



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103728850 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201310474112.6

(22)申请日 2013.10.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103728850 A

(43)申请公布日 2014.04.16

(30)优先权数据

2012-227217 2012.10.12 JP

2013-188430 2013.09.11 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 田中正人 野中正树

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G03G 5/08(2006.01)

G03G 5/05(2006.01)

G03G 21/18(2006.01)

G03G 15/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101365987 A, 2009.02.11, 全文.

US 2010331431 A1, 2010.12.30, 全文.

CN 102471078 A, 2012.05.23,

US 7695880 B2, 2010.04.13, 全文.

审查员 王欣

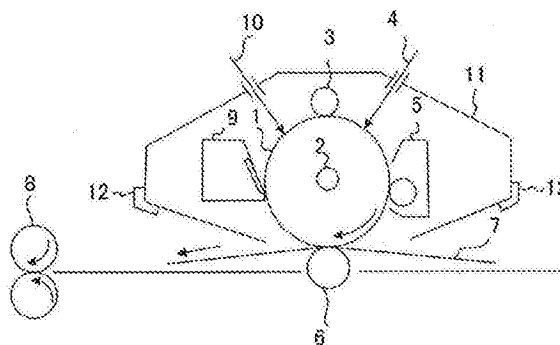
权利要求书3页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

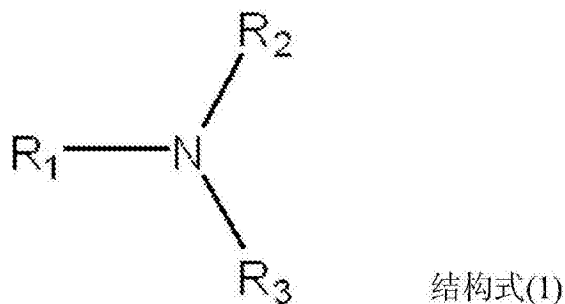
电子照相感光构件、其制造方法、处理盒与电子照相设备和吸附有化合物的颗粒

(57)摘要

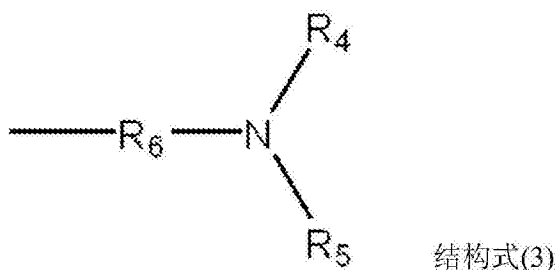
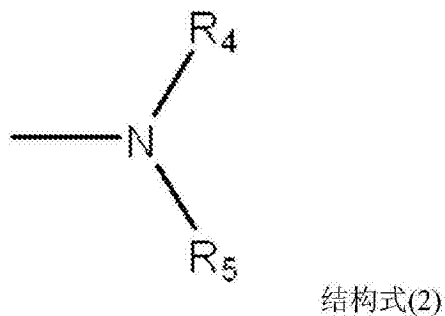
提供电子照相感光构件、其制造方法、处理盒与电子照相设备和吸附有化合物的颗粒。所述颗粒包括：二氧化硅颗粒和吸附至各所述二氧化硅颗粒的化合物A，其中所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积，所述化合物A为叔胺化合物和/或脲化合物，且所述化合物A具有150以上且550以下的分子量。



1. 一种电子照相感光构件, 其特征在于, 其包括:
 支承体; 和
 形成在所述支承体上的感光层;
 其中所述电子照相感光构件的表面层包括颗粒, 所述颗粒包括:
 二氧化硅颗粒; 和
 吸附至各所述二氧化硅颗粒的化合物A,
 所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积,
 所述化合物A为选自由叔胺化合物和脲化合物组成的组的至少一种, 和
 所述化合物A具有150以上且550以下的分子量。
2. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述化合物A为具有150以上且550以下分子量的叔胺化合物。
3. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述叔胺化合物为由以下结构式(1)表示的化合物:



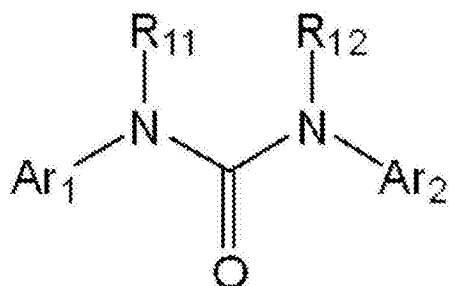
在结构式(1)中, R_1 至 R_3 各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者由以下结构式(2)或(3)表示的一价基团:



在结构式(2)和(3)中, R_4 和 R_5 各自独立地表示取代或未取代的烷基或者取代或未取代的芳基, 和 R_6 表示取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚芳基或者通过使所述取代或未取代的亚烷基与所述取代或未取代的亚芳基结合而产生的二价基团。

4. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述化合物A为具有150以上且550以下分子量的脲化合物。

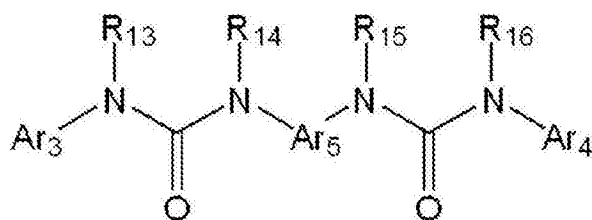
5. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述脲化合物为由以下结构式(4)表示的化合物:



结构式(4)

在结构式(4)中, R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示烷基, 和 Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示取代或未取代的芳基。

6. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述脲化合物为由以下结构式(5)表示的化合物:



结构式(5)

在结构式(5)中, R_{13} 至 R_{16} 各自独立地表示烷基, Ar_3 和 Ar_4 各自独立地表示取代或未取代的芳基, 和 Ar_5 表示取代或未取代的亚芳基。

7. 根据权利要求6所述的电子照相感光构件, 其中所述 Ar_3 和 Ar_4 各自表示取代或未取代的苯基, 所述 Ar_5 表示亚苯基, 和所述 R_{13} 至 R_{16} 各自表示甲基。

8. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述二氧化硅颗粒具有 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积。

9. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中所述二氧化硅颗粒具有孔且平均孔径为5nm以下。

10. 根据权利要求1所述的电子照相感光构件, 其中基于100质量份包含所述二氧化硅颗粒和吸附至各所述二氧化硅颗粒的所述化合物A的颗粒, 所述化合物A以10质量%以上且50质量%以下的量吸附至各所述二氧化硅颗粒。

11. 一种处理盒, 其特征在于, 其可拆卸地安装至电子照相设备的主体, 其中所述处理盒一体化地支承: 根据权利要求1至10任一项所述的电子照相感光构件; 和选自充电装置、显影装置、转印装置和清洁装置组成的组的至少一种装置。

12. 一种电子照相设备, 其特征在于, 其包括: 根据权利要求1至10任一项所述的电子照相感光构件; 充电装置; 图像曝光装置; 显影装置和转印装置。

13. 一种颗粒, 其特征在于, 其包括:

二氧化硅颗粒; 和

吸附至所述二氧化硅颗粒的化合物A, 其中

所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积。

g以下的比表面积，

所述化合物A为脲化合物，和

所述化合物A具有150以上且550以下的分子量。

14.一种电子照相感光构件的制造方法，其特征在于，所述电子照相感光构件包括支承体和形成在所述支承体上的感光层，

所述制造方法包括：

通过将二氧化硅颗粒和化合物A混合于溶剂中接着研磨而获得含所述二氧化硅颗粒和吸附至各所述二氧化硅颗粒的所述化合物A的颗粒；

制备包含所述颗粒的表面层涂布液，所述颗粒含所述二氧化硅颗粒和吸附至各所述二氧化硅颗粒的所述化合物A；

形成所述表面层涂布液的涂膜；和

通过干燥所述涂膜而形成表面层，其中

所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积，

所述化合物A为选自由叔胺化合物和脲化合物组成的组的至少一种，和

所述化合物A具有150以上且550以下的分子量。

电子照相感光构件、其制造方法、处理盒与电子照相设备和吸附有化合物的颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及电子照相感光构件和电子照相感光构件的制造方法。本发明还涉及处理盒和电子照相设备。本发明还涉及吸附有化合物的颗粒。

背景技术

[0002] 作为安装至电子照相设备的电子照相感光构件,已知迄今已被深入研究的、含有有机光电性物质(电荷产生物质)的电子照相感光构件。特别地,为了延长所述电子照相感光构件的寿命并提高图像品质,已经尝试改善电子照相感光构件的耐久性。

[0003] 作为延长电子照相感光构件寿命的方法,已提出,例如涉及补强用于电荷输送层的树脂和导入固化性保护层的方法。然而,存在因所述层的耐磨性增强而发生图像缺失的问题。图像缺失为由于静电潜像的模糊使输出图像变得模糊的现象。该现象被认为是由以下引起:由充电产生的放电产物残留在电子照相感光构件的表面上而改变光电感光构件表面的构成材料的特性。

[0004] 作为抑制图像缺失的方法,给出涉及将抗氧化剂或碱性化合物掺入至电子照相感光构件中的方法。日本专利申请特开2007-279678号提出涉及通过将特殊的胺化合物掺入至含有固化性树脂的电子照相感光构件的表面层而抑制图像缺失的方法。另外,日本专利申请特开2011-118046号提出涉及使中空颗粒承载对抑制图像缺失有效的物质的制造方法。另外,日本专利申请特开2010-139618号提出含有金属氧化物颗粒和除酸剂的保护层以改善机械耐久性和图像缺失的抑制。

[0005] 然而,作为由本发明的发明人研究的结果,发现当如日本专利申请特开 2007-279678和2010-139618号中所述添加叔胺化合物或抗氧化剂时,电位稳定性和抑制图像缺失的效果不充分,并且有时固化不能充分地进行,因此机械耐久性易于降低。还发现日本专利申请特开2011-118046号中描述的电子照相感光构件在中空颗粒表面上不包含对抑制图像缺失有效的物质,因此有时抑制图像缺失的效果不充分尽管电位稳定性与固化受影响较小。

发明内容

[0006] 鉴于上述,本发明涉及提供机械耐久性和电位稳定性优异、并且能够抑制图像缺失的电子照相感光构件,并涉及所述电子照相感光构件的制造方法。另外,本发明涉及提供各自具有所述电子照相感光构件的处理盒和电子照相设备。此外,本发明涉及提供吸附有化合物的颗粒。

[0007] 根据本发明的一个方面,提供电子照相感光构件,其包括:支承体和形成在所述支承体上的感光层,其中所述电子照相感光构件的表面层包括颗粒,所述颗粒含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A,所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积,所述化合物A为选自叔胺化合物

和脲化合物组成的组的至少一种,且化合物A具有150以上且550以下的分子量。

[0008] 根据本发明的另一方面,提供可拆卸地安装至电子照相设备主体的处理盒,其中所述处理盒一体化地支承:上述电子照相感光构件和选自由充电装置、显影装置、转印装置与清洁装置组成的组的至少一种装置。

[0009] 根据本发明的另一方面,提供电子照相设备,其包括:上述电子照相感光构件、充电装置、图像曝光装置、显影装置和转印装置。

[0010] 根据本发明的另外方面,提供含二氧化硅颗粒和吸附至二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒,其中所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积,所述化合物A为选自由叔胺化合物和脲化合物组成的组的至少一种,和所述化合物A具有150以上且550以下的分子量。

[0011] 根据本发明的另外方面,提供包括支承体和形成在所述支承体上的感光层的电子照相感光构件的制造方法,所述制造方法包括:通过将所述二氧化硅颗粒与所述化合物A混合于溶剂中接着研磨而获得颗粒,所述颗粒含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A;制备包含所述二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒的表面层涂布液;形成表面层涂布液的涂膜;以及通过将该涂膜干燥而形成表面层,其中所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积,所述化合物A为选自由叔胺化合物和脲化合物组成的组的至少一种,且所述化合物A具有150以上且550以下的分子量。

[0012] 根据本发明,通过在电子照相感光构件的表面层中使用上述颗粒可以提供即使当长时间用于输出速度高的复印机或打印机时仍满足机械耐久性、电气耐久性并在高水平上抑制图像缺失的高性能电子照相感光构件和所述电子照相感光构件的制造方法。另外,根据本发明,提供各自具有电子照相感光构件的处理盒和电子照相设备。此外,根据本发明,提供可以提高机械耐久性并抑制图像缺失的高功能性颗粒。

[0013] 参考附图从示例性实施方案的以下描述中,本发明的进一步的特征将变得显而易见。

附图说明

[0014] 图1A和1B为各自示出根据本发明的电子照相感光构件的层构成的实例的视图。

[0015] 图2为示出包括具有根据本发明的电子照相感光构件的处理盒的电子照相设备的示意性构成的实例的视图。

具体实施方式

[0016] 以下详细描述本发明。

[0017] 在包括支承体和形成在所述支承体上的感光层的电子照相感光构件中,所述电子照相感光构件的表面层包括颗粒,所述颗粒含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A。所述二氧化硅颗粒具有 $0.1\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 的体积平均粒径和 $400\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。所述化合物A具有150至550的分子量,并且为选自由叔胺化合物和脲化合物组成的组的至少一种。

[0018] 以下,本发明的发明人描述为什么本发明的电子照相感光构件可以提高机械耐久

性和电位稳定性并抑制图像缺失的理由。

[0019] 已报道可以通过将抗氧化剂和碱性化合物掺入至电子照相感光构件的表面层中而抑制图像缺失。然而,当将抗氧化剂和碱性化合物简单地掺入至表面层中时,在多数情况下所述电子照相感光构件的电位稳定性和机械耐久性降低。为了提高电子照相感光构件的机械耐久性,存在使抗氧化剂和碱性化合物与固化性树脂组合的步骤。根据该步骤,抗氧化剂和碱性化合物抑制固化反应,因此所述电子照相感光构件的机械耐久性可能易于降低。

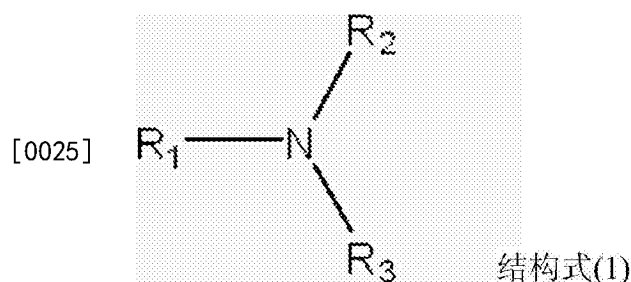
[0020] 鉴于上述,本发明的发明人已经使用包括以下的颗粒:具有在上述范围内的体积平均粒径与在上述范围内的比表面积的具有众多孔的多孔二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A,所述化合物A具有高抑制图像缺失的效果且强烈地吸附于各二氧化硅颗粒。本发明的发明人已经发现当将含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒掺入至表面层中时,显示抑制图像缺失的效果。本发明的发明人认为,通过使用包括二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒(以下有时称为“吸附颗粒”),作为另外的效果,可以提高电子照相感光构件的机械耐久性,而不损害电位稳定性。

[0021] 更优选二氧化硅颗粒具有 $550\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。仍更优选二氧化硅颗粒具有 $3\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 的体积平均粒径和 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $760\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。为什么更优选二氧化硅颗粒具有 $550\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的理由在于以下:在所述吸附颗粒中,二氧化硅颗粒与电子照相感光构件表面层中包含的化合物A的接触面积增加,并抑制图像缺失的效果增强。

[0022] 另外,由于吸附至二氧化硅颗粒的化合物A的量增加,所以优选二氧化硅颗粒具有孔且平均孔径为 5nm 以下,并更优选二氧化硅颗粒具有 1nm 至 5nm 的平均孔径。其中,优选具有 3nm 至 6nm 平均孔径的二氧化硅颗粒,并更优选具有 3nm 至 5nm 的平均孔径的二氧化硅颗粒。

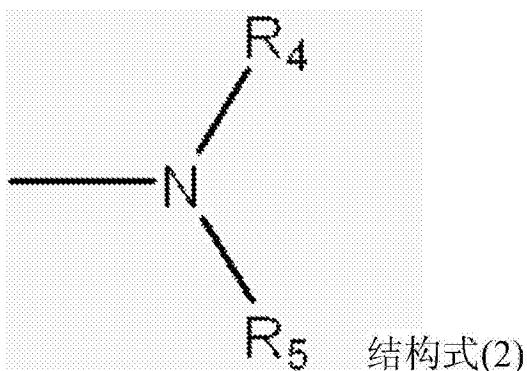
[0023] 所述化合物A为选自由叔胺化合物和脲化合物组成的组的至少一种,并具有150至550的分子量。更优选化合物A具有240至448的分子量。

[0024] 具有150至550的分子量的叔胺化合物中,由于电位稳定性的较少降低和高的抑制图像缺失效果而更优选由以下结构式(1)表示的化合物。

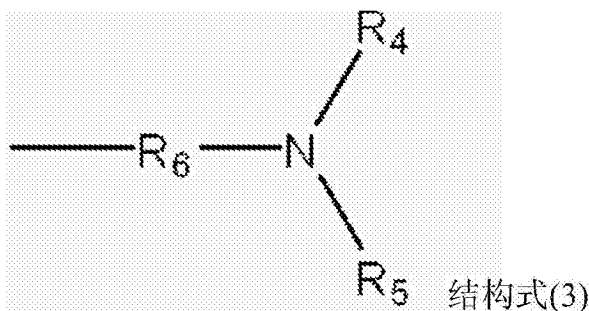


[0026] 在结构式(1)中, R_1 至 R_3 各自独立地表示取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基或者由以下结构式(2)或(3)表示的一价基团。

[0027]



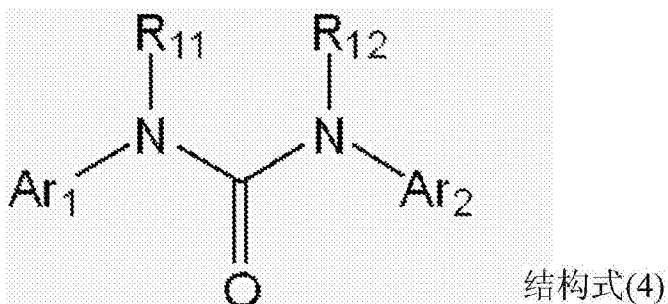
[0028]



[0029] 在结构式(2)和(3)中, R_4 和 R_5 各自独立地表示取代或未取代的烷基或者取代或未取代的芳基。 R_6 表示取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚芳基或者通过使所述取代或未取代的亚烷基与所述取代或未取代的亚芳基结合而产生的二价基团。

[0030] 另外, 具有150至550的分子量的脲化合物中, 更优选由以下结构式(4)表示的化合物。

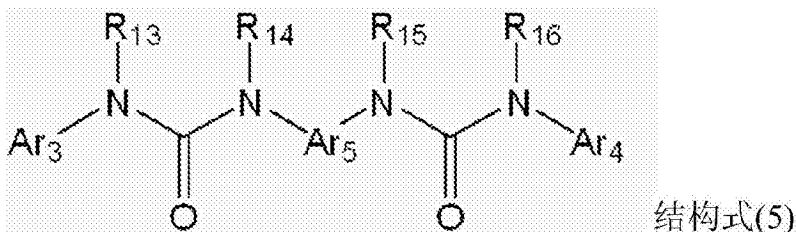
[0031]



[0032] 在结构式(4)中, R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示烷基。 Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示取代或未取代的芳基。

[0033] 另外, 具有150至550的分子量的脲化合物中, 更优选由以下结构式(5)表示的化合物。

[0034]



[0035] 在结构式(5)中, R_{13} 至 R_{16} 各自独立地表示烷基。 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地表示取代或未取代的芳基。 Ar_5 表示取代或未取代的亚芳基。

[0036] 另外, 在结构式(5)中, 更优选 Ar_3 和 Ar_4 各自表示取代或未取代的苯基、 Ar_5 表示亚

苯基和R₁₃至R₁₆各自表示甲基。

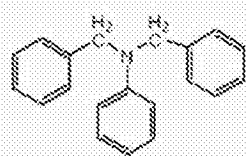
[0037] 另外,从满足机械强度和抑制图像缺失两者的角度,优选所述化合物A的吸附量为10质量%至50质量%(10质量份至50质量份),相对于100质量份含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒。所述吸附量更优选为11质量%至40质量%(11质量份至40质量份)。

[0038] 结构式(1)至(5)中烷基的实例包括甲基、乙基和正丙基。具有取代基的烷基的实例包括:烷氧基取代的烷基例如甲氧甲基与乙氧甲基;卤素取代的烷基例如三氟甲基与三氯甲基;和芳基取代的烷基例如苄基、苯乙基与对甲苄基。

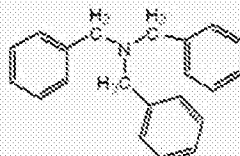
[0039] 结构式(1)至(5)中芳基的实例包括苯基、联苯基、苧基和亚萘基。具有取代基的芳基的实例包括:烷基取代的芳基例如甲苯基与二甲苯基;烷氧基取代的芳基例如甲氧苯基与乙氧苯基;烷氨基取代的芳基例如二甲氨基苯基、甲氨基苯基与二乙氨基苯基;和卤素取代的芳基例如氯苯基与溴苯基。

[0040] 结构式(3)和(5)中亚芳基的实例包括亚苯基、亚联苯基、亚萘基和菲基。具有取代基的亚芳基的实例包括:烷基取代的亚芳基例如甲基亚苯基;和卤素取代的亚芳基例如氯亚苯基。

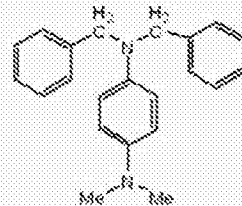
[0041] 以下描述在本发明中优选使用的具有150至550分子量的叔胺化合物和脲化合物的具体实例(示例性化合物)。然而,本发明并不限于这些实例。



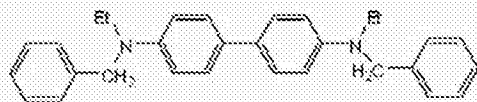
示例性化合物 (1-1)



示例性化合物 (1-2)

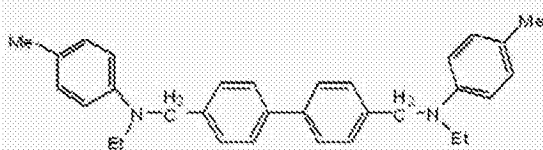


示例性化合物 (1-3)

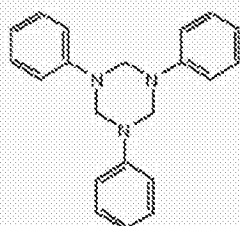


示例性化合物 (1-4)

[0042]



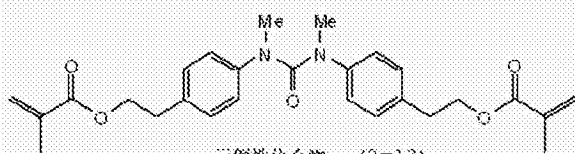
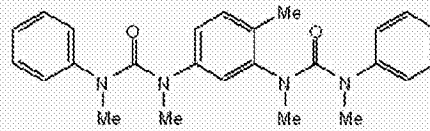
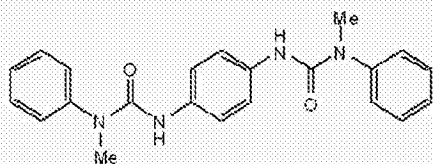
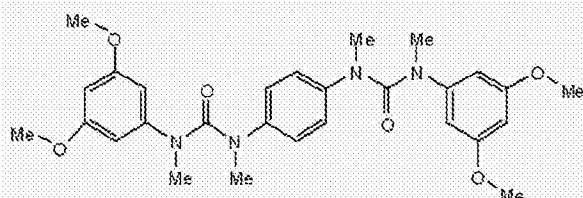
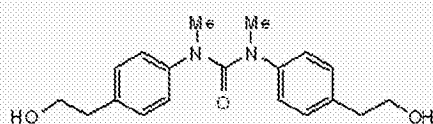
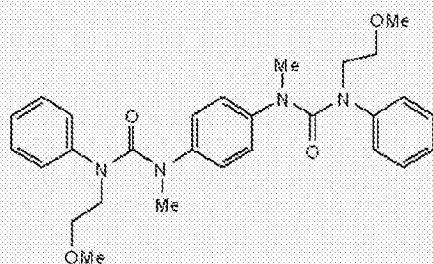
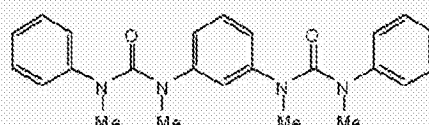
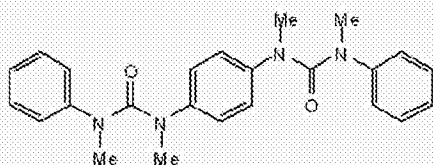
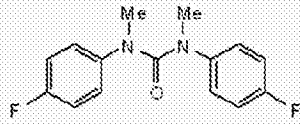
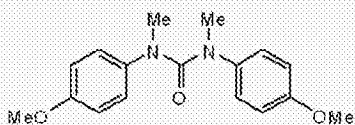
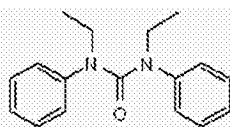
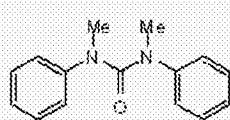
示例性化合物 (1-5)



示例性化合物 (1-6)



示例性化合物 (1-7)



[0043]

[0044] 在上述示例性化合物中, Me表示甲基, 且Et表示乙基。

[0045] 上述化合物中,由于充分获得本发明的效果而更优选示例性化合物(1-1)至(1-5)

作为叔胺化合物和示例性化合物(2-1)至(2-9)作为脲化合物。特别地,优选示例性化合物(2-5)和(2-6)。

[0046] 另外,含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒指含多孔二氧化硅颗粒和化学地(化学吸附)或物理地(物理吸附)吸附至各多孔二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒。

[0047] 如下测定所述二氧化硅颗粒的体积平均粒径。首先,将二氧化硅颗粒分散于离子交换水中以便使二氧化硅颗粒的浓度达到3质量%。用超声波分散器将生成物处理大约5分钟以制备测量液体,并通过使用光散射衍射式粒径分布测定装置(Coulter LS-230,由Coulter Inc.制造)测定二氧化硅颗粒的基于体积的平均直径。测定值定义为体积平均粒径。注意,对于测定,将充当分散介质的水的折射率设定为1.332,且二氧化硅的折射率设定为1.458。

[0048] 另外,二氧化硅颗粒的比表面积指按照由Journal of American Chemical Society,60,309,(1938)中描述的BRUNAUER-EMMETT-TELLER方法而确立的ASTM标准D3663-78通过氮吸附(所谓的BET法)而测定的比表面积。

[0049] 另外,二氧化硅颗粒的平均孔径指表示通过氮吸附而测定的孔分布(Barrett-Joyner-Halenda:BJH模型)的峰的值。基于BJH模型的氮吸附解吸等温线由E.P.Barrett、L.G.Joyner和P.P.Halenda在Journal of American Chemical Society,73,373,(1951)中描述。

[0050] 以下示例具有0.1 μm 至4 μm 的体积平均粒径和400 m^2/g 至1000 m^2/g 的比表面积的二氧化硅颗粒。然而,本发明并不限于此。

[0051] 产品名称:CARiACT G-3(由FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.制造,比表面积:600 m^2/g ,平均粒径:3 μm ,平均孔径:3nm)

[0052] 产品名称:CARiACT G-6(由FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.制造,比表面积:500 m^2/g ,平均粒径:3 μm ,平均孔径:6nm)

[0053] 产品名称:Sylsia710(由FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.制造,比表面积:700 m^2/g ,平均粒径:2.8 μm ,平均孔径:2.5nm)

[0054] 产品名称:多孔二氧化硅(由Kusumoto Chemicals,Ltd.制造,比表面积:760 m^2/g ,平均粒径:4 μm ,中孔直径:7.1nm,孔径:1.7nm)

[0055] 产品名称:纳米多孔二氧化硅(由Sumitomo Osaka Cement Co.,Ltd.制造,比表面积:970 m^2/g ,平均粒径:0.05 μm ,平均孔径:3nm)。

[0056] 然后,描述含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒的制造方法。

[0057] 含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒,通过将所述化合物A和具有0.1 μm 至4 μm 的体积平均粒径与400 m^2/g 至1000 m^2/g 的比表面积的二氧化硅颗粒一起在溶剂中搅拌或加热、其后通过过滤等将溶剂分离、接着干燥而获得。考虑化合物A的溶解度来选择所使用的溶剂和化合物A与二氧化硅颗粒之间的比率。

[0058] 本发明中,通过将所获得的颗粒进行热重量(TG)测定并分析数据来判定化合物A是否吸附至二氧化硅颗粒。

[0059] 例如,将进行吸附处理后的颗粒、进行吸附处理前的二氧化硅颗粒和要吸附至二

氧化硅颗粒的化合物A分别进行TG测定。然后,在可以解释从进行吸附处理后的颗粒所获得的TG测定结果仅仅是进行吸附处理前的二氧化硅颗粒和吸附至二氧化硅颗粒的化合物A以预定比率的测定结果的组合的情况下,可以判定所述颗粒为二氧化硅颗粒和化合物A的混合物或者含二氧化硅颗粒和简单地附在二氧化硅颗粒的各表面的化合物A的颗粒。

[0060] 另一方面,在从进行吸附处理后的颗粒所获得的TG测定结果在高于化合物A单独的升华温度的温度下显示重量减少的情况下,可以判定所述颗粒为含二氧化硅颗粒和吸附至各二氧化硅颗粒的化合物A的颗粒。

[0061] 在以下条件下进行本发明的TG测定。

[0062] (TG测定)

[0063] 使用的测定装置:由Seiko Instruments Inc.制造的TG/DTA同时测定装置(商品名: TG/DTA220U)

[0064] 气氛:在氮气流下(300m²/min)

[0065] 测定范围:35℃至600℃

[0066] 升温速度:10℃/min

[0067] 电子照相感光构件包括支承体和形成在所述支承体上的感光层(图1A和1B)。作为所述感光层,给出在同一层中含有电荷产生物质与电荷输送物质的单层型感光层和被分离成含有电荷产生物质的电荷产生层与含有电荷输送物质的电荷输送层的层压型(功能分离型)感光层。在所述电子照相感光构件中,优选层压型感光层。另外,电荷输送层自身可以具有层压构成。另外,保护层可以形成在电荷输送层上。

[0068] 感光层105(电荷产生层102、电荷输送层103)形成在支承体101上。保护层104可以设置在电荷输送层103上。根据需要,中间层(底涂层)可以设置在支承体101和电荷产生层102之间。

[0069] 电子照相感光构件的表面层指位于最外层表面上的层。例如,在具有图1A所示的层构成的电子照相感光构件情的况下,电荷输送层103充当电子照相感光构件的表面层。另外,在具有图1B所示的层构成的电子照相感光构件的情况下,保护层104充当电子照相感光构件的表面层。

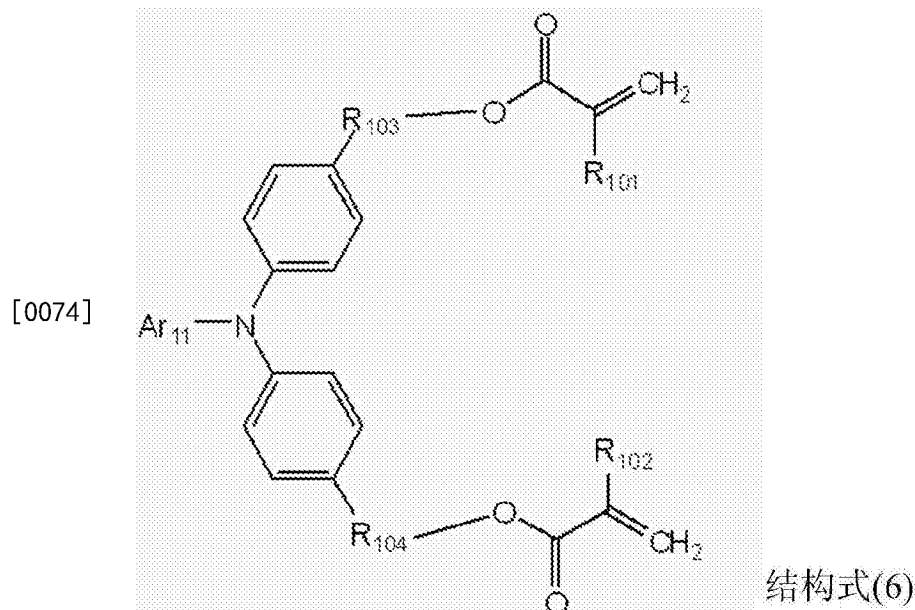
[0070] 在电子照相感光构件中,表面层可以通过分散吸附颗粒于粘结剂树脂中,根据需要,分散吸附颗粒于添加并溶解了电荷输送物质的溶液中,由此获得表面层涂布液,施涂表面层涂布液以形成涂膜,并干燥该涂膜而形成。可选地,表面层还可以通过分散吸附颗粒于溶解了具有链聚合性官能团的电荷输送物质的溶液中获得表面层涂布液,施涂表面层涂布液以形式涂膜,并使具有链聚合性官能团的电荷输送物质聚合而形成。本发明中,从机械耐久性的角度,优选含有吸附颗粒和通过使在同一分子中具有两个以上的链聚合性官能团的化合物聚合而获得的聚合物的表面层。

[0071] 优选在同一分子中具有两个以上的链聚合性官能团的化合物为电荷输送物质。另外,在机械强度可以通过组合使用多官能单体(在同一分子中具有两个以上链聚合性官能团且不具有电荷输送能力的化合物)而提高的情况下,可使用仅具有一个链聚合性官能团的化合物作为电荷输送物质。

[0072] 具有芳基或杂芳基的电荷输送物质通常用作电荷输送物质(电荷输送化合物)。其实例包括噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、三芳胺衍生物、苯乙烯基蒽、苯乙烯基吡

唑啉、苯腈、噻唑衍生物、三唑衍生物、苯并呋喃衍生物、苯并咪唑衍生物和N-苯基咪唑衍生物。

[0073] 从机械耐久性和电气稳定性的角度,具有链聚合性官能团的电荷输送物质优选为日本专利申请特开2000-066425号、日本专利申请特开2000-206715号或日本专利申请特开2000-206716号中公开的化合物,特别优选由以下结构式(6)表示的化合物。



[0075] 在结构式(6)中,Ar₁₁表示可以具有烷基和/或烷氧基的芳基。R₁₀₁和R₁₀₂各自独立地表示氢原子或甲基。R₁₀₃和R₁₀₄各自独立地表示具有1至4个碳原子的亚烷基。所述芳基的实例包括苯基、联苯基和苄基。所述烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和丁基。所述烷氧基的实例包括甲氧基和乙氧基。

[0076] 用于表面层的粘结剂树脂的实例包括聚乙烯缩丁醛树脂、聚芳香酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、苯氧基树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、丙烯酸类树脂、聚丙烯酰胺树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯吡啶、纤维素类树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、琼脂糖树脂、纤维素树脂、酪蛋白、聚乙烯醇树脂和聚乙烯基吡咯烷酮。

[0077] 用于表面层的电荷输送物质的实例包括三芳胺化合物、腈化合物、芪化合物、吡唑啉化合物、噁唑化合物、噻唑化合物和三芳基甲烷化合物。

[0078] 用于表面层涂布液的溶剂的实例包括:醇类溶剂例如甲醇、乙醇与丙醇;酮类溶剂例如丙酮、甲基乙基酮与环己酮;酯类溶剂例如乙酸乙酯与乙酸丁酯;醚类溶剂例如四氢呋喃与二噁烷;卤素类溶剂例如1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、二氯甲烷、二氯乙烷与氯苯;芳族溶剂例如苯、甲苯与二甲苯;和纤维素类溶剂例如甲基溶纤剂与乙基溶纤剂。可以单独或以其两种以上的组合使用这些溶剂。

[0079] 各种添加剂可以添加至电子照相感光构件的表面层。所述添加剂的实例包括聚四氟乙烯(PTFE)树脂细颗粒、滑润剂例如碳氟化合物和聚合控制剂例如聚合反应引发剂与聚合反应终止剂。

[0080] 然后,描述电子照相感光构件的构成。

[0081] (支承体)

[0082] 作为电子照相感光构件的支承体(导电性支承体)用材料,给出金属或其合金,例

如铝、不锈钢和镍。另外,作为支承体,可给出由聚酯树脂或聚碳酸酯树脂制成的绝缘支承体,在其上形成由金属例如铝或铜制成的薄膜或者由导电材料例如氧化铟或氧化锡制成的薄膜。还可以使用浸渍有导电性颗粒例如炭黑、氧化锡颗粒或氧化钛颗粒的树脂或者含有导电性粘结剂树脂的塑料。作为支承体的形状,给出圆筒状和片状。其中,优选圆筒状。另外,优选支承体的表面适当的粗糙从而抑制干扰带。具体地,优选使用进行切削处理、粗糙化处理和耐酸铝处理的支承体。

[0083] 在电子照相感光构件中,导电层可以设置在支承体与感光层或底涂层之间。导电层可以通过将含有导电性颗粒和树脂的导电层涂布液施涂在支承体上以形成涂膜并干燥该涂膜而形成。导电层包括含导电性颗粒的粉末。导电性颗粒的实例包括:炭黑、乙炔黑、例如铝、锌、铜、铬、镍与银等金属及其合金的粉末和例如氧化锡与ITO等金属氧化物的粉末。另外,为了抑制干涉带可以掺入提供表面粗糙度的材料。

[0084] 用于导电层的树脂的实例包括丙烯酸类树脂、醇酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、丁缩醛树脂、聚缩醛树脂、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯和三聚氰胺树脂。

[0085] 作为用于导电层涂布液的溶剂,给出醚类溶剂、醇类溶剂、酮类溶剂和芳烃溶剂。导电层的厚度优选为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 、更优选 $5\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 。

[0086] 在电子照相感光构件中,底涂层可以设置在支承体或导电层与感光层之间。底涂层可以通过将含有树脂的底涂层涂布液施涂在支承体或导电层上以形成涂膜并将该涂膜干燥或固化而形成。

[0087] 用于底涂层的树脂的实例包括聚乙烯醇树脂、聚N-乙烯基咪唑树脂、聚氧化乙烯树脂、乙基纤维素、乙烯-丙烯酸共聚物、酪蛋白、聚酰胺树脂、N-甲氧甲基化6-尼龙、共聚合尼龙、胶(glue)和明胶。另外,在底涂层中可以掺入导电性颗粒。

[0088] 作为用于底涂层涂布液的溶剂,给出醚类溶剂、醇类溶剂、酮类溶剂和芳烃溶剂。底涂层的厚度优选为 $0.05\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 、更优选 $0.4\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。另外,底涂层可以包含半导体性颗粒、电子输送物质或电子接受物质。

[0089] (感光层)

[0090] 感光层(电荷产生层、电荷输送层)形成在支承体、导电层或底涂层上。

[0091] 电荷产生物质的实例包括吡喃类染料与噻喃类染料、酞菁化合物、蒽嵌蒽醌颜料、二苯并芘醌颜料、皮蒽酮颜料、偶氮颜料、靛青颜料、喹吖啶酮颜料和奎诺菁颜料(quinocyanine pigment)。其中,优选镓酞菁。另外,从高感度的角度,更优选在CuK α 特性X-射线衍射中在 7.4° 和 28.2° 的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)下具有强峰的羟基镓酞菁晶体。

[0092] 用于层压型感光层中电荷产生层的粘结剂树脂的实例包括:例如苯乙烯、乙酸乙烯酯或氯乙烯等乙烯基化合物的聚合物或共聚物;和聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙烯醇缩苯甲醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚砜树脂、聚苯醚、聚氨酯树脂、纤维素树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、硅树脂与环氧树脂。可以单独使用这些树脂的一种,或其两种以上可以作为混合物或共聚物使用。

[0093] 电荷产生层可以通过将电荷产生物质与粘结剂树脂和溶剂一起分散以获得电荷产生层涂布液,施涂电荷产生涂布液以形成涂膜并干燥该涂膜而形成。另外,可使用电荷产生层作为由蒸汽沉淀的电荷产生物质的膜。

[0094] 在电荷产生层中,电荷产生物质和粘结剂树脂之间的比例,相对于1质量份的电荷

产生物质,粘结剂树脂优选为0.2质量份至2质量份。另外,作为分散方法,给出涉及使用匀浆器、超声波、球磨机、砂磨机、磨碎机或辊磨机的方法。

[0095] 用于电荷产生层涂布液的溶剂的实例包括醇类溶剂、亚砷类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂和芳烃溶剂。电荷产生层的厚度优选为0.01 μm 至5 μm 、更优选0.1 μm 至1 μm 。根据需要,还可以添加各种感光剂、抗氧化剂、UV吸收剂和可塑剂。

[0096] 在包括层压型感光层的电子照相感光构件中,电荷输送层形成在电荷产生层上。在如图1A所示电荷输送层充当表面层的情况下,电荷输送层可以通过将电荷输送物质和粘结剂树脂溶解于溶剂中,分散吸附颗粒于所得溶液中获得电荷输送层涂布液,形成电荷输送层涂布液的涂膜并干燥该涂膜而形成。可选地,电荷输送层还可以通过将具有链聚合性官能团的电荷输送物质溶解于溶剂中,分散吸附颗粒于所得溶液中获得电荷输送层涂布液,形成电荷输送层涂布液的涂膜并将具有链聚合性官能团的电荷输送物质聚合而形成。注意,如图1B所示,在保护层形成在电荷输送层上且保护层充当表面层的情况下,电荷输送层可以通过形成含有电荷输送物质和粘结剂树脂的电荷输送层涂布液的涂膜并干燥该涂膜而形成。

[0097] 作为用于电荷输送层的电荷输送物质,给出与用于表面层的电荷输送物质类似的那些。

[0098] 作为用于电荷输送层的具有链聚合性官能团的电荷输送物质,给出与用于表面层的具有链聚合性官能团的电荷输送物质类似的那些。相对于电荷输送层涂布液的总固形物含量,优选具有链聚合性官能团的电荷输送物质的量为20质量%至99质量%。

[0099] 作为用于层压型感光层的电荷输送层的粘结剂树脂,给出与用于表面层的粘结剂树脂类似的那些。

[0100] 电荷输送层中电荷输送物质的比例,相对于电荷输送层的总质量,电荷输送物质优选为30质量%至70质量%。

[0101] 电荷输送层中吸附颗粒的比例,相对于电荷输送层的总重量吸附颗粒优选为2质量%至30质量%。

[0102] 用于电荷输送层涂布液的溶剂的实例包括醚类溶剂、醇类溶剂、酮类溶剂和芳烃溶剂。电荷输送层的厚度优选为5 μm 至40 μm 。

[0103] 本发明中,保护层可以设置在电荷输送层上。保护层可以通过将粘结剂树脂和根据需要的电荷输送物质溶解于溶剂中,分散吸附颗粒于所得溶液中获得保护层涂布液,施涂保护层涂布液以形成涂膜并干燥该涂膜而形成。可选地,保护层还可以通过将具有链聚合性官能团的电荷输送物质溶解于溶剂中,分散吸附颗粒于所得溶液中获得保护层涂布液,施涂保护层涂布液以形成涂膜并将具有链聚合性官能团的电荷输送物质聚合而形成。

[0104] 作为用于保护层的电荷输送物质,给出与用于表面层的电荷输送物质类似的那些。电荷输送物质的比例,相对于保护层的总质量电荷输送物质优选为30质量%至70质量%。

[0105] 作为用于保护层的粘结剂树脂,给出与用于表面层的粘结剂树脂类似的那些。

[0106] 作为用于保护层的具有链聚合性官能团的电荷输送物质,给出与用于表面层具有链聚合性官能团的电荷输送物质类似的那些。相对于保护层涂布液的总固形物含量,具有链聚合性官能团的电荷输送物质的比例优选20质量%至99质量%。

[0107] 保护层中吸附颗粒的比例,相对于保护层的总重量吸附颗粒优选为5质量%至30质量%。

[0108] 保护层的厚度优选为2 μm 至10 μm 。

[0109] 例如浸渍涂布法(浸涂法)、喷涂法、旋转器涂布法、液滴涂布法、刮涂法或光束涂布法等施涂方法可以用于施涂各层用涂布液。

[0110] 作为在形成表面层时使具有链聚合性官能团的电荷输送物质聚合的方法,可给出以下方法。所述方法涉及形成含有吸附颗粒和具有链聚合性官能团的电荷输送物质的表面层涂布液的涂膜、干燥该涂膜并使具有链聚合性官能团的电荷输送物质聚合以形成表面层。

[0111] 具有链聚合性官能团的电荷输送物质可以通过使用热、光(例如,UV射线)或放射线(例如,电子束)而聚合。其中,优选使用放射线而不必需要聚合引发剂的聚合,并更优选使用电子束的聚合。

[0112] 当电荷输送物质通过使用电子束而聚合时,形成具有非常高密度的三维网状结构,并获得令人满意的电位稳定性。另外,使用电子束的聚合可以在短时间内有效率地进行,且因此其生产率也高。另外,当电荷输送物质通过使用电子束而聚合时,当电荷输送物质的厚度大时或者当遮蔽物质例如添加剂存在于充当表面层的电荷输送层中时,聚合抑制的效果小,因为使用电子束的聚合使电子束传送能够易于控制。注意,存在取决于链聚合性官能团的种类或中心骨架的种类而聚合反应不能顺利进行的情况,并且在这种情况下,还可以在没有任何影响的范围内添加聚合引发剂。在用电子束照射电荷输送物质的情况下,作为加速器,可以使用以下任意类型:扫描型、电子帘型(electrocurtain type)、宽束型、脉冲型和层流型(laminar type)。

[0113] 对于用电子束照射电荷输送物质,优选的照射条件如下。加速电压优选为120kV以下、更优选80kV以下。另外,电子束的吸收剂量优选为 1×10^3 至 $1 \times 10^5 \text{Gy}$ 、更优选 5×10^3 至 $5 \times 10^4 \text{Gy}$ 。

[0114] 另外,在具有链聚合性官能团的电荷输送物质通过使用电子束而聚合的情况下,为了消除由于氧气的聚合抑制,优选在惰性气体气氛中用电子束照射电荷输送物质后在惰性气体气氛中加热电荷输送物质。作为惰性气体,给出氮气、氩气和氦气。

[0115] 图2示出包括具有电子照相感光构件的处理盒的电子照相设备的示意性构成的实例。

[0116] 图2中,电子照相感光构件1围绕轴2在箭头方向以预定圆周速度(处理速度)旋转驱动。在旋转期间,通过充电装置(一次充电装置)3使电子照相感光构件的周面均一地充电至预定的正或负电位。电子照相感光构件1的充电表面接收按照从图像曝光装置(未示出)例如狭缝曝光装置或激光束扫描曝光装置输出的目标图像信息的时间顺序的电子数字图像信号已调整强度的曝光光4。因此,对应于目标图像信息的静电潜像顺次形成在电子照相感光构件1的表面上。

[0117] 然后,用存储在显影装置5中的调色剂通过正显影或逆显影使形成在电子照相感光构件上的静电潜像可视为调色剂图像。通过转印装置6将在电子照相感光构件1的表面上形成并承载的调色剂图像顺次地转印至转印材料7。在这种情况下,将转印材料7与电子照相感光构件1的旋转同步地从供纸单元(未示出)取出,并供给至电子照相感光构件1和转印

装置6之间的缝隙。另外,转印装置6从偏压电源(未示出)提供有具有与由调色剂保持的电荷的极性相反的极性的偏压。另外,转印装置6可以是具有一次转印构件、中间转印构件和二次转印构件的中间转印型转印装置。

[0118] 使具有转印的调色剂图像的转印材料7从电子照相感光构件1的表面分离并输送至定影装置8。然后,使调色剂图像定影至转印材料7,并且转印材料7作为图像形成物(打印件、复印件)从电子照相设备中打印出。

[0119] 转印调色剂图像之后,电子照相感光构件1的表面通过清洁装置9而清洁。在这种情况下,附着于电子照相感光构件表面的物质,例如残存在表面上而没有被转印的转印残余调色剂,通过清洁装置9而除去。转印残余调色剂还可以通过显影装置5回收。另外,根据需要,转印调色剂图像之后,电子照相感光构件的表面用来自预曝光装置(未示出)的预曝光光10进行抗静电处理,然后重复地用于图像形成。注意,在充电装置3为使用充电辊的接触充电装置的情况下,不一定需要预曝光装置。

[0120] 本发明中,例如电子照相感光构件1、充电装置3、显影装置5、转印装置6和清洁装置9等结构组件中,多种组件可以纳入容器中,然后一体化地支承为处理盒。另外,处理盒可以可拆卸地安装至电子照相设备例如复印机或激光束打印机的主体。例如,电子照相感光构件1和选自由充电装置3、显影装置5、转印装置6与清洁装置9组成的组的至少一种装置一体化地支承为处理盒11。处理盒11通过使用电子照相设备主体的引导装置12例如轨道可拆卸地安装至电子照相设备的主体。

[0121] 实施例

[0122] 以下,通过制造例、实施例和比较例更详细地描述本发明。注意,实施例中的术语“份”指“质量份”。

[0123] 另外,实施例和比较例中的各厚度通过使用涡电流厚度计(商品名:由Fischer Instruments K.K.制造的Fischerscope)或者根据基于单位面积的质量的比重而测定。

[0124] (制造例1)

[0125] 将10份具有 $3\mu\text{m}$ 体积平均粒径和 $600\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的二氧化硅颗粒(商品名:由Fuji Silysia Chemical Ltd.制造的具有 3nm 平均孔径的CARiACT G-3)、12份示例性化合物(2-1)和60份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得吸附颗粒。

[0126] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至 350°C ,其高于示例性化合物(2-1)单独的升华终止温度 210°C ,且因此可以判定示例性化合物(2-1)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-1)的含量为39质量%。

[0127] (制造例2)

[0128] 将5份具有 $3\mu\text{m}$ 体积平均粒径和 $500\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的二氧化硅颗粒(商品名:由Fuji Silysia Chemical Ltd.制造的具有 6nm 平均孔径的CARiACT G-6)、3份示例性化合物(2-1)和30份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得5.7份吸附颗粒。

[0129] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至 330°C ,其高于示例性化合物(2-1)单独的升华终止温度 210°C ,因此可以判定示例性化合物(2-1)已

经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-1)的含量为18质量%。

[0130] (制造例3)

[0131] 将3份具有4 μm 体积平均粒径和760 m^2/g 比表面积的二氧化硅颗粒(商品名:由Kusumoto Chemicals,Ltd.制造的具有7.1nm中孔直径和1.7nm孔径的多孔二氧化硅)、4份示例性化合物(2-1)和20份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得4.3份吸附颗粒。

[0132] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至350 $^{\circ}\text{C}$,其高于示例性化合物(2-1)单独的升华终止温度210 $^{\circ}\text{C}$,因此可以判定示例性化合物(2-1)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-1)的含量为31质量%。

[0133] (制造例4)

[0134] 将10份具有3 μm 体积平均粒径和600 m^2/g 比表面积的二氧化硅颗粒(CARiACT G-3)、6份示例性化合物(2-5)和60份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得吸附颗粒。

[0135] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至400 $^{\circ}\text{C}$,其高于示例性化合物(2-5)单独的升华终止温度340 $^{\circ}\text{C}$,因此可以判定示例性化合物(2-5)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-5)的含量为33质量%。

[0136] (制造例5)

[0137] 将3份具有4 μm 体积平均粒径和760 m^2/g 比表面积的二氧化硅颗粒(商品名:由Kusumoto Chemicals,Ltd.制造的具有7.1nm中孔直径和1.7nm孔径的多孔二氧化硅)、2份示例性化合物(2-5)和20份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得4.8份吸附颗粒。

[0138] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至400 $^{\circ}\text{C}$,其高于示例性化合物(2-5)单独的升华终止温度340 $^{\circ}\text{C}$,因此可以判定示例性化合物(2-5)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-5)的含量为37质量%。

[0139] (制造例6)

[0140] 将5份具有3 μm 体积平均粒径和600 m^2/g 比表面积的二氧化硅颗粒(CARiACT G-3)、1份示例性化合物(2-6)和50份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得吸附颗粒。

[0141] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直到400 $^{\circ}\text{C}$,其高于示例性化合物(2-6)单独的升华终止温度340 $^{\circ}\text{C}$,因此可以判定示例性化合物(2-6)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-6)的含量为11质量%。

[0142] (制造例7)

[0143] 将2份具有3 μm 体积平均粒径和600 m^2/g 比表面积的二氧化硅颗粒(CARiACT G-3)、1份示例性化合物(1-5)和20份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小

时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得2.4份吸附颗粒。

[0144] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至500℃,其高于示例性化合物(1-5)单独的升华终止温度400℃,因此可以判定示例性化合物(1-5)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(1-5)的含量为22质量%。

[0145] (制造例8)

[0146] 将4份具有3 μ m体积平均粒径和600m²/g比表面积的二氧化硅颗粒(CARiACT G-3)、12份示例性化合物(1-2)和20份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。上用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得4.3份吸附颗粒。

[0147] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至350℃,其高于示例性化合物(1-2)单独的升华终止温度270℃,因此可以判定示例性化合物(1-2)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(1-5)的含量为40质量%。

[0148] (比较制造例1)

[0149] 将10份具有3 μ m体积平均粒径和300m²/g比表面积的二氧化硅颗粒(商品名:由Fuji Silysia Chemical Ltd.制造的具有10nm平均孔径的CARiACT G-10)、12份示例性化合物(2-1)和60份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得吸附颗粒。

[0150] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至300℃,其高于示例性化合物(2-1)单独的升华终止温度210℃,因此可以判定示例性化合物(2-1)已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中示例性化合物(2-1)的含量为20质量%。

[0151] (比较制造例2)

[0152] 将4份具有3 μ m体积平均粒径和600m²/g比表面积的二氧化硅颗粒(CARiACT G-3)、4份4,4'联吡啶和20份乙酸乙酯用球磨机进行研磨处理24小时。将生成物静置24小时后,通过过滤回收产物。用正己烷洗涤过滤器上的产物并干燥以获得4.7份吸附颗粒。

[0153] 根据在这种情况下获得的吸附颗粒的TG测定,吸附颗粒的重量减少直至330℃,其高于4,4'联吡啶单独的升华终止温度200℃,因此可以判定4,4'联吡啶已经吸附至二氧化硅颗粒。另外,由重量减少的量发现吸附颗粒中4,4'联吡啶的含量为37质量%。

[0154] (实施例1)

[0155] 具有30mm直径、357.5mm长度和1mm厚度的铝圆柱体用作支承体(导电性支承体)。

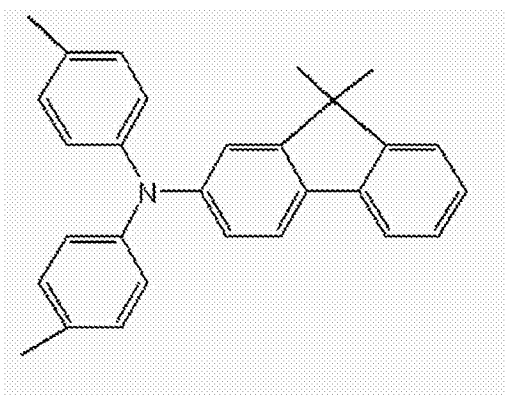
[0156] 接下来,将50份涂有含10%氧化铈的氧化锡的氧化钛颗粒(商品名:由Titan Kogyo,Ltd.制造的ECT-62)、25份可熔酚醛树脂型酚醛树脂(商品名:Phenolite J-325,固成分:70质量%,由Dainippon Ink Chemicals,Inc.制造)、20份甲基溶纤剂、5份甲醇和0.002份硅油(具有3000平均分子量的聚二甲硅氧烷-聚氧化烯共聚物)用使用具有0.8mm直径的玻璃珠的砂磨装置进行分散处理2小时以制备导电层涂布液。将导电层涂布液通过浸渍涂布施涂至支承体上以形成涂膜,并将该涂膜在140℃下干燥30分钟以形成具有15 μ m厚度的导电层。

[0157] 接下来,将2.5份尼龙6-66-610-12四元尼龙共聚物树脂(商品名:由Toray Industries, Inc.制造的CM8000)和7.5份N-甲氧甲基化6尼龙树脂(商品名:由Nagase ChemteX Corporation制造的Toresin EF-30T)溶解于100份甲醇和90份丁醇的混合溶剂中以制备底涂层涂布液。将底涂层涂布液通过浸渍涂布施涂至导电层上以形成涂膜,并将该涂膜在100℃下干燥10分钟以形成具有0.6μm厚度的底涂层。

[0158] 接下来,制备11份在CuKα特性X-射线衍射中在7.4°和28.2°的布拉格角($2\theta \pm 0.2^\circ$)下具有强峰的羟基镓酞菁晶体。将5份聚乙烯醇缩丁醛树脂(商品名:由Sekisui Kagaku Co., Ltd.制造的S-Lec BX-1)和130份环己酮与羟基镓酞菁晶体混合,并将300份具有0.8mm直径的玻璃珠添加至该混合物。将生成物在用18℃冷却水冷却的同时在1800rpm下进行分散处理2小时。分散处理后,通过添加300份乙酸乙酯和160份环己酮将生成物稀释以制备电荷产生层涂布液。电荷产生层涂布液中羟基镓酞菁晶体的平均粒径(中值)通过使用基于液相沉降法作为基本原理的离心式粒度测定装置(商品名:由Horiba Co., Ltd.制造的CAPA700)来测定,且为0.18μm。

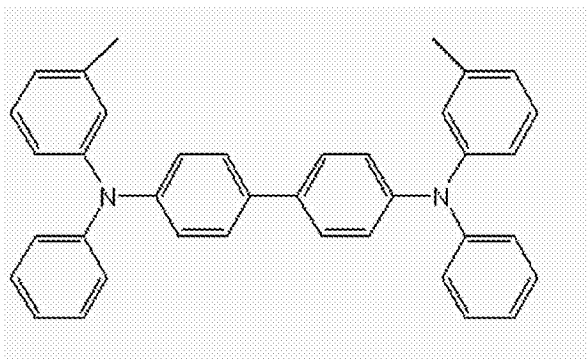
[0159] 将电荷产生层涂布液通过浸渍涂布施涂至底涂层上以形成涂膜,并将该涂膜在110℃下干燥10分钟以形成具有0.17μm厚度的电荷产生层。

[0160] 接下来,将5份由以下结构式(7)表示的化合物(电荷输送物质)、5份由以下结构式(8)表示的化合物(电荷输送物质)和10份聚碳酸酯树脂(商品名:由Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造的Upilon Z400)溶解于70份一氯苯和30份二甲氧基甲烷的混合溶剂中以制备电荷输送层涂布液。将电荷输送层涂布液通过浸渍涂布施涂至电荷产生层上以形成涂膜,并将该涂膜在100℃下干燥30分钟以形成具有18μm厚度的电荷输送层。



结构式(7)

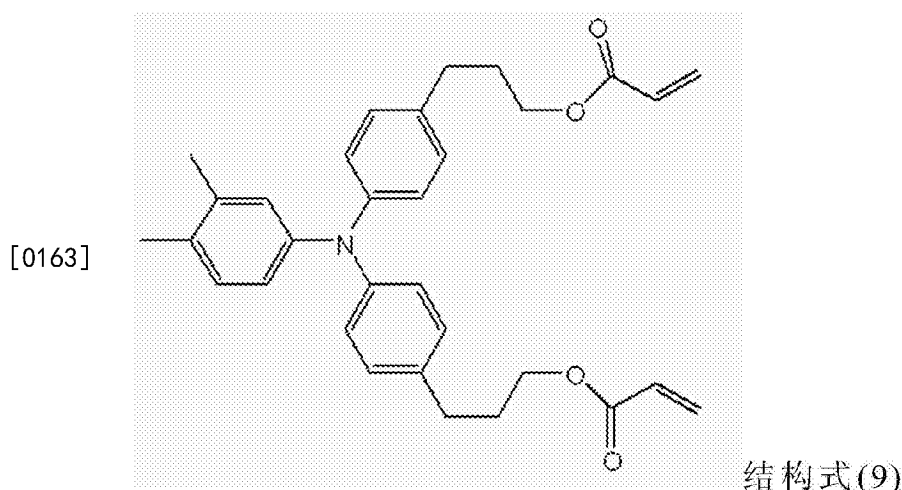
[0161]



结构式(8)

[0162] 接下来,将9份由以下结构式(9)表示的化合物溶解于10份正丙醇和10份1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(商品名:由ZEON Corporation制造的ZEOROLA H)中。将1份制造例1中获

得的吸附颗粒和20份具有0.8mm直径的玻璃珠添加至所得溶液。用油漆搅拌器将生成物进行分散处理2小时以制备保护层涂布液。



[0164] 将保护层涂布液通过浸渍涂布施涂至电荷输送层上以形成涂膜,并将该涂膜在50℃下进行加热处理5分钟。之后,将所得涂膜在氮气气氛下在80kV加速电压和 1.9×10^4 Gy吸收剂量的条件下用电子束照射1.6秒。之后,将生成物在氮气气氛下在125℃下进行加热处理30秒。注意,从用电子束照射开始至加热处理30秒结束氮气气氛中的氧浓度为17ppm。接下来,在空气中,将生成物在110℃下进行加热处理20分钟以形成具有4.5μm厚度的保护层。

[0165] 因此,制造包括支承体、导电层、底涂层、电荷产生层、电荷输送层和保护层的电子照相感光构件,其中保护层充当表面层。

[0166] (实施例2)

[0167] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份制造例2中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0168] (实施例3)

[0169] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成3份制造例3中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0170] (实施例4)

[0171] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份制造例4中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0172] (实施例5)

[0173] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成0.3份制造例4中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0174] (实施例6)

[0175] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成3份制造例5中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0176] (实施例7)

[0177] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份制造例6中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0178] (实施例8)

[0179] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份制造例7中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0180] (实施例9)

[0181] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份制造例8中获得的吸附颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0182] (比较例1)

[0183] 除了在实施例1中不添加吸附颗粒而制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0184] (比较例2)

[0185] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份具有 $3\mu\text{m}$ 体积平均粒径和 $600\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的二氧化硅颗粒(商品名:CARiACT G-3)以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0186] (比较例3)

[0187] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份1,1-双环己基-3-甲基-3-苯脲以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0188] (比较例4)

[0189] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成0.3份示例性化合物(1-5)以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0190] (比较例5)

[0191] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份比较制造例1中获得的颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0192] (比较例6)

[0193] 除了在实施例1中将1份制造例1中获得的吸附颗粒变成1份比较制造例2中获得的颗粒以制备保护层涂布液之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0194] (评价方法)

[0195] 如下为实施例1至9和比较例1至6的电子照相感光构件的评价方法。

[0196] 作为各电子照相感光构件的耐久性的评价,评价表面层的膜性。作为电位稳定性的评价,评价各电子照相感光构件的亮区电位的变化量。作为图像缺失的评价,进行各电子照相感光构件的重复供纸使用试验,并且评价使用 试验后的输出图像品质。另外,作为机械耐久性和电气耐久性的评价,在重复供纸使用试验的评价之后评价各电子照相感光构件的表面层的磨耗量。

[0197] (表面层的膜性评价)

[0198] 实施例1至9和比较例1至6的各电子照相感光构件表面层的表面的通用硬度和弹性变形率通过使用硬度计(商品名:由Fischer Instruments K.K.制造的H100VP-HCU)来测定。将在其尖端相对面之间具有 136° 角的四角锥金刚石压痕计通过对压头施加负荷而压入测定对象的表面层中,并在施加负荷的同时电检测压痕深度。另外,将测量环境设定为 $23^\circ\text{C}/50\%$ 。

[0199] 通用硬度指物理属性,并且通用硬度的值越大,机械强度越大。通用硬度基于通过将试验负荷(最终负荷:2mN)除以由试验负荷所引起的压痕的表面面积(由所述压头的几何

形状计算)而获得的比来测定。

[0200] 弹性变形率指物理属性,并且弹性变形率的值越大,弹性越大。通过减少试验负荷(最终负荷:2mN)来测定压痕深度和负荷直至负荷变成0,以确定弹性变形率。已经弄清提高在这种情况下获得的两个值增强表面层对磨耗和伤痕等的机械耐久性。

[0201] (亮区电位的变化量)

[0202] 作为评价设备,使用并改造电子照相复印机GP-405(由Canon Inc.制造)以便使电源从外部供给至电晕充电器。另外,改造GP-405的鼓盒以便将电晕充电器安装在鼓盒上,并且作为电晕充电器,安装电子照相复印机GP-55用充电器(由Canon Inc.制造)。将电子照相的感光构件安装在鼓盒上,并将所得鼓盒安装在改造的GP-405上。亮区电位的变化量如下评价。注意,在评价期间使电子照相感光构件的加热器(转鼓式加热器(盒式加热器))保持OFF。

[0203] 在从电子照相复印机的主体除去显影装置并将测定电位用探针(由Trek Japan制造的6000B-8型)固定在显影位置的条件下来测定电子照相感光构件的表面电位。在这种情况下,设计转印单元以免接触到电子照相感光构件,并且不供给纸。

[0204] 进行连接以便电源从外部电源提供至充电器。作为电源,使用高压电源控制系统(由Trek Japan制造的610C型),并调整放电电流量至500 μ A。另外,设定恒流控制高压舱网格应用电压和曝光光量的条件以便电子照相感光构件的初期暗区电位(V_d)变为大约-650(V)且其初期亮区电位(V_l)变为-200(V)。

[0205] 将生产电子照相感光构件安装在复印机上后,在温度30℃和湿度80%RH的环境下将具有5%打印率的图像用于沿纵向供给1000张A4大小的纸。供纸后,测定亮区电位(V_l)的值,并且计算初期亮区电位的值的变化作为电位变化 ΔV_l 。表1示出结果。

[0206] (重复供纸使用试验的评价)

[0207] 然后,将完成电位变化评价后的电子照相感光构件再次安装在鼓盒上。之后,具有5%打印率的图像用于沿纵向供给另外的9000张A4大小的纸(供给时总共10000张纸),然后停止复印机的供电并使复印机暂停72小时。72小时后再次启动复印机的供电。沿纵向将格子图像(4条线、40间隔)和重复字母表字符“E”(字体类型:Times、字体大小:6号)的字符图像(E字符图像)输出在A4大小的纸上。

[0208] 类似地,供给另外的40000张纸(供给时总共50000张纸)和50000张纸(供给时总共100000张纸),然后停止复印机的供电且使复印机暂停72小时。72小时后再次启动复印机的供电,并沿纵向将格子图像和E字符图像输出在A4大小的纸上。

[0209] 按照以下评价等级视觉观察并评价所获得的图像。本发明中,判断等级5、4和3为获得本发明的效果的水平,且其中,等级5为优异水平。另一方面,判断等级1和2为未获得本发明的效果的水平。表1示出评价结果。

[0210] 等级5:格子图像或E字符图像中未见图像缺失。

[0211] 等级4:E字符图像中未见图像缺失,尽管格子图像部分模糊。

[0212] 等级3:格子图像的部分模糊,且E字符图像浓度降低。

[0213] 等级2:格子图像部分消失,且E字符图像的整个表面浓度降低。

[0214] 等级1:格子图像的整个表面消失,且E字符图像的整个表面浓度降低。

[0215] 另外,评价供纸总共100000张后表面层的磨耗量(μ m)。表1示出评价结果。

[0216] 表1

[0217]

	表面层的膜性评价		供纸 1000 张后亮区电位变化量(V)	重复供纸使用试验的评价			
	通用硬度(N/m ²)	弹性变形率(%)		供纸 10000 张后的图像等级	供纸 50000 张后的图像等级	供纸 100000 张后的图像等级	供纸 100000 张后的磨耗量(μm)
实施例 1	216	56	25	5	4	3	0.2
实施例 2	209	55	35	4	4	3	0.2
实施例 3	457	70	30	5	4	3	0.1
实施例 4	264	59	25	5	5	4	0.2
实施例 5	214	54	25	5	4	4	0.3
实施例 6	607	71	30	5	5	4	0.1
实施例 7	220	57	30	5	5	4	0.2
实施例 8	218	53	40	3	3	3	0.3
实施例 9	213	53	25	5	4	4	0.3
比较例 1	190	53	25	2	1	1	0.5
比较例 2	155	55	180	1	-	-	因供纸 10000 张后的图像缺失而结束评价
比较例 3	175	47	90	2	1	-	因供纸 50000 张后的图像缺失而结束评价
比较例 4	190	50	75	2	2	1	0.6
比较例 5	200	55	110	3	1	-	因供纸 50000 张后的图像缺失而结束评价
比较例 6	196	54	85	2	1	-	因供纸 50000 张后的图像缺失而结束评价

[0218] (实施例10)

[0219] 除了如下制备电荷输送层涂布液且不设置保护层之外,以与实施例1中 同样的方式制造电荷输送层充当表面层的电子照相感光构件。

[0220] 将0.6份制造例4中获得的吸附颗粒和20份具有0.8mm直径的玻璃珠添加至12份实施例1中制备的电荷输送层涂布液,并将该混合物用油漆搅拌器进行分散处理2小时以制备电荷输送层涂布液。

[0221] (比较例7)

[0222] 除了设置保护层之外,以与实施例1中同样的方式制造电子照相感光构件。

[0223] (评价方法)

[0224] 实施例10和比较例7的电子照相感光构件的评价方法如下。进行各电子照相感光构件的耐久性和电位稳定性的评价。各自的评估方法如上所述。作为图像缺失的评价,如下所述进行50000张重复供纸使用试验,并评价使用试验后的图像品质。另外,作为机械耐久性和电气耐久性的评价,评价重复供纸使用试验后充当表面层的电荷输送层的磨耗量。表2

示出结果。

[0225] (50000张重复供纸使用试验的评价)

[0226] 如上所述,将完成电位变化评价的电子照相感光构件再次安装在鼓盒上。之后,具有5%打印率的图像用于沿纵向供给另外的9000张A4大小的纸(供给时总共10000张纸),然后停止复印机的供电并使复印机暂停72小时。72小时后再次启动复印机的供电,并沿纵向将类似于上述的格子图像和E字符图像输出在A4大小的纸上。

[0227] 类似地,供给另外的40000张纸(供给时总共50000张纸),然后停止复印机的供电且使复印机暂停72小时。72小时后再次启动复印机的供电,并将格子图像和E字符图像输出在A4纵向大小的纸上。

[0228] 按照上述评价等级目视观察并评价所获得的图像。评价标准如上所述。表2示出结果。

[0229] 另外,评价供纸总共50000张后的电荷输送层的磨耗量(μm)。表2示出评价结果。

[0230] 表2

[0231]

	表面层的膜性评价		供纸 1000 张 后亮区电位 变化量 (V)	重复供纸使用试验的评价		
	通用硬度 (N/mm^2)	弹性变形率 (%)		供纸 10000 张 后的图像等级	供纸 50000 张 后的图像等级	供纸 50000 张 后的磨耗量 (μm)
实施 例 10	150	57	25	5	5	6
比较 例 7	141	54	20	2	1	10

[0232] 虽然本发明已描述关于示例性实施方案,但本发明并不局限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围符合最宽的解释以便包括所有此类改良和等同结构与功能。

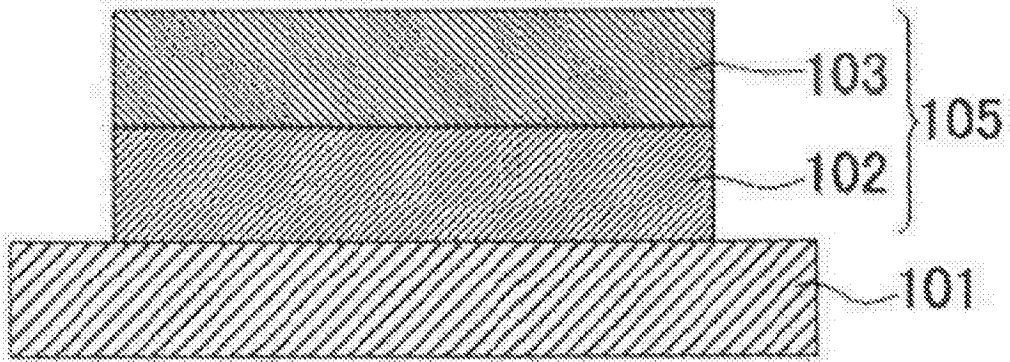


图1A

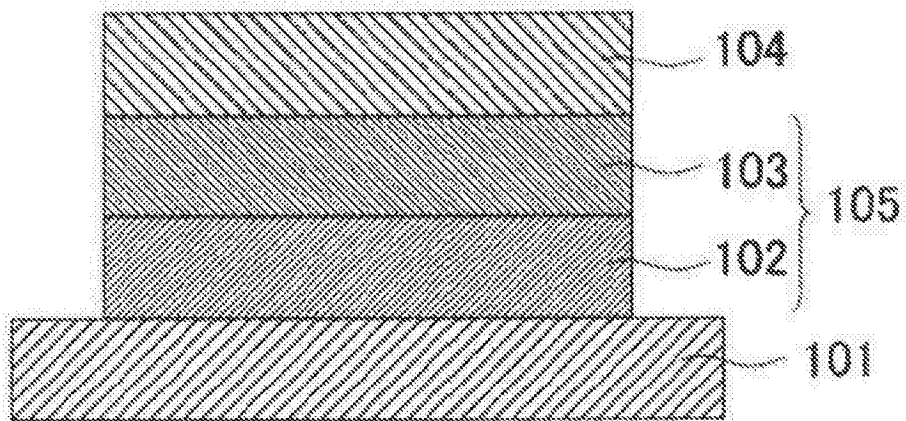


图1B

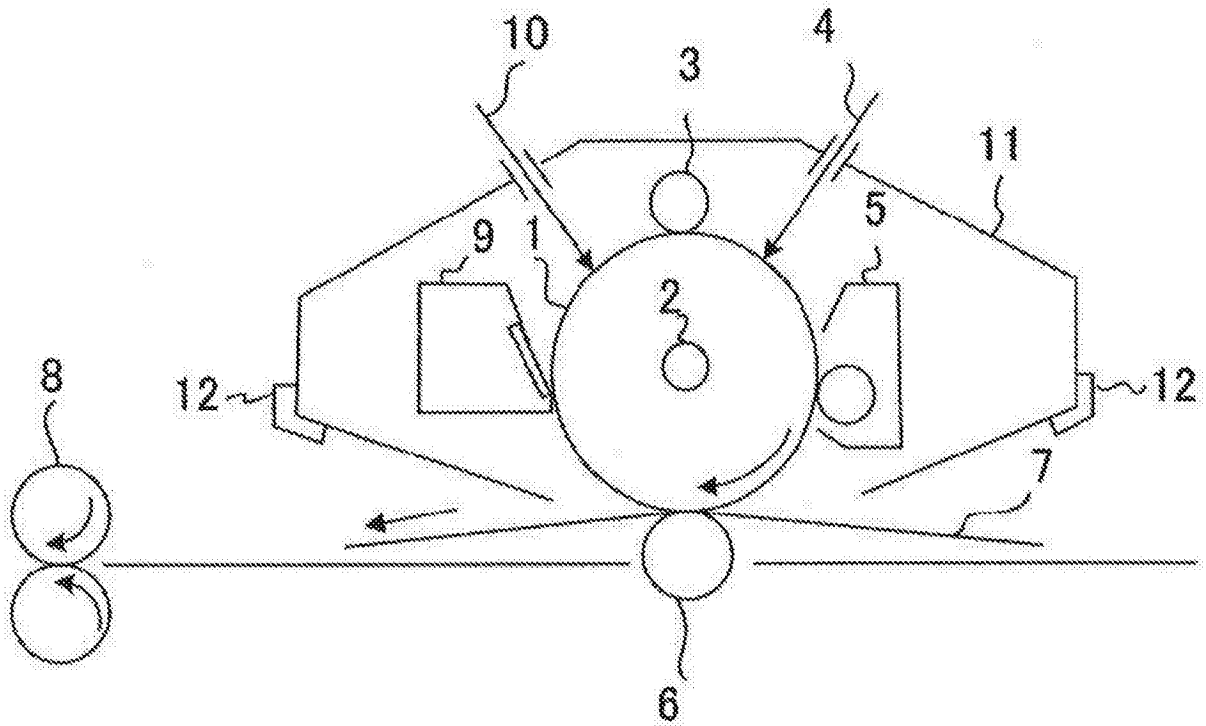


图2