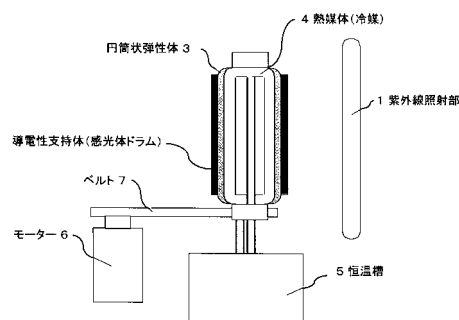




【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を順次設けてなる電子写真感光体の製造方法であって、

前記表面層は、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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを紫外線照射により光硬化して架橋樹脂層とされ、

前記紫外線照射時に、前記導電性支持体を該導電性支持体の内面に内接可能に構成された伸縮自在でかつ熱媒体の循環手段を有する円筒状弾性体により保持すると共に、

該円筒状弾性体を介して導電性支持体の温度を制御し、紫外線照射時における導電性支持体の温度を、紫外線照射開始時の所定温度よりも高温に変化させて光硬化させることを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記熱媒体が、液体であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記円筒状弾性体が、熱媒体の流入により膨張して前記導電性支持体の内面に内接・保持可能に構成され、かつ熱媒体の循環により温度制御可能とされた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の製造方法。

【請求項 4】

前記紫外線照射開始時における前記熱媒体の温度を 40 以下とすることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記紫外線照射時における熱媒体の温度を 5 以上 90 以下の範囲内で変化させることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】

前記紫外線照射を停止後、さらに円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を変えて導電性支持体を加熱することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 7】

前記紫外線照射を停止後、さらに円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を 90 以上 160 以下の範囲で変えて導電性支持体を加熱することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

30

【請求項 8】

前記円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を制御する手段として恒温槽を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 9】

前記円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を制御する手段として複数の恒温槽を使用することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 10】

導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を順次設けてなる電子写真感光体であって、該表面層が請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法により形成されたことを特徴とする電子写真感光体。

40

【請求項 11】

請求項 10 に記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の電子写真感光体を配備したことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 13】

請求項 10 に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング

50

手段及び除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段を有するものであって、画像形成装置本体に着脱可能としたことを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐摩耗性が高く、且つ安定な電気特性を維持して高品質の画像形成を長期間にわたり実現することのできる電子写真感光体とその製造方法、及びその電子写真感光体用いた画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、有機感光体（OPCとも略称される。）は、下記のような良好な性能に加えて様々な利点から、無機感光体に代わり複写機、ファクシミリ、レーザープリンタ及びこれらの複合機に多く用いられている。すなわち、有機感光体が用いられる理由としては、（１）光吸収波長域の広さ、及び吸収量の大きさ等の光学特性、（２）高感度、安定な帯電特性等の電気的特性、（３）材料の選択範囲の広さ、（４）製造の容易さ、（５）低コスト、（６）無毒性、等が挙げられる。

【0003】

一方最近、画像形成装置の小型化の要望から感光体の小径化が進み、機械の高速化やメンテナンスフリーの動きも加わり感光体の高耐久化が切望されるようになってきた。この観点からみると、有機感光体は、表面層が低分子電荷輸送材料と不活性高分子を主成分としているため一般に柔らかく、電子写真プロセスにおいて繰り返し使用された場合、現像システムやクリーニングシステムによる機械的な負荷により摩耗が発生しやすいという欠点を有している。加えて、高画質化の要求に伴うトナー粒子の小粒径化に対応したクリーニング性の向上を図る目的で、クリーニングブレードのゴム硬度の上昇と当接圧力の上昇が余儀なくされ、このことも感光体の摩耗を促進する要因となっている。このような感光体の摩耗は、感度の劣化、帯電性の低下などの電気的特性を劣化させ、画像濃度低下、地肌汚れ等の異常画像の原因となる。また摩耗が局所的に発生した傷は、クリーニング不良によるスジ状汚れ画像をもたらす。現状では感光体の寿命はこの摩耗や傷が原因となり、交換に至っている。したがって、有機感光体の高耐久化には、前述の摩耗量を低減することが不可欠であり、第一の課題である。

20

30

【0004】

感光層の耐摩耗性を改良する技術として、（１）表面層に硬化性バインダーを用いたもの（例えば、特許文献１参照）、（２）高分子型電荷輸送物質を用いたもの（例えば、特許文献２参照）、（３）表面層に無機フィラーを分散させたもの（例えば、特許文献３参照）等が提案されている。

上記技術のうち、（１）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て画像濃度低下が発生し易い傾向がある。

また、（２）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、最近の有機感光体に求められている耐久性を十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もある。

40

また、（３）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できるが、無機フィラー表面に存在する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。

したがって、上記（１）、（２）、（３）に示した技術では、有機感光体に求められる

50

電気的な耐久性、機械的な耐久性をも含めた総合的な耐久性を十分に満足するには至っていない。

【 0 0 0 5 】

更に、上記（１）の技術に関連し、耐摩耗性と耐傷性を改良するために多官能の硬化型アクリレートモノマーを含有させた感光体が知られている（例えば、特許文献４参照）。

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多官能の硬化型アクリレートモノマー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、単に表面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、クラックの発生が起こり、機械強度も低下してしまう恐れがある。また、相溶性向上のためにポリカーボネート樹脂を含有させる記載もあるが、この場合には硬化型アクリルモノマー含有量が減少し、結果的には十分な耐摩耗性を達成できていない。表面層に電荷輸送物質を含まない感光体については、露光部電位低下のために表面層を薄膜とすればよいが、膜が薄いために感光体の寿命が短くなる。帯電電位や露光部電位の環境安定性が悪く温湿度環境の影響によりその値は大きく変動し、十分な値を維持するには至っていないのが現状である。

【 0 0 0 6 】

これらに代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材、及びバインダー樹脂を含有させて硬化させ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５参照）。このバインダー樹脂には、炭素 - 炭素二重結合を有し、上記電荷輸送剤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が含まれる。

この感光体は耐摩耗性と良好な電気的特性を両立させ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おいては、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、相分離によって架橋時に表面凹凸が生じ、クリーニング不良を引き起こす傾向が見られた。

また上記の場合、バインダー樹脂がモノマーの硬化を妨げるほか、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、この２官能性モノマーでは官能基数が少なく十分な架橋密度が得られず、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おいても、上記モノマー及び上記バインダー樹脂に含有される官能基数の少なさから、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十分とは言えないものであった。

【 0 0 0 7 】

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６参照）。しかし、この感光層は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て内部応力が高くなり、表面層の荒れや経時におけるクラックが発生しやすい場合があり、十分な耐久性を有していない。

【 0 0 0 8 】

更に、電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有する１官能のラジカル重合性化合物を硬化させた架橋型電荷輸送層も知られており（例えば、特許文献７～９参照）、電荷輸送性構造を有する１官能のラジカル重合性化合物を用い、表面層を硬化することで、機械的及び電気的な耐久性と同時に感光層のクラックを抑制している。しかし、これらの表面層は塗工条件や架橋条件により表面の平滑性が左右され、表面性が低下する場合があった。表面性が低下した場合、これにより通紙時のクリーニングが不均一になりクリーニング不良が発生する場合があった。またクリーニングブレードとの不均一な接触によりブレード捲れやブレード欠けなども発生する場合があった。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開昭 5 6 - 4 8 6 3 7 号公報
【特許文献 2】特開昭 6 4 - 1 7 2 8 号公報
【特許文献 3】特開平 4 - 2 8 1 4 6 1 号公報
【特許文献 4】特許第 3 2 6 2 4 8 8 号公報
【特許文献 5】特許第 3 1 9 4 3 9 2 号公報
【特許文献 6】特開 2 0 0 0 - 6 6 4 2 5 号公報
【特許文献 7】特開 2 0 0 4 - 3 0 2 4 5 0 号公報
【特許文献 8】特開 2 0 0 4 - 3 0 2 4 5 1 号公報
【特許文献 9】特開 2 0 0 4 - 3 0 2 4 5 2 号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【0 0 1 0】

10

本発明は、上記従来技術に鑑みてなされたものであり、表面層の内部にわたって耐摩耗性及び耐傷性が高く安定であり、且つ電気的特性が良好であり、長期間の繰り返し使用においても高画質化を実現可能とする電子写真感光体とその製造方法を提供すると共に、その長寿命で高性能な感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】
【0 0 1 1】

本発明者らは鋭意検討した結果、以下の〔1〕～〔13〕に記載する発明によって上記課題が解決されることを見出し本発明に至った。以下、本発明について具体的に説明する。

20

【0 0 1 2】

〔1〕：上記課題は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を順次設けてなる電子写真感光体の製造方法であって、

前記表面層は、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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを紫外線照射により光硬化して架橋樹脂層とされ、

前記紫外線照射時に、前記導電性支持体を該導電性支持体の内面に内接可能に構成された伸縮自在でかつ熱媒体の循環手段を有する円筒状弾性体により保持すると共に、

30

該円筒状弾性体を介して導電性支持体の温度を制御し、紫外線照射時における導電性支持体の温度を、紫外線照射開始時の所定温度よりも高温に変化させて光硬化させることを特徴とする電子写真感光体の製造方法により解決される。

【0 0 1 3】

〔2〕：上記〔1〕に記載の電子写真感光体の製造方法において、前記熱媒体が、液体であることを特徴とする。

【0 0 1 4】

〔3〕：上記〔1〕または〔2〕に記載の電子写真感光体の製造方法において、前記円筒状弾性体が、熱媒体の流入により膨張して前記導電性支持体の内面に内接・保持可能に構成され、かつ熱媒体の循環により温度制御可能とされたことを特徴とする。

40

【0 0 1 5】

〔4〕：上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法において、前記紫外線照射開始時における前記熱媒体の温度を40以下とすることを特徴とする。

【0 0 1 6】

〔5〕：上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法において、前記紫外線照射時における熱媒体の温度を5以上90以下の範囲内で変化させることを特徴とする。

【0 0 1 7】

〔6〕：上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法において、前記紫外線照射を停止後、さらに円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を変えて導電性支

50

持体を加熱することを特徴とする。

【００１８】

〔７〕：上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法において、前記紫外線照射を停止後、さらに円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を９０以上１６０以下の範囲で変えて導電性支持体を加熱することを特徴とする。

【００１９】

〔８〕：上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法において、前記円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を制御する手段として恒温槽を用いることを特徴とする。

【００２０】

〔９〕：上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法において、前記円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を制御する手段として複数の恒温槽を使用することを特徴とする。

【００２１】

〔１０〕：上記課題は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を順次設けてなる電子写真感光体であって、該表面層が〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の製造方法により形成されたことを特徴とする電子写真感光体により解決される。

【００２２】

〔１１〕：上記課題は、〔１０〕に記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を行うことを特徴とする画像形成方法により解決される。

【００２３】

〔１２〕：上記課題は、〔１０〕に記載の電子写真感光体を配備したことを特徴とする画像形成装置により解決される。

【００２４】

〔１３〕：上記課題は、〔１０〕に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段及び除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段を有するものであって、画像形成装置本体に着脱可能としたことを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジにより解決される。

【発明の効果】

【００２５】

本発明の電子写真感光体の製造方法によれば、電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を阻害することなく紫外線照射により表面層が内部にわたって十分に光硬化され、表面層の平滑性にも優れ、しかも架橋樹脂層に歪みを生ずることがなく、耐摩耗性及び耐傷性が高く、電気的特性が良好で長期間の繰り返し使用においても安定した画像形成が可能な電子写真感光体を提供することができる。

本発明の電子写真感光体によれば、表面層の平滑性が優れるため、例えば、クリーニング不良の発生が回避され、また、高性能、長寿命であるため、長期にわたる繰り返し通紙の際においても電気的な劣化を生じることなく、長期間にわたり高品質の画像形成を実現することができる。

本発明の画像形成装置によれば、長寿命で高性能な感光体を配備するため、長期間の繰り返し使用においても高画質化を実現することができ、また、画像形成装置の小型化やプロセスの高速化の要求に応えることができる。したがって、電子写真応用分野（例えば、電子写真複写機、各種プリンタ等）に広く適用することができる。

本発明の画像形成方法によれば、長寿命で高性能な感光体により画像形成を行うため、高速、かつ繰り返し通紙においても長期間にわたって安定した画像形成を行うことができる。

本発明の画像形成装置用プロセスカートリッジによれば、各プロセス手段と上記長寿命で高性能な感光体が一体となり、相対的な位置精度が高い構成とされるために画像品質の向上が図れ、長期にわたる繰り返し通紙においても高品質の画像が形成でき、しかも感光体やその他プロセス手段の交換を短時間で容易に行うことができ、メンテナンス性も向上

10

20

30

40

50

する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

前述のように、本発明の電子写真感光体の製造方法は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を順次設けてなる電子写真感光体の製造方法であって、

前記表面層は、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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを紫外線照射により光硬化して架橋樹脂層とされ、

前記紫外線照射時に、前記導電性支持体を該導電性支持体の内面に内接可能に構成された伸縮自在でかつ熱媒体の循環手段を有する円筒状弾性体により保持すると共に、

該円筒状弾性体を介して導電性支持体の温度を制御し、紫外線照射時における導電性支持体の温度を、紫外線照射開始時の所定温度よりも高温に変化させて光硬化させることを特徴とするものである。

また、紫外線照射を停止後、さらに円筒状弾性体を循環する熱媒体の温度を変えて導電性支持体を加熱することが好ましい。

なお以降、架橋樹脂層である表面層を、「架橋表面層」と称することがある。また、紫外線照射を「光照射」と称することがある。

【0027】

本発明の電子写真感光体の製造方法は、表面層形成時において、紫外線照射時に導電性支持体の内側に円筒状弾性体を接触させ、前記円筒状弾性体の内部に熱媒体（以降、「冷媒」と表現することがある。）を循環させることによって円筒状弾性体を介して導電性支持体の温度制御がなされる。紫外線照射時に、冷媒の温度を紫外線照射開始時（紫外線照射直前）の所定温度よりも高温に変化させて光硬化させることによって、優れた平滑性を有する表面層が得られると共に、高耐久性を有し、かつ長期間にわたり高画質化を実現できる電子写真感光体が提供できる。また、紫外線照射停止後に冷媒の温度を高めることで紫外線照射後の架橋膜のひずみを緩和し、さらに高耐久、高画質の画像形成を実現することができる。すなわち、本発明により以下の問題要因が回避され、課題解決に至った。

耐摩耗性は表面層を形成す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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物、つまりラジカル重合性モノマー間の架橋密度によって決まってくる。架橋密度を高める最も簡単な方法として紫外線の照射時間を長くすることが考えられるが、一方、紫外線を長く照射すると電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（ラジカル重合性モノマー）の構造が壊れて電気特性が劣化し、露光後の電位上昇による画像濃度の低下などの異常画像が発生しやすくなる。従って、電気特性を確保するため、紫外線照射時間はできるだけ短くする必要がある。

これを解決するため、本発明においては架橋密度を高める別の方法として、紫外線照射時における導電性支持体（感光体ドラム）の表面温度を予め高くする方法を講じることにより課題を解決することができた。感光体ドラムの表面温度を高くすることでモノマーの分子運動が活発となり、光重合反応速度が大きくなる。そのため、紫外線照射時間を短くすることが可能となる。紫外線を照射する前から、円筒状弾性体の温度を高めると下記のような問題が生じる。

【0028】

感光体ドラムの表面温度を所望とする温度に高める（制御する）方法として、例えば、熱媒体の循環手段を有する円筒状の弾性体を感光体ドラムの内面に接触（内接）させ、その円筒状弾性体の内部に高温の熱媒体を流すことが考えられる。この場合、紫外線を表面層に照射する前から、円筒状弾性体の内部に高温の熱媒体を流して温度を高めると、表面層の平滑性が損なわれ、シワ、ざらつき、白濁などが発生する。なお、紫外線を表面層に照射するとは、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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを紫外線照射により光硬化して架橋樹脂層とすることを指す。

表面層の平滑性が損なわれ、シワ、ざらつき、白濁などが発生する原因としては、紫外

10

20

30

40

50

線照射（光照射）時における表面層の最表面と内部の反応速度の違いによると考えられる。つまり、表面層の表面温度が高温になるとラジカル重合化合物の分子運動が活発になり、光重合反応速度が大きくなる。しかし、前記光重合反応速度は表面層のどの部分でも同じではなく、表面層の最表面部分の光重合反応速度は内部と比べて反応速度が非常に大きい。その結果、最表面と内部では硬化速度の差異（ギャップ）が大きくなり、表面層の平滑性が損なわれることになる。

【 0 0 2 9 】

したがって、本発明の電子写真感光体の製造方法においては、紫外線照射開始時（紫外線の照射直前）は感光体ドラムの表面温度を低くするために円筒状弾性体に低温の熱媒体を流し、照射が始まると（紫外線照射時）表面温度を高くするために高温の熱媒体を流すことで、耐摩耗性を低下させることなく、さらに表面性を劣化させることなく、紫外線照射時間を短くすることが可能となり、電気特性、さらには画像特性の向上が可能となる。

ここで、紫外線照射開始時（紫外線照射直前）の熱媒体の温度を 40 以下とすることが好ましく、5 以上 90 以下の範囲内で変化させることがより好ましい。これにより、効果的に上記特性を保持した表面層が形成される。

また、紫外線照射停止後に熱媒体の温度を高くすることで架橋膜のひずみが緩和され、内部応力の低下が促進され、その結果、摩耗による表面層（架橋樹脂層）の下層（例えば、感光層）からの剥がれが抑制され、さらなる高耐久、高画質化が実現可能となる。

紫外線照射の停止後に加熱する熱媒体の温度は、90 以上 160 以下の範囲が好ましく適用できる。これによって、上記特性が効果的に発揮される。

【 0 0 3 0 】

前述の製造方法により、平滑性に優れかつ高耐久な表面層を有し、耐摩耗性が高く、良好な電気的特性を有し、長期間にわたり高画質化を実現できる電子写真感光体が製造できる。

本発明を実施するための最良の形態を必要に応じて図面を参照にして説明する。なお、いわゆる当業者は特許請求の範囲内における本発明を変更・修正をして他の実施形態をなすことは容易であり、これらの変更・修正はこの特許請求の範囲に含まれるものであり、以下の説明はこの発明の好ましい形態における例であって、この特許請求の範囲を限定するものではない。

【 0 0 3 1 】

本発明における表面層は、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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを紫外線照射により光硬化して架橋樹脂層とされるが、この際に用いられる紫外線照射システムについて以下説明する。

（紫外線照射装置）

図 1 は、本発明の電子写真感光体の製造方法において用いられる紫外線照射システムを説明するための概念図である。

図 1 において、紫外線照射装置の紫外線照射部 1 から紫外線が導電性支持体（感光体ドラム）2 に照射される。なお、感光体ドラム上には少なくとも感光層と、表面層を形成するための塗布膜（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）が順次形成されている。

そして、感光体ドラム 2 は、伸縮自在でかつ熱媒体の循環手段を有する円筒状弾性体 3 内部に熱媒体（冷媒）4 を流すことで膨張させて、該感光体ドラム 2 の内面に内接されて保持される同時に、流入される冷媒 4 により感光体ドラムの温度が制御される。

恒温槽 5 によって温度をコントロールされた冷媒 4 は管を通して弾性体の内部を流れて最終的に恒温槽に戻ってくる。感光体ドラム 2 はモーター 6 によって駆動されたベルト 7 によって回転させることで紫外線を感光体ドラム表面全体に均一に照射させることができる。

【 0 0 3 2 】

本発明では紫外線照射時における感光体ドラム 2 の温度を、紫外線照射開始時（紫外線照射直前）の所定温度よりも高温に変化させ、すなわち冷媒 4 の温度を高温に変化させて光硬化させることで光重合反応を効率的に行うことが可能となる。

前述のように、さらに紫外線照射を停止後に冷媒の温度を高くすることで架橋膜のひずみを緩和することが可能となる。冷媒の温度を変化させる方法としては、（１）恒温槽を昇温させることで冷媒の温度を変化させる、（２）複数の恒温槽を準備して、異なった温度で設定しておき、照射時間によって切換えを行うなどが考えられ、いずれも適用できる。

【 0 0 3 3 】

本発明で使用される紫外線照射装置は主に紫外光に発光波長を持つ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどの紫外線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 $300\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上、 $1000\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $300\text{ mW} / \text{cm}^2$ 未満では硬化反応に時間を要する。 $1000\text{ mW} / \text{cm}^2$ より強いと反応の進行が不均一となり、架橋表面層の荒れが激しくなる。

【 0 0 3 4 】

紫外線照射時間は 15 秒以上、4 分以下が好ましく、さらに好ましくは 30 秒以上、2 分以下である。15 秒よりも短いと、感光体ドラムが均一に紫外線照射されず、硬化ムラが生ずる。一方、4 分よりも長いと紫外線の過照射により電気特性の大幅な劣化が生ずる。

円筒状弾性体 3 の材質は、熱媒体（冷媒）4 を流すことで膨らませ、導電性支持体（感光体ドラム）の内面に内接させ感光体ドラムを保持するという機能を持つ必要があることから、耐水性、耐摩耗性に優れた材質を用いることが望ましい。例えば、エチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）などがよい。

冷媒 4 は使用温度に適した冷媒を使用する。例えば、液体であるものが好ましく用いられ、100 以上の高温ではシリコンオイル等の油類、5 付近もしくはそれ以下で使用する場合は不凍液等を使用する。恒温槽 5 は十分な昇温能力を持つ恒温槽を用いることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

前述のように本発明の感光体の表面層は、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とを紫外線照射により光硬化されるものであるが、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を含有するため、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架橋樹脂層が得られ、高い耐摩耗性が達成される。また、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に加え、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、これらが同時に短時間で重合、硬化し、高硬度の架橋結合を構成し、耐久性の向上が達成される。

更に、反応性官能基が多く、硬化速度の速い、電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することで架橋樹脂膜中に歪みの少ない均一な架橋表面層を形成することが可能となる。この結果、架橋表面層中において電荷輸送物質の未反応部分が減少し、架橋膜内部の均質性が大きく改善される。これにより耐摩耗性の向上と同時に安定した静電特性及びクラックの発生しない電子写真感光体の両立が実現される。

【 0 0 3 6 】

本発明における表面層は、架橋樹脂層用の塗布液（架橋表面層塗布液）を用いて導電性支持体上に塗布し、形成することができる。以下に本発明で用い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（イ）と電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（ロ）を含有する架橋表面層塗布液の構成材料について説明する。

【 0 0 3 7 】

（イ）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しては、例

10

20

30

40

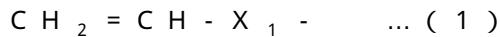
50

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らず、か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。

上記ラジカル重合性官能基は、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。

【0038】

1-置換エチレン官能基としては、例えば、下記一般式(1)で表される官能基が好適に挙げられる。



[ただし、一般式(1)中、 X_1 は、置換基を有していてもよいアリーレン基、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、 $-\text{CON}(\text{R}_{30})-$ 基〔ただし、 R_{30} は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。〕、又は $-\text{S}-$ 基を表す。]

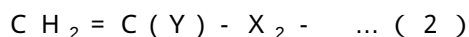
上記置換基を有していてもよいアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基等が、アルケニレン基としては、ビニル基等が挙げられ、また、 R_{30} におけるアルキル基としてはメチル基、エチル基等が、アラルキル基としてはベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等が、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0039】

上記置換基としては、具体的には、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。

【0040】

1,1-置換エチレン官能基としては、例えば、下記一般式(2)で表される官能基が好適に挙げられる。



[ただし、一般式(2)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アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_{31}$ 基〔ただし、 R_{31} は、水素原子、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アリール基を表す。〕、又は $-\text{CONR}_{32}\text{R}_{33}$ 〔ただし、 R_{32} 及び R_{33} は、水素原子、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、又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、互いに同一又は異なってもよい。〕を表す。また、 X_2 は前記一般式(1)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。]

上記 Y における置換基を有していてもよいアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基等が、置換基を有していてもよいアラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が、置換基を有していてもよいアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が、置換基を有していてもよいアルコキシ基としてはメトキシ基あるいはエトキシ基等が挙げられ、また、 R_{31} における置換基を有していてもよいアルキル基としてはメチル基、エチル基等が、置換基を有していてもよいアラルキル基としてはベンジル、フェネチル基等が、置換基を有していてもよいアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、さらに R_{32} 及び R_{33} における置換基を有していてもよいアルキル基としてはメチル基、エチル基等が、置換基を有していてもよいアラルキル基としてはベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等が、置換基を有していてもよいアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0041】

これらの置換基としては、例えば、 α -塩化アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、 α -シアノエチレン基、 α -シアノアクリロイルオキシ基、 α -シアノフェニレン基、メタクリロイルアミノ基、等が挙げられる。

【0042】

なお、これら X_1 、 X_2 、 Y についての置換基に更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、あるいはメチル基、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、などが挙げられる。

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よい。

【0043】

（イ）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の具体例としては、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（イ）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、HPA変性（アルキレン変性）トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性（エチレンオキシ変性）トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性（プロピレンオキシ変性）トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパン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（PET TA）、グリセロールトリアクリレート、ECH変性（エピクロロヒドリン変性）グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、PO変性グリセロールトリアクリレート、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（DP HA）、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、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、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性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トテトラアクリレート（DTMP TA）、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、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。前記変性を行なった理由はモノマーの粘度を下げ、扱い易くするためである。

【0044】

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、架橋表面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、架橋表面層は柔らかく耐摩耗性が幾分低下するため、上記例示したモノマー等中、HPA、EO、PO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ない。

【0045】

また、架橋表面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、架橋表面層全量に対し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%未満では架橋表面層の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さ

れない。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。使用されるプロセスによって要求される耐摩耗性や電気特性が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。

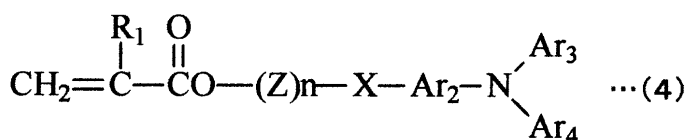
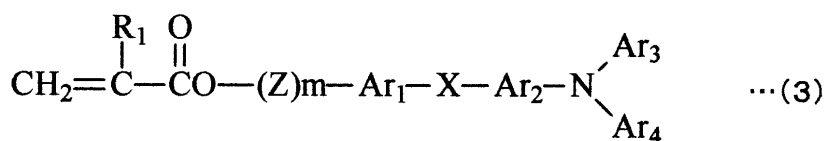
【0046】

本発明に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物(ロ)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、あるいは、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、前述のラジカル重合性モノマー(イ)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であるものが電荷輸送性の効果が高い。

更に、下記一般式(3)又は(4)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。

【0047】

【化1】



【0048】

[一般式(3)、(4)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、 $-\text{COOR}_2$ [R_2 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_3R_4 [R_3 及び R_4 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]を表し、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは未置換のアリーレン基を表し、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表し、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、ビニレン基を表し、 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基、アルキレンオキシカルボニル基を表し、 m と n は0～3の整数を表す。]

【0049】

前記一般式(3)、(4)において、 R_1 における、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よい。 R_1 のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表す。本発明においては該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。

【0050】

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、ビフェニレニル基、 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фтаセニル基等が挙げられる。

10

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、あるいはビフェニル、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、及びチアジアゾール等の1価基が挙げられる。

20

【0051】

また、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表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、 $C_1 \sim C_{12}$ とりわけ $C_1 \sim C_8$ 、更に好ましくは $C_1 \sim C_4$ 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更にフッ素原子、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。

30

〔3〕アルコキシ基($-OR_a$)であり、 R_a は〔2〕で定義したアルキル基を表す。

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、ベンジロキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

〔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、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ 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-ナフチロキシ基、2-ナフチロキシ基、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。

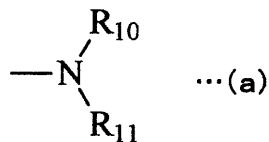
40

〔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。

〔6〕下記一般式(a)で表される基が挙げられる。

【0052】

【化 2】



【 0 0 5 3 】

〔一般式 (a) 中、 R_{10} 及び R_{11} は各々独立に水素原子、前記〔2〕で定義したアルキル基、又はアリール基を表す。 R_{10} 及び R_{11} は共同で環を形成してもよい。〕

上記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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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。

【 0 0 5 4 】

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。

【 0 0 5 5 】

〔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 β - 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が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記一般式 (3)、(4) において、 Ar_1 、 Ar_2 で表されるアリーレン基としては、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表されるアリール基から誘導される 2 価基である。

【 0 0 5 7 】

前記一般式 (3)、(4) において、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、ビニレン基を表す。

【 0 0 5 8 】

前記 X におけるアルキレン基としては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 、更に好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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更にフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 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 - プロピレン基、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。

【 0 0 5 9 】

前記 X におけるシクロアルキレン基としては、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ 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、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基などの置換基を有していてもよい。具体的なシクロアルキレン基としてはシクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基、3, 3 - ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

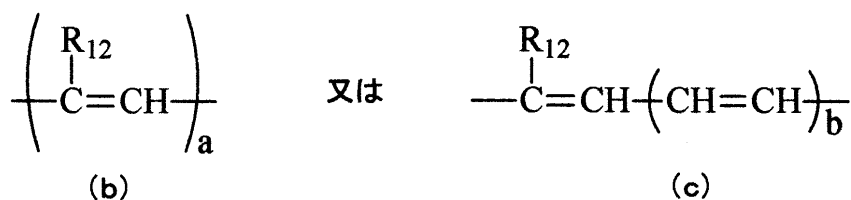
前記 X におけるアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールを表し、アルキレンエーテル基のアルキレン基はヒ

ドロキシシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有してもよい。

前記 X におけるビニレン基は、下記一般式 (b)、(c) で示される基等が挙げられる。

【0061】

【化3】



10

【0062】

[一般式 (b)、(c) 中、 R_{12} 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 で表されるアリール基と同じ〕、 a は 1 または 2 を、 b は 1 ~ 3 の整数を表す。]

【0063】

前記一般式 (3)、(4) において、Z は置換もしくは未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基、アルキレンオキシカルボニル基を表す。

置換もしくは未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基としては、前記 X のアルキレンエーテル基が挙げられる。アルキレンオキシカルボニル基としては、カプロラクトン変性基が挙げられる。

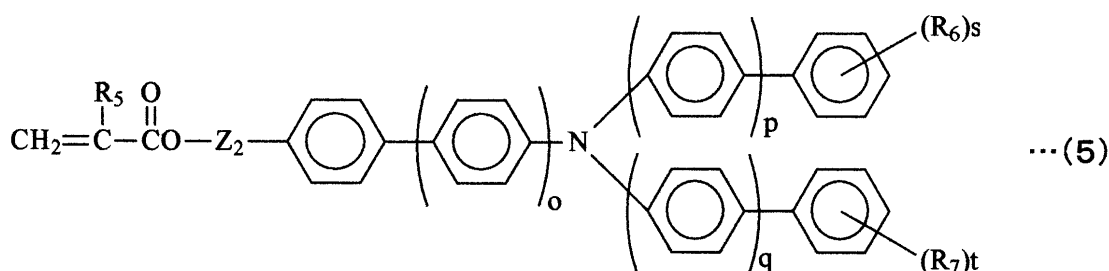
20

【0064】

また、本発明の電荷輸送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 (5) で示される構造の化合物が挙げられる。

【0065】

【化4】



30

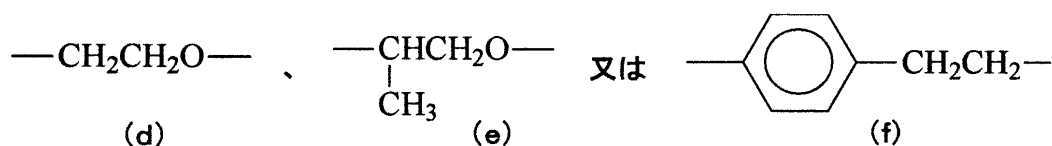
【0066】

[一般式 (5) 中、 p 、 q 、 o はそれぞれ 0 または 1 の整数、 R_5 は水素原子、メチル基を表し、 R_6 、 R_7 は水素原子以外の置換基で炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、複数の場合は異なってもよい。 s 、 t は 0 ~ 3 の整数を表す。 Z_2 は単結合、メチレン基、エチレン基、あるいは下記式 (d)、(e)、(f) で表される二価基を表す。]

40

【0067】

【化5】



50

【 0 0 6 8 】

上記一般式（ 5 ）で表される化合物としては、 R_6 、 R_7 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。

【 0 0 6 9 】

本発明で用いる上記一般式（ 3 ）及び（ 4 ）特に（ 5 ）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とりうるものと推測される。

10

【 0 0 7 0 】

また本発明においては下記一般式（ 6 ）で示した特定のアクリル酸エステル化合物も電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物として良好に用いることができる。

20

【 0 0 7 1 】

【化 6】



【 0 0 7 2 】

〔一般式（ 6 ）中、 B_1 、 B_2 はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基又はビニル基を有するアルキル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基又はビニル基を有するアルコキシ基を表し、 B_1 、 B_2 は少なくともいずれか一方が存在し両方同時に存在することはなく、 Ar_5 は置換又は無置換の芳香族炭化水素骨格からなる一価基または二価基を表し、 Ar_6 は、少なくとも1個の3級アミノ基を有する芳香族炭化水素骨格を含む一価基または二価基、もしくは少なくとも1個の3級アミノ基を有する複素環式化合物骨格からなる一価基または二価基を表す。〕

30

【 0 0 7 3 】

芳香族炭化水素骨格としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、ピフェニル、1,2,3,4 - テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。

40

置換基としては、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、ベンジル基、ハロゲン原子が挙げられる。また、上記アルキル基、アルコキシ基は、さらにハロゲン原子、フェニル基を置換基として有していてもよい。

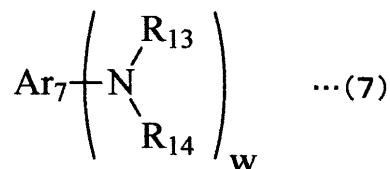
【 0 0 7 4 】

上記のように Ar_6 は、少なくとも1個の3級アミノ基を有する芳香族炭化水素骨格からなる一価基または二価基、もしくは少なくとも1個の3級アミノ基を有する複素環式化合物骨格からなる一価基または二価基を表すが、ここで、3級アミノ基を有する芳香族炭化水素骨格とは下記一般式（ 7 ）で表される。

【 0 0 7 5 】

50

【化 7】



【0076】

〔一般式(7)中、 R_{13} 、 R_{14} はアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 Ar_7 はアリール基を表す。 w は1～3の整数を表す。〕

10

【0077】

R_{13} 、 R_{14} のアシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

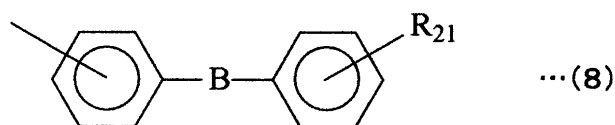
R_{13} 、 R_{14} の置換もしくは無置換のアルキル基は前記 Ar_5 の置換基で述べたアルキル基と同様である。

R_{13} 、 R_{14} の置換もしくは無置換のアリール基は、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基に加えて下記一般式(8)で表される基を挙げることができる。

20

【0078】

【化 8】



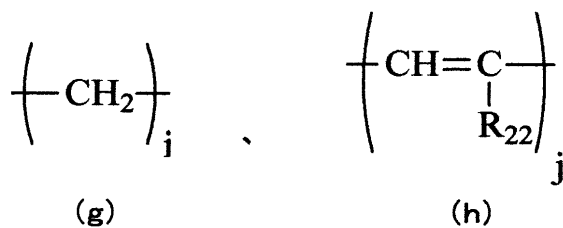
【0079】

〔一般式(8)中、 B は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 及び下記一般式(g)、(h)；

30

【0080】

【化 9】



40

【0081】

〔一般式(g)、(h)中、 R_{22} は、水素原子、前記 Ar_5 で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、前記 R_{13} で定義された置換もしくは無置換のアリール基を表し、 i は1～12の整数、 j は1～3の整数を表す。〕で表される二価基から選ばれ、 R_{21} は、水素原子、 Ar_5 で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 R_{13} で定義された置換もしくは無置換のアリール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基を表す。〕

【0082】

R_{21} のアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i

50

- プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

R_{21} のハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R_{21} のアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基、4-メチルベンジル基等が挙げられる。

Ar_7 のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基を挙げることができる。

10

【0083】

Ar_7 、 R_{13} 、 R_{14} は、前記 Ar_5 で定義されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。

【0084】

また、3級アミノ基を有する複素環式化合物骨格としては、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ジオキサゾール、インドール、イソインドール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソキサジン、カルバゾール、フェノキサジン等のアミン構造を有する複素環化合物が挙げられる。これらは、前記 Ar_5 で定義されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。

20

【0085】

前述のように、 B_1 、 B_2 はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基又はビニル基を有するアルキル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基又はビニル基を有するアルコキシ基を表す。アルキル基、アルコキシ基は、前記 Ar_5 で述べたものが同様に適用される。これら B_1 、 B_2 はどちらか一方のみが存在し、両方の存在は除外される。

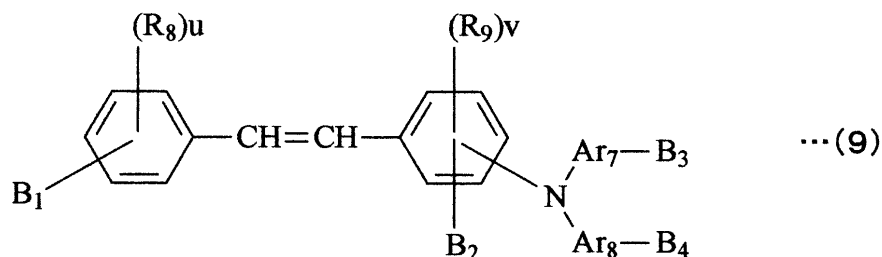
【0086】

一般式(6)のアクリル酸エステル化合物においてより好ましい構造として下記一般式(9)の化合物を挙げることができる。

【0087】

【化10】

30



【0088】

[一般式(9)中、 R_8 、 R_9 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子を表し、 Ar_7 、 Ar_8 は、置換もしくは無置換のアリール基またはアリレン基、置換又は無置換のベンジル基を表す。 $B_1 \sim B_4$ は、一般式(6)における B_1 、 B_2 と同様の基であり、 B_1 と、 $B_2 \sim B_4$ は少なくともいずれか一方が存在し両方同時に存在することはない。 u は0~5の整数、 v は0~4の整数を表す。]

40

【0089】

上記アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は前記 Ar_5 で述べたものが同様に適用される。アリール基は、前記 R_{13} 、 R_{14} で定義されたアリール基と同様である。アリレン基は、そのアリール基から誘導される二価基である。

【0090】

上述した特定のアクリル酸エステル化合物は次のような特徴を有する。

50

特定のアクリル酸エステル化合物は、スチルベン型共役構造を有した三級アミン化合物であり、発達した共役系を有している。このような共役系の発達した電荷輸送性化合物を用いることで、架橋樹脂層界面部分での電荷注入性が非常に良好となり、さらに架橋結合間に固定化された場合でも分子間相互作用が阻害されにくく、電荷移動度に関しても良好な特性を有する。また、ラジカル重合性の高いアクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基を分子中に有しており、ラジカル重合時に速やかにゲル化するとともに過度な架橋歪を生じない。分子中のスチルベン構造部の二重結合が部分的に重合に参加し、しかもアクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基よりも重合性が低いために架橋反応に時間差が生じることで歪みを極端に大きくする事が無く、しかも分子中の二重結合を使用するために分子量当りの架橋反応数が高まる。これによって架橋密度を高めることができ、耐摩耗性のさらなる向上が実現可能となった。また、この二重結合に基づく重合度は、架橋条件により調整することができて、容易に最適な架橋膜（架橋樹脂層）が作製できる。この様な分子中のスチルベン構造部の二重結合によるラジカル重合・架橋反応への参加は、上記アクリル酸エステル化合物の特異的な特徴であり、 α -フェニルスチルベン型の構造では起こらない。

10

【0091】

以上のことから、前記一般式（6）特に前記一般式（9）に示したラジカル重合性官能基を有する電荷輸送性化合物を用いることで良好な電気特性を維持しつつ、且つ、クラック等の発生を起こさずに架橋密度の極めて高い膜を形成することができる。それにより感光体の諸特性を満足し、且つ例えば、シリカ微粒子等が感光体に刺さることを防止し、白

20

【0092】

ラジカル重合性官能基の数については架橋構造の均一性については官能基数の少ないものが好ましく、耐摩耗性については官能基数の多いものが好ましい。本発明においては両者のバランスから良好に選択して使用することが可能である。

【0093】

前述のように本発明において用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の好ましい例について、前記一般式（3）、一般式（4）、及び一般式（6）、一般式（9）で示したが、これらに限定されるものではない。一般式（3）、（4）、（6）、（9）で示した以外の構造の化合物も含め、本発明において用いられる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下記表1～表12に示す。当然これらの構造の化合物に限定されるものではない。

30

【0094】

【表 1】

NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5
NO. 6	NO. 7	NO. 8	NO. 9	NO. 10
NO. 11	NO. 12	NO. 13	NO. 14	NO. 15
NO. 16	NO. 17	NO. 18	NO. 19	NO. 20
NO. 21	NO. 22	NO. 23	NO. 24	NO. 25

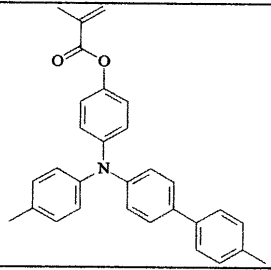
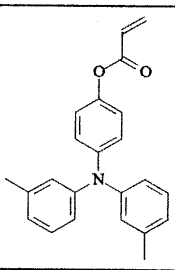
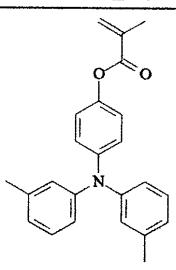
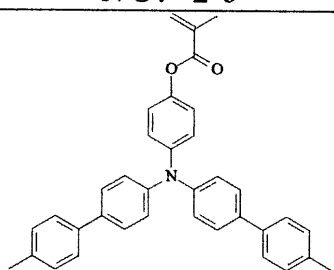
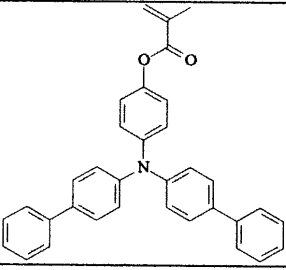
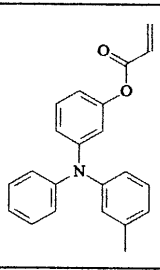
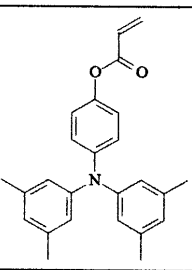
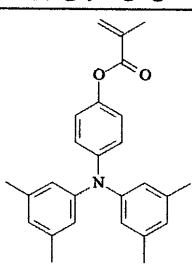
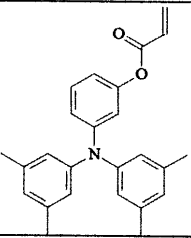
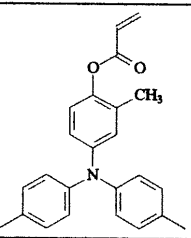
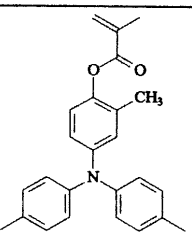
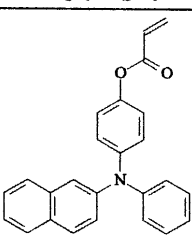
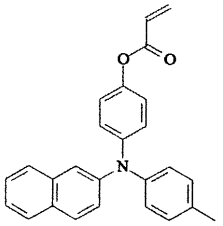
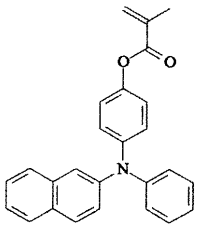
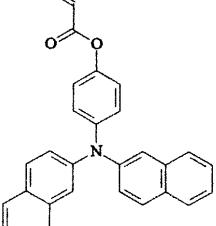
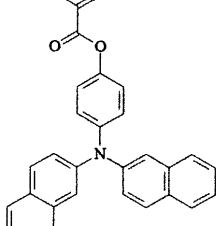
10

20

30

【 0 0 9 5 】

【表 2】

NO. 26	NO. 27	NO. 28	NO. 29
			
NO. 30	NO. 31	NO. 32	NO. 33
			
NO. 34	NO. 35	NO. 36	NO. 37
			
NO. 38	NO. 39	NO. 40	NO. 41
			

10

20

30

【表 3】

NO. 42	NO. 43	NO. 44	NO. 45
NO. 46	NO. 47	NO. 48	NO. 49
NO. 50	NO. 51	NO. 52	NO. 53
NO. 54	NO. 55	NO. 56	NO. 57

10

20

30

【表 4】

NO. 58	NO. 59	NO. 60	NO. 61	NO. 62
NO. 63	NO. 64	NO. 65	NO. 66	NO. 67
NO. 68	NO. 69	NO. 70	NO. 71	NO. 72
NO. 73	NO. 74	NO. 75	NO. 76	NO. 77

10

20

30

40

【表 5】

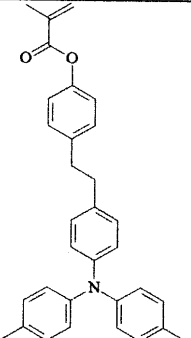
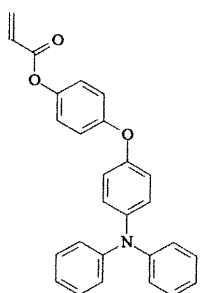
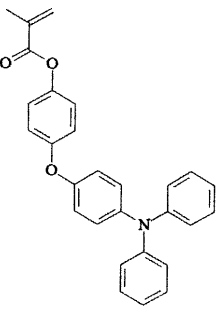
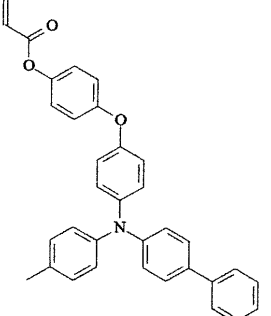
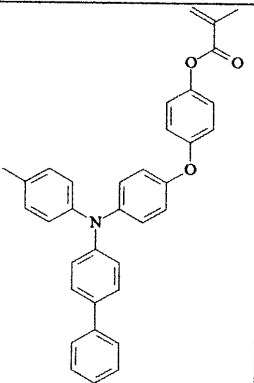
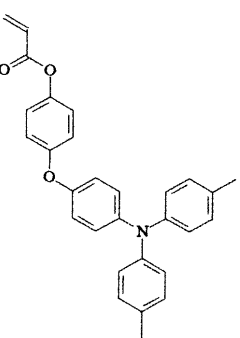
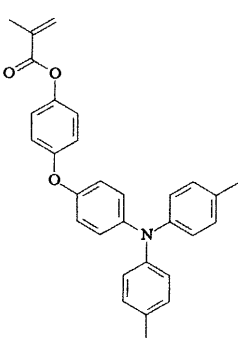
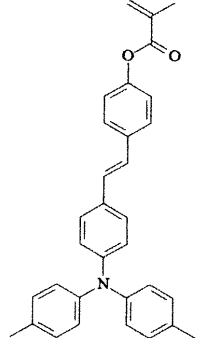
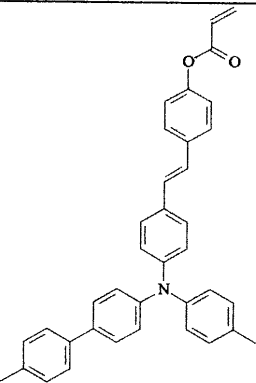
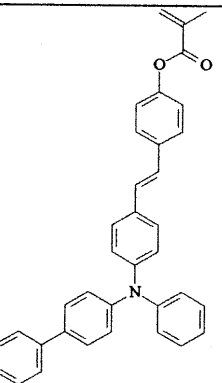
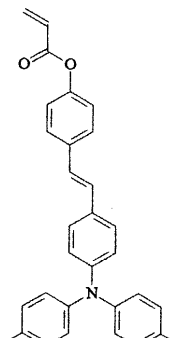
NO. 78	NO. 79	NO. 80	NO. 81	NO. 82
NO. 83	NO. 84	NO. 85	NO. 86	NO. 87
NO. 88	NO. 89	NO. 90	NO. 91	NO. 92
NO. 93	NO. 94	NO. 95	NO. 96	NO. 97

10

20

30

【表 6】

NO. 98	NO. 99	NO. 100	NO. 101
			
NO. 102	NO. 103	NO. 104	
			(空欄)
NO. 106	NO. 107	NO. 108	NO. 109
			

10

20

30

【 0 1 0 0 】

【表 7】

NO. 110	NO. 111	NO. 112	NO. 113
NO. 114	NO. 115	NO. 116	NO. 117
NO. 118	NO. 119	NO. 120	NO. 121

10

20

30

【 0 1 0 1 】

【表 8】

NO. 122	NO. 123	NO. 124	NO. 125
NO. 126	NO. 127	NO. 128	NO. 129
NO. 130	NO. 131	NO. 132	NO. 133

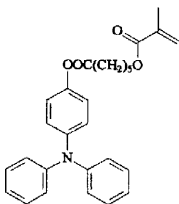
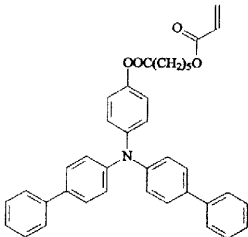
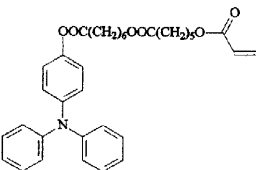
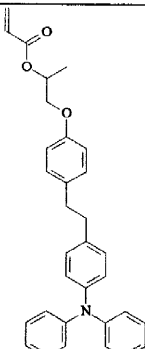
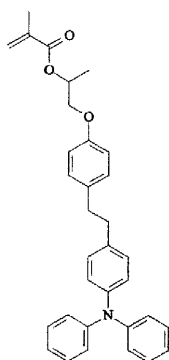
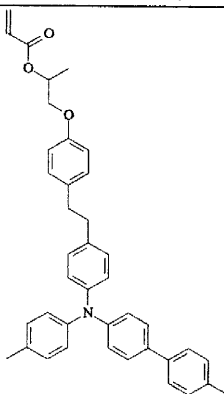
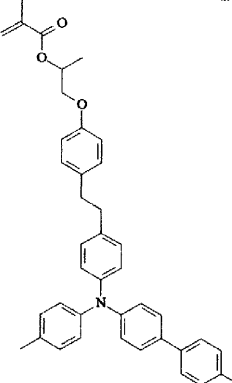
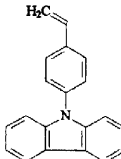
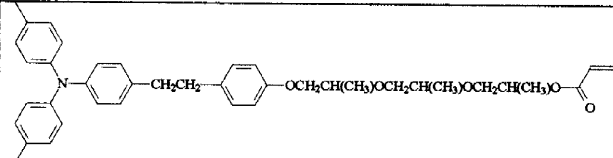
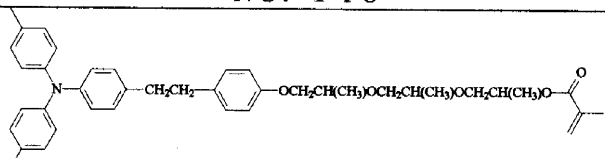
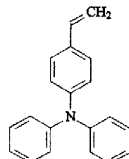
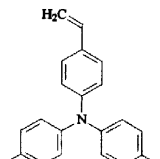
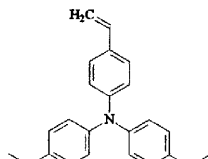
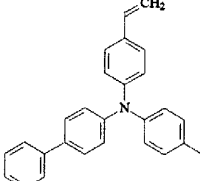
10

20

30

【 0 1 0 2 】

【表 9】

NO. 134	NO. 135	NO. 136	NO. 137
			
NO. 138	NO. 139	NO. 140	NO. 141
			
NO. 142		NO. 143	
			
NO. 144	NO. 145	NO. 146	NO. 147
			

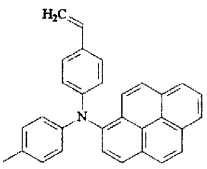
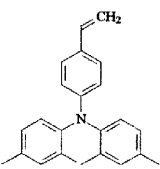
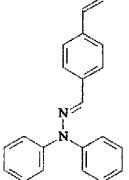
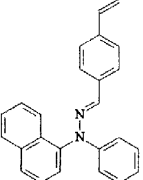
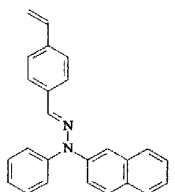
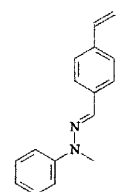
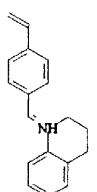
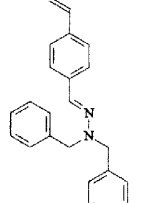
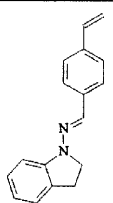
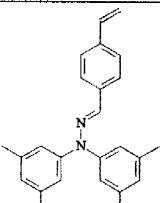
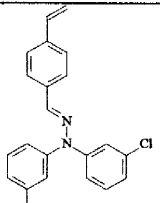
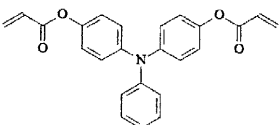
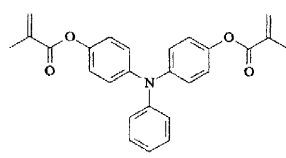
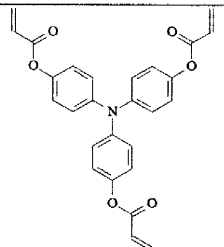
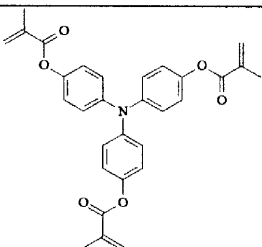
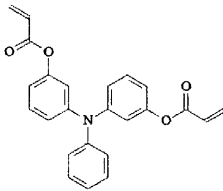
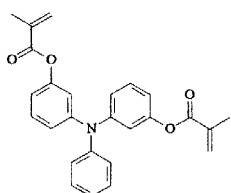
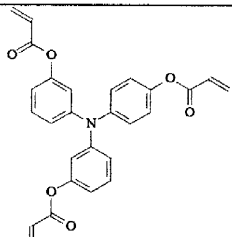
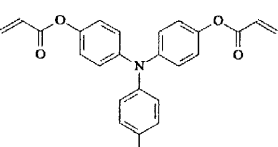
10

20

30

【0103】

【表 10】

NO. 148	NO. 149	NO. 150	NO. 151
			
NO. 152	NO. 153	NO. 154	NO. 155
			
NO. 156	NO. 157	NO. 158	NO. 159
			
NO. 160	NO. 161	NO. 162	NO. 163
			
NO. 164	NO. 165	NO. 166	
			(空欄)

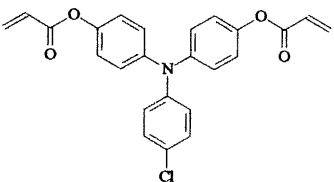
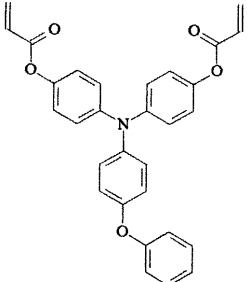
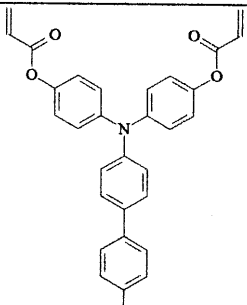
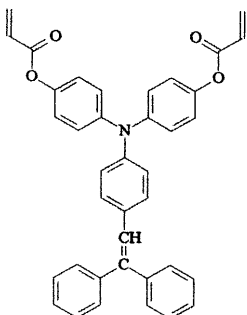
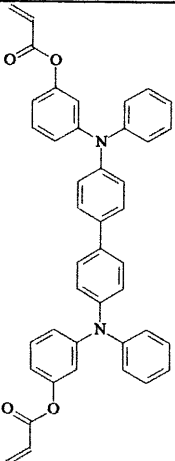
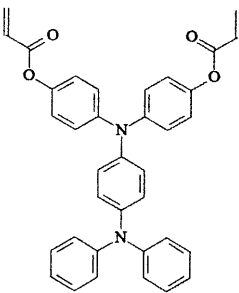
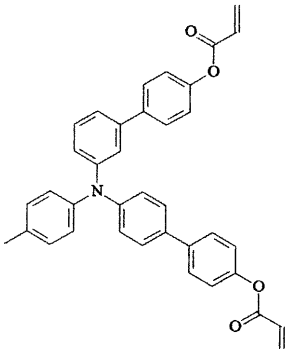
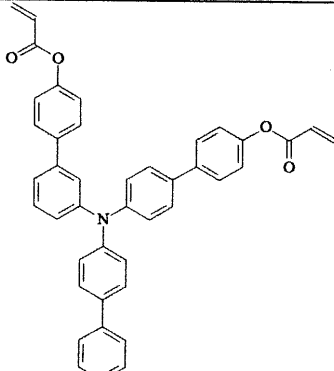
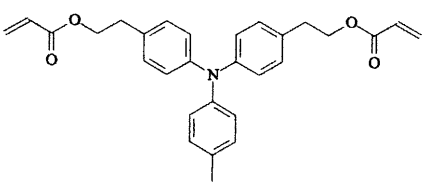
10

20

30

【0104】

【表 1 1】

NO. 168	NO. 169	NO. 170
		
NO. 171	NO. 172	NO. 173
		
NO. 174	NO. 175	NO. 176
		

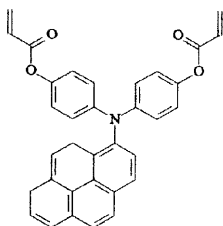
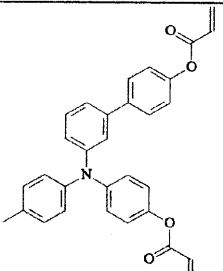
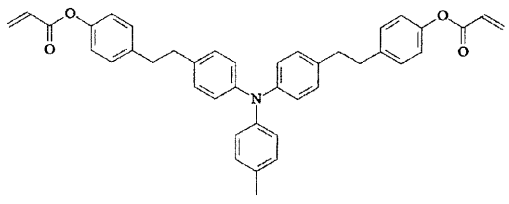
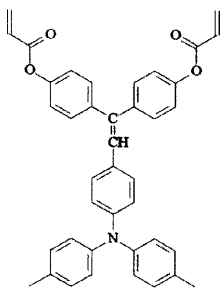
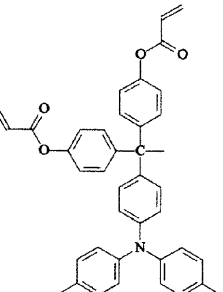
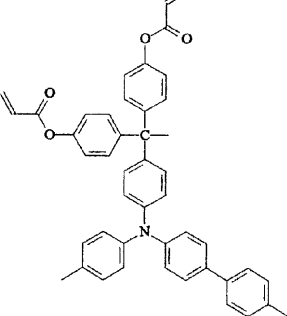
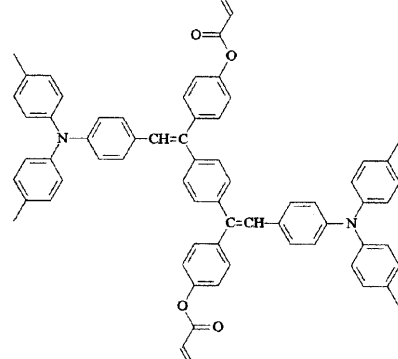
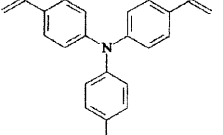
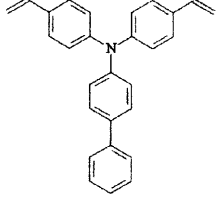
10

20

30

【 0 1 0 5 】

【表 12】

NO. 177	NO. 178	NO. 179
		
NO. 180	NO. 181	NO. 182
		
NO. 183	NO. 184	NO. 185
		

10

20

30

【0106】

本発明に用いられる前記電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（ロ）は、表面層（架橋表面層）の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は架橋表面層全量に対し20～80質量%、好ましくは30～70質量%になるように塗工液成分の含有量を調整する。この成分が20質量%未満では架橋表面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。また、80質量%を超えると電荷輸送構造を有しない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されない。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質量%の範囲が最も好ましい。

40

【0107】

本発明で用いられる架橋表面層は、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（イ）と電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（ロ）を反応させて硬化することにより形成されるが、（イ）及び（ロ）以外の成分として、塗工時の粘度調整、架橋表面層の応力緩和、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。

【0108】

50

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。

【0109】

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。

【0110】

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エ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、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。

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。

【0111】

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表面層の 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とがある。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 質量部に対し 50 質量部以下、好ましくは 30 質量部以下に制限することが好ましい。

【0112】

本発明の電子写真感光体における表面層（架橋表面層）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電荷輸送性構造を有する 1 官能のラジカル重合性化合物を含有する単量体混合物の溶媒溶液組成物（塗工液）を塗布し、塗布膜を紫外線照射により光重合して硬化（この際、紫外線照射時における導電性支持体の温度を、紫外線照射開始時の所定温度よりも高温に変化させて光硬化）させることにより形成されるものであるが、必要に応じてこの架橋反応を効率よく進行させるために該溶媒溶液組成物中に重合開始剤（例えば、熱重合開始剤や光重合開始剤）を使用してもよい。

【0113】

熱重合開始剤としては、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルクミルパーオキサイド、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 - ブチルペルオキサイド、t - ブチルヒドロペルオキサイド、クメンヒドロペルオキサイド、ラウロイルパーオキサイド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。

【0114】

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 -

10

20

30

40

50

(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-ベンゾイルビフェニル、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、などが挙げられる。

10

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サイド、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サイド、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サイド、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サイド、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。

20

【0115】

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質量部に対し、0.5~40質量部、好ましくは1~20質量部である。

【0116】

更に、本発明における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質量%以下、好ましくは10質量%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質量%以下が適当である。

30

【0117】

本発明の電子写真感光体における表面層(架橋表面層)は、導電性支持体面に形成した感光層上に、電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと、電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する塗工液を、例えば、スプレーにより塗布し、紫外線照射及び前述の円筒状弾性体を介して導電性支持体の温度を制御して硬化し、形成される。塗工液は溶媒により希釈して塗布することも可能である。

40

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

50

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、目的とする膜厚により変り、任意である。

【０１１８】

< 電子写真感光体の層構造 >

本発明で製造される電子写真感光体を図に基づいて説明する。

図２は、本発明に係る電子写真感光体の層構造例を示す部分断面図である。

図２（ａ）は導電性支持体（３１）上に、電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する単層構造の感光層（３２）と、表面層（３３）が順次積層した電子写真感光体の層構造例を示す。図２（ｂ）は導電性支持体（３１）上に、電荷発生機能を有する電荷発生層（３４）と電荷輸送物機能を有する電荷輸送層（３５）とからなる積層構造の感光層（３６）と、表面層（３３）が順次積層した電子写真感光体の層構造例を示す。

10

以下に電子写真感光体の各層について説明する。

【０１１９】

（導電性支持体）

導電性支持体（３１）としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、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、及びそれらを押出し、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を施した管などを使用することができる。

20

【０１２０】

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ものについても、本発明の導電性支持体（３１）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挙げられる。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、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。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。

30

さらに、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（３１）として良好に用いることができる。

40

【０１２１】

（感光層）

次に感光層について説明する。感光層は積層構造でも単層構造でもよい。積層構造の場合には、感光層は電荷発生機能を有する電荷発生層と電荷輸送機能を有する電荷輸送層とから構成される。また、単層構造の場合には、感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層である。以下、積層構造の感光層、及び単層構造の感光層のそれぞれについて述べる。

【０１２２】

50

[積層構造の感光層]

(電荷発生層)

電荷発生層 (3 4) は、電荷発生機能を有する電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を併用することもできる。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

【 0 1 2 3 】

無機系材料としては、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレン - テルル、セレン - テルル - ハロゲン、セレン - ヒ素化合物や、アモルファス・シリコンなどが挙げられる。アモルファス・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーブしたものが良好に用いられる。

10

【 0 1 2 4 】

有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または 2 種以上の混合物として用いることができる。

20

【 0 1 2 5 】

電荷発生層 (3 4) に必要に応じて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 - N - ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独または 2 種以上の混合物として用いることができる。

また、電荷発生層のバインダー樹脂として上述のバインダー樹脂の他に、電荷輸送機能を有する高分子電荷輸送物質、例えば、アリールアミン骨格やベンジジン骨格やヒドラゾン骨格やカルバゾール骨格やスチルベン骨格やピラゾリン骨格等を有するポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリシロキサン、アクリル樹脂等の高分子材料やポリシラン骨格を有する高分子材料等を用いることができる。

30

【 0 1 2 6 】

電荷発生層 (3 4) には低分子電荷輸送物質を含有させることができる。電荷発生層 (3 4) に併用できる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

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 - 4 H - 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、ジフェノキノン誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または 2 種以上の混合物として用いることができる。

40

【 0 1 2 7 】

正孔輸送物質としては、以下に示す電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。

正孔輸送物質としては、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、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、 α - フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、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、ブタジェン誘

50

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。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0128】

電荷発生層(34)を形成する方法としては大きく分けて、真空薄膜作製法と、溶液分散系を用いて作製するキャスト法が挙げられる。

真空薄膜作製法においては、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、上述した無機系材料、有機系材料が良好に形成できる。

溶液分散系からのキャスト法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソール、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等により分散し、この分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。また、必要に応じて、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レベリング剤を添加することができる。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なうことができる。

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、0.01~5μm程度が適当であり、好ましくは0.05~2μmである。

【0129】

(電荷輸送層)

電荷輸送層(35)は電荷輸送機能を有する層であり、電荷輸送機能を有する電荷輸送物質及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(34)上に塗布、乾燥することにより形成する。電荷輸送物質としては、前記電荷発生層(34)において併用できるとして説明した電子輸送物質、正孔輸送物質や、あるいは高分子電荷輸送物質を用いることができる。

【0130】

結着樹脂

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-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。

【0131】

電荷輸送物質の量は結着樹脂100質量部に対し、20~300質量部、好ましくは40~150質量部が適当である。但し、高分子電荷輸送物質を用いる場合は、単独でも結着樹脂との併用も可能である。

電荷輸送層の塗工に用いられる溶媒としては前記電荷発生層と同様なものを使用できるが、電荷輸送物質及び結着樹脂を良好に溶解するものが適している。これらの溶剤は単独で使用しても2種以上混合して使用しても良い。また、電荷輸送層の形成には電荷発生層(34)と同様な塗工法が可能である。

【0132】

その他の添加剤

電荷輸送層には、必要により可塑剤、レベリング剤を添加することもできる。電荷輸送層に併用できる可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等、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1

00質量部に対して0~30質量部程度が適当である。

【0133】

電荷輸送層に併用でき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使用され、その使用量は、結着樹脂100質量部に対して0~1質量部程度が適当である。

電荷輸送層の膜厚は、5~40 μm 程度が適当であり、好ましくは10~30 μm 程度が適当である。

【0134】

[単層構造の感光層]

単層構造の感光層(32)は、電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層であり、感光層は電荷発生機能を有する電荷発生物質と電荷輸送機能を有する電荷輸送物質と結着樹脂を適当な溶媒に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。

また、必要により可塑剤やレベリング剤等を添加することもできる。電荷発生物質の分散方法や、それぞれ電荷発生物質、電荷輸送物質、可塑剤、レベリング剤等は前記電荷発生層(34)、電荷輸送層(35)において既に述べたものと同様なものが使用できる。結着樹脂としては、先に電荷輸送層(35)の説明で挙げた結着樹脂のほかに、電荷発生層(34)で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。単層構造の感光層中に含有される電荷発生物質は感光層全量に対し1~30質量%が好ましく、感光層に含有される結着樹脂は全量の20~80質量%、電荷輸送物質は10~70質量%が良好に用いられる。また、かかる感光層の膜厚は、5~30 μm 程度が適当であり、好ましくは10~25 μm 程度が適当である。

【0135】

(下引き層)

本発明の感光体の製造方法においては、導電性支持体(31)と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、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、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、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0136】

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5 μm が適当である。

【0137】

酸化防止剤

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、表面架橋層、感光層、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、中間層等の各層にフェノール系化合物、パラフェニレンジアミン類、ヒドロキノン類、有機硫黄化合物類、有機燐化合物類等の酸化防止剤を添加することができる。

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、添加する層の総質量

10

20

30

40

50

に対して 0.01 ~ 10 質量%である。

【0138】

< 画像形成方法及び画像形成装置 >

本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置とは、上述の本発明の製造方法で製造した感光体を用いるものであって、画像形成方法においては、例えば、少なくとも感光体に帯電、画像露光、現像の過程を経てトナー画像を形成した後、画像保持体（転写紙）へのトナー画像の転写、定着、及び必要に応じて感光体表面のクリーニングからなる工程（プロセス）により画像を形成し、画像形成装置はこれらの工程（プロセス）を実現する手段を備えたものである。場合により、静電潜像を直接転写体に転写し現像する画像形成方法等では、感光体に配した上記プロセスを必ずしも有するものではない。

10

次に図3に基づいて本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置を詳しく説明する。

図3は、本発明に係る画像形成方法及び画像形成装置を説明するため装置構成例を示す概略図である。感光体1を平均的に帯電させる手段として、帯電チャージャ3が用いられる。この帯電手段としては、コロトロンデバイス、スコロトロンデバイス、固体放電素子、針電極デバイス、ローラー帯電デバイス、導電性ブラシデバイス等が用いられ、公知の方式が使用可能である。

【0139】

特に本発明の画像形成装置の構成は、接触帯電方式または非接触近接配置帯電方式のような帯電手段からの近接放電により感光体組成物が分解する様な帯電手段を用いた場合に有効である。ここでいう接触帯電方式とは、感光体に帯電ローラー、帯電ブラシ、帯電プレート等が直接接触する帯電方式である。一方の近接帯電方式とは、例えば、帯電ローラーが感光体表面と帯電手段との間に200 μm 以下の空隙を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。この空隙は、大きすぎた場合には帯電が不安定になりやすく、また、小さすぎた場合には、感光体に残留したトナーが存在する場合に、帯電部材表面が汚染されてしまう可能性がある。したがって、空隙は10 ~ 200 μm 、好ましくは10 ~ 100 μm の範囲が適当である。

20

【0140】

次に、均一に帯電された感光体1上に静電潜像を形成するために画像露光手段である画像露光部5が用いられる。この光源には、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。

30

【0141】

次に、感光体1上に形成された静電潜像を可視化するために現像手段である現像ユニット6が用いられる。現像方式としては、乾式トナーを用いた一成分現像法、二成分現像法、湿式トナーを用いた湿式現像法がある。感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

40

【0142】

次に、感光体1上で可視化されたトナー像を転写体9上に転写するために転写手段である転写チャージャ10が用いられる。また、転写をより良好に行なうために転写前チャージャ7を用いてもよい。これらの転写手段としては、転写チャージャ、バイアスローラーを用いる静電転写方式、粘着転写法、圧力転写法等の機械転写方式、磁気転写方式が利用可能である。静電転写方式としては、前記帯電手段が利用可能である。

【0143】

次に、転写体9を感光体1から分離する手段として分離チャージャ11、分離爪12が用いられる。その他分離手段としては、静電吸着誘導分離、側端ベルト分離、先端グリッ

50

ブ搬送、曲率分離等が用いられる。分離チャージャ 11 としては、前記帯電手段が利用可能である。

【0144】

次に、転写后感光体上に残されたトナーをクリーニングするためにクリーニング手段としてファークラシ 14、クリーニングブレード 15 が用いられる。また、クリーニングをより効率的に行なうためにクリーニング前チャージャ 13 を用いてもよい。その他クリーニング手段としては、ウェブ方式、マグネットブラシ方式等があるが、それぞれ単独または複数の方式と一緒に用いてもよい。

【0145】

次に、必要に応じて感光体 1 上の潜像を取り除く目的で除電手段が用いられる。除電手段としては除電ランプ 2、除電チャージャが用いられ、それぞれ前記露光光源、帯電手段が利用できる。その他、感光体に近接していない原稿読み取り、給紙、定着、排紙等のプロセスは公知のものが使用できる。

なお、図 3 中、符号 8 は給紙コ口を示す。

【0146】

本発明は、このような画像形成手段に本発明に係る電子写真感光体を用いる画像形成方法及び画像形成装置である。この画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形態でそれら装置内に組み込まれ、着脱自在としたものであってもよい。本発明に係る画像形成装置用プロセスカートリッジの構成例を図 4 の概略図に示す。

【0147】

画像形成装置用プロセスカートリッジとは、感光体 101 を内蔵し、他に帯電手段 102、現像手段 104、転写手段 106、クリーニング手段 107、除電手段（図示せず）の少なくとも一つを具備し、画像形成装置本体に着脱可能とした装置（部品）である。

図 4 に例示される装置による画像形成プロセスについて示すと、感光体 101 は、矢印方向に回転しながら、帯電手段 102 による帯電、露光手段 103 による露光により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成され、この静電潜像は、現像手段 104 でトナー現像され、該トナー現像は転写手段 106 により、転写体 105 に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の感光体表面は、クリーニング手段 107 によりクリーニングされ、さらに除電手段（図示せず）により除電されて、再び以上の操作を繰り返すものである。

【0148】

以上の説明から明らかなように、本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができるものである。

【0149】

<電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の合成例>

本発明における電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、例えば特許第 3164426 号公報記載の方法にて合成される。下記に電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の製造方法の一例を示す。

【0150】

[トリアリールアミン構造を有するラジカル重合性化合物の合成]

<表 3 に示す例示化合物 No. 54 の合成>

(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 g (0.3 mol) と、ヨウ化ナトリウム 138 g (0.92 mol) にスルホラン 240 ml を加え、窒素気流中で 60 に加温した。この液中にトリメチルクロロシラン 99 g (0.91 mol) を 1 時間で滴下し、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 1.5 L 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

10

20

30

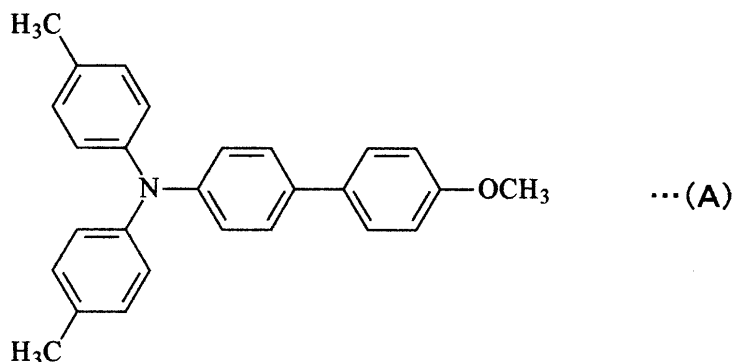
40

50

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。このようにして下記構造式（B）の白色結晶88.1g（収率＝80.4％、融点：64.0～66.0）を得た。元素分析値（％）を下記表13に示す。

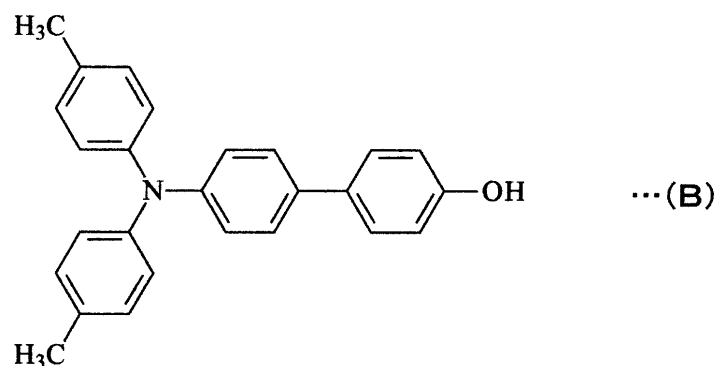
【0151】

【化11】



【0152】

【化12】



【0153】

【表13】

元素分析値（％）

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

30

【0154】

（2）トリアリールアミノ基置換アクリレート化合物〔表3に示す例示化合物No. 54〕の合成

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〔上記構造式（B）〕82.9g（0.227mol）をテトラヒドロフラン400mlに溶解し、窒素気流中で水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：12.4g，水：100ml）を滴下した。この溶液を5℃に冷却し、アクリル酸クロライド25.2g（0.272mol）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。このようにしてトリアリールアミノ基置換アクリレート化合物〔

40

50

例示化合物 N o . 5 4 } の白色結晶 8 0 . 7 3 g (収率 = 8 4 . 8 % 、融点 : 1 1 7 . 5 ~ 1 1 9 . 0) を得た。元素分析値 (%) を下記表 1 4 に示す。

【 0 1 5 5 】

【表 1 4 】

元素分析値 (%)

元素	C	H	N
実測値	8 3 . 1 3	6 . 0 1	3 . 1 6
計算値	8 3 . 0 2	6 . 0 0	3 . 3 3

10

【 0 1 5 6 】

< 表 6 に示す例示化合物 N o . 1 0 9 の合成 >

(1) 2 - ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルの調製

かき混ぜ装置、温度計、滴下漏斗を付けた反応容器に、2 - ヒドロキシベンジルアルコール (東京化成製品製) 3 8 . 4 g 、 o - キシレン 8 0 m l を入れ、窒素気流下、亜リン酸トリエチル (東京化成製品製) 6 2 . 8 g を 8 0 でゆっくり滴下し、さらに同温度で 1 時間反応を行った。その後、減圧蒸留により、生成したエタノール、溶媒の o - キシレン、未反応の亜リン酸トリエチルを除去し、6 6 g の 2 - ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルを得た (沸点 1 2 0 . 0 / 1 . 5 m m H g) (収率 9 0 %) 。

20

【 0 1 5 7 】

(2) 2 - ヒドロキシ - 4 ' - (N , N - ビス (4 - メチルフェニル) アミノ) スチルベン の調製

かき混ぜ装置、温度計、滴下漏斗をつけた反応容器に、カリウム - tert - ブトキシサイド 1 4 . 8 g 、テトラヒドロフラン 5 0 m l を入れ、窒素気流下、2 - ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル 9 . 9 0 g と 4 - (N , N - ビス (4 - メチルフェニル) アミノ) ベンズアルデヒド 5 . 4 4 g とをテトラヒドロフランに溶解させた溶液を室温でゆっくり滴下し、その後、同温度で 2 時間反応させた。その後、水冷下、水を加え、次いで 2 規定の塩酸水溶液を加えて酸性化したのち、テトラヒドロフランをエバポレーターにより除き、粗生成物をトルエンで抽出した。トルエン相を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて脱水した。ろ過後、トルエンを除いてオイル状の粗収物を得、さらにシリカゲルによりカラム精製を行った後、ヘキサン中で晶析させ、5 . 0 9 g の 2 - ヒドロキシ - 4 ' - (N , N - ビス (4 - メチルフェニル) アミノ) スチルベンを得た (収率 7 2 % 、融点 1 3 6 . 0 ~ 1 3 8 . 0) 。

30

【 0 1 5 8 】

(3) 4 ' - (N , N - ビス (4 - メチルフェニル) アミノ) スチルベン - 2 - イルアクリレートの調製

かき混ぜ装置、温度計、滴下漏斗をつけた反応容器に、2 - ヒドロキシ - 4 ' - (N , N - ビス (4 - メチルフェニル) アミノ) スチルベン 1 4 . 9 g 、テトラヒドロフラン 1 0 0 m l 、1 2 % 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 2 1 . 5 g を入れ、窒素気流下、5 でアクリル酸クロリド 5 . 1 7 g を 3 0 分かけて滴下した。その後、同温度で 3 時間反応させた。反応液を水にあけ、トルエンで抽出した後、濃縮してシリカゲルによるカラム精製を行った。得られた粗収物をエタノールで再結晶し、黄色針状晶の 4 ' - (N , N - ビス (4 - メチルフェニル) アミノ) スチルベン - 2 - イルアクリレート (例示化合物 N O . 1 0 9) 1 3 . 5 g を得た。 (収率 7 9 . 8 % 、融点 1 0 4 . 1 ~ 1 0 5 . 2) 元素分析 (%) 結果を下記表 1 5 に示す。

40

【 0 1 5 9 】

【表 15】

元素分析値 (%)

元素	C	H	N
実測値	83.46	6.06	3.18
計算値	83.57	6.11	3.14

【0160】

以上のように、2-ヒドロキシベンジルホスホン酸エステル誘導体と種々のアミノ置換ベンズアルデヒド誘導体を反応させることにより数多くの2-ヒドロキシスチルベン誘導体を合成し、そのアクリル化またはメタクリル化を行なうことで種々のアクリル酸エステル化合物を合成することができる。

10

【実施例】

【0161】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中において使用する「部」は、特に断らない限りすべて質量部を表す。

【0162】

(実施例1)

φ30mmのアルミニウムシリンダー上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布、乾燥することにより、3.0μmの下引き層、0.2μmの電荷発生層、20μmの電荷輸送層を形成した。

20

【0163】

[下引き層用塗工液]

アルキッド樹脂(ベッコゾール1307-60-EL、大日本インキ化学工業製): 6部

メラミン樹脂(スーパーベッカミン、G-821-60、大日本インキ化学工業製): 4部

酸化チタン: 40部

メチルエチルケトン: 50部

30

【0164】

[電荷発生層用塗工液]

下記構造式(I)のビスアゾ顔料: 2.5部

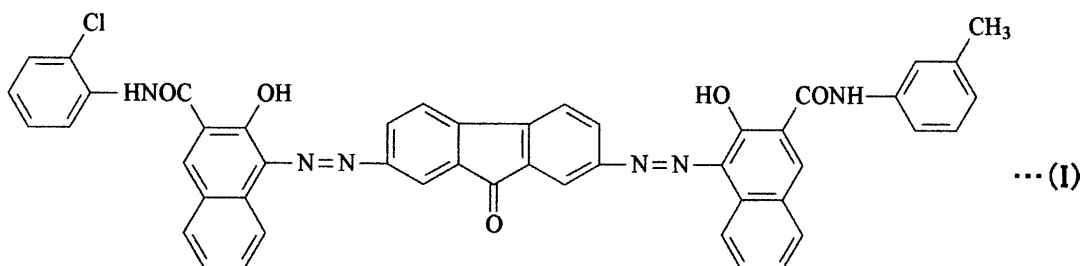
ポリビニルブチラール(XYHL、UCC製): 0.5部

シクロヘキサノン: 200部

メチルエチルケトン: 80部

【0165】

【化13】



40

【0166】

[電荷輸送層用塗工液]

50

ビスフェノールZポリカーボネート（パンライトTS-2050、帝人化成製）：10部

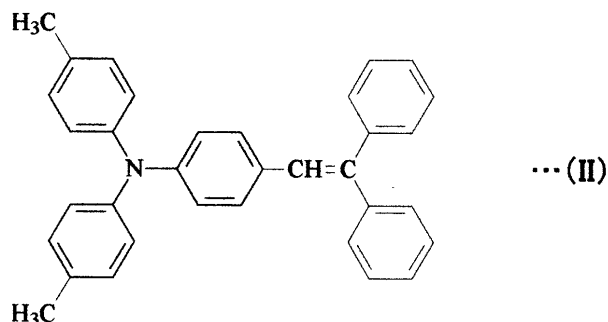
下記構造式（II）の低分子電荷輸送物質：10部

テトラヒドロフラン：100部

1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液（KF50-100CS、信越化学工業製）：0.2部

【0167】

【化14】



10

【0168】

次に、上記形成された電荷輸送層上に、下記組成の架橋表面層用塗工液をスプレー塗工して8μm成膜させた。

20

【0169】

〔架橋表面層用塗工液〕

電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物（例示化合物No.54）：10部

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

〔トリメチロールプロパントリアクリレート（KAYARAD TMPTA 日本化薬株式会社製）〕：10部

光重合開始剤〔イルガキュア184（日本化薬製）〕：1部

テトラヒドロフラン：100部

【0170】

本発明では表面層のスプレー塗工後、室温環境下にて100rpmで回転させながら5分間の指触乾燥を行った。指触乾燥後は、紫外線照射装置Fusion製UVランプシステムを用い、図1で示される紫外線照射システムの感光体ドラム支持治具、すなわち円筒状弾性体に低温の熱媒体（冷媒）を流すことで弾性体を膨らませて支持体を保持し、30rpmで回転させて紫外線照射を行った。冷媒の温度をコントロールする恒温槽としてトーマス化学器械株式会社製、低温高恒温水槽TRL-101FLを用い、昇温速度不足に対応するため、投げ込みヒーター（トーマス化学器械株式会社製）を使用し、ポンプは循環送液ポンプCP802を用いて1分間に8Lの水量で循環させた。紫外線照射開始時の冷媒の温度を10℃として1分間に10℃の速度で昇温させた。また紫外線照射ランプとしてHバルブを使用し、紫外線ランプと感光体表面の距離を53mm、照射強度を800mW/cm²とし、2分間の紫外線照射を行い、塗布膜を硬化させ、膜厚8μmの表面層を設けて本発明の電子写真感光体を得た。

30

40

【0171】

（実施例2）

実施例1において、紫外線照射開始時の冷媒の温度を20℃とした以外は全て実施例1と同様にして表面層を設け、本発明の電子写真感光体を得た。

【0172】

（実施例3）

実施例1において、昇温速度を1分間に20℃とした以外は全て実施例1と同様にして表面層を設け、本発明の電子写真感光体を得た。

50

【 0 1 7 3 】

(比較例 1)

実施例 1 において、冷媒の昇温を行わずに紫外線照射を行った以外は全て実施例 1 と同様に表面層を設け、電子写真感光体を得た。

【 0 1 7 4 】

(比較例 2)

実施例 2 において、冷媒の昇温を行わずに紫外線照射を行った以外は全て実施例 2 と同様に表面層を設け、電子写真感光体を得た。

【 0 1 7 5 】

(比較例 3)

比較例 1 において、紫外線照射開始時の温度を 5 0 にした以外は全て比較例 1 と同様に表面層を設け、電子写真感光体を得た。

【 0 1 7 6 】

〔 実機通紙試験 〕

以上のように作製した実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 3 の各電子写真感光体を、画像形成装置（株式会社リコー製、i m a g i o N e o C 4 5 5）を用いて、1 0 万枚の実機通紙試験（A 4 サイズ、N B S リコー株式会社製、M y P a p e r）を実施し、以下のようにして、摩耗特性、及び画像評価（黒ベタ、白ベタ、ハーフトーン）を行った。結果をそれぞれ下記表 1 6 及び表 1 7 に示す。

< 摩耗特性 >

初期に対する 5 万枚後の摩耗量と 1 0 万枚後の感光体表面の摩耗量を渦電流式膜厚計にて測定して求めた。

< 画像評価 >

初期、5 万枚後、及び 1 0 万枚後における黒ベタ、白ベタ、ハーフトーン画像について、下記基準で評価した。

〔 評価基準 〕

：きわめて良好

○：良好

：やや劣る

×：不良

【 0 1 7 7 】

【 表 1 6 】

	摩耗量	
	5万枚後(μ m)	10万枚後(μ m)
実施例1	0.42	0.85
実施例2	0.39	0.82
実施例3	0.35	0.72
比較例1	0.60	2.54
比較例2	0.52	2.21
比較例3	0.4	0.83

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

【表 17】

	画像評価		
	初期	5万枚後	10万枚後
実施例1	◎	◎	○
実施例2	◎	◎	○
実施例3	◎	◎	○
比較例1	◎	○	△
比較例2	◎	○	△
比較例3	×(ハーフトーン画像ムラ)	×	×

10

【0179】

(実施例4)

外径100mm、長さ360mmのアルミニウムシリンダー上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、及び電荷輸送層用塗工液を順次、塗布し、乾燥することにより、厚み1.5μmの下引き層、厚み0.3μmの電荷発生層、及び厚み20μmの電荷輸送層を形成した。

20

【0180】

[下引き層塗工液の組成]

酸化チタン(PT-301、石原産業株式会社製):40部

アルコール可溶性ナイロン(CM-8000、東レ株式会社製):32部

メタノール:400部

イソプロパノール:160部

【0181】

[電荷発生層塗工液の組成]

Y型チタニルフタロシアニン粉末:3部

ポリビニルブチラル(エスレックBX-1、積水化学工業株式会社製):2部

メチルエチルケトン:150部

30

【0182】

[電荷輸送層用塗工液の組成]

ビスフェノールZポリカーボネート(パンライトTS-2050、
帝人化成株式会社製):10部

下記構造式(II)の低分子電荷輸送物質:10部

テトラヒドロフラン:100部

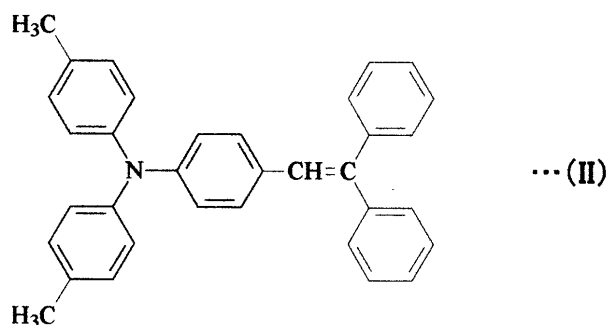
1質量%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液 0.2部

(KF50-100CS、信越化学工業株式会社製)

40

【0183】

【化 15】



10

【0184】

次に、上記形成された電荷輸送層上に、下記組成の架橋表面層用塗工液をスプレー塗工して8 μm成膜させた。

[架橋表面層用塗工液の組成]

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〔

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (K A Y A R A D D P H A 、
日本化薬株式会社製) 〕 : 10部

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 (

例示化合物 No. 105) : 10部

20

光重合開始剤〔 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・ケミカルズ社製) 〕 : 1部

テトラヒドロフラン : 100部

【0185】

本発明では表面層のスプレー塗工後、室温環境下にて100rpmで回転させながら5分間の指触乾燥を行った。指触乾燥後は、紫外線照射装置 Fusion 製 UV ランプシステムを用い、図1で示される紫外線照射システムの感光体ドラム支持治具、すなわち円筒状弾性体に低温の熱媒体 (冷媒) を流すことで弾性体を膨らませて支持体を保持し、30rpmで回転させて紫外線照射を行った。冷媒の温度をコントロールする恒温槽としてトーマス化学器械株式会社製、低温高恒温水槽 T R L - 101FL を3台用いて、1台は10、2台目は40、3台目は70に設定した。ポンプは循環送液ポンプ CP802を用い、1分間に15Lの水量で循環させた。紫外線照射開始時は冷媒の温度が10の恒温槽に接続して冷媒を流し、照射10秒後には冷媒の温度が50の恒温槽に切り替え、照射20秒後には冷媒の温度が90の恒温槽に切り替え、合計30秒間、紫外線を照射した。また紫外線照射ランプとしてDバルブを使用し、紫外線ランプと感光体表面の距離を53mm、照射強度を1000mW/cm²として紫外線照射を行い、塗布膜を硬化させた。

30

【0186】

(実施例 5)

実施例4において、2台目の恒温槽の冷媒温度を50、3台目の恒温槽の冷媒温度を95に変更した以外は全て実施例4と同様にして表面層を設け、本発明の電子写真感光体を得た。

40

【0187】

(実施例 6)

実施例4において、さらに恒温槽を1台追加して、4台目の恒温槽の温度を120に設定して、紫外線照射停止後に130に設定した恒温槽に切り替え、さらに30分間加熱して本発明の電子写真感光体を得た。

【0188】

(実施例 7)

実施例6において、4台目の恒温槽の温度を150に設定した以外は実施例6と同様

50

にして本発明の電子写真感光体を得た。

【 0 1 8 9 】

(実施例 8)

実施例 6 において、4 台目の恒温槽の温度を 1 7 0 に設定した以外は実施例 6 と同様にして本発明の電子写真感光体を得た。

【 0 1 9 0 】

(比較例 4)

実施例 4 において、恒温槽を 1 台とし、その温度を 1 0 とした以外は全て実施例 4 と同様にして表面層を設け、電子写真感光体を得た。

【 0 1 9 1 】

[実機通紙試験]

以上のように作製した実施例 4 ~ 8 及び比較例 4 の各電子写真感光体を、画像形成装置 (株式会社リコー製、i m a g i o N e o 1 0 5 0 P r o) を用いて、3 0 0 万枚の実機通紙試験 (A 4 サイズ、N B S リコー株式会社製、M y P a p e r) を実施し、前記実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 と同様にして、摩耗特性、及び画像評価 (黒ベタ、白ベタ、ハーフトーン) を行った。結果を下記表 1 8 及び表 1 9 に示す。

【 0 1 9 2 】

【 表 1 8 】

	摩耗量	
	100万枚後 (μm)	300万枚後 (μm)
実施例4	2.7	6.8
実施例5	2.5	6.4
実施例6	2.0	5.7
実施例7	1.9	5.6
実施例8	1.7	5.6
比較例4	3.8	14.8 (電荷輸送層まで摩耗)

【 0 1 9 3 】

【 表 1 9 】

	画像評価		
	初期	100万枚後	300万枚後
実施例4	◎	◎	○
実施例5	◎	○	△
実施例6	◎	◎	◎
実施例7	◎	◎	○
実施例8	◎	△	△
比較例4	◎	○	×

【 0 1 9 4 】

表 1 6 ~ 1 9 から明らかなように本発明の製造方法により得られた電子写真感光体は、

いずれも優れた摩耗特性及び画像評価特性を示す。

すなわち上記詳細且つ具体的な説明より明らかなように、導電性支持体上に少なくとも感光層と、紫外線照射によって光硬化させた表面層（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電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを紫外線照射により光硬化して架橋樹脂層とされる。）が積層された本発明の電子写真感光体の製造方法において、紫外線照射時に、導電性支持体を該支持体の内面に内接可能に構成された伸縮自在でかつ熱媒体の循環手段を有する円筒状弾性体により保持し、前記円筒形弾性体の内部に冷媒を循環させることによって円筒状弾性体を介して導電性支持体の温度を制御し、紫外線照射時における導電性支持体の温度を、紫外線照射開始時（紫外線照射直前）の所定温度よりも高温に変化させて光硬化させれば、架橋表面層の内部にわたって耐摩耗性が非常に高く、かつ良好な画像特性を有する高耐久、高性能な感光体が得られる。

10

また、この感光体を用いることにより、良好な画像を長期にわたり提供できる高性能でかつ、信頼性の高い画像プロセス、画像形成装置及び、画像形成装置用プロセスカートリッジが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0195】

【図1】本発明の電子写真感光体の製造方法において用いられる紫外線照射システムを説明するための概念図である。

【図2】本発明に係る電子写真感光体の層構造例（a）、（b）を示す部分断面図である。

20

【図3】本発明に係る画像形成方法及び画像形成装置を説明するため装置構成例を示す概略図である。

【図4】本発明に係る画像形成装置用プロセスカートリッジの構成例を示す概略図である。

【符号の説明】

【0196】

（図1の符号）

- 1 紫外線照射部
- 2 導電性支持体（感光体ドラム）
- 3 円筒状弾性体
- 4 熱媒体（冷媒）
- 5 恒温槽
- 6 モーター
- 7 ベルト

30

（図2の符号）

- 31 導電性支持体
- 32 感光層
- 33 表面層
- 34 電荷発生層
- 35 電荷輸送層
- 36 感光層

40

（図3の符号）

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 給紙コロ

50

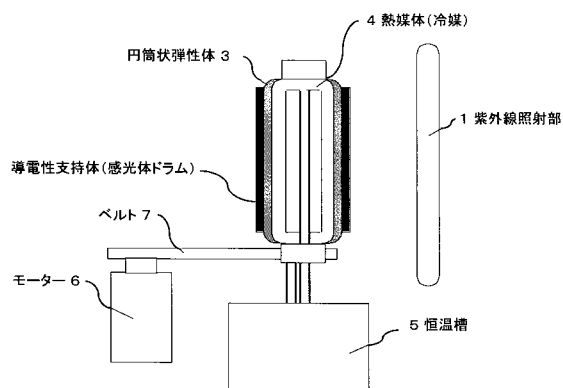
- 9 転写体
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ
- 12 分離爪
- 13 クリーニング前チャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブレード

(図 4 の符号)

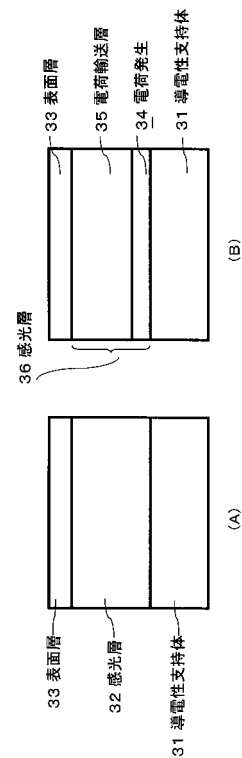
- 101 感光体
- 102 帯電手段
- 104 現像手段
- 106 転写手段
- 107 クリーニング手段

10

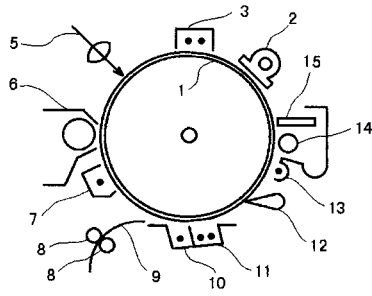
【 図 1 】



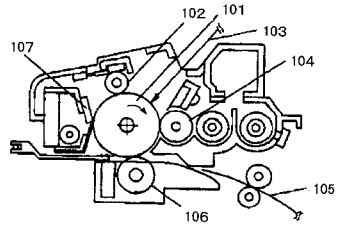
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 浅野 友晴

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H068 AA03 BB07 BB08 BB49 BB59 EA19 FA03 FA27