

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年4月1日(01.04.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/035683 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 5/147 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066248
- (22) 国際出願日: 2009年9月17日(17.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-247576 2008年9月26日(26.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社 (Konica Minolta Business Technologies, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早田 裕文 (HAYATA Hirofumi) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP). 石田 健 (ISHIDA Takeshi) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP). 倉地 雅彦 (KURACHI Masahiko) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP). 前田 誠亮 (MAEDA Seisuke) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 俊行 (FUJITA Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 聖二郎 (TAKAHASHI Seijirou) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP).

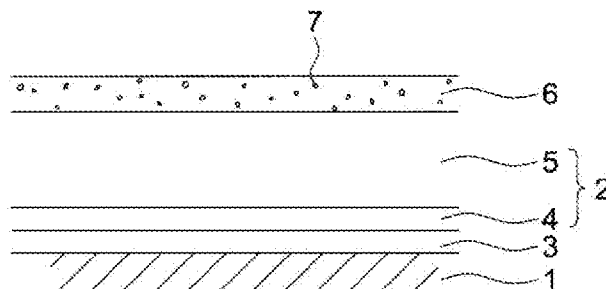
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, IMAGE FORMING APPARATUS, AND METHOD FOR IMAGE FORMATION

(54) 発明の名称: 電子写真感光体、画像形成装置、画像形成方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an electrophotographic photoreceptor that causes little or no abrasion-derived uneven image density and does not cause scratches and image defects attributable to the occurrence of scratches even after a large volume, for example, exceeding 1,000,000 sheets of printing, and that does not cause image blurring even after printing in an environment of a high-temperature and a high-relative humidity (RH) respectively exceeding 30°C and 80%. The electrophotographic photoreceptor comprises an electroconductive support and at least a photosensitive layer and a surface layer provided on the electroconductive support and is characterized in that the surface layer contains at least a compound obtained by reacting a polymerizable compound containing a methacryl group with particles containing a functional group reactive with the methacryl group and, in the polymerizable compound, the ratio between the number of methacryl groups and the molecular weight (number of methacryl groups/molecular weight) is not less than 0.0055.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/035683 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、たとえば、100万枚を超える規模の大量プリントを行っても摩耗による画像濃度ムラの発生が少なく、キズやキズの発生に起因する画像欠陥を発生させず、また、温度30℃、相対湿度80%RHを超える様な高温高湿環境でプリント作成を行っても画像ボケを発生させることのない電子写真感光体を提供する。この発明は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有する電子写真感光体において、前記表面層は少なくともメタクリル基を有する重合性化合物と前記メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子とを反応させて得られる化合物を含有するものであり、前記重合性化合物はメタクリル基数と分子量の比(メタクリル基数/分子量)が0.0055以上のものであることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：電子写真感光体、画像形成装置、画像形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、電子写真感光体と、当該電子写真感光体を搭載した画像形成装置、及び、当該電子写真感光体を用いる画像形成方法に関する。

背景技術

[0002] 電子写真感光体（以下、単に感光体ともいう）には、使用される電子写真プロセスに応じた所要の感度、電気特性、及び光学特性を備えていることが要求される。特に、表面層と呼ばれる支持体より最も離れている領域は、帯電、露光、現像、転写、クリーニング等により電気的あるいは機械的な外力を直接受けているが、画像形成が繰り返し行われても前述した性能を安定して維持する耐久性が求められている。具体的には、摺擦による表面の磨耗や傷の発生、帯電時に発生するオゾンや窒素酸化物による劣化等に対して十分な耐久性を有することが求められる。

[0003] この様な経緯から、表面層を設けて感光体表面の機械的強度を向上させる技術が検討されてきた。具体的には、感光体表面に架橋構造を有する硬化性樹脂よりなる表面層を形成することにより、感光体の表面硬度を上げて磨耗や傷に対する耐久性を向上させる技術が検討されていた（たとえば、特許文献1参照）。

[0004] また、架橋構造を有する樹脂の使用に加え、シリカ等の無機微粒子を表面層に分散させ、表面層の機械的強度をさらに向上させようとする技術も検討されていた（たとえば、特許文献2参照）。

[0005] これら架橋構造を有する硬化性樹脂よりなる表面層を有する感光体では、感光体表面の機械的強度を向上させることは可能にしたが、感光体表面における電気特性に影響を与えることになった。特に、高温高湿環境下で画像形成を行ったとき、帯電の繰り返しにより発生するオゾンや窒素酸化物等のコロナ生成物が感光体表面に付着し易くなることが判明した。これらコロナ生

成物が感光体表面に付着すると、感光体の表面抵抗が低下して画像ぼけ等の画像欠陥の発生を招いた。

[0006] この様に、架橋構造を有する樹脂よりなる表面層を有する感光体では、表面層の機械的強度を向上させると安定した電気特性が得られにくくなり、電気特性と機械的強度を両立することが課題になっていた。

[0007] 一方、市場では、１００万枚を超える規模の大量プリントを電子写真方式の画像形成装置でオンデマンドに作成するというニーズもあり、電子写真感光体の高寿命化と高画質化を両立させるニーズは日毎に高まっていた。

[0008] したがって、画像形成に伴う摺擦を繰り返し受けても摩耗や傷を発生させない優れた耐久性と高温高湿環境下でプリント作成を繰り返し行っても良好な電位特性が得られる感光体の開発が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献１：特開平１１－２８８１２１号公報

特許文献２：特開２００２－３３３７３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。すなわち、１００万枚を超える規模の大量プリントを行っても、摩耗による画像濃度ムラや傷による画像欠陥の発生がなく、高温高湿環境下でプリント作成を繰り返し行っても画像ボケの発生がない電子写真感光体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

[0011] 本発明者は、上記課題が以下に記載のいずれかの構成をとることにより解消されるものであることを見出した。

[0012] １．導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有する電子写真感光体において、

前記表面層は、少なくともメタクリル基を有する重合性化合物と前記メタ

クリル基と反応可能な官能基を有する粒子とを反応させて得られる化合物を含有するものであって、

前記重合性化合物は、メタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）が0.0055以上のものであることを特徴とする電子写真感光体。

[0013] 2. 前記重合性化合物は、メタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）が0.0055以上0.0100以下のものであることを特徴とする前記1に記載の電子写真感光体。

[0014] 3. 前記粒子は金属酸化物粒子を用いて形成されたものであることを特徴とする前記1または2に記載の電子写真感光体。

[0015] 4. 前記粒子はカップリング剤で処理されたものであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

[0016] 5. 少なくとも、前記1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体と、前記電子写真感光体に接触せずに帯電を行う帯電手段と、前記帯電手段により帯電した電子写真感光体上を露光する露光手段と、前記露光手段により露光された電子写真感光体上に現像剤を供給する現像手段を有することを特徴とする画像形成装置。

[0017] 6. 少なくとも、前記1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体に接触せずに帯電を行う帯電工程と、前記帯電工程により帯電した電子写真感光体上を露光する露光工程と、前記露光工程により露光された電子写真感光体上に現像剤を供給する現像工程を有することを特徴とする画像形成方法。

発明の効果

[0018] 本発明に係る電子写真感光体によれば、たとえば、100万枚を超える規模の大量プリントを行っても摩耗による画像濃度ムラの発生が少なく、キズやキズの発生に起因する画像欠陥を発生することのない安定したプリント作成が可能になった。また、温度30℃、相対湿度80%RHの様な高温高湿環境下でプリント作成を行っても画像ボケを発生させることがなく、高温高湿環境下でも安定したプリント作成が行えることを可能にした。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の感光体の層構成の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の感光体が搭載可能な画像形成装置の一例を示す断面構成図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有する電子写真感光体に関する。本発明者等は、上記課題を解決するため検討を重ね、その結果、感光体を構成する表面層を以下の構成にすることで、上記課題が解消されることを見出した。

[0021] すなわち、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有する電子写真感光体を、表面層が少なくともメタクリル基を有する重合性化合物と前記メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子を反応させて得られる化合物を含有するものとし、重合性化合物のメタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）を0.0055以上のものとした。そして、上記構成の電子写真感光体により、たとえば100万枚を超える規模の大量プリントを行っても、表面層の摩耗は少なく、しかも、傷の発生がなく、画像濃度ムラや傷による画像欠陥のない高品質のプリントが継続して得られる様になった。また、温度30℃、相対湿度80%RHの様な高温高湿環境下でプリント作成を行っても画像ボケを発生することなく良好な画質のプリント物を安定して作成することができることを見出した。

[0022] ここで、「重合性化合物」とは、重合反応を行うことが可能な官能基を有する有機化合物のことである。すなわち、「モノマー」あるいは「単量体」と呼ばれる反応性の有機化合物や、2分子以上の単量体構造を構成単位とし末端部に反応性の官能基を有する「多量体」と呼ばれる有機化合物のことである。なお、「多量体」のうち構成単位の数2～20程度のものは、一般に「オリゴマー」と呼ばれている。本発明で使用される重合性化合物は、モノマーであっても、また、オリゴマーに代表される多量体であってもよい。

[0023] また、本発明では重合性化合物のメタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）を0.0055以上としている。この様に、重合性化合物

を上記の比で特定することにより、重合性化合物のメタクリル基と後述する粒子の官能基との反応により表面層に形成される化合物中のメタクリル基の数を少なくする様に作用させている。

[0024] すなわち、形成される化合物中に残存する未反応のメタクリル基の数を少なくすることにより、表面層の機械的強度を向上させ、水分吸着量を低減させるものと考えられる。また、窒素酸化物等の活性ガスによる表面層の分解も抑制するようになるものと考えられ、これらの作用により、感光体表面における摩耗と電気抵抗の低下を抑制できる様になったものと推察される。

[0025] その結果、たとえば100万枚を超える規模の大量プリントを実施しても、摩耗による画像濃度ムラや傷による画像欠陥の発生を抑制する感光体の提供を可能にした。また、温度30℃、相対湿度80%RHの様な高温高湿環境下でプリント作成を行っても、画像ボケと呼ばれる欠陥を発生させることのない感光体の提供を可能にした。

[0026] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0027] (感光体の層構成)

本発明に係る感光体は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有するものである。本発明に係る感光体を構成する感光層の層構成は、特に限定されるものではなく、表面層を含めた具体的な層構成としては、たとえば以下に示すものがある。

(1) 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層及び表面層を順次積層した層構成

(2) 導電性支持体上に電荷輸送材料と電荷発生材料を含有する単層の感光層と、その上に表面層を積層した層構成

(3) 導電性支持体上に中間層、電荷発生層、電荷輸送層及び表面層を順次積層した層構成

(4) 導電性支持体上に中間層、電荷輸送材料と電荷発生材料を含有する単層の感光層と、その上に表面層を積層した層構成

本発明に係る感光体は、上記(1)～(4)に示す層構成のいずれのもの

でもよい。これらの中でも（３）に示す「導電性支持体上に中間層、電荷発生層、電荷輸送層及び表面層を順次積層した層構成」のものが好ましい。

[0028] 図１は、本発明に係る感光体の好ましい層構成の１つである上記（３）の層構成を示す模式図である。

[0029] 図１において、１は導電性支持体、３は中間層、４は電荷発生層、５は電荷輸送層、６は表面層を示し、感光層２は電荷発生層４と電荷輸送層５より構成されるものである。表面層６に含有される７は粒子を示し、この粒子７は、表面に設けられていた官能基が後述する重合性化合物のメタクリル基と反応することにより化合物を形成している。

[0030] 本発明に係る感光体は、前述した様に、最表面に形成される表面層が、少なくともメタクリル基を有する重合性化合物と前記メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子とを反応させて形成されたものである。

[0031] １．表面層

以下、本発明に係る感光体を構成する「表面層」について詳細に説明する。なお、本発明に係る感光体を構成する導電性支持体、中間層、電荷発生層及び電荷輸送層については後述する。

[0032] ここで、本発明に係る感光体を構成する「表面層」とは、感光体が空気と界面を形成する層のことで、感光体表面を構成する層のことである。

[0033] 本発明に係る感光体を構成する表面層は、少なくとも、メタクリル基を有する重合性化合物と、前記メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子とを反応させて形成した化合物を含有するものである。

[0034] 以下、本発明で用いられるメタクリル基を有する重合性化合物、前記メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子、前記重合性化合物のメタクリル基と前記粒子の官能基を反応させて形成される化合物について説明する。

[0035] （メタクリル基を有する重合性化合物）

本発明で用いられるメタクリル基を有する重合性化合物は、硬化性化合物とも呼ばれるもので、紫外線や電子線等の活性エネルギー線の照射により、メタクリル基と後述する粒子表面に設けられた官能基との間で反応を行うこ

とができる。また、重合性化合物同士で反応することも可能である。本発明では、重合性化合物がその分子構造中にメタクリル基を有することにより本発明の課題に対して格段の効果を奏しているものと考えられる。

[0036] すなわち、これら重合性化合物は、少ない光量下あるいは短時間で重合を進行させ、樹脂形成による硬化を実現することができるもので、分子構造中のメタクリル基がこの様な条件での重合進行に寄与しているものと考えられる。

[0037] なお、本発明でいう「メタクリル基」とは、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ で表される構造を有する基のことである。

[0038] 本発明で用いられる重合性化合物は、分子構造式中にメタクリル基を3個以上有するものが好ましく、5個以上有するものがより好ましい。

[0039] また、本発明では、重合性化合物を化合物中のメタクリル基数と分子量の比、すなわち「メタクリル基数／分子量」で規定しており、その値は0.0055以上のものとし、0.0055以上0.0100以下を好ましいものとしている。この様に規定した重合性化合物を用いることにより、形成した表面層は架橋密度の高いものになり、感光体の耐湿性と耐摩耗性の向上に寄与するものと考えられる。

[0040] また、本発明では、メタクリル基数の異なる重合性化合物を2種類以上混合して使用することも可能である。重合性化合物を複数種類用いて表面層を形成する場合の「メタクリル基数と分子量の比」は、各重合性化合物の「メタクリル基数と分子量の比」と当該化合物の「添加比率」の積を合計することにより算出することができる。

[0041] たとえば、3種類の重合性化合物A、B、Cを用いて表面層を形成する場合の「メタクリル基数と分子量の比」の値は以下の手順で算出する。すなわち、重合性化合物A（メタクリル基数が3、分子量M1）をa質量部添加し、重合性化合物B（メタクリル基数2、分子量M2）をb質量部添加し、さらに、重合性化合物C（メタクリル基数5、分子量M3）をc質量部添加して表面層を形成した場合、「メタクリル基数と分子量の比」の値は以下の様

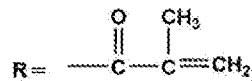
になる。

[0042] (メタクリル基数／分子量) 比

$$= \left[(3/M1) \times \{a / (a+b+c)\} \right] + \left[(2/M2) \times \{b / (a+b+c)\} \right] + \left[(5/M3) \times \{c / (a+b+c)\} \right]$$

ここで、メタクリル基を有する重合性化合物の具体例を以下に示すが、本発明に使用可能なメタクリル基を有する重合性化合物はこれらに限定されるものではない。なお、下記例示化合物に示す「メタクリル基数」は、前述した様に、構造式中のメタクリル基の数を表すものであり、「比」は重合性化合物のメタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）を表すものである。また、各例示化合物中に示されるRは下記に示す部位である。

[0043] [化1]



[0044]

[化2]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OR} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OR} \\ \\ \text{CH}_2\text{OR} \end{array}$	3	0.0089
(2)	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHOR} \end{array}\right)_3$	3	0.0072
(3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OR} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CHOR} \end{array}\right)_2 \end{array}$	3	0.0076
(4)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHOR} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2\text{OR})_2 \end{array}$	3	0.0082
(5)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OR} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OR} \\ \\ \text{CH}_2\text{OR} \end{array}$	3	0.0088
(6)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OR} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{OR} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{OR} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{OR} \end{array}$	4	0.0080

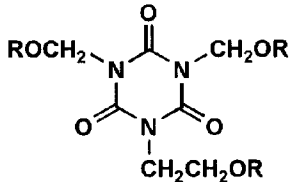
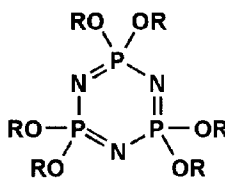
[0045]

[化4]

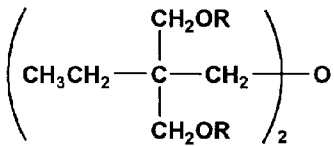
例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(12)	$\left(\text{ROCH}_2\right)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\text{OR}\right)_2$	5	0.0089
(13)	$\left(\text{ROCH}_2\right)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\text{OR}\right)_2$	5	0.0087
(14)	$\left(\text{ROCH}_2\right)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\text{OR}\right)_2$	5	0.0084
(15)	$\left(\text{ROCH}_2\right)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OR}}{\underset{ }{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\text{OH}\right)_2$	4	0.0076
(16)	$\left(\text{ROCH}_2\right)_3\text{C}-\text{O}-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\text{OR}\right)_2$	5	0.0088

[0047]

[化5]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(17)		3	0.0069
(18)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}\right)_3$	3	0.0070
(20)		6	0.0093

[0048] [化6]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(24)	$\text{R}-\left(\text{OC}_3\text{H}_6\right)_3-\text{OR}$	2	0.0061
(27)		4	0.0077
(28)	$\left(\text{ROCH}_2\right)_4\text{C}$	4	0.0098

[0049]

[化7]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(29)	$\text{RO}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{OR}$	2	0.0079
(30)	$\text{RO}-\left(\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CHO}}}\right)_3-\text{R}$	2	0.0061
(32)	$\text{ROCH}_2-\text{[Bicyclic Structure]}-\text{CH}_2\text{OR}$	2	0.0060
(34)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{OC}_2\text{H}_4)_l-\text{OR} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-(\text{OC}_2\text{H}_4)_m-\text{OR} \\ \\ \text{CH}_2-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OR} \end{array}$ ($l+m+n=3$)	3	0.0063

[0050] [化8]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(37)	$(\text{ROCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OR})_3$	6	0.0071
(38)	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{OR} \qquad \qquad \text{OR} \end{array}$	4	0.0086

[0051]

[化9]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(39)	$\text{ROCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OR}$	2	0.0059
(40)	$\text{ROCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OR}$	2	0.0083

[0052] 上記化合物の他に、たとえば、メタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）が0.0050以上のエポキシメタアクリレートオリゴマー、ウレタンメタアクリレートオリゴマー、ポリエステルメタアクリレートオリゴマー等の多量体化合物を使用することも可能である。

[0053] （メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子）

次に、本発明に係る感光体を構成する表面層を形成する「前記重合性化合物のメタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」について説明する。

[0054] 本発明で用いられる「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」は、後述する様に、たとえば、粒子表面をメタクリル基と反応可能な官能基を有する化合物を用いて表面処理することにより得られるものである。

[0055] 「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」に使用される粒子は、の粒径は、平均粒径600nm以下のものが好ましく、300nm以下のものがより好ましい。また、粒子としては、無機粒子及び有機粒子を挙げることができる。

[0056] このうち、無機粒子は金属酸化物粒子が好ましく、具体的には酸化亜鉛、酸化チタン、酸価アルミニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドープした酸化インジウム、アンチモンをドープした酸化スズ及び酸化ジルコニウム等の粒子が挙げられる。これらの中でも

比誘電率の高い酸化チタン粒子が好ましい。これら金属酸化物粒子は２種以上混合して用いてもよい。

[0057] また、有機粒子は、メタクリル基と反応可能な官能基を有する化合物（表面処理剤）と反応可能な表面構造を有するものが好ましい。具体的にはポリフッ化ビニリデン樹脂粒子、三フッ化塩化エチレン樹脂粒子、ポリクロトリフルオロエチレン樹脂粒子、ポリビニルフルオライド樹脂粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子等が挙げられる。これらの中でもポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子が好ましい。

[0058] 「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」の量は、「メタクリル基を有する重合性化合物」に対し、有機粒子の場合は１０～１００質量％が好ましく、２０～８０質量％がより好ましい。また、無機粒子の場合は２０～４００質量％が好ましく、５０～３００質量％がより好ましい。

[0059] 有機粒子の添加量を１０質量％以上により、クリーニングブレードとの摩擦係数が小さくなり、トルク上昇に起因するブレードめくれの発生を防止することができる。また、有機粒子の添加量を１００質量％以下により耐傷性を満足させ、特に低温環境下でのフィルミング発生を防止することができる。

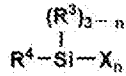
[0060] 無機粒子の添加量を２０質量％以上により、表面層の電気抵抗が過剰に高くなることを抑え、残留電位の上昇やカブリの発生を防止することができる。また、無機粒子の添加量を４００質量％以下により、良好な成膜性が得られ、帯電能の低下やピンホールの発生を防止することができる。

[0061] 粒子表面に設けられるメタクリル基と反応可能な官能基としては、たとえば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等のラジカル重合性官能基が挙げられる。

[0062] 表面処理により、粒子表面にメタクリル基と反応可能な官能基を付与することが可能な化合物としては、たとえば、下記一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

[0063] [化10]

一般式(1)



[0064] 一般式(1)中のXは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基のいずれかを表すもので、nは1～3の整数である。また、R³は炭素数1～10がアルキル基またはアラルキル基を表し、R⁴は重合反応が可能な二重結合を有する有機基を表す。

[0065] 上記一般式(1)で表される化合物は、一般にシラン化合物と呼ばれるもので、後述する「表面処理の手順」で一般式(1)で表される化合物を用いて上記粒子の表面処理を行うことにより、メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子を作製することができる。

[0066] 一般式(1)で表されるシラン化合物の具体例としては、たとえば、以下に示すものが代表的なものである。

[0067] S-1: $CH_2=CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$

S-2: $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$

S-3: $CH_2=CHSiCl_3$

S-4: $CH_2=CHCOO(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$

S-5: $CH_2=CHCOO(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

S-6: $CH_2=CHCOO(CH_2)_2Si(OC_2H_5)(OCH_3)_2$

S-7: $CH_2=CHCOO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

S-8: $CH_2=CHCOO(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$

S-9: $CH_2=CHCOO(CH_2)_2SiCl_3$

S-10: $CH_2=CHCOO(CH_2)_3Si(CH_3)Cl_2$

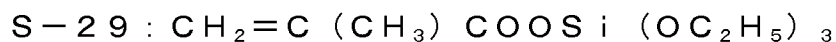
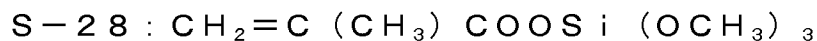
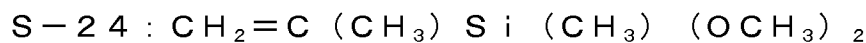
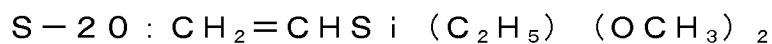
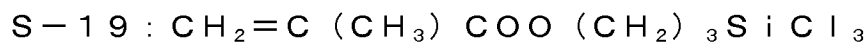
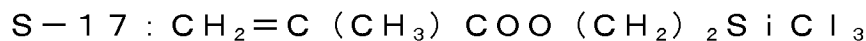
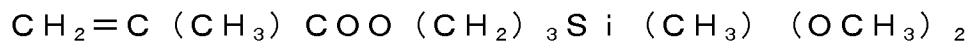
S-11: $CH_2=CHCOO(CH_2)_3SiCl_3$

S-12:

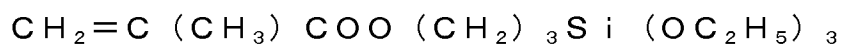
$CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$



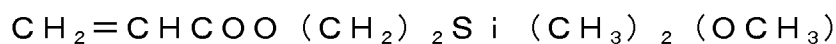
S-14 :



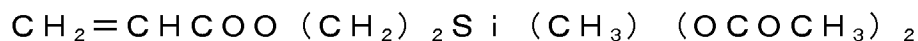
S-30 :



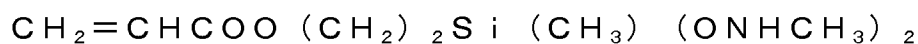
S-31 :



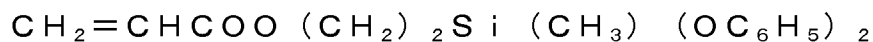
S-32 :



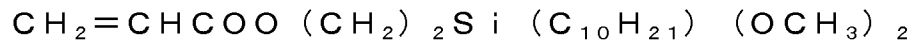
S-33 :



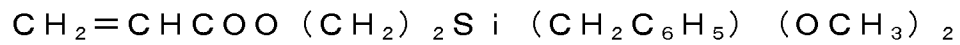
S-34 :



S-35 :



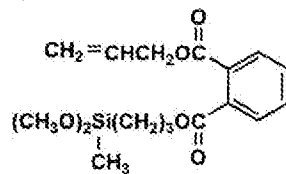
S-36 :



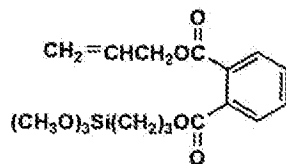
また、一般式(1)で表される化合物の他に、下記に示すラジカル重合可能な有機基を有するシラン化合物を使用することも可能である。

[0068] [化11]

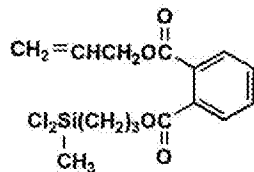
S-31



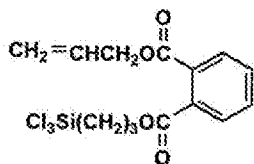
S-32



S-33



S-34



[0069] これらシラン化合物は、単独または2種以上を混合して使用することが可能である。また、上記シラン化合物の他に、ラジカル重合可能な反応性有機基を有するシラン化合物を用いることも可能である。

[0070] (表面処理の手順)

本発明で用いられる「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」は、前述した様に、メタクリル基と反応可能な官能基を有する化合物を用いて粒子を表面処理することにより得られる。

[0071] メタクリル基と反応可能な官能基を有する化合物としては、前述したシラン化合物に代表される公知のカップリング剤が挙げられる。

[0072] 以下、カップリング剤を用いて粒子を表面処理する手順を具体的に説明する。まず、表面処理を行う際に使用する粒子、カップリング剤、溶媒の添加量は、たとえば、粒子100質量部に対し、カップリング剤を0.1～100質量部、溶媒50～5000質量部とすることが好ましい。また、表面処理で使用する装置としては、湿式メディア分散型装置が好ましく、乾式の表面処理装置も使用可能である。

[0073] 湿式メディア分散型装置による表面処理では、粒子とカップリング剤を溶媒に分散させたスラリー（固体粒子の懸濁液）を粉砕処理することにより、粒子は微細化されると同時に粒子の表面処理が進行する。その後、溶媒を除去して粉体化することにより、カップリング剤で均一に表面処理された粒子、すなわち、「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」が得られる。

[0074] 表面処理装置の1つである湿式メディア分散型装置は、メディアと呼ばれるビーズを充填した容器と回転軸に対して垂直に取り付けられた攪拌ディスクを有する装置である。そして、攪拌ディスクを高速回転させることにより、容器内に収容されたスラリー中の凝集粒子を粉砕・分散処理するものである。その構成は、スラリー中の凝集粒子を十分に粉砕し、粉砕した粒子を十分に分散させてカップリング剤による表面処理を行うことが可能な形式であれば問題なく、たとえば、縦型・横型、連続式・回分式等、種々の様式を採用することができる。具体的には、サンドミル、ウルトラビスコミル、パールミル、グレンミル、ダイノミル、アジテータミル、ダイナミックミル等を使用することが可能である。

[0075] 湿式メディア分散型装置では、前述したメディアと呼ばれるビーズ等の粉

砕媒体を使用し、衝撃圧壊、摩擦、せん断、ズリ応力等の作用により、スラリー中の凝集粒子を粉碎、分散処理する。上記サンドミルで用いられるビーズとしては、たとえば、ガラス、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、スチール、フリント石等を原材料としたボール形状のものがあり、特にジルコニア製やジルコン製のものが好ましい。また、ビーズの大きさは、通常、直径1～2mm程度であるが、本発明では0.1～1.0mm程度のものを用いるのが好ましい。

[0076] 湿式メディア分散型装置に使用される攪拌ディスクや容器内壁には、ステンレス製、ナイロン製、セラミック製等、種々の材質のものを使用することができる。本発明では、特にジルコニアやシリコンカーバイドといったセラミック製の攪拌ディスクや容器内壁が好ましい。

[0077] 以上の様に、湿式メディア分散型装置を用いてカップリング剤による表面処理を行うことにより、「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」を得ることができる。

[0078] (メタクリル基と粒子の官能基を反応させて形成される化合物)

次に、本発明に係る感光体を構成する表面層に含有される「重合性化合物のメタクリル基と粒子の官能基を反応させて形成される化合物」について説明する。本発明に係る感光体を構成する表面層は、前述した「メタクリル基を有する重合性化合物」と「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」を用い、前記重合性化合物のメタクリル基と前記粒子の官能基を反応させて形成される化合物より構成されるものである。

[0079] 「重合性化合物のメタクリル基と粒子の官能基を反応させて形成される化合物」は、紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射してラジカルを発生させ、ラジカル作用で重合性化合物のメタクリル基と粒子の官能基の反応を行うものである。その結果、重合性化合物分子間あるいは重合性化合物と粒子の間等で架橋結合を形成する重合反応が進行し、架橋構造を有する硬化樹脂が形成される。本発明でいう「重合性化合物のメタクリル基と粒子の官能基を反応させて形成される化合物」は、紫外線や電子線等の活性エネルギー

一線の照射によるラジカル重合の結果形成される硬化樹脂を構成するものである。

[0080] 具体的には、前述の重合性化合物や粒子の他に必要に応じて添加する後述する樹脂や重合開始剤等を添加して調製した塗布液を、公知の方法により感光層表面に塗布し、乾燥させた後、塗膜に活性エネルギー線を照射してラジカルを発生させて重合反応を行う。この様にして、前述した様に、分子間及び分子内で架橋反応による架橋結合を形成して硬化し、硬化樹脂を生成することが好ましい。活性エネルギー線は、紫外線や電子線が好ましく、使い易さ等の見地から紫外線が特に好ましい。

[0081] 紫外線光源としては、紫外線を発生することが可能な光源であれば制限なく使用することができる。具体的には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、フラッシュ（パルス）キセノン、紫外線LED等を使用することができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、これらのランプにより生成される活性エネルギー線の照射量は、通常 $1 \sim 20 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 15 \text{ mJ/cm}^2$ である。ランプの電力は、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ kW}$ であり、特に好ましくは、 $0.5 \sim 3 \text{ kW}$ である。

[0082] また、電子線源としては、電子線照射装置に格別の制限はなく、一般にはこのような電子線照射用の電子線加速機として、比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は、 $100 \sim 300 \text{ kV}$ であることが好ましい。吸収線量としては、 $0.5 \sim 10 \text{ Mrad}$ であることが好ましい。

[0083] 活性エネルギー線の照射時間は、活性線の必要照射量が得られる時間であり、具体的には $0.1 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分}$ が好ましく、硬化効率または作業効率の観点から $1 \text{ 秒} \sim 5 \text{ 分}$ がより好ましいとされる。

[0084] また、前述の重合性化合物や粒子を用いて架橋構造を有する硬化樹脂を形成する際、電子線開裂反応等による活性エネルギー線照射を利用するとともに、光や熱の存在下でラジカル重合開始剤を用いて硬化反応を行うことも可

能である。ラジカル重合開始剤を用いて硬化反応を行う場合、重合開始剤として光重合開始剤、熱重合開始剤のいずれも使用することが可能である。また、光、熱の両方の開始剤を併用することもできる。

[0085] 光重合開始剤としては、たとえば、アセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤等がある。これら光重合開始剤の具体例を以下に挙げる。

(1) アセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤

ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1, 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム等

(2) ベンゾインエーテル系光重合開始剤

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等

(3) ベンゾフェノン系光重合開始剤

ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、 α -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等

(4) チオキサントン系光重合開始剤

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等。

- [0086] その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、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シサイド、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シサイド、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シサイド、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ある。
- [0087] これらの重合開始剤は1種または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、重合性化合物100質量部に対し0.1~40質量部とすることが好ましく、0.5~20質量部がより好ましい。
- [0088] また、以下に示す様な光重合促進効果を有する化合物を単独または上記光重合開始剤と併用することも可能である。光重合促進効果を有する化合物としては、たとえば、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等がある。
- [0089] 以上の様に、本発明に係る感光体では、紫外線や電子線等の活性エネルギー線の照射や重合開始剤を用いることにより、「重合性化合物のメタクリル基と粒子の官能基を反応させて形成される化合物」より構成される表面層を形成することができる。なお、表面層の膜厚は、0.2~10 μm が好ましく、0.5~6 μm がより好ましい。
- [0090] また、本発明に係る感光体を構成する表面層は、前述した「重合性化合物のメタクリル基と粒子の官能基を反応させて形成される化合物」により形成される樹脂の他に以下に示す様な公知の樹脂を併用して形成することができる。公知の樹脂としては、たとえば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アルキド樹脂等が挙げられる。
- [0091] また、本発明に係る感光体を構成する表面層は、上述した樹脂の他に必要

に応じてフィラー、滑剤粒子、酸化防止剤等を含有させて形成することも可能である。以下、フィラー、滑剤粒子、酸化防止剤について説明する。

[0092] （フィラー）

表面層へのフィラーの添加は、表面層の機械的強度の向上を促進させたり、電気特性（抵抗）の調整の観点から好ましいものである。フィラーとしては、たとえば、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス等の各種金属酸化物、スズをドーピングした酸化インジウム、アンチモンをドーピングした酸化スズ及び酸化ジルコニウム等の超微粒子が挙げられる。これらを１種類もしくは２種類以上混合して用いることも可能である。なお、２種類以上混合した場合には、フィラーは固溶体や融着した形態をとるものでもよい。

[0093] （滑剤粒子）

また、表面層にフッ素原子含有樹脂粒子に代表される各種滑剤粒子を含有させることも可能である。フッ素原子含有樹脂粒子としては、たとえば、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化塩化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂、及びこれらの共重合体樹脂等がある。これら滑剤粒子は１種あるいは２種以上を適宜選択するのが好ましく、四フッ化エチレン樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂が特に好ましい。

[0094] （酸化防止剤）

さらに、感光体の耐候性を向上させる目的で、表面層中に酸化防止剤を添加することも可能である。酸化防止剤は後述する電荷輸送層に添加するものと同様のものを使用することが可能である。

[0095] （表面層形成用塗布液）

本発明に係る感光体を構成する表面層を形成する場合、先ず、前述した「メタクリル基を有する重合性化合物」、「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」、必要に応じて公知の樹脂、重合開始剤、フィラー、滑剤粒子、酸化防止剤等を添加して表面層形成用の塗布液を調製する。この様に調

製した表面層形成用塗布液を、公知の方法により感光層表面に塗布し、自然乾燥または熱乾燥を行う。乾燥処理後、塗布層に活性エネルギー線を照射させ重合開始剤を作用させて重合反応を行い硬化樹脂の層を形成することにより、表面層が作製される。

[0096] 表面層形成用塗布液を作製する際に使用される溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*sec*-ブタノール、ベンジルアルコール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ピリジン及びジエチルアミン等が挙げられ、これらに限定されるものではない。

[0097] 塗布方法としては、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、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法等の公知の方法を用いることができる。

[0098] また、感光層表面に塗布した表面層の乾燥条件は、表面層形成用塗布液に使用する溶媒の種類や表面層の膜厚などにより適宜選択することが可能である。乾燥温度は、室温～180℃が好ましく、80℃～140℃が特に好ましい。また、乾燥時間は、1分～200分が好ましく、5分～100分が特に好ましい。なお、表面層の乾燥は、前述した活性エネルギー線の照射前後、及び、活性エネルギー線を照射中に行うことも可能で、乾燥を行うタイミングは活性エネルギー線の照射条件と組み合わせて選択することができる。

[0099] 2. 導電性支持体、中間層、感光層

次に、本発明に係る感光体を構成する導電性支持体、中間層、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）、及び、感光層を構成する部材について説明する。

[0100] （導電性支持体）

本発明に係る感光体を構成する支持体は、導電性を有するものであればいずれのものでもよい。具体的には、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、

亜鉛及びステンレス等の金属をドラム状またはシート状に成形したもの、アルミニウムや銅等の金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウム及び酸化スズ等をプラスチックフィルムに蒸着したもの、導電性物質を単独またはバインダ樹脂とともに塗布して導電層を設けた金属やプラスチックフィルム及び紙等がある。

[0101] (中間層)

本発明に係る感光体は、導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有するものであるが、導電性支持体と感光層の間にバリア機能と接着機能を有する中間層を設けることができる。中間層の膜厚は、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0102] 中間層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアミド、ポリウレタン及びゼラチン等のバインダ樹脂を公知の溶媒に溶解させて浸漬塗布等により形成することが可能である。前記バインダ樹脂の中でもアルコール可溶性のポリアミド樹脂が好ましい。

[0103] また、中間層には抵抗調整の目的で各種導電性粒子や金属酸化物粒子を含有させることができる。これらの導電性粒子や金属酸化物粒子は、数平均一次粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のものがより好ましい。金属酸化物粒子としては、たとえば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス等がある。また、導電性粒子としては、たとえば、スズをドーピングした酸化インジウム、アンチモンをドーピングした酸化スズ及び酸化ジルコニウム等がある。これら導電性粒子や金属酸化物粒子を1種類もしくは2種類以上混合して中間層に含有させることができ、2種類以上混合して用いる場合は固溶体や融着した形態をとってもよい。

[0104] 中間層の形成に使用可能な溶媒としては、前述した導電性微粒子や表金属酸化物粒子等の無機微粒子を良好に分散させ、ポリアミド樹脂をはじめとするバインダ樹脂を溶解するものが好ましい。具体的には、エタノール、 n -

プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*sec*-ブタノール等の炭素数2～4のアルコール類が、バインダ樹脂として好ましいとされるポリアミド樹脂に対して良好な溶解性と塗布性能を発現させることから好ましい。また、保存性や無機微粒子の分散性を向上させるために、前記溶媒に、たとえば、メタノール、ベンジルアルコール、トルエン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等を併用することも可能である。

[0105] 塗布液形成時のバインダ樹脂濃度は、中間層の膜厚や生産速度に合わせて適宜選択することができる。また、無機微粒子等を分散させたとき、バインダ樹脂に対する無機微粒子の混合割合は、バインダ樹脂100質量部に対して無機微粒子を20～400質量部とすることが好ましく、50～200質量部とすることがより好ましい。

[0106] 各種導電性粒子や金属酸化物粒子を塗布液中で分散させる手段は、超音波分散機、ボールミル、サンドグライнда及びホモミキサ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0107] また、中間層の乾燥方法は、溶媒の種類や形成する膜厚に応じて公知の乾燥方法を適宜選択することができ、特に熱乾燥が好ましい。

[0108] (感光層)

本発明に係る感光体を構成する感光層は、電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に付与した単層構造の他に、電荷発生機能を付与する電荷発生層(CGL)と電荷輸送機能を付与する発生電荷輸送層(CTL)をそれぞれ設けた機能分離型の層構成を有する感光層が好ましい。感光層を機能分離型の層構成とすることにより、繰り返し使用に伴う残留電位上昇を小さく制御できる他、各種電子写真特性を目的に合わせて制御し易いメリットがある。

[0109] 負帯電性感光体の層構成は、中間層の上に電荷発生層(CGL)を設け、その上に電荷輸送層(CTL)を設ける構成をとるもので、一方、正帯電性感光体の層構成は負帯電性感光体の層構成と逆になる。これら感光層の中でも負帯電性感光体の層構成が好ましい。

[0110] 以下、感光層の具体例として、負帯電性感光体等の感光層を構成する電荷発生層と電荷輸送層について説明する。

[0111] (電荷発生層)

電荷発生層は、少なくとも電荷発生物質 (CGM) とバインダ樹脂を含有するもので、電荷発生物質をバインダ樹脂溶液中に分散させてなる塗布液を塗布して形成されたものが好ましい。

[0112] 電荷発生層は、電荷発生物質 (CGM) を含有するもので、電荷発生物質の他にバインダ樹脂や必要に応じて公知の添加剤を含有することも可能である。

[0113] 電荷発生物質 (CGM) には、たとえば、スーダンレッドやダイアンブル一等のアゾ原料、ビレンキノンやアントアントロン等のキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インジゴやチオインジゴ等のインジゴ顔料、フタロシアニン顔料等がある。これら電荷発生物質は単独もしくは公知の樹脂中に分散させる形態で使用する事ができる。

[0114] 電荷発生層を形成するバインダ樹脂としては、たとえば、以下に挙げる公知の樹脂を使用することができる。具体的には、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、並びにこれらの樹脂の内2つ以上を含む共重合体樹脂 (たとえば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂) 及びポリビニルカルバゾール樹脂等が挙げられる。なお、電荷発生層を形成するバインダ樹脂はこれらに限定されるものではない。

[0115] 電荷発生層の形成は、バインダ樹脂を溶媒に溶解させた溶液中に電荷発生物質を分散させた塗布液を調製し、塗布液を塗布機で一定の膜厚に塗布し、塗布膜を乾燥して作製することが好ましい。

[0116] 電荷発生層に使用するバインダ樹脂を溶解し塗布するための溶媒としては

、たとえば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ピリジン及びジエチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0117] 電荷発生物質の分散手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドグラインダ及びホモミキサ等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

[0118] バインダ樹脂に対する電荷発生物質の混合割合は、バインダ樹脂100質量部に対して電荷発生物質1～600質量部が好ましく、50～500部がより好ましい。電荷発生層の膜厚は、電荷発生物質の特性、バインダ樹脂の特性及び混合割合等により異なるが0.01～5 μm が好ましく、0.05～3 μm がより好ましい。なお、電荷発生層用の塗布液は塗布前に異物や凝集物を濾過することで画像欠陥の発生を防ぐことができる。前記顔料を真空蒸着することによって形成することもできる。

[0119] (電荷輸送層)

電荷輸送層は、少なくとも層内に電荷輸送物質とバインダ樹脂を含有するものであり、たとえば、電荷輸送物質をバインダ樹脂溶液中に溶解させて塗布液を形成し、塗布液を塗布することにより形成することができる。

[0120] 電荷輸送物質は、公知の化合物を用いることが可能で、たとえば、以下の様なものが挙げられる。すなわち、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニル

カルバゾール、ポリー１ービニルピレン及びポリー９ービニルアントラセン等。これらの化合物を単独あるいは２種類以上混合して使用することができる。

[0121] また、電荷輸送層用のバインダ樹脂は公知の樹脂を用いることが可能で、たとえば、以下の様なものがある。すなわち、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンーアクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられる。

[0122] 電荷輸送層は塗布法に代表される公知の方法で形成することが可能であり、たとえば、塗布法では、バインダ樹脂と電荷輸送物質を溶解して塗布液を調製し、塗布液を一定の膜厚で塗布後、乾燥処理することにより所望の電荷輸送層を形成することができる。

[0123] 上記バインダ樹脂と電荷輸送物質を溶解する溶媒としては、たとえば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、１，４ージオキサン、１，３ージオキソラン、ピリジン及びジエチルアミン等が挙げられる。なお、電荷輸送層形成用の塗布液を作製する際に使用する溶媒は上記のものに限定されるものではない。

[0124] バインダ樹脂と電荷輸送物質の混合比率は、バインダ樹脂１００質量部に対して電荷輸送物質を１０～５００質量部とすることが好ましく、２０～１００質量部とすることがより好ましい。

[0125] 電荷輸送層の厚さは、電荷輸送物質やバインダ樹脂の特性、及び、これらの混合比等により異なるが、５～４０μmが好ましく、１０～３０μmがより好ましい。

[0126] 電荷輸送層中には、公知の酸化防止剤、電子導電剤、安定剤等を添加することが可能で、たとえば、酸化防止剤は特願平１１ー２００１３５号公報、電子導電剤や安定剤は特開昭５０ー１３７５４３号公報、同５８ー７６４８３号公報等に記載のものが使用することが可能である。

[0127] また、本発明に係る感光体を構成する中間層、電荷発生層、電荷輸送層等の各層は、公知の塗布方法により形成することができる。具体的には、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法等が挙げられる。

[0128] 3. 画像形成装置、画像形成方法

次に、本発明に係る画像形成装置及び画像形成方法について説明する。

[0129] 本発明の効果を実現する画像形成装置は、少なくとも、以下の構成を有するものである。すなわち、

(1) 導電性支持体上に、メタクリル基数と分子量の比が0.0055以上となる重合性化合物とメタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子を反応させて得られる化合物を含有する表面層と感光層とする電子写真感光体

(2) 前述した電子写真感光体に接触せずに帯電を行う帯電手段

(3) 前記帯電手段により帯電した電子写真感光体上を露光する露光手段

(4) 前記露光手段により露光された電子写真感光体上に現像剤を供給する現像手段を少なくとも有するものである。

[0130] なお、露光手段は帯電手段により帯電された電子写真感光体表面に像露光を行うことにより潜像形成を行うものである。そして、現像手段は電子写真感光体表面に現像剤を供給して露光手段により形成された潜像を顕像化してトナー画像を形成するものである。また、本発明に係る画像形成装置は、上記構成に加えて、現像手段により電子写真感光体表面に形成されたトナー画像を用紙等の転写媒体あるいは転写ベルト上に転写する転写手段を有するものであってもよい。

[0131] 本発明に係る画像形成装置を構成する帯電手段は、電子写真感光体に接触せずに帯電を行う「非接触帯電装置」が好ましい。

[0132] 「非接触帯電装置」は、帯電時に接触による負荷を感光体に与えないので、帯電装置の接触に起因する感光体の劣化の懸念がないので、たとえば、100万枚を超える規模の大量プリント作成を行う上でも好ましいものである。

。本発明に係る画像形成装置に使用可能な「非接触帯電装置」の具体例としては、たとえば、コロナ帯電装置、コロトロン帯電装置、スコロトロン帯電装置を挙げることができる。

[0133] 本発明に係る画像形成装置の具体例を図2を用いて説明する。図2は、本発明の感光体が搭載可能な画像形成装置の一例を示す断面構成図である。

[0134] 図2に示す画像形成装置1は、デジタル方式による画像形成装置であって、画像読み取り部A、画像処理部B、画像形成部C、転写紙搬送手段としての転写紙搬送部Dから構成されている。

[0135] 画像読み取り部Aの上部には、原稿を自動搬送する自動原稿送り手段が設けられ、原稿載置台11上に載置された原稿は原稿搬送ローラ12により1枚ずつ分離搬送される。分離搬送された原稿は、読み取り位置13aに搬送され、ここで画像の読み取りが行われる。原稿読み取りを終了した原稿は原稿搬送ローラ12により原稿排紙トレイ14上に排出される。

[0136] 一方、プラテンガラス13上に原稿を置いた場合、画像は走査光学系を構成する照明ランプ及び第1ミラーからなる第1ミラーユニット15の速度 v による読み取り動作と、V字状に位置した第2ミラー及び第3ミラーからなる第2ミラーユニット16の同方向への速度 $v/2$ による移動により読み取られる。

[0137] 読み取られた画像は、投影レンズ17を通してラインセンサである撮像素子CCDの受光面に結像される。撮像素子CCD上に結像されたライン状の光学像は、電気信号（輝度信号）に順次変換された後、画像処理部BにおいてA/D変換を行い、濃度変換、フィルタ処理等の処理が施される。この様に処理された画像データは一旦メモリに記憶される。

[0138] 画像形成部Cは、画像形成ユニットとして、本発明に係る電子写真感光体より構成されるドラム状の感光体（像担持体ともいう）21、感光体21の外周に感光体21を帯電させる非接触方式の帯電手段22、帯電した感光体の表面電位を検出する電位検出手段220、現像手段23、転写手段である転写搬送ベルト装置45、前記感光体21のクリーニング装置（クリーニン

グ工程） 26 及び光除電手段（光徐電工程）としての PCL（プレチャージランプ） 27 が各々動作順に配置されている。また、現像手段 23 の下流側には感光体 21 上に現像されたパッチ像の反射濃度を測定する反射濃度検出手段 222 が設けられている。感光体 21 は、図 2 では時計方向に駆動回転される。

[0139] 図 2 に示す画像形成装置を構成する画像形成部 C では、少なくとも、以下の工程が行われるものである。すなわち、

（１）前記電子写真感光体に接触せずに帯電を行う帯電工程、
（２）前記帯電工程により帯電した電子写真感光体上を露光する露光工程、
（３）前記露光工程により露光された電子写真感光体上に現像剤を供給する現像工程。具体的には、先ず、帯電手段 22 により回転する感光体 21 に対し非接触で一様帯電がなされる（帯電工程）。その後、露光手段 30 としての露光光学系により画像処理部 B のメモリから呼び出された画像信号に基づいた像露光が行われる（露光工程）。感光体 21 表面へ潜像を書き込む手段である露光手段 30 の露光光学系は、たとえば、図示しないレーザダイオードを発光光源とし、回転するポリゴンミラー 31、 $f\theta$ レンズ 34、シリンドリカルレンズ 35 を経て反射ミラー 32 により光路が曲げられ主走査がなされる。この様にして、感光体 21 に対して A の位置において像露光が行われ、感光体 21 の回転（副走査）により静電潜像が形成される。本実施の形態の一例では文字部に対して露光を行い、静電潜像を形成する。

[0140] 画像形成装置 1 においては、感光体上に静電潜像を形成する際、半導体レーザまたは発光ダイオードを像露光光源として用いることができる。これらの像露光光源を用いて、書き込みの主査方向の露光ドット径を $10 \sim 80 \mu\text{m}$ に絞り込み、感光体上にデジタル露光を行うことにより、 400 dpi （ $\text{dpi} : 2.54 \text{ cm}$ 当たりのドット数）以上から 2500 dpi の高解像度の電子写真画像を得ることができる。

[0141] 前記露光ドット径とは該露光ビームの強度がピーク強度の $1/e^2$ 以上の領域の主走査方向にそった露光ビームの長さ（ L_d : 長さが最大位置で測定す

る)を云う。

- [0142] 用いられる光ビームとしては半導体レーザを用いた走査光学系及びLEDの固体スキャナー等があり、光強度分布についてもガウス分布及びローレンツ分布等があるがそれぞれのピーク強度の $1/e^2$ 以上の領域を本発明に係わる露光ドット径とする。
- [0143] 感光体21上の静電潜像は現像手段23によって反転現像が行われ、感光体21の表面に可視像のトナー像が形成される(現像工程)。本発明に係る画像形成方法では、該現像手段に用いられる現像剤には重合トナーを用いることが好ましい。形状や粒度分布が均一な重合トナーを本発明に係る感光体と併用することで、より鮮鋭性が良好なプリント画像をたとえば100万枚を超える規模の大量プリントを行いながら安定して作成することができる。
- [0144] 転写紙搬送部Dでは、画像形成ユニットの下方に異なるサイズの転写紙Pが収納された転写紙収納手段としての給紙ユニット41(A)、41(B)、41(C)が設けられ、また側方には手差し給紙を行う手差し給紙ユニット42が設けられている。これらの給紙ユニットのいずれかより選択された転写紙Pは案内ローラ43によって搬送路40に沿って給紙される。このとき、給紙される転写紙Pの傾きと偏りを修正する対の給紙レジストローラ44により、転写紙Pは一時停止した後、再給紙され、搬送路40、転写前ローラ43a、給紙経路46及び進入ガイド板47に案内される。
- [0145] 進入ガイド板47を通過した転写紙Pは、転写搬送ベルト装置45の転写搬送ベルト454に載置搬送され、転写位置Bにおいて転写極24及び分離極25により、感光体21上のトナー画像を転写紙P上に転写させる。そして、トナー画像が転写された転写紙Pは、感光体21面より分離し、転写搬送ベルト装置45により定着手段50に搬送される。
- [0146] 定着手段50は定着ローラ51と加圧ローラ52を有し、定着ローラ51と加圧ローラ52の間に転写紙Pを通過させて、加熱、加圧の作用を加えることによりトナー画像を定着させる。トナー画像が定着された転写紙Pは排紙トレイ64上に排出される。

- [0147] 以上は転写紙の片側への画像形成を行う状態を説明したものであるが、両面複写の場合は排紙切換部材 170 が切り替わり、転写紙案内部 177 が開放され、転写紙 P は破線矢印の方向に搬送される。
- [0148] さらに、搬送機構 178 により転写紙 P は下方に搬送され、転写紙反転部 179 によりスイッチバックさせられ、転写紙 P の後端部は先端部となって両面複写用給紙ユニット 130 内に搬送される。
- [0149] 転写紙 P は、両面複写用給紙ユニット 130 に設けられた搬送ガイド 131 を給紙方向に移動し、給紙ローラ 132 で転写紙 P を再給紙し、転写紙 P を搬送路 40 に案内する。
- [0150] 前述した手順で、転写紙 P を再び感光体 21 方向に搬送し、転写紙 P の裏面にトナー画像を転写し、定着手段 50 で定着した後、排紙トレイ 64 に排紙する。この様に転写紙 P の両面にトナー画像を形成することができる。
- [0151] 本発明に係る画像形成装置は、本発明に係る電子写真感光体、現像手段、クリーニング装置等の構成要素を一体にしたプロセスカートリッジとすることも可能で、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成することが可能である。また、帯電手段、露光手段、現像手段、転写または分離装置、及びクリーニング装置の少なくとも 1 つを感光体とともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成することも可能である。このような構成とすることで、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレール等の案内手段を用いて着脱自在の構成とすることも可能である。

実施例

- [0152] 以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されるものではない。
- [0153] 1. 「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子 1 ~ 11 (以下、「粒子 1 ~ 11」という)」及び比較用の「粒子 12、13」の調製
- (1) 「粒子 1」の調製
- 直径 0.5 mm のアルミナビーズを含有する湿式サンドミルに下記化合物を投入し、30℃にて 6 時間混合処理を行った。

[0154] 「酸化チタン粒子 1（数平均 1 次粒径 6 nm）」 100 質量部

「例示化合物 S-15」 30 質量部

メチルエチルケトン 1000 質量部

上記混合処理を行った後、メチルエチルケトンとアルミナビーズを濾別し、60℃にて乾燥処理を行って「粒子 1」を調製した。

[0155] （2）「粒子 2」の調製

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「酸化チタン粒子 2（数平均 1 次粒径 15 nm）」、「例示化合物 S-15」30 質量部に代えて「例示化合物 S-7」20 質量部を使用した。その他は同様にして「粒子 2」を調製した。

[0156] （3）「粒子 3」の調製

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「酸化チタン粒子 3（数平均 1 次粒径 35 nm）」、「例示化合物 S-15」30 質量部に代えて「例示化合物 S-13」10 質量部を使用した。その他は同様にして「粒子 3」を調製した。

[0157] （4）「粒子 4」の調製

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「酸化チタン粒子 4（数平均 1 次粒径 100 nm）」を使用し、「例示化合物 S-15」の添加量を 5 質量部に変更した。その他は同様にして「粒子 4」を調製した。

[0158] （5）「粒子 5」の調製

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「アルミナ粒子 1（数平均 1 次粒径 30 nm）」を使用し、「例示化合物 S-15」の添加量を 15 質量部に変更した。その他は同様にして「粒子 5」を調製した。

[0159] （6）「粒子 6」の調製

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「アルミナ粒子 2（数平均 1 次粒径 10 nm）」を使用し、「例示化合物 S-15」

の添加量を25質量部に変更した。その他は同様にして「粒子6」を調製した。

[0160] (7) 「粒子7」の調製

前記「粒子1」の調製において、「酸化チタン粒子1」に代えて「シリカ粒子1（数平均1次粒径10nm）」、「例示化合物S-15」30質量部に代えて「例示化合物S-7」25質量部を使用した。その他は同様にして「粒子7」を調製した。

[0161] (8) 「粒子8」の調製

前記「粒子1」の調製において、「酸化チタン粒子1」に代えて「シリカ粒子2（数平均1次粒径50nm）」を使用し、「例示化合物S-15」の添加量を10質量部に変更した。その他は同様にして「粒子8」を調製した。

[0162] (9) 「粒子9」の調製

前記「粒子1」の調製において、「酸化チタン粒子1」に代えて「ジルコニア粒子（数平均1次粒径100nm）」を使用し、「例示化合物S-15」の添加量を5質量部に変更した。その他は同様にして「粒子9」を調製した。

[0163] (10) 「粒子10」の調製

前記「粒子1」の調製において、「酸化チタン粒子1」に代えて「アクリル樹脂粒子（数平均1次粒径100nm）」、「例示化合物S-15」30質量部に代えて「例示化合物S-7」5質量部を使用した。その他は同様にして「粒子10」を調製した。

[0164] (11) 「粒子11」の調製

前記「粒子1」の調製において、「酸化チタン粒子1」に代えて「酸化スズ粒子（数平均1次粒径15nm）」を使用し、「例示化合物S-15」の添加量を20質量部に変更した。その他は同様にして「粒子11」を調製した。

[0165] (12) 「粒子12」の調製（比較用）

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「酸化チタン粒子 2（数平均 1 次粒径 15 nm）」、「例示化合物 S-15」30 質量部に代えて「イソブチルトリメトキシシラン」20 質量部を使用した。その他は同様にして「粒子 12」を調製した。

[0166] (13) 「粒子 13」の調製（比較用）

前記「粒子 1」の調製において、「酸化チタン粒子 1」に代えて「酸化チタン粒子 2（数平均 1 次粒径 15 nm）」を使用し、「例示化合物 S-15」を使用しなかった。その他は同様にして「粒子 13」を調製した。

[0167] 2. 「感光体 1～17」の作製

(1) 「感光体 1」の作製

（導電性支持体の準備）

円筒形状のアルミニウム支持体の表面を切削加工し、表面粗さ $R_z = 1.5 (\mu m)$ の導電性支持体を準備した。

[0168] （中間層の形成）

下記化合物を含有する分散液をメタノールで 2 倍に希釈し、一夜（8 時間）静置後、濾過処理（フィルタ；日本ポール社製リジメッシュ $5 \mu m$ フィルタ使用）を行って中間層形成用塗布液を作製した。

[0169] なお、中間層形成用塗布液を作製する際、下記化合物をサンドミル（分散機）に投入し、バッチ式で 10 時間の分散処理を行って分散液を調製した。

[0170] ポリアミド樹脂「CM8000（東レ社製）」 1 質量部

酸化チタン「SMT500SAS（テイカ社製）」 3 質量部

メタノール 10 質量部

上記塗布液を前記導電性支持体上に、乾燥膜厚 $2 \mu m$ となる様に浸漬塗布法で塗布を行い、乾燥処理を行って「中間層」を形成した。

[0171] （電荷発生層の形成）

下記化合物をサンドミルに投入、混合し、10 時間の分散処理を行って電荷発生層形成用塗布液を調製した。

[0172] 電荷発生物質：チタニルフタロシアニン顔料（Cu-K α 特性 X 線回折

スペクトル測定で少なくとも 27.3° の位置に最大回折ピークを有する)

20 質量部

ポリビニルブチラル樹脂「#6000-C (電気化学工業社製)」

10 質量部

酢酸 t-ブチル

700 質量部

4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン

300 質量部

上記電荷発生層形成用塗布液を前記中間層上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥処理を行って、乾燥膜厚が $0.3\ \mu\text{m}$ の「電荷発生層」を形成した。

[0173] (電荷輸送層の形成)

下記化合物を混合、溶解処理することにより電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

[0174] 電荷輸送物質 (4, 4'-ジメチル-4''-(β -フェニルスチリル)トリフェニルアミン)

225 質量部

バインダ: ポリカーボネート樹脂「Z300 (三菱ガス化学社製)」

300 質量部

酸化防止剤「Irganox 1010 (日本チバガイギー社製)」

6 質量部

テトラヒドロフラン (THF)

1600 質量部

トルエン

400 質量部

シリコンオイル「KF-54 (信越化学社製)」

1 質量部

上記電荷輸送層形成用塗布液を前記電荷発生層上に円形スライドホッパー塗布機を用いて塗布し、乾燥処理を行って、乾燥膜厚が $20\ \mu\text{m}$ の「電荷輸送層」を形成した。

[0175] (表面層の形成)

下記化合物を分散処理装置に投入して溶解、分散処理することにより表面層形成用塗布液を調製した。

[0176] メタクリル基と反応可能な官能基を有する「粒子 1」

10質量部

重合性化合物「例示化合物(39)」

10質量部

重合開始剤(イルガキュアー369:チバ・ジャパン社製)

10質量部

1-プロピルアルコール

40質量部

上記表面層形成用塗布液を前記電荷輸送層上に円形スライドホッパー塗布装置を用いて塗布して表面層を形成し、形成した表面層を乾燥処理後、窒素気流下で当該表面層にメタルハライドランプによる紫外線照射を行った。この紫外線照射により、メタクリル基を有する上記重合性化合物とメタクリル基と反応可能な官能基を有する上記粒子とを反応させて化合物を形成し、当該化合物を含有する乾燥膜厚2.0 μ mの「表面層」を形成した。なお、前記紫外線照射は、光源から感光体表面までの距離を100mm、ランプ出力を4kW、照射時間を1分間で行った。以上の手順を経て「感光体1」を作製した。

[0177] (2)「感光体2~13、15~17」の作製

前記「感光体1」の作製で、表面層を作製する際に用いた重合性化合物「例示化合物(39)」と「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子1」を後述する表1に示すものに変更した。その他は同様の手順で「感光体2~13、15~17」を作製した。

[0178] なお、「感光体12、13」は、下記に示す重合性化合物「例示化合物(41)、(42)」を用いて表面層を形成したものである。例示化合物(41)の「メタクリル基数と分子量の比(質量比)」は0.0039、例示化合物(42)は0.0052で、いずれも0.0055よりも小さなものである。

[0179]

[化12]

例示化合物 No.	構造式	メタクリル基数	比
(41)	$ \begin{array}{c} \text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C})_2-\text{OCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COCH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{R} \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} $	2	0.0039
(42)	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{O}-\text{R})\text{CH}_2\text{O}-\text{R} \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} $	2	0.0052

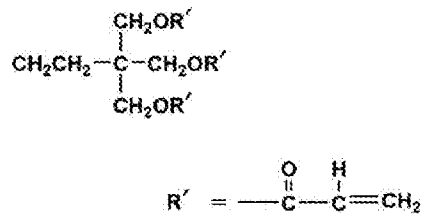
[0180] また、「感光体 1 7」は表面層を形成する際、上述したメタルハライドランプによる紫外線照射処理を行わず、乾燥処理のみで対応したものである。

[0181] (3) 「感光体 1 4」の作製

前記「感光体 1」の作製で、表面層を作製する際に用いた重合性化合物「例示化合物（39）」に代えて下記構造を有する「比較化合物」を使用した他は同様の手順で「感光体 14」を作製した。

[0182] [化13]

比較化合物



[0183] 以上の手順で作製した「感光体 1～17」で用いた「重合性化合物」と「メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子」、「重合性化合物」のメタクリル基数と分子量の比（質量比）、及び、「少なくともメタクリル基を有する重合性化合物とメタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子との反応により得られる化合物の有無」を表 1 に示す。

[0184]

[表1]

感光体 No.	重合性化合物		メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子					化合物(※2) 有無
	例示化合物 No.	比 (メタクリル基／分子量)	粒子 No.	粒子条件		表面処理条件		
				種類	粒径 (nm)	シラン化合物	添加量 (質量部)	
1	39	0.0059	1	酸化チタン粒子1	6	S-15	30	有り
2	9	0.0064	2	酸化チタン粒子2	15	S-7	20	有り
3	27	0.0077	3	酸化チタン粒子3	35	S-13	10	有り
4	40	0.0083	4	酸化チタン粒子4	100	S-15	5	有り
5	28	0.0098	5	アルミナ粒子1	30	S-15	15	有り
6	28	0.0098	6	アルミナ粒子2	10	S-15	25	有り
7	1	0.0089	6	アルミナ粒子2	10	S-15	25	有り
8	28	0.0098	7	シリカ粒子1	10	S-7	25	有り
9	28	0.0098	8	シリカ粒子2	50	S-15	10	有り
10	28	0.0098	9	ジルコニア粒子	100	S-15	5	有り
11	27	0.0077	10	アクリル樹脂粒子	100	S-7	5	有り
12	41	0.0039	11	酸化スズ粒子	15	S-15	20	有り
13	42	0.0052	2	酸化チタン粒子2	15	S-7	20	有り
14	—	—	2	酸化チタン粒子2	15	S-7	20	有り
15	27	0.0077	12	酸化チタン粒子2	15	※1	20	有り
16	27	0.0077	13	酸化チタン粒子2	15	—	—	有り
17	27	0.0077	2	酸化チタン粒子2	15	S-7	20	なし

※1 ; イソブチルトリメトキシシラン

粒子条件項の粒径は平均1次粒径を表す

化合物(※2); 少なくともメタクリル基を有する重合性化合物とメタクリル基と反応可能な

官能基を有する粒子との反応により得られる化合物

[0185]

3. 評価

市販の画像形成装置「bizhub PRO C6500 (コニカミノルタ

ビジネステクノロジーズ（株）製）」に上記手順で作製した「感光体 1 ～ 17」を順次装着して以下の評価を行った。ここで、本発明の構成を満たす「感光体 1 ～ 11」の評価を「実施例 1 ～ 11」、本発明の構成を満たしていない「感光体 12 ～ 17」の評価を「比較例 1 ～ 6」とする。

[0186] なお、「感光体 17」は感光体表面が軟らかすぎて、前記画像形成装置への装着が行えず評価から除外した。

[0187] 評価は、各感光体について、温度 20℃、相対湿度 50%RH の環境下で印字率 5% のプリント物を連続で 100 万枚それぞれ出力した後、摩耗量、画像濃度ムラ、キズ発生とキズ発生に起因する画像欠陥の評価を行った。また、温度 30℃、相対湿度 85%RH の環境下で印字率 5% の文字画像からなるプリント物を連続で 100 万枚それぞれ出力し、連続プリントを終了して 12 時間後に文字画像プリントを再度作成して画像ボケの評価を行った。

[0188] 〈摩耗量〉

100 万枚の連続プリントを実施した後、感光体表面の摩耗量を渦電流測定装置を用いて評価し、摩耗量が 3 μ m 以下のものを合格とした。なお、渦電流測定装置による摩耗量の測定は、感光体表面の 20 箇所をランダムに測定し、その平均値をとったものである。

[0189] 〈画像濃度ムラ〉

100 万枚の連続プリントを実施した後、画像濃度 0.4 のハーフトーン画像を出力し、目視観察により画像濃度ムラの発生状況を評価した。以下に示す◎と○を合格とした。

[0190] 評価基準

◎：画像濃度ムラが認められず

○：画像濃度ムラがやや認められるが実用上問題なしと判断した

×：画像濃度ムラが認められ実用上問題ありと判断した。

[0191] 〈キズ発生とキズ発生に起因する画像欠陥〉

100 万枚の連続プリントを実施した後、目視観察により感光体表面のキズの発生状況を評価するとともに、前述の画像濃度 0.4 のハーフトーン画

像プリントを目視観察して画像欠陥の有無を評価した。

[0192] 評価基準

◎：感光体表面にキズの発生が認められず、かつ、プリント画像上に画像欠陥はみられなかった

○：感光体表面にキズの発生がやや認められるが、プリント画像上に画像欠陥はみられなかった

×：感光体表面にキズの発生が認められ、かつ、プリント画像にも画像欠陥が認められる。

[0193] 〈画像ボケ〉

温度 30℃、相対湿度 85%RH の環境下で 100 万枚のプリント作成を実施して 12 時間後、連続プリントで出力したものと同一印字率 5% の文字画像のプリント物を作成し、このプリント画像を目視評価した。

[0194] 評価基準

◎：文字画像に画像ボケが全く認められない

○：文字画像に画像ボケがほとんど認められない

×：文字画像に画像ボケが認められ、実用上問題となるレベルと判断した。

[0195] 以上の評価結果を表 2 に示す。

[0196]

[表2]

	感光体	摩耗量 (μm)	画像濃度ムラ	キズ発生(※)	画像ボケ
実施例 1	感光体 1	1.2	○	○	◎
実施例 2	感光体 2	0.9	○	○	○
実施例 3	感光体 3	0.8	○	○	◎
実施例 4	感光体 4	0.7	◎	◎	◎
実施例 5	感光体 5	0.2	◎	◎	◎
実施例 6	感光体 6	0.3	◎	◎	◎
実施例 7	感光体 7	0.5	◎	◎	◎
実施例 8	感光体 8	0.5	◎	◎	○
実施例 9	感光体 9	0.4	◎	◎	○
実施例10	感光体10	0.4	◎	◎	◎
実施例11	感光体11	2.8	○	○	○
比較例 1	感光体12	4.2	×	×	◎
比較例 2	感光体13	3.1	○	×	○
比較例 3	感光体14	0.2	◎	◎	×
比較例 4	感光体15	3.3	○	×	○
比較例 5	感光体16	4.8	○	×	×
比較例 6	感光体17	—	—	—	—

キズ発生(※)：キズ発生とキズ発生に起因する画像欠陥

[0197] 表 2 に示す様に、本発明の構成を満たす「感光体 1 ～ 11」を用いた「実施例 1 ～ 11」は、いずれも摩耗量が $3\mu\text{m}$ 以下で濃度ムラの問題がなく耐摩耗性が向上していることが確認された。また、高温高湿環境下で 100 万枚の連続プリントを実施した後も画像ボケを発生することがなく、良好な画質のプリント作成が安定して行えることが確認された。一方、本発明の構成を満たしていない「感光体 12 ～ 17」を用いた「比較例 1 ～ 6」は、いずれかの評価項目が基準を満たさず、本発明の効果を奏していないものであることが確認された。

符号の説明

- [0198] 1 導電性支持体
 2 感光層
 3 中間層
 4 電荷発生層

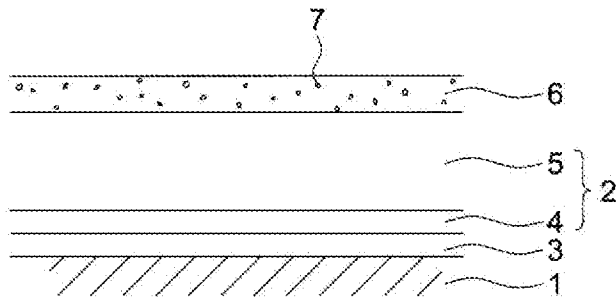
- 5 電荷輸送層
- 6 表面層
- 7 粒子
- 2 1 電子写真感光体
- 2 2 非接触帯電装置
- 3 0 露光装置
- 2 3 現像装置

請求の範囲

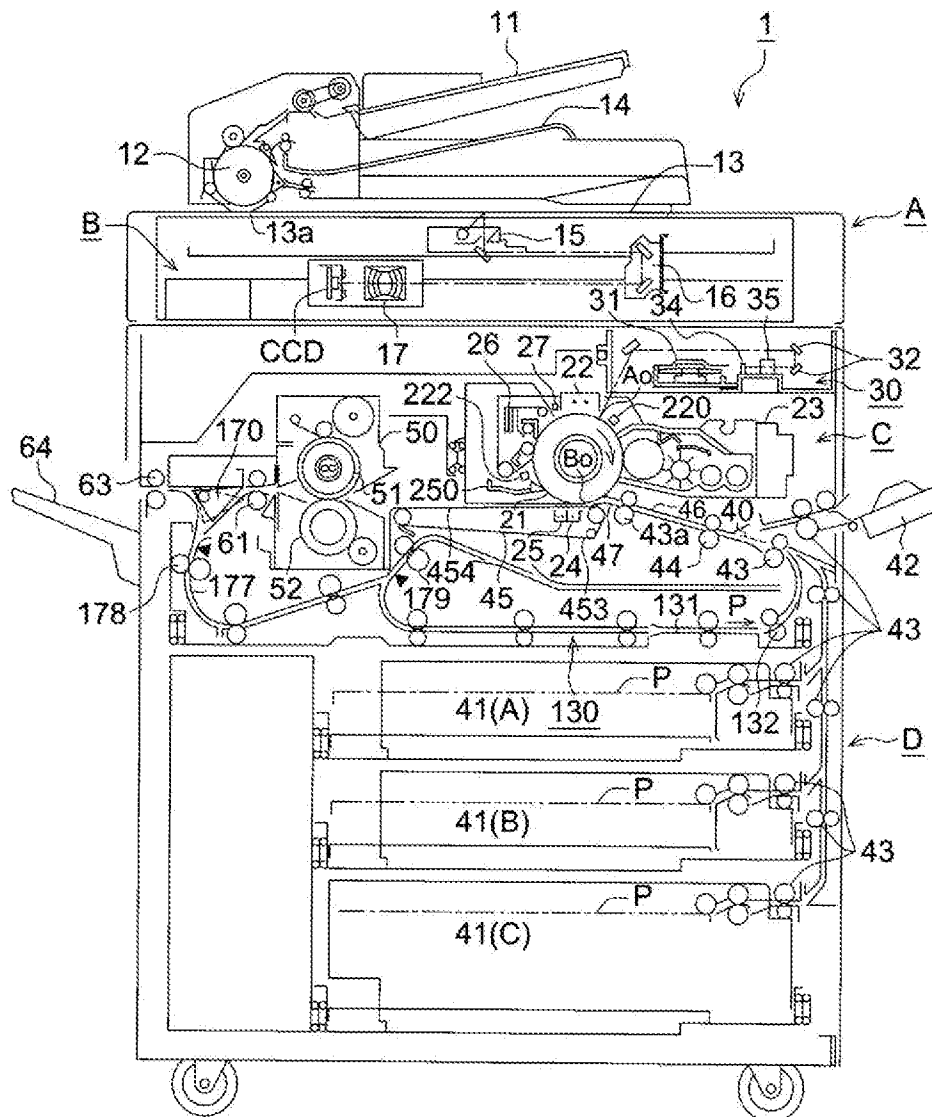
- [請求項1] 導電性支持体上に少なくとも感光層と表面層を有する電子写真感光体において、
- 前記表面層は、少なくともメタクリル基を有する重合性化合物と前記メタクリル基と反応可能な官能基を有する粒子とを反応させて得られる化合物を含有するものであって、
- 前記重合性化合物は、メタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）が0.0055以上のものであることを特徴とする電子写真感光体。
- [請求項2] 前記重合性化合物は、メタクリル基数と分子量の比（メタクリル基数／分子量）が、0.0055以上0.0100以下のものであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。
- [請求項3] 前記粒子は金属酸化物粒子を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真感光体。
- [請求項4] 前記粒子はカップリング剤で処理されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。
- [請求項5] 少なくとも、
- 請求項1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体と、
- 前記電子写真感光体に接触せずに帯電を行う帯電手段と、
- 前記帯電手段により帯電した電子写真感光体上を露光する露光手段と、
- 前記露光手段により露光された電子写真感光体上に現像剤を供給する現像手段を有することを特徴とする画像形成装置。
- [請求項6] 少なくとも、
- 請求項1～4のいずれか1項に記載の電子写真感光体に接触せずに帯電を行う帯電工程と、
- 前記帯電工程により帯電した電子写真感光体上を露光する露光工程と、

前記露光工程により露光された電子写真感光体上に現像剤を供給する現像工程を有することを特徴とする画像形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G5/147(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G5/147

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-258346 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 September 2004 (16.09.2004), claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2000-310871 A (Canon Inc.), 07 November 2000 (07.11.2000), claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 6-19176 A (Canon Inc.), 28 January 1994 (28.01.1994), claim 1 (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 October, 2009 (13.10.09)

Date of mailing of the international search report
27 October, 2009 (27.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-95473 A (Canon Inc.), 09 April 1999 (09.04.1999), claim 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G5/147 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G5/147

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-258346 A (コニカミノルタホールディングス株式会社)2004.09.16, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2000-310871 A (キヤノン株式会社)2000.11.07, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 6-19176 A (キヤノン株式会社) 1994.01.28, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 11-95473 A (キヤノン株式会社) 1999.04.09, 【請求項 2】 (ファミリーなし)	1 - 6

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井口 猶二

2 H

3 8 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1