

(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2014-186296

(P2014-186296A)

(43) 公開日 平成26年10月2日 (2014.10.2)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>G03G 5/14 (2006.01)</b>		G03G 5/14	1 O 1 E		2 H 0 6 8
<b>G03G 5/00 (2006.01)</b>		G03G 5/14	1 O 1 F		
		G03G 5/14	1 O 1 D		
		G03G 5/00	1 O 1		

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2013-219644 (P2013-219644)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成25年10月22日 (2013.10.22)		キヤノン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-263255 (P2012-263255)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(32) 優先日	平成24年11月30日 (2012.11.30)	(74) 代理人	100126240
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2013-30117 (P2013-30117)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成25年2月19日 (2013.2.19)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	野口 和範
			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	田中 大介
			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

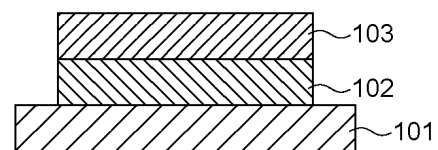
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

## (57) 【要約】

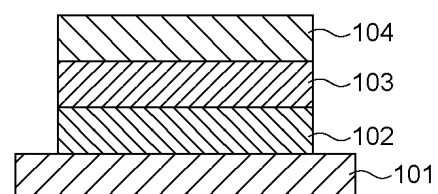
【課題】 常温常湿環境下で繰り返し使用した場合の明部電位の変動と、高温高湿環境下で繰り返し使用した場合の明部電位の変動との差が抑制された電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供する。

【解決手段】 電子写真感光体の下引き層が、金属酸化物粒子、結着樹脂、ならびに、ビスマス、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を有する有機酸金属塩を含有する。

【選択図】 図1



(a)



(b)

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

支持体、該支持体上に形成された下引き層、および、該下引き層上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、

該下引き層が、

シランカップリング剤で表面処理された金属酸化物粒子、

結着樹脂、ならびに、

ビスマス、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を有する有機酸金属塩  
を含有することを特徴とする電子写真感光体。

10

**【請求項 2】**

前記有機酸金属塩が、ビスマス、亜鉛、コバルトおよび鉄からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を有する有機酸金属塩である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

**【請求項 3】**

前記有機酸金属塩の有機酸が、一価カルボン酸である請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

**【請求項 4】**

前記一価カルボン酸が、オクチル酸、ナフテン酸、またはサリチル酸である請求項 3 に記載の電子写真感光体。

**【請求項 5】**

前記結着樹脂がウレタン樹脂である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

20

**【請求項 6】**

前記ウレタン樹脂が、ブロック化イソシアネート化合物とポリオールとを含む組成物の重合体であり、該ブロック化イソシアネート化合物のブロック剤が、ピラゾール誘導体またはラクタム誘導体である請求項 5 に記載の電子写真感光体。

**【請求項 7】**

前記金属酸化物粒子が、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化スズからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属酸化物を含む粒子である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

30

**【請求項 8】**

前記シランカップリング剤がアミノシランカップリング剤である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

**【請求項 9】**

前記下引き層に含有される前記金属酸化物粒子および前記結着樹脂の比率（金属酸化物粒子 / 結着樹脂）が、1 / 1 以上 4 / 1 以下（質量比）である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

**【請求項 10】**

前記下引き層に含有される前記有機酸金属塩および前記金属酸化物粒子の比率（有機酸金属塩 / 金属酸化物粒子）が、1 / 200 以上 2 / 10 以下（質量比）である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

40

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写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プロセスカートリッジ。

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、ならびに、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電子写真装置。

**【請求項 13】**

支持体、該支持体上に形成された下引き層、および、該下引き層上に形成された感光層

50

を有する電子写真感光体を製造する方法であって、該製造方法が、  
シランカップリング剤で表面処理された金属酸化物粒子、  
ブロック化イソシアネート化合物、  
ポリオール、ならびに、

ビスマス、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を有する有機酸金属塩

を含有する下引き層用塗布液を調製する工程、および

該下引き層用塗布液の塗膜を形成し、該塗膜を乾燥および硬化させて該下引き層を形成する工程を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項１４】

10

前記有機酸金属塩が、ビスマス、亜鉛、コバルトおよび鉄からなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を有する有機酸金属塩である請求項１３に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項１５】

前記有機酸金属塩の有機酸が、一価カルボン酸である請求項１３または１４に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項１６】

前記一価カルボン酸が、オクチル酸、ナフテン酸、またはサリチル酸である請求項１５に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項１７】

20

前記金属酸化物粒子が、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化スズからなる群より選択される少なくとも１種の金属酸化物を含む粒子である請求項１３～１６のいずれか１項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項１８】

前記シランカップリング剤がアミノシランカップリング剤である請求項１３～１７のいずれか１項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項１９】

前記下引き層用塗布液に含有される前記有機酸金属塩および前記金属酸化物粒子の比率（有機酸金属塩／金属酸化物粒子）が、 $1/200$ 以上 $2/10$ 以下（質量比）である請求項１３～１８のいずれか１項に記載の電子写真感光体の製造方法。

30

【請求項２０】

前記ブロック化イソシアネート化合物のブロック剤が、ピラゾール誘導体またはラクタム誘導体である請求項１３～１９のいずれか１項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電子写真感光体およびその製造方法、ならびに、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。

【背景技術】

40

【０００２】

電子写真装置に用いられる電子写真感光体として、金属酸化物粒子を含有する下引き層が支持体と感光層との間に設けられている。これらの金属酸化物粒子は、支持体から感光層側への電荷注入による黒点状の画像欠陥を抑制するため、シランカップリング剤で表面処理が行われている。

【０００３】

昨今の電子写真装置の高速化（プロセススピードの高速化）に伴い、繰り返し使用時の電子写真感光体の明部電位の変動を従来よりも抑制することが求められている。特に、表面処理された金属酸化物粒子を用いた下引き層においては、下引き層の抵抗が上昇し、繰り返し使用時の電位変動（明部電位の変動など）が顕著になりやすい。

50

## 【 0 0 0 4 】

電子写真感光体の明部電位の変動を抑制する技術として、特許文献 1 には、アクセプター性化合物（有機化合物）を付与した酸化亜鉛粒子を下引き層に含有させる技術が記載されている。また、特許文献 2 には、金属酸化物粒子の表面に光吸収が 450 ～ 950 nm の間にある染料（有機化合物）を下引き層に含有させる技術が記載されている。また、特許文献 3 には、複数層の下引き層にシランカップリング剤を含有し、支持体側の下引き層でシランカップリング剤の濃度をより高くする技術が開示されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

10

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 3 0 7 0 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 4 - 2 1 9 9 0 4 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 0 6 5 1 7 1 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、特許文献 1 ～ 3 に開示されている技術では、以下のような課題があることがわかった。すなわち、常温常湿（23 / 50 % RH）環境下において繰り返し使用したときの明部電位の変動は十分に抑制できても、高温高湿（30 / 85 % RH）環境下において上述の明部電位の変動は十分に抑制することができない場合があった。

20

## 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、常温常湿環境下で繰り返し使用した場合の明部電位の変動と、高温高湿環境下で繰り返し使用した場合の明部電位の変動との差が抑制された電子写真感光体およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、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を提供することにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、支持体、該支持体上に形成された下引き層、および、該下引き層上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、

30

該下引き層が、

シランカップリング剤で表面処理された金属酸化物粒子、

結着樹脂、ならびに、

ビスマス、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を有する有機酸金属塩

を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

## 【 0 0 0 9 】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写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プロセスカートリッジである。

40

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明は、上記電子写真感光体、ならびに、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電子写真装置である。

## 【 0 0 1 1 】

また、本発明は、支持体、該支持体上に形成された下引き層、および、該下引き層上に形成された感光層を有する電子写真感光体を製造する方法において、該製造方法が、

シランカップリング剤で表面処理された金属酸化物粒子、

イソシアネート化合物、

ポリオール、ならびに、

ビスマス、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも

50

も 1 種の金属元素を有する有機酸金属塩

を含有する下引き層用塗布液を調製する工程、

該下引き層用塗布液の塗膜を形成し、該塗膜を乾燥および硬化させて該下引き層を形成する工程を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、常温常湿環境下で繰り返し使用した場合の明部電位の変動と、高温高湿環境下で繰り返し使用した場合の明部電位の変動との差が抑制された電子写真感光体およびその製造方法を提供することができる。また、上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。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成の例を示す図である。

【図2】本発明の電子写真感光体を有する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例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、電子写真感光体の支持体と感光層との間に下引き層を有する。そして、下引き層が、金属酸化物粒子、結着樹脂、ならびに、ビスマス、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を有する有機酸金属塩（有機酸金属）を含有することを特徴とする。

20

【0015】

上記特徴により、常温常湿下で繰り返し使用した場合の明部電位変動と、高温高湿下で繰り返し使用した場合の明部電位変動との差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。

【0016】

金属酸化物粒子は、金属酸化物粒子が有する酸素欠損部によって、電子輸送性が発現する。

【0017】

しかしながら、電子写真感光体を繰り返し使用することにより、大気中の水分が金属酸化物粒子の酸素欠損部に吸着しやすくなる。それにより、金属酸化物粒子の電子輸送性が低下し、下引き層の抵抗が繰り返し使用前に比べて上昇するため、繰り返し使用することにより、電子写真感光体の明部電位が変動（変化）することになる。

30

【0018】

特に、高温高湿環境下では、大気中の水分が多いため、大気中の水分が金属酸化物粒子の酸素欠損部により吸着しやすくなるため、繰り返し使用することによる電子写真感光体の明部電位の変動（変化）の程度がより大きくなりやすい。また、金属酸化物粒子を表面処理するシランカップリング剤の処理量を多くすれば、大気中の水分の吸着を抑制できるが、一方で、電子写真特性が低下しやすくなる。

【0019】

そこで、本発明者らの検討により、上記特定の有機酸金属塩を下引き層に含有させることにより、常温常湿環境下での電子写真感光体の明部電位の変動と高温高湿環境下での電子写真感光体の明部電位の変動との差が抑制されることがわかった。このことから、上記特定の有機酸金属塩が、金属酸化物粒子の酸素欠損部への水分の吸着を抑制しているものと推測される。

40

【0020】

上記特定の有機酸金属塩は、有機酸部位の動きやすさと分子内の極性とを有している。これらのことが、金属酸化物粒子よりも上記特定の有機酸金属塩に大気中の水分を引き寄せ、その結果、金属酸化物粒子の酸素欠損部への水分の吸着を抑制しているものと推測される。

50

## 【 0 0 2 1 】

下引き層に含有させる金属酸化物粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物を含む粒子が挙げられる。これらの中でも、明部電位の変動を抑制する観点から、酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズからなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物を含む粒子（酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、酸化スズ粒子）が好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

また、下引き層に含有させる金属酸化物粒子は、支持体から感光層側への電荷注入（例えば正孔注入）による黒点状の画像欠陥（黒ポチ）を抑制する観点から、その表面がシランカップリング剤などの表面処理剤で処理（表面処理）されている。

10

## 【 0 0 2 3 】

シランカップリング剤の中でも、アミノシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N - エチルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン、N - メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 -

20

## 【 0 0 2 4 】

下引き層に含有させる結着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エチルセルロース樹脂、エチレン - アクリル酸コポリマー、エポキシ樹脂、カゼイン樹脂、シリコーン樹脂、ゼラチン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、メラミン樹脂、ポリアクリレート、ポリアセタール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアリルエーテル、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリブタジエン、ポリプロピレンが挙げられる。これらの中でも、明部電位の変動の環境依存性（湿度依存性）を抑制する観点から、ウレタン樹脂が特に好ましい。また、これらの結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

## 【 0 0 2 5 】

ウレタン樹脂は、一般的に、イソシアネート化合物とポリオール（ポリオール樹脂）との組成物の重合物である。

## 【 0 0 2 6 】

ウレタン樹脂を得るためのイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソフォロンジイソシアネート、IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、HDI - トリメチロールプロパンアダクト体、HDI - イソシアヌレート体、HDI - ビウレット体が挙げられる。これらの中でも、ウレタン樹脂の架橋密度を高める観点および金属酸化物粒子への水分の吸着を抑制する観点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートが好ましい。また、これらのイソシアネート化合物は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、イソシアネート化合物の反応を制御する観点から、イソシアネート化合物は、イソシアネート基がブロック剤でブロックされたイソシアネート化合物、いわゆるブロック化イソシアネート化合物であることが好ましい。

40

## 【 0 0 2 7 】

イソシアネート化合物のイソシアネート基をブロックするためのブロック剤としては、例えば、ホルムアルデヒドオキシム、アセトアルドオキシム、メチルエチルケトオキシム

50

、シクロヘキサノンオキシム、アセトンオキシム、メチルイソブチルケトオキシムなどのオキシム誘導体、メルドラム酸、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ $n$ -ブチル、酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン誘導体、ジイソプロピルアミン、ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾールなどのアミン誘導体、エチレンイミン、ポリエチレンイミンなどのイミン系化合物、コハク酸イミド、マレイン酸イミドなどの酸イミド誘導体、マロネート、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール誘導体、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール誘導体、アセトアニリド、 $N$ -メチルアセトアミド、酢酸アミドなどの酸アミド誘導体、 $\gamma$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタムなどのラクタム誘導体、尿素、チオ尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体、重亜硫酸ソーダなどの亜硫酸塩、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン誘導体、フェノール、クレゾールなどのフェノール誘導体、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾールなどのピラゾール誘導体、メタノール、エタノール、2-プロパノール、 $n$ -ブタノールなどのアルコール誘導体が挙げられる。また、これらのブロック剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記ブロック剤の中でも、オキシム誘導体、ピラゾール誘導体、ラクタム誘導体が好ましい。特に好ましくは、ピラゾール誘導体、ラクタム誘導体である。

#### 【0028】

ウレタン樹脂を得るためのポリオールとしては、例えば、ポリビニルアセタール、ポリフェノール、ポリエチレンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオールが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアセタールが好ましい。また、これらのポリオール樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0029】

下引き層には、有機酸ビスマス塩、有機酸亜鉛塩、有機酸コバルト塩、有機酸鉄塩、有機酸ニッケル塩、および有機酸銅塩からなる群より選択される少なくとも1種の有機酸金属塩を含有する。この有機酸金属塩は、有機酸金属複合体（錯体）であってもよい。また、明部電位変動の抑制の観点から、上記有機酸金属塩の有機酸については、一価カルボン酸であることが好ましく、一価カルボン酸としては、オクチル酸、ナフテン酸、またはサリチル酸であることが好ましい。

#### 【0030】

有機酸ビスマス塩としては、例えば、オクチル酸ビスマス（オクタン酸ビスマス）、ナフテン酸ビスマス、サリチル酸ビスマスなどが挙げられる。また、有機酸亜鉛塩としては、例えば、オクチル酸亜鉛（オクタン酸亜鉛）、ナフテン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛などが挙げられる。また、有機酸コバルト塩としては、例えば、オクチル酸コバルト（オクタン酸コバルト）、ナフテン酸コバルト、サリチル酸コバルトなどが挙げられる。また、有機酸鉄塩としては、例えば、オクチル酸鉄（オクタン酸鉄）、ナフテン酸鉄、サリチル酸鉄などが挙げられる。また、有機酸ニッケル塩としては、例えば、オクチル酸ニッケル（オクタン酸ニッケル）、ナフテン酸ニッケル、サリチル酸ニッケルなどが挙げられる。また、有機酸銅塩としては、例えば、オクチル酸銅（オクタン酸銅）、ナフテン酸銅、サリチル酸銅などが挙げられる。これらの中でも、オクチル酸ビスマス、オクチル酸亜鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉄、ナフテン酸ビスマス、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸銅が好ましく、さらには、オクチル酸ビスマス、オクチル酸亜鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉄、オクチル酸ニッケルがより好ましく、特に、オクチル酸ビスマス、オクチル酸亜鉛がより好ましい。また、これらの有機酸金属塩は、1種のみを使用してもよく、2種（金属元素の種類が同じで、その価数が異なるものを含む。）以上を併用してもよい。

#### 【0031】

また、上記特定の有機酸金属塩は、市販品としても入手可能である。市販品としては、

例えば、日本化学産業（株）製のオクチル酸亜鉛（商品名：ニッカオクチックス亜鉛 Zn 8 %）、オクチル酸ビスマス（商品名：ブキャット 25 Bi 25 %）、オクチル酸コバルト（商品名：ニッカオクチックスコバルト）、オクチル酸鉄（商品名：ニッカオクチックス鉄）、ナフテン酸亜鉛（商品名：ナフテックス亜鉛）、ナフテン酸ビスマス（商品名：ブキャット B 7）、ナフテン酸コバルト（商品名：ナフテックスコバルト）、ナフテン酸鉄（商品名：ナフテックス鉄）、オクチル酸ニッケル（商品名：ニッカオクチックスニッケル）、ナフテン酸銅（商品名：ナフテックス銅 Cu 5 %）が挙げられる。これらの中で、例えば、日本化学産業（株）製のオクチル酸鉄（商品名：ニッカオクチックス鉄）は、オクチル酸鉄（I I）とオクチル酸鉄（I I I）の混合物である。また、オクチル酸ビスマス（商品名：ブキャット 25 Bi 25 %）は、オクチル酸ビスマス（I I）とオクチル酸ビスマス（I I I）の混合物である。

10

**【 0 0 3 2 】**

下引き層に含有させる金属酸化物粒子および結着樹脂の比率（金属酸化物粒子 / 結着樹脂）は、明部電位の変動を抑制する観点から、1 / 1 以上（質量比）であることが好ましい。換言すれば、下引き層に含有させる金属酸化物粒子の量は、下引き層に含有させる結着樹脂の量に対して、100 質量 % 以上であることが好ましい。一方、下引き層のクラック（ひび割れ）の発生を抑制する観点から、下引き層に含有させる金属酸化物粒子および結着樹脂の比率（金属酸化物粒子 / 結着樹脂）は、4 / 1 以下（質量比）であることが好ましい。換言すれば、下引き層に含有させる金属酸化物粒子の量は、下引き層に含有させる結着樹脂の量に対して、400 質量 % 以下であることが好ましい。より好ましくは、1 / 1 以上 4 / 1 以下である。

20

**【 0 0 3 3 】**

また、下引き層に含有させる上記特定の有機酸金属塩および金属酸化物粒子の比率（有機酸金属塩 / 金属酸化物粒子）は、明部電位の変動を抑制する観点から、1 / 200 以上 2 / 10 以下（質量比）であることが好ましい。換言すれば、下引き層に含有させる上記特定の有機酸金属塩の量は、下引き層に含有させる金属酸化物粒子の量に対して、0.5 質量 % 以上 20 質量 % 以下であることが好ましい。

**【 0 0 3 4 】**

なお、上記金属酸化物粒子および結着樹脂の比率および上記特定の有機酸金属塩および金属酸化物粒子の比率の好適範囲は、それぞれ、2 種以上併用する場合、それらの合計質量での好適範囲である。

30

**【 0 0 3 5 】**

本発明の電子写真感光体は、上述のとおり、支持体、該支持体上に形成された下引き層、および、該下引き層上に形成された感光層を有する電子写真感光体である。

**【 0 0 3 6 】**

図 1 に、本発明の電子写真感光体の層構成の例を示す。図 1 中、101 は支持体であり、102 は下引き層であり、103 は感光層であり、104 は保護層である。

**【 0 0 3 7 】**

感光層としては、下引き層側から電荷発生物質を含有する電荷発生層および電荷輸送物質を含有する電荷輸送層をこの順に積層してなる積層型の感光層が好ましい。また、電荷輸送層に含有させる電荷輸送物質としては、正孔輸送物質が好ましい。

40

**【 0 0 3 8 】**

支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル、亜鉛などの金属製（合金製）の支持体などが挙げられる。また、アルミニウム製の支持体やアルミニウム合金製の支持体を用いる場合は、ED 管、EI 管などを用いることができる。

**【 0 0 3 9 】**

また、金属製支持体、樹脂製支持体上に、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム - 酸化スズ合金などの導電性材料の薄膜を形成したのもも支持体として用いることができる。

50

## 【 0 0 4 0 】

また、支持体の表面には、レーザー光の散乱による干渉縞の抑制などを目的として、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理、電解複合研磨処理、湿式ホーニング処理、乾式ホーニング処理などを施してもよい。電解複合研磨とは、電解作用を有する電極と電解質溶液による電解および研磨作用を有する砥石による研磨である。

## 【 0 0 4 1 】

支持体と下引き層との間には、レーザー光の散乱による干渉縞の抑制や、支持体の傷の隠蔽（被覆）などを目的として、導電層を設けてもよい。

## 【 0 0 4 2 】

導電層は、カーボンブラック、金属粒子、金属酸化物粒子などの導電性粒子、結着樹脂、および、溶剤を分散処理することによって得られる導電層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

## 【 0 0 4 3 】

分散処理方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波分散機、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などを用いた方法が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

導電層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、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、アルキッド樹脂が挙げられる。また、これらの結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、混合または共重合体として2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 5 】

導電層用塗布液の溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。また、これらの溶剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 6 】

導電層の膜厚は、5  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

支持体または導電層と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）との間には、上述の下引き層が設けられる。

## 【 0 0 4 8 】

下引き層は、金属酸化物粒子、結着樹脂、上記特定の有機酸金属塩、および、溶剤を分散処理することによって得られる下引き層用塗布液を調製する。その後、支持体上に下引き層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥および/または硬化させることによって下引き層を形成することができる。

## 【 0 0 4 9 】

分散処理方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波分散機、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などを用いた方法が挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

下引き層用塗布液の生成に用いられる溶剤としては、例えば、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、ハロゲン化炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。具体的には、メチラル、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセロソルブ、メトキシプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジオキサン、テトラヒドロフランが挙げられる。また、これらの溶剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 5 1 】

また、下引き層には、有機樹脂粒子や、レベリング剤を含有させてもよい。下引き層に

10

20

30

40

50

含有させる有機樹脂粒子としては、例えば、シリコン粒子などの疎水性有機樹脂粒子や、架橋型のポリメチルメタクリレート（P M M A）粒子などの親水性有機樹脂粒子などが挙げられる。

【0052】

また、下引き層には、電気特性の向上や膜形状安定性の向上や画質向上を目的として、各種の添加物を含有させることができる。

【0053】

下引き層に含有させる添加物としては、例えば、アルミニウム粒子、銅粒子などの金属粒子、カーボンブラックなどの導電性粒子が挙げられる。また、キノン化合物、フルオレノン化合物、オキサジアゾール系化合物、ジフェノキノン化合物、アリザリン化合物、ベンゾフェノン化合物、多環縮合化合物、アゾ化合物などの電子輸送性物質や、金属キレート化合物や、シランカップリング剤などが挙げられる。

10

【0054】

下引き層用塗布液の塗膜の加熱温度（乾燥温度）としては、下引き層のクラック（ひび割れ）を抑制する観点および下引き層の結着樹脂の強度の観点から、100 以上190 以下であることが好ましい。特に、下引き層の結着樹脂としてウレタン樹脂を使用する場合は、下引き層用塗布液の塗膜の加熱温度（乾燥温度）としては、下引き層のクラック（ひび割れ）を抑制する観点および硬化性の観点から、130 以上170 以下であることが好ましい。また、下引き層の結着樹脂としてウレタン樹脂を使用する場合は、上記と同様の観点から、下引き層用塗布液の塗膜の加熱時間（乾燥時間）としては、10 分間以上120 分間以下であることが好ましい。

20

【0055】

下引き層の膜厚は0.5 μm 以上40 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以上10 μm 以下であることがより好ましい。

【0056】

また、上記導電層を設けない場合には、支持体の傷を隠蔽（被覆）する観点から、下引き層の膜厚は、10 μm 以上40 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以上35 μm 以下であることがより好ましい。

【0057】

下引き層上には、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）が設けられる。

30

【0058】

感光層が積層型の感光層である場合、電荷発生層は、電荷発生物質、結着樹脂および溶剤を分散処理することによって得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

【0059】

分散処理方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波分散機、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などを用いた方法が挙げられる。

【0060】

電荷発生物質としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクワリリウム色素、チアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、シアニン染料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、キサンテン色素、キノンイミン色素、スチリル色素が挙げられる。これらの中でも、感度の観点から、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが好ましく、これらの中でもヒドロキシガリウムフタロシアニンがより好ましい。また、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの中でも、Cu K 特性X線回折におけるブラッグ角2θ の7.4° ± 0.3° および28.2° ± 0.3° 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が好ましい。また、これらの電荷発生物質は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併

40

50

用してもよい。

【0061】

感光層が積層型の感光層である場合、電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ブチラル樹脂が好ましい。また、これらの結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、混合または共重合体として2種以上を併用してもよい。

【0062】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、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、エステル系溶剤または芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。また、これらの溶剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0063】

電荷発生層の膜厚は、0.01  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0064】

また、電荷発生層には、必要に応じて、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを含有させることもできる。

【0065】

積層型の感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生層上には、電荷輸送層が形成される。

20

【0066】

電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を溶剤に溶解させて得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

【0067】

電荷輸送物質としては、正孔輸送物質と電子輸送物質に大別される。正孔輸送物質としては、例えば、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ブタジエン化合物などが挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン化合物が好ましい。また、これらの電荷輸送物質は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0068】

感光層が積層型の感光層である場合、電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアリルエーテル、ポリアリレート、ポリイミド、ウレタン樹脂、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリアリレート、ポリカーボネートが好ましい。また、これらの結着樹脂は、1種のみを使用してもよく、混合または共重合体として2種以上を併用してもよい。

【0069】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、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、エステル系溶剤または芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。また、これらの溶剤は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0070】

電荷輸送層に含有させる電荷輸送物質および結着樹脂の比率（電荷輸送物質／結着樹脂）は、0.3／1以上10／1以下（質量比）であることが好ましい。

【0071】

電荷輸送層用塗布液の塗膜の加熱温度（乾燥温度）としては、60 以上150 以下であることが好ましく、80 以上120 以下であることがより好ましい。また、加熱

50

時間（乾燥時間）としては、10分間以上60分間以下であることが好ましい。

【0072】

電子写真感光体が有する電荷輸送層が1層である場合、その電荷輸送層の膜厚は、5  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、8  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0073】

電荷輸送層を積層構成とした場合、支持体側の電荷輸送層の膜厚は、5  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、表面側の電荷輸送層の膜厚は、1  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0074】

また、電荷輸送層には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを含有させることもできる。

【0075】

また、本発明においては、感光層（電荷輸送層）上に、電子写真感光体の耐久性やクリーニング性の向上などを目的として、保護層を設けてもよい。

【0076】

保護層は、樹脂（あるいは、そのモノマーおよび／またはオリゴマー）を溶剤に溶解させて得られる保護層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥および／または硬化させることによって形成することができる。

【0077】

保護層に用いられる樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアリレート、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマーが挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂、メタクリル樹脂が好ましい。また、これらの樹脂は、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0078】

また、保護層に電荷輸送能を持たせるために、電荷輸送能（正孔輸送能）を有するモノマーを種々の重合反応、架橋反応を用いて硬化させることによって保護層（第二電荷輸送層）を形成してもよい。具体的には、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送性化合物（正孔輸送性化合物）を重合または架橋させ、硬化させることによって保護層（第二電荷輸送層）を形成することが好ましい。

【0079】

連鎖重合性官能基としては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基などが挙げられる。硬化させる反応としては、例えば、例えば、ラジカル重合反応、イオン重合反応などが挙げられる。また、硬化反応の際には、熱、紫外線などの光、電子線などの放射線などを用いることができる。

【0080】

さらに、保護層には、必要に応じて、導電性粒子、紫外線吸収剤、耐摩耗性改良剤などを含有させることもできる。導電性粒子としては、例えば、酸化スズ粒子などの金属酸化物粒子が挙げられる。耐摩耗性改良剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン粒子などのフッ素原子含有樹脂粒子や、アルミナ、シリカなどが挙げられる。

【0081】

保護層の膜厚は、0.5  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0082】

上記各層の塗布液を塗布する際には、例えば、浸漬塗布法（浸漬コーティング法）、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などの塗布方法を用いることができる。

【0083】

図 2 に、本発明の電子写真感光体を有する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例を示す。

【0084】

図 2 において、円筒状（ドラム状）の本発明の電子写真感光体 1 は、軸 2 を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0085】

電子写真感光体 1 の表面（周面）は、回転過程において、帯電手段 3（一次帯電手段：帯電ローラーなど）により、正または負の所定の電位に帯電される。

【0086】

次いで、電子写真感光体 1 の表面には、露光手段（像露光手段）（不図示）から露光光（像露光光）4 が照射される。こうして電子写真感光体 1 の表面には、静電潜像が形成される。

【0087】

電子写真感光体 1 の表面に形成された静電潜像は、次いで、現像手段 5 内の現像剤（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。次いで、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（転写ローラーなど）によって、転写材 7 に転写される。

【0088】

ここで、転写材 7 は、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体 1 の回転と同期して取り出されて、電子写真感光体 1 と転写手段 6 との間（当接部）に給送される。また、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電圧（転写バイアス）が印加される。

【0089】

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、定着手段 8 へ搬送され、トナー像の定着処理を受け、画像形成物（プリント、コピー）として電子写真装置外へプリントアウトされる。転写手段 6 は、一次転写部材、中間転写体および二次転写部材などからなる中間転写方式の転写手段であってもよい。

【0090】

トナー像が転写材 7 に転写された後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9（クリーニングブレードなど）によってクリーニングされ、転写残りの現像剤（転写残トナー）などの付着物が除去される。また、転写残トナーを現像手段などで回収することもできる（クリーナーレスシステム）。

【0091】

さらに、電子写真感光体 1 の表面には、前露光手段（不図示）から前露光光 10 が照射され、除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、図 2 に示すように、帯電手段 3 が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0092】

本発明においては、上述の電子写真感光体 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、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成してもよい。そして、このプロセスカートリッジを、電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、電子写真感光体 1 と、帯電手段 3、現像手段 5、転写手段 6 およびクリーニング手段 9 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てカートリッジ化する。そして、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。露光光 4 としては、例えば、原稿からの反射光や透過光や、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号にしたがって行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動または液晶シャッターアレイの駆動などにより照射される光などが挙げられる。

【実施例】

10

20

30

40

50

## 【0093】

以下に、具体的な実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

## 【0094】

## 〔実施例1〕

支持体（導電性支持体）として、直径30mm、長さ357.5mmのアルミニウムシリンダーを用いた。

## 【0095】

次に、酸化亜鉛粒子（平均粒径：70nm、比表面積：15m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗：3.7×10<sup>5</sup>・cm）100部をトルエン500部と攪拌混合した。これに、シランカップリング剤、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM603、信越化学工業（株）製）1.5部を添加し、6時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去して、140℃で6時間加熱して乾燥させ、シランカップリング剤で表面処理された酸化亜鉛粒子を得た。

10

## 【0096】

次に、ポリオール樹脂としてのブチラール樹脂（商品名：BM-1、積水化学工業（株）製）15部およびブロック化イソシアネート（商品名：デスモジュールBL3175/1、住化バイエルンウレタン（株）製。）15部を、メチルエチルケトン73.5部/1-ブタノール73.5部の混合溶剤に溶解させて溶液を得た。この溶液に、上記シランカップリング剤で表面処理された酸化亜鉛粒子81部、アリザリン（東京化成工業（株）製）0.8部、および、オクチル酸亜鉛（商品名：ニッカオクチックス亜鉛Zn8%、日本化学産業（株）製）0.81部を加えた。これを直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、23±3℃雰囲気下で3時間分散処理した。その後、シリコンオイル（商品名：SH28PA、東レダウコーニングシリコン（株）製）0.01部、および、シリコン樹脂粒子（商品名：トスパール145、GE東芝シリコン（株）製）を5.6部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。なお、ブロック化イソシアネート（デスモジュールBL3175/1）が有するブロック剤は、オキシム誘導体である。

20

## 【0097】

この下引き層用塗布液を上記支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を30分間155℃で乾燥および硬化させることによって、膜厚が20μmの下引き層を形成した。

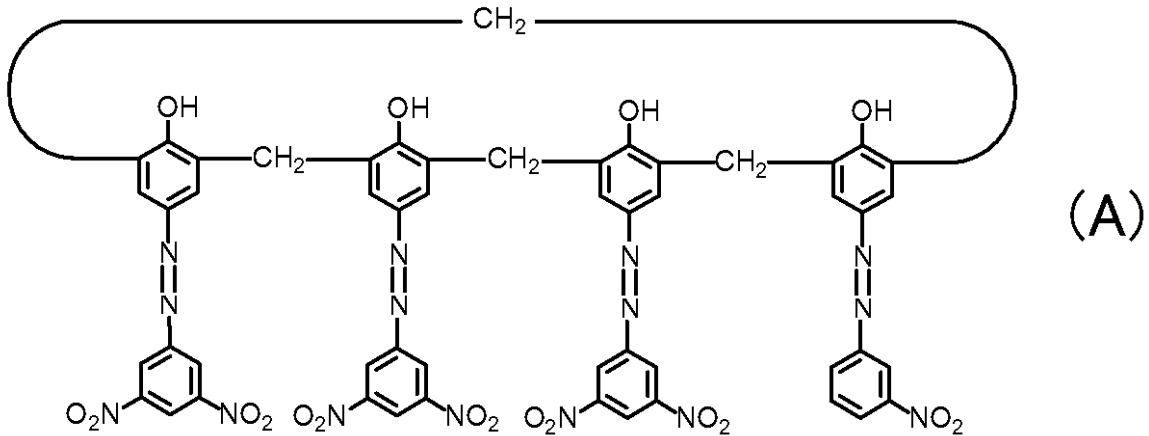
30

## 【0098】

次に、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部をシクロヘキサノン100部に溶解させた。この溶液に、CuK特性X線回折におけるブラッグ角2θ±0.2°の7.4°および28.1°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（A）で示される化合物0.04部

## 【0099】

## 【化 1】



10

## 【 0 1 0 0 】

を加えた。これを、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、 $23 \pm 3$  の雰囲気下で 1 時間分散処理した。分散処理後、これに酢酸エチル 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。

## 【 0 1 0 1 】

この電荷発生層用塗布液を上記下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、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  $0.20 \mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

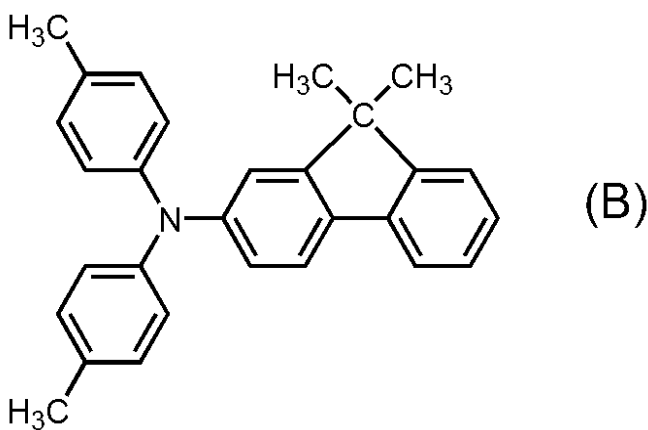
20

## 【 0 1 0 2 】

次に、下記構造式 (B) で示されるアミン化合物 50 部 (電荷輸送物質 (正孔輸送物質))、

## 【 0 1 0 3 】

## 【化 2】



30

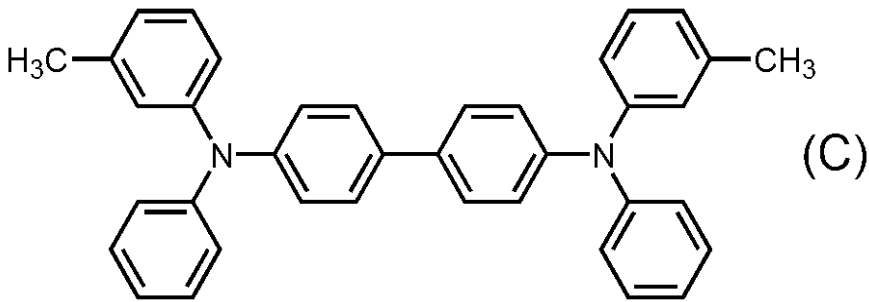
## 【 0 1 0 4 】

下記構造式 (C) で示されるアミン化合物 50 部 (電荷輸送物質 (正孔輸送物質))、

40

## 【 0 1 0 5 】

## 【化 3】



10

## 【0106】

および、ポリカーボネート（商品名：ユーピロンZ400、三菱ガス化学（株）製）100部を、クロロベンゼン650部/ジメトキシメタン150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。

## 【0107】

この電荷輸送層用塗布液を1日間放置した。その後、電荷輸送層用塗布液を上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30分間110℃で乾燥させることによって、膜厚が21μmの電荷輸送層を形成した。

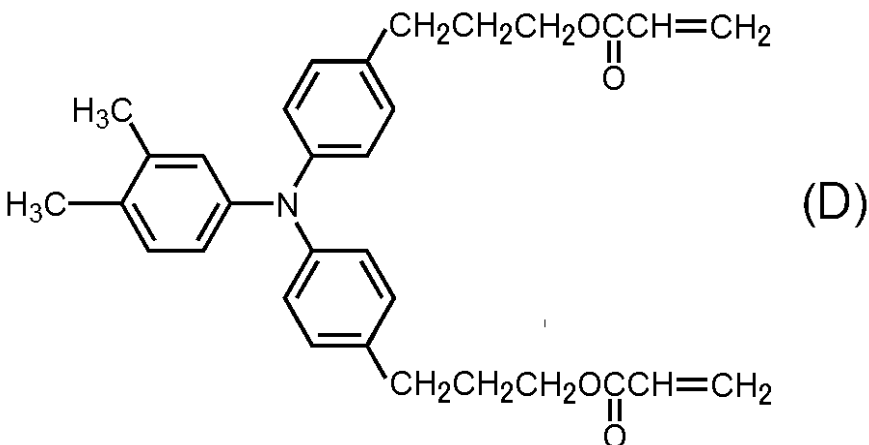
## 【0108】

次に、下記構造式で示される化合物（D）36部、

20

## 【0109】

## 【化 4】



30

## 【0110】

ポリテトラフルオロエチレン粒子（商品名：ルブロンL-2、ダイキン工業（株）製。）4部、および、n-プロピルアルコール60部を混合した後、これを超高压分散機に入れ、分散処理することによって、保護層用塗布液（第二電荷輸送層用塗布液）を調製した。

## 【0111】

この保護層用塗布液を上記電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を5分間50℃で乾燥させた。乾燥後、窒素雰囲気下にて、加速電圧70kV、吸収線量8000Gyの条件で1.6秒間、支持体を回転させながら電子線を塗膜に照射した。その後、窒素雰囲気下にて、塗膜が130℃になる条件で3分間加熱処理を行った。なお、電子線の照射から3分間の加熱処理までの酸素濃度は20ppmであった。次に、大気中において、塗膜が100℃になる条件で30分加熱処理を行うことによって、膜厚が5μmである保護層（第二電荷輸送層）を形成した。

40

## 【0112】

このようにして、支持体、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層および保護層（第二電荷輸送層）をこの順に有する円筒状の電子写真感光体（感光ドラム）を製造した。

## 【0113】

50

次に、評価について説明する。

・繰り返し使用時の明部電位変動の評価

評価装置としては、キヤノン（株）製の電子写真方式の複写機（商品名：GP405）の改造機（プロセススピードは300mm/sになるように改造、帯電手段は直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を帯電ローラーに印加する方式）を用いた。この評価装置用のドラムカートリッジに、上述の製造した電子写真感光体を装着して、以下のように評価した。

【0114】

常温常湿（23 / 50%RH）環境下、および、高温高湿（30 / 85%RH）環境下に上記評価装置を設置した。帯電条件としては、帯電ローラーに印加する電圧の交流成分のピーク間電圧を1500Vとし、周波数を1500Hzとし、直流成分を-850Vとした。また、露光条件としては、像露光光としてのレーザー光を電子写真感光体の表面に照射した場合の初期（繰り返し使用前）の明部電位（ $V_{1A}$ ）が、-200Vになるように露光条件を調整した。この露光条件の調整は、後述の実施例および比較例の電子写真感光体を含め、電子写真感光体ごとに行った。

10

【0115】

電子写真感光体の表面電位は、評価装置から現像用カートリッジを抜き取り、そこに電位プローブ（商品名：model6000B-8、トレック社製）を固定し、これに表面電位計（商品名：model344、トレック社製）を接続して測定した。電子写真感光体に対する電位プローブの位置は、電子写真感光体の軸方向の中央、かつ、電子写真感光体の表面から3mm離れた位置とした。

20

【0116】

次に、評価について説明する。なお、評価は、初期に設定した帯電条件および露光条件は変えずに行った。

【0117】

電子写真感光体を常温常湿（23 / 50%RH）環境下で24時間放置した。その後、その電子写真感光体をドラムカートリッジに装着し、このドラムカートリッジを上記評価装置に取り付け、50000枚の画像出力（通紙による電子写真感光体の繰り返し使用）を行った。

【0118】

50000枚の画像出力後、5分間放置し、現像用カートリッジを上記電位プローブおよび表面電位計からなる電位測定装置に付け替え、50000枚の画像出力後（繰り返し使用後）における電子写真感光体の表面の明部電位（ $V_{1NB}$ ）を測定した。そして、繰り返し使用時の電子写真感光体の表面の明部電位の変動量  $V_{1N}$ （ $V_{1N} = |V_{1NB}| - |V_{1NA}|$ ）を算出した。ここで、 $V_{1NA}$  は、繰り返し使用前（初期）における電子写真感光体の表面の明部電位である。また、 $|V_{1NB}|$  および  $|V_{1NA}|$  は、それぞれ、 $V_{1NB}$  および  $V_{1NA}$  の絶対値を表す。

30

【0119】

次に、上記と同一の条件で製造した電子写真感光体を高温高湿（30 / 85%RH）環境下で72時間放置した。その後、その電子写真感光体をドラムカートリッジに装着し、このドラムカートリッジを上記評価装置に取り付け、50000枚の画像出力（通紙による電子写真感光体の繰り返し使用）を行った。

40

【0120】

50000枚の画像出力後、5分間放置し、現像用カートリッジを上記電位プローブおよび表面電位計からなる電位測定装置に付け替え、50000枚の画像出力後（繰り返し使用後）における電子写真感光体の表面の明部電位（ $V_{1HB}$ ）を測定した。そして、繰り返し使用時の電子写真感光体の表面の明部電位の変動量  $V_{1H}$ （ $V_{1H} = |V_{1HB}| - |V_{1HA}|$ ）を算出した。ここで、 $V_{1HA}$  は繰り返し使用前（初期）における電子写真感光体の表面の明部電位である。また、 $|V_{1HB}|$  および  $|V_{1HA}|$  は、それぞれ、 $V_{1HB}$  および  $V_{1HA}$  の絶対値を表す。

50

## 【 0 1 2 1 】

次に、常温常湿（23 / 50 % RH）環境下での繰り返し使用時の明部電位の変動量（ $V_{1N}$ ）と、高温高湿（30 / 85 % RH）環境下での繰り返し使用時の明部電位の変化量（ $V_{1H}$ ）の差  $V_1$ （ $V_1 = |V_{1H}| - |V_{1N}|$ ）を評価した。ここで、 $|V_{1H}|$  および  $|V_{1N}|$  は、それぞれ、 $V_{1H}$  および  $V_{1N}$  の絶対値を表す。

結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 2 】

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をオクチル酸ビスマス（商品名：プキャット 25 Bi 25 %、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 1 2 3 】

## 〔実施例 3〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をオクチル酸コバルト（商品名：ニッカオクチックスコバルト、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 1 2 4 】

## 〔実施例 4〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をオクチル酸鉄（商品名：ニッカオクチックス、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 5 】

## 〔実施例 5〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をナフテン酸亜鉛（商品名：ナフテックス亜鉛、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 6 】

## 〔実施例 6〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をナフテン酸ビスマス（商品名：プキャット B 7、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 1 2 7 】

## 〔実施例 7〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をナフテン酸コバルト（商品名：ナフテックスコバルト、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 1 2 8 】

## 〔実施例 8〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部をナフテン酸鉄（商品名：ナフテックス鉄、日本化学産業（株）製）0.81 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 9 】

## 〔実施例 9〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛の量を 0.81 部から 0.41 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

50

## 【 0 1 3 0 】

## 〔 実施例 1 0 〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛の量を 0 . 8 1 部から 4 . 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 1 】

## 〔 実施例 1 1 〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛の量を 0 . 8 1 部から 8 . 2 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 1 3 2 】

## 〔 実施例 1 2 〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛の量を 0 . 8 1 部から 1 6 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 3 】

## 〔 実施例 1 3 〕

実施例 2 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸ビスマス 0 . 8 1 部の量を 0 . 4 1 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

20

## 【 0 1 3 4 】

## 〔 実施例 1 4 〕

実施例 2 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸ビスマスの量を 0 . 8 1 部から 4 . 1 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 5 】

## 〔 実施例 1 5 〕

実施例 2 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸ビスマスの量を 0 . 8 1 部から 8 . 2 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 1 3 6 】

## 〔 実施例 1 6 〕

実施例 2 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸ビスマスの量を 0 . 8 1 部から 1 6 部に変更した以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 7 】

## 〔 実施例 1 7 ~ 2 4 〕

実施例 1 ~ 8 において、下引き層用塗布液に用いた表面処理前の酸化亜鉛粒子（比表面積： $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、粉体抵抗： $3.7 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 。）100 部を、他の表面処理前の酸化亜鉛粒子（平均粒径：35 nm、比表面積： $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、粉体抵抗： $1.6 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 。）100 部に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ~ 8 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 1 および 2 に示す。

40

## 【 0 1 3 8 】

## 〔 実施例 2 5 〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂 1 5 部を他のブチラール樹脂（商品名：BM-S、積水化学工業（株）製）20 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 3 9 】

## 〔 実施例 2 6 〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂 1 5 部をポリアクリルボ

50

リオール（商品名：バーノックWE-310、DIC（株）製）17部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0140】

〔実施例27〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂15部を他のブチラール樹脂（商品名：BX-1、積水化学工業（株）製）15部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0141】

〔実施例28～31〕

実施例1～4において、下引き層用塗布液に用いたブロック化イソシアネート15部を他のブロック化イソシアネート（商品名：デスモジュールBL3575/1、住化バイエルンウレタン（株）製）15部に変更した。さらに、下引き層用塗布液の塗膜の乾燥条件を30分間155から20分間150に変更した以外は、それぞれ実施例1～4と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表2に示す。なお、ブロック化イソシアネート（デスモジュールBL3575/1）が有するブロック剤は、ピラゾール誘導体である。

【0142】

〔実施例32～39〕

実施例9～16において、下引き層用塗布液に用いたブロック化イソシアネート15部を他のブロック化イソシアネート（デスモジュールBL3575/1）15部に変更した。さらに、下引き層用塗布液の塗膜の乾燥条件を30分間155から20分間150に変更した以外は、それぞれ実施例9～16と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0143】

〔実施例40〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂およびブロック化イソシアネートをフェノール樹脂（商品名：プライオーフェンJ325、大日本インキ（株）製）30部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。さらに、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0144】

〔実施例41〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂およびブロック化イソシアネートをN-メトキシナイロン15部および共重合ナイロン3部に変更した。さらに、下引き層用塗布液の塗膜の乾燥条件を30分間155から20分間100に変更し、下引き層の膜厚を2.0μmに変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0145】

〔実施例42〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂およびブロック化イソシアネートをアルキド樹脂（商品名：ベッコライトM-6401-50、DIC（株）製）15部およびメラミン樹脂（商品名：スーパーベッカミンG-821-60、DIC（株）製）15部に変更した。さらに、下引き層の膜厚を2.0μmに変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0146】

〔実施例43〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたシランカップリング剤を、他のシランカップリング剤N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン（商品名：KBM602、信越化学工業（株）製。）1.5部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0147】

10

20

30

40

50

## 〔実施例 4 4〕

実施例 4 3 において、下引き層用塗布液に用いたブロック化イソシアネート 1 5 部を他のブロック化イソシアネート（デスモジュール B L 3 5 7 5 / 1）1 5 部に変更した。さらに、下引き層用塗布液の塗膜の乾燥条件を 3 0 分間 1 5 5 から 2 0 分間 1 5 0 に変更した以外は、実施例 4 3 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

## 【0 1 4 8】

## 〔実施例 4 5〕

実施例 4 4 において、下引き層用塗布液に用いたアリザリン 0 . 8 部を 2 , 3 , 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン（東京化成工業（株）製）0 . 8 部に変更した以外は、実施例 4 4 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

10

## 【0 1 4 9】

## 〔実施例 4 6〕

実施例 4 5 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0 . 8 1 部をオクチル酸ビスマス（ブキャット 2 5 B i 2 5 %）0 . 8 1 部に変更した以外は、実施例 4 5 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

## 【0 1 5 0】

## 〔実施例 4 7〕

実施例 4 5 において、下引き層用塗布液に用いたシリコーン樹脂粒子 5 . 6 部を他のシリコーン樹脂粒子（商品名：トスパール 1 2 0、G E 東芝シリコーン（株）製）5 . 6 部に変更した以外は、実施例 4 5 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

20

## 【0 1 5 1】

## 〔実施例 4 8〕

実施例 4 5 において、シリコーン樹脂粒子 5 . 6 部を架橋型のポリメチルメタクリレート（P M M A）粒子（商品名：T E C H P O L Y M E R S S X - 1 0 2、積水化成品工業（株）製、平均一次粒径：2 . 5  $\mu$  m）5 . 6 部に変更した。さらに、下引き層の膜厚を 3 2  $\mu$  m に変更した以外は、実施例 4 5 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

## 【0 1 5 2】

30

## 〔参考例 4 9〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いた表面処理された酸化亜鉛粒子 8 1 部を酸素欠損型酸化スズ（S n O <sub>2</sub>）で被覆されている酸化チタン粒子 8 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。なお、酸素欠損型酸化スズで被覆された酸化チタン粒子は、平均粒径：7 0 n m、比表面積：3 0 m<sup>2</sup> / g、粉体抵抗：1 2 0  $\cdot$  c m、酸化スズ（S n O <sub>2</sub>）の被覆率（質量比率）：4 0 % である。

## 【0 1 5 3】

## 〔実施例 5 0〕

実施例 1 において、下引き層用塗布液に用いたアリザリン 0 . 8 部を用いないように変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

40

## 【0 1 5 4】

## 〔実施例 5 1〕

実施例 5 0 において、下引き層用塗布液に用いたブチラル樹脂およびブロック化イソシアネートをフェノール樹脂（プライオーフェン J 3 2 5）3 0 部に変更した以外は、実施例 5 0 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

## 【0 1 5 5】

## 〔実施例 5 2〕

実施例 5 0 において、下引き層用塗布液に用いたブチラル樹脂およびブロック化イソ

50

シアネートをN-メトキシナイロン15部および共重合ナイロン3部に変更し、シリコーン樹脂粒子5.6部を用いないように変更した。さらに、下引き層用塗布液の塗膜の乾燥条件を30分間155から20分間100に変更し、下引き層の膜厚を2.0 $\mu$ mに変更した以外は、実施例50と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0156】

〔実施例53〕

実施例50において、下引き層用塗布液に用いたブチラール樹脂およびブロック化イソシアネートをポリアクリルポリオール(パーノックWE-300)12部およびブロック化イソシアネート(商品名:タケネートWB-920、三井化学ポリウレタン(株)製)16部に変更した。さらに、シリコーン樹脂粒子5.6部を用いないように変更し、下引き層の膜厚を2.0 $\mu$ mに変更した以外は、実施例50と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。なお、ブロック化イソシアネート(タケネートWB-920)が有するブロック剤は、ラクタム誘導体である。

10

【0157】

〔実施例54〕

実施例53において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部をオクチル酸ビスマス(プキャット25Bi25%)0.81部に変更した以外は、実施例53と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

20

【0158】

〔実施例55〕

実施例53において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部をオクチル酸コバルト(ニッカオクチックスコバルト)0.81部に変更した以外は、実施例53と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0159】

〔実施例56〕

実施例53において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部をオクチル酸鉄(ニッカオクチックス)0.81部に変更した以外は、実施例53と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

30

【0160】

〔実施例57〕

実施例53において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子81部を酸化亜鉛粒子(平均粒径:35nm、比表面積:40m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗:1.6 $\times$ 10<sup>6</sup>・cm)81部に変更した以外は、実施例53と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0161】

〔実施例58〕

実施例53において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子81部を酸化亜鉛粒子(平均粒径:50nm、比表面積:30m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗:1.2 $\times$ 10<sup>5</sup>・cm)70部に変更した。さらに、ポリアクリルポリオール12部およびブロック化イソシアネート16部を、水溶性セルロース(商品名:メトローズ65SH-50、信越化学工業(株)製)1部およびブロック化イソシアネート化合物(商品名:バイヒジュールVPLS2310、住化バイエルウレタン(株)製)18部に変更した以外は、実施例53と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表3に示す。なお、ブロック化イソシアネート化合物(バイヒジュールVPLS2310)が有するブロック剤は、ラクタム誘導体である。

40

【0162】

〔実施例59〕

実施例57において、下引き層用塗布液に用いたポリアクリルポリオール12部およびブロック化イソシアネート16部を、水溶性ナイロン(商品名:トレジンFS350E5

50

A S、ナガセケムテックス（株）製）１０部およびブロック化イソシアネート（商品名：タケネートWB-820、三井化学ポリウレタン（株）製）１５部に変更した以外は、実施例５７と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表３に示す。なお、ブロック化イソシアネート（タケネートWB-820）が有するブロック剤は、ラクタム誘導体である。

#### 【０１６３】

##### 〔実施例６０〕

実施例４２において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子８１部をN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM603、信越化学工業（株）製）で表面処理された酸化チタン粒子８１部に変更した以外は、実施例４２と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表３に示す。なお、用いた酸化チタン粒子は、平均粒径：70nm、比表面積：15m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗：7.8×10<sup>4</sup>・cmである。

10

#### 【０１６４】

##### 〔実施例６１〕

実施例６０において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛０．８１部をオクチル酸ビスマス（ブキャット25Bi25%）０．８１部に変更した以外は、実施例６０と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表４に示す。

#### 【０１６５】

##### 〔実施例６２〕

実施例６０において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛０．８１部をオクチル酸コバルト（ニッカオクチックスコバルト）０．８１部に変更した以外は、実施例６０と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表４に示す。

20

#### 【０１６６】

##### 〔実施例６３〕

実施例６０において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛０．８１部をオクチル酸鉄（ニッカオクチックス）０．８１部に変更した以外は、実施例６０と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表４に示す。

#### 【０１６７】

##### 〔実施例６４～６８〕

実施例４９～５３において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子８１部を酸化チタン粒子８１部に変更した以外は、それぞれ実施例４９～５３と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表４に示す。なお、用いた酸化チタン粒子は、平均粒径：70nm、比表面積：15m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗：3.2×10<sup>5</sup>・cmである。

30

#### 【０１６８】

##### 〔実施例６９〕

実施例６０において、下引き層用塗布液に用いた酸化チタン粒子８１部を酸化亜鉛粒子８１部に変更した以外は、実施例６０と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表４に示す。なお、用いた酸化亜鉛粒子は、平均粒径：35nm、比表面積：40m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗：1.6×10<sup>6</sup>・cmである。

40

#### 【０１６９】

##### 〔参考例７０〕

実施例６６において、下引き層用塗布液に用いた酸化チタン粒子８１部をアンチモンがドーピングされている酸化スズ粒子８１部に変更した以外は、実施例６６と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表４に示す。なお、アンチモンがドーピングされている酸化スズ粒子は、平均粒径：50nm、比表面積：30m<sup>2</sup>/g、粉体抵抗：6.9×10<sup>6</sup>・cmである。

#### 【０１７０】

##### 〔実施例７１〕

実施例１において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛０．８１部をオクチル酸

50

ニッケル（商品名：ニッカオクチックスニッケル、日本化学産業（株）製）0.81部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表1に示す。

【0171】

〔実施例72〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部をナフテン酸銅（商品名：ナフテックス銅 Cu 5%、日本化学産業（株）製）0.81部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表1に示す。

【0172】

〔比較例1〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子81部を用いないように変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

10

【0173】

〔比較例2〕

実施例11において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子81部を用いないように変更した以外は、実施例11と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

【0174】

〔比較例3～5〕

実施例2～4において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子81部を用いないように変更した以外は、それぞれ実施例2～4と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

20

【0175】

〔比較例6〕

実施例1において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部を用いないように変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

【0176】

〔比較例7～9〕

実施例40～42において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部を用いないように変更した以外は、それぞれ実施例40～42と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

30

【0177】

〔比較例10〕

実施例60において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部を用いないように変更した以外は、実施例60と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

【0178】

〔比較例11〕

実施例64において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部を用いないように変更した以外は、実施例64と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

40

【0179】

〔比較例12～14〕

実施例66～68において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛0.81部を用いないように変更した以外は、それぞれ実施例66～68と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表5に示す。

【0180】

〔比較参考例15〕

50

実施例 70 において、下引き層用塗布液に用いたオクチル酸亜鉛 0.81 部を用いないように変更した以外は、実施例 70 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 5 に示す。

【0181】

〔比較例 16 ~ 17〕

実施例 71 ~ 72 において、下引き層用塗布液に用いた酸化亜鉛粒子 81 部を用いないように変更した以外は、それぞれ実施例 71 ~ 72 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価した。結果を表 5 に示す。

【0182】

【表 1】

10

	表1 下引き層						ΔV1 [V]
	材料				膜厚 [μm]		
	(1) 金属酸化物 粒子	(2) 結着樹脂	(3) 有機酸 金属	対(1) [質量%]		(4) その他の 添加剤	
実施例 1	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	6
実施例 2	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	6
実施例 3	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 コバルト	1	アリザリン	20	10
実施例 4	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 鉄	1	アリザリン	20	13
実施例 5	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 亜鉛	1	アリザリン	20	12
実施例 6	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 ビスマス	1	アリザリン	20	12
実施例 7	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 コバルト	1	アリザリン	20	16
実施例 8	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 鉄	1	アリザリン	20	16
実施例 9	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	0.5	アリザリン	20	9
実施例 10	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	5	アリザリン	20	5
実施例 11	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	10	アリザリン	20	4
実施例 12	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	20	アリザリン	20	4
実施例 13	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	0.5	アリザリン	20	9
実施例 14	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	5	アリザリン	20	5
実施例 15	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	10	アリザリン	20	4
実施例 16	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	20	アリザリン	20	4
実施例 17	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	6
実施例 18	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	6
実施例 19	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 コバルト	1	アリザリン	20	11
実施例 20	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 鉄	1	アリザリン	20	10

20

30

40

【0183】

【表 2】

表2							
	下引き層						ΔVI [V]
	材料					膜厚 [μm]	
	(1) 金属酸化物 粒子	(2) 結着樹脂	(3) 有機酸 金属	対(1) [質量%]	(4) その他の 添加剤		
実施例 21	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 ビスマス	1	アリザリン	20	12
実施例 22	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 亜鉛	1	アリザリン	20	12
実施例 23	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 コバルト	1	アリザリン	20	17
実施例 24	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 鉄	1	アリザリン	20	18
実施例 25	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	6
実施例 26	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	7
実施例 27	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	6
実施例 28	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	8
実施例 29	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	6
実施例 30	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 コバルト	1	アリザリン	20	16
実施例 31	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 鉄	1	アリザリン	20	15
実施例 32	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	0.5	アリザリン	20	8
実施例 33	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	5	アリザリン	20	6
実施例 34	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	10	アリザリン	20	5
実施例 35	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	20	アリザリン	20	5
実施例 36	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	8
実施例 37	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	6
実施例 38	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	5
実施例 39	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	アリザリン	20	5
実施例 40	酸化亜鉛 粒子	フェノール 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	8

【 0 1 8 4 】

10

20

30

【表 3】

	表3 下引き層						ΔV <sub>I</sub> [V]
	材料				膜厚 [μm]		
	(1) 金属酸化物 粒子	(2) 結着樹脂	(3) 有機酸 金属	対(1) [質量%]		(4) その他の 添加剤	
実施例 41	酸化亜鉛 粒子	アミド 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	2	25
実施例 42	酸化亜鉛 粒子	アルキド メラミン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	2	23
実施例 43	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	8
実施例 44	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	10
実施例 45	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	ベンゾフェノン	20	5
実施例 46	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	ベンゾフェノン	20	7
実施例 47	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	ベンゾフェノン	20	8
実施例 48	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	ベンゾフェノン	20	7
参考例 49	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	32	10
実施例 50	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	19
実施例 51	酸化亜鉛 粒子	フェノール 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	14
実施例 52	酸化亜鉛 粒子	アミド 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	2	14
実施例 53	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	2	17
実施例 54	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	なし	20	15
実施例 55	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 コバルト	1	なし	20	21
実施例 56	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 鉄	1	なし	20	23
実施例 57	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	9
実施例 58	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	12
実施例 59	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	11
実施例 60	酸化チタン 粒子	アルキド メラミン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	2	13

【 0 1 8 5 】

10

20

30

【表 4】

表4							
	下引き層						ΔVI [V]
	材料					膜厚 [μm]	
	(1) 金属酸化物 粒子	(2) 結着樹脂	(3) 有機酸 金属	対(1) [質量%]	(4) その他の 添加剤		
実施例 61	酸化チタン 粒子	アルキド メラミン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	1	なし	2	12
実施例 62	酸化チタン 粒子	アルキド メラミン 樹脂	オクチル酸 コバルト	1	なし	2	19
実施例 63	酸化チタン 粒子	アルキド メラミン 樹脂	オクチル酸 鉄	1	なし	2	22
実施例 64	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	アリザリン	20	10
実施例 65	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	19
実施例 66	酸化チタン 粒子	フェノール 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	17
実施例 67	酸化チタン 粒子	アミド 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	2	26
実施例 68	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	14
実施例 69	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	13
参考例 70	アンチモン がドーブ されている 酸化スズ 粒子	フェノール 樹脂	オクチル酸 亜鉛	1	なし	20	21
実施例 71	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ニッケル	1	アリザリン	20	8
実施例 72	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 銅	1	アリザリン	20	9

【 0 1 8 6 】

10

20

30

【表 5】

	表5 下引き層						ΔVI [V]
	材料				膜厚 [μm]		
	(1) 金属酸化物 粒子	(2) 結着樹脂	(3) 有機酸 金属	対(1) [質量%]		(4) その他の 添加剤	
比較例 1	なし	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	—	アリザリン	20	150
比較例 2	なし	ウレタン 樹脂	オクチル酸 亜鉛	—	アリザリン	20	140
比較例 3	なし	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ビスマス	—	アリザリン	20	150
比較例 4	なし	ウレタン 樹脂	オクチル酸 コバルト	—	アリザリン	20	160
比較例 5	なし	ウレタン 樹脂	オクチル酸 鉄	—	アリザリン	20	150
比較例 6	酸化亜鉛 粒子	ウレタン 樹脂	なし	0	アリザリン	20	40
比較例 7	酸化亜鉛 粒子	フェノール 樹脂	なし	0	アリザリン	20	80
比較例 8	酸化亜鉛 粒子	アミド 樹脂	なし	0	アリザリン	2	90
比較例 9	酸化亜鉛 粒子	アルキド メラミン 樹脂	なし	0	アリザリン	2	50
比較例 10	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	なし	0	なし	20	100
比較例 11	酸化チタン 粒子	フェノール 樹脂	なし	0	なし	20	95
比較例 12	酸化チタン 粒子	アミド 樹脂	なし	0	なし	2	130
比較例 13	酸化チタン 粒子	ウレタン 樹脂	なし	0	なし	2	110
比較例 14	酸化チタン 粒子	アルキド メラミン 樹脂	なし	0	なし	2	120
比較参 考例 15	アンチモン がドーブ されている 酸化スズ 粒子	フェノール 樹脂	なし	0	アリザリン	20	70
比較例 16	なし	ウレタン 樹脂	オクチル酸 ニッケル	—	アリザリン	20	150
比較例 17	なし	ウレタン 樹脂	ナフテン酸 銅	—	アリザリン	20	140

【符号の説明】

【0187】

- 101 支持体
- 102 下引き層
- 103 感光層
- 104 保護層
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光（像露光光）
- 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
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ

10

20

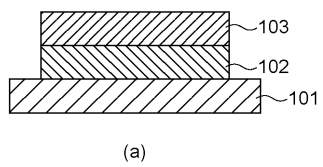
30

40

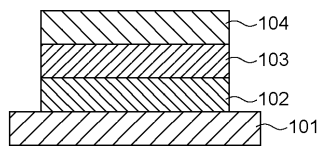
50

## 1 2 案内手段

【図 1】

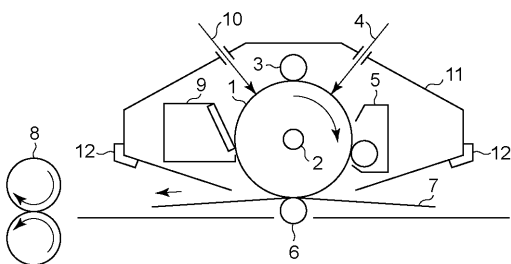


(a)



(b)

【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 杉山 和道  
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 伊藤 陽太  
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 関谷 道代  
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 関戸 邦彦  
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 奥田 篤  
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 中村 延博  
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 石塚 由香  
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 AA43 AA44 BA57 BA58 BB29 CA22 CA29 CA37 EA16 FA27