を混合した。その後、直径 0.5 mm のガラスピーブーズを用いたサンドミルにて 23 ± 3 の雰囲気下で 6 時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。 20

## 【0106】

## 〔実施例 14〕

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子 M1 を 1.3 部、式（1-1）で示される化合物 60 部、式（4-3）で示される化合物 25 部、重合開始剤（商品名：イルガキュア 819、BASF ジャパン社製）、2-ブタノール 320 部、テトラヒドロフラン 40 部を混合した。その後、直径 0.5 mm のガラスピーブーズを用いたサンドミルにて 23 ± 3 の雰囲気下で 6 時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。 30

## 【0107】

## 〔実施例 15〕

シランカップリング剤（商品名：KBM-503、信越シリコーン（株）製）をシランカップリング剤（商品名：KBM-1003、信越シリコーン（株）製）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0108】

## 〔実施例 16〕

酸化スズ粒子（数平均一次粒径 15 nm）を - アルミナ（商品名：スミコランダム A A-03、住友化学工業社製）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。 40

## 【0109】

## 〔実施例 17〕

式（2-1）で示される化合物を前記式（4-7）で示される化合物に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0110】

## 〔実施例 18〕

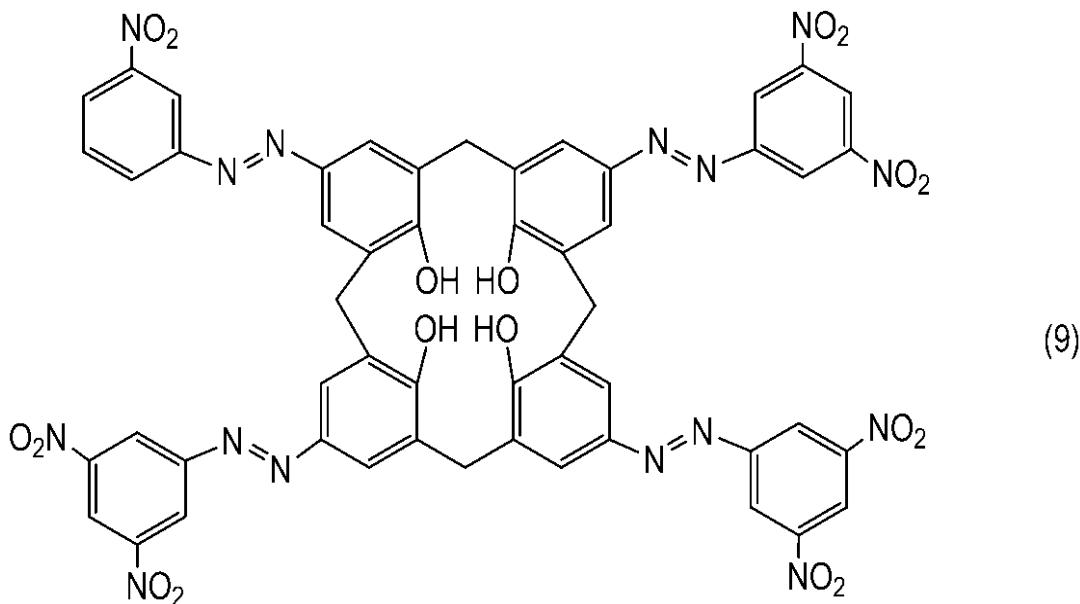
以下のように、電荷発生層用塗布液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

CuK 特性 X 線回折におけるプラッギング角  $2 \pm 0.2^\circ$  の  $7.4^\circ$  および  $28.1^\circ$

50

に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）4部、および、下記構造式（9）で示される化合物0.04部を、シクロヘキサン100部にポリビニルブチラール（商品名：エスレック BX-1、積水化学工業（株）製）2部を溶解させた液に加えた。その後、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミルにて23±3の雰囲気下で1時間分散処理し、分散処理後、酢酸エチル100部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

【化20】

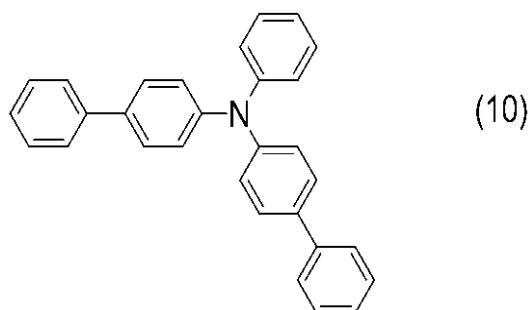


【0111】

〔実施例19〕

式（4-3）で示される化合物を下記式（10）で示される化合物に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【化21】



【0112】

〔実施例20〕

式（1-1）で示される化合物を、式（1-5）で示される化合物に変更して表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0113】

〔実施例21〕

式（1-1）で示される化合物を、式（1-6）で示される化合物に変更して表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0114】

〔実施例22〕

式（4-3）で示される化合物を前記式（10）で示される化合物に変更したこと以外は、実施例21と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0115】

〔実施例23〕

50

以下のように、電荷発生層用塗布液を調製したこと以外は、実施例22と同様にして電子写真感光体を作製した。

CuK 特性X線回折におけるプラッギング角  $2 \pm 0.2^\circ$  の  $7.4^\circ$  および  $28.1^\circ$  に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）4部、および、前記構造式（10）で示される化合物0.04部を、シクロヘキサン100部にポリビニルブチラール（商品名：エスレックBX-1、积水化学工業（株）製）2部を溶解させた液に加えた。その後、直径1mmのガラスピーブズを用いたサンドミルにて  $23 \pm 3$  の雰囲気下で1時間分散処理し、分散処理後、酢酸エチル100部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

【0116】

〔実施例24〕

式（2-1）で示される化合物を前記式（9）で示される化合物に変更したこと以外は、実施例23と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0117】

〔実施例25〕

酸化スズ粒子（数平均一次粒径15nm）を - アルミナ（商品名：スミコランダムA A-03、住友化学工業社製）に変更したこと以外は、実施例24と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0118】

〔実施例26〕

シランカップリング剤（商品名：KBM-503、信越シリコーン（株）製）をシランカップリング剤（商品名：KBM-1003、信越シリコーン（株）製）に変更したこと以外は、実施例25と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0119】

〔実施例27〕

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子M1を15部、式（1-1）で示される化合物10部、式（4-3）で示される化合物25部、重合開始剤（商品名：イルガキュア819、BASFジャパン社製）、2-ブタノール320部、テトラヒドロフラン40部を混合した。その後、直径0.5mmのガラスピーブズを用いたサンドミルにて  $23 \pm 3$  の雰囲気下で6時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。

【0120】

〔実施例28〕

以下のように、表面層用塗布液を調製したこと以外は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作製した。

前記酸化スズ粒子M1を1.3部、式（1-1）で示される化合物60部、式（4-3）で示される化合物25部、重合開始剤（商品名：イルガキュア819、BASFジャパン社製）、2-ブタノール320部、テトラヒドロフラン40部を混合した。その後、直径0.5mmのガラスピーブズを用いたサンドミルにて  $23 \pm 3$  の雰囲気下で6時間分散処理し、表面層用塗布液を調製した。

【0121】

〔比較例1〕

式（1-1）で示される化合物を用いなかったこと以外は、実施例6と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0122】

〔比較例2〕

式（1-1）で示される化合物を用いなかったこと以外は、実施例10と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0123】

10

20

30

40

50

## 〔比較例3〕

式(1-1)で示される化合物を用いなかつこと以外は、実施例5と同様にして、電子写真感光体を作製した。

## 【0124】

## 【表1】

(表1)

実施例	表面層構成			
	重合性化合物	表面処理金属酸化物粒子		$M_\alpha/M_\beta$
		表面処理剤	金属酸化物粒子	
実施例1	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例2	式(1-1)で示される化合物	KBM-5103	酸化スズ	4
実施例3	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化チタン	4
実施例4	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例5	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例6	式(1-1)で示される化合物 式(4-4)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例7	式(1-3)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例8	式(1-1)で示される化合物 式(7)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例9	式(1-1)で示される化合物 式(8)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例10	式(1-1)で示される化合物 式(A-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	2
実施例11	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	1.3
実施例12	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	43
実施例13	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	0.7
実施例14	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	46
実施例15	式(1-1)で示される化合物	KBM-1003	酸化スズ	4
実施例16	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	$\alpha$ -アルミナ	4
実施例17	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例18	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例19	式(1-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例20	式(1-5)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例21	式(1-6)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例22	式(1-6)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例23	式(1-6)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例24	式(1-6)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	4
実施例25	式(1-6)で示される化合物	KBM-503	$\alpha$ -アルミナ	4
実施例26	式(1-6)で示される化合物	KBM-1003	$\alpha$ -アルミナ	4
実施例27	式(1-1)で示される化合物	KBM-1003	酸化スズ	0.7
実施例28	式(1-1)で示される化合物	KBM-1003	酸化スズ	46
比較例1	式(4-4)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	0
比較例2	式(A-1)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	0
比較例3	式(4-3)で示される化合物	KBM-503	酸化スズ	0

## 【0125】

## &lt;電子写真感光体の評価&gt;

実施例1～28および比較例1～3に記載の方法で作製した電子写真感光体について、以下に示す方法で初期感度の評価および画像流れの評価を行った。

## 【0126】

## ・初期感度の評価

初期感度は、以下の方法で行った。感光体試験装置(商品名: CYNTHIA59、ジ

10

20

30

40

50

エンテック（株）製）を用いて、常温常湿（23 / 50% RH）環境下、高温高湿（30 / 85% RH）環境下それぞれにおいて、電子写真感光体の表面が-700Vになるように帯電装置の条件を設定した。これに波長780nmの単色光を照射して-700Vの電位を-200Vまで下げるのに必要な光量を測定し、感度（ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）とした。

得られた感度について、以下の基準でレベルを評価した。本発明において、ランクAおよびBは初期感度が十分に得られており、ランクCは初期感度が不十分であると判断した。

ランクA：0.25  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  以上 0.30  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  未満

ランクB：0.30  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  以上 0.35  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  未満

ランクC：0.35  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  以上

このようにして評価した結果を表2に示す。

10

### 【0127】

#### ・画像流れの評価

画像評価は、以下の方法で行った。まず帯電工程の総放電電流量を70  $\mu\text{A}$  に設定し、装置内のカセットヒーター（ドラムヒーター）をオフにした。その後、画像比率5%のテストチャートを用いて10万枚連続の画像形成を行った。画像形成終了後、複写機への給電を停止し、3日間放置した。3日間放置後に複写機に再び給電を開始し、A4横サイズ紙にて、格子画像および平仮名の「いろは」が繰り返された文字画像（いろは画像）を出力した。

得られたA4全面の画像について、以下の基準で画像流れレベルを評価した。本発明において、ランクAおよびBは画像流れの抑制効果が十分に得られており、ランクCは画像流れの抑制効果が得られていると判断した。ランクDは画像流れの抑制効果が得られていないと判断した。

ランクA：格子画像、いろは画像共に画像欠陥が見られない

ランクB：格子画像が一部かすんでおり、いろは画像が一部薄くなる

ランクC：格子画像が部分的に消失しており、いろは画像が全面薄くなる

ランクD：格子画像が全面消失しており、いろは画像が全面薄くなる

このようにして、以下に示す評価装置1および2を用いて画像流れを評価した結果を表2に示す。

20

### 【0128】

#### 〔評価装置1〕

実施例1～28および比較例1～3において作製した電子写真感光体を、キヤノン（株）製の複写機imageRUNNER（iR）（登録商標）-ADV C5051の改造機（帯電手段は直流電圧に交流電圧を重畠した電圧をローラー型の接触帯電部材（帯電ローラー）を電子写真感光体に当接して印加する方式、露光手段はレーザー像露光方式（波長780nm））に装着して評価を行った。

詳しくは、高温高湿（30 / 85% RH）環境下に上記評価装置を設置した。シアン色用のプロセスカートリッジに、作製した電子写真感光体を装着して、シアンのプロセスカートリッジのステーションに装着し、画像流れの評価を行った。

30

### 【0129】

#### 〔評価装置2〕

実施例1～28および比較例1～3において作製した電子写真感光体を、キヤノン（株）製の複写機iR-ADV C5051の改造機（帯電手段は直流電圧をローラー型の接触帯電部材（帯電ローラー）に印加する方式、露光手段はレーザー像露光方式（波長780nm））に装着して評価を行った。

詳しくは、高温高湿（30 / 85% RH）環境下に上記評価装置を設置した。シアン色用のプロセスカートリッジに、作製した電子写真感光体を装着して、シアンのプロセスカートリッジのステーションに装着し、画像流れの評価を行った。

40

### 【0130】

【表2】

(表2)

実施例	評価結果			
	初期感度		画像流れ	
	23°C 50%RH	30°C 85%RH	評価装置1	評価装置2
実施例1	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A
実施例8	A	A	A	B
実施例9	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A
実施例11	A	B	A	A
実施例12	A	B	A	A
実施例13	B	B	B	B
実施例14	B	B	B	B
実施例15	B	B	B	B
実施例16	B	B	B	B
実施例17	B	B	B	B
実施例18	B	C	C	B
実施例19	B	B	B	B
実施例20	B	B	B	B
実施例21	B	B	B	B
実施例22	B	B	B	C
実施例23	B	C	B	B
実施例24	C	C	C	C
実施例25	C	C	B	B
実施例26	C	C	B	B
実施例27	C	C	C	C
実施例28	C	C	C	C
比較例1	B	B	D	D
比較例2	B	B	D	D
比較例3	B	B	D	D

10

20

30

40

【0131】

表2に示す通り、本発明の電子写真感光体、ならびに本発明の電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジおよび電子写真装置であれば、画像流れの発生の抑制について良好な結果が得られることが分かる。比較例のように、表面層が式(1)で示される化合物を含有しない場合には、画像流れが発生しやすいため、本発明の目的を達成できないことが分かる。

【符号の説明】

【0132】

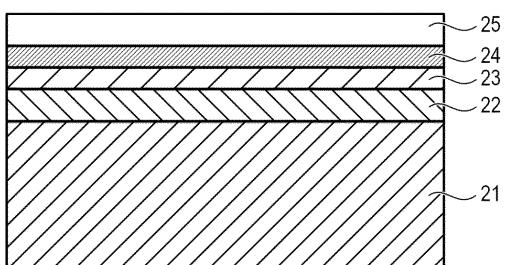
21 支持体

50

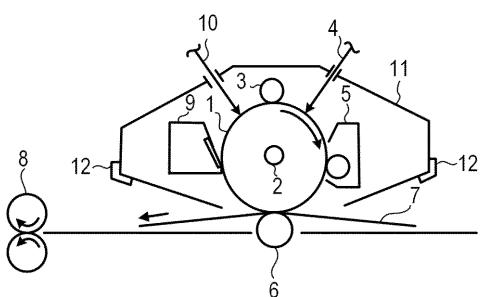
- 2 2 下引き層  
 2 3 電荷発生層  
 2 4 電荷輸送層  
 2 5 表面層  
 1 電子写真感光体  
 2 軸  
 3 帯電手段  
 4 露光光  
 5 現像手段  
 6 転写手段  
 7 転写材  
 8 定着手段  
 9 クリーニング手段  
 1 0 前露光光  
 1 1 プロセスカートリッジ  
 1 2 案内手段

10

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G	5/06	3 1 2
G 0 3 G	5/06	3 1 3

(72)発明者 中田 浩一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 鯨井 秀文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 森 春樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA13 AA14 AA19 AA20 AA39 BA39 BA58 BA64  
BB07 BB08 BB18 BB54 CA22 CA29 CA37 FA16 FA27