

(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
2019年4月25日(25.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/077706 A1

(51) 国際特許分類:

G03G 5/10 (2006.01) *G03G 15/02* (2006.01)
G03G 5/00 (2006.01) *G03G 15/14* (2006.01)
G03G 5/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037751

(22) 国際出願日: 2017年10月18日(18.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 小林 広高 (KOBAYASHI Hirotaka); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1

番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 池田 豊 (IKEDA Yutaka); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 小川 祐治 (OGAWA Yuji); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 竹内 勝 (TAKEUCHI Masaru); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).

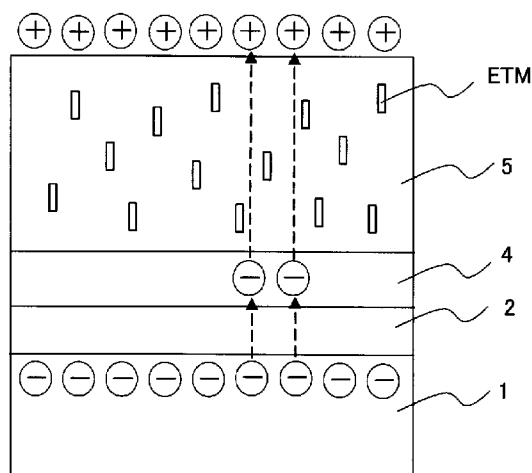
(74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル6階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE BODY FOR ELECTROPHOTOGRAPHY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置

[図5]



(57) **Abstract:** Provided are: a photosensitive body for electrophotography, which is provided with a photosensitive layer that contains an electron transport material, and which has high pressure resistance, while being suppressed in the occurrence of leakage phenomenon; a method for producing this photosensitive body for electrophotography; and an electrophotographic device which is provided with this photosensitive body for electrophotography. A photosensitive body for electrophotography according to the present invention is provided with: a conductive supporting body 1 which contains an aluminum alloy; an anodic oxide coating film which is formed on the surface of the conductive supporting body 1; and a photosensitive layer which is formed on the anodic oxide coating film. The photosensitive layer contains an electron transport material that has an electron mobility of 10^{-7}

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

$\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ or more when the electric field intensity is set to $20 \text{ V}/\mu\text{m}$; and the admittance value of the surface of the conductive supporting body that has the anodic oxide coating film is from $25 \mu\text{S}$ to $60 \mu\text{S}$ (inclusive).

(57) 要約: 電子輸送材料を含有する感光層を備え、耐圧性が高く、リーク現象の発生が抑制された電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を提供する。アルミニウム合金を含む導電性支持体1と、導電性支持体1の表面に形成された陽極酸化皮膜と、陽極酸化皮膜上に形成された感光層と、を備える電子写真用感光体である。感光層が、電界強度を $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ としたときの電子移動度が $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以上である電子輸送材料を含有し、かつ、陽極酸化皮膜を有する導電性支持体の表面のアドミタンス値が、 $25 \mu\text{S}$ 以上 $60 \mu\text{S}$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：

電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真方式のプリンターや複写機、ファックスなどに用いられる電子写真用感光体（以下、単に「感光体」とも称する）、その製造方法および電子写真装置に関する。

背景技術

[0002] 電子写真用感光体は、導電性支持体と、導電性支持体上に設けられた、光導電機能を有する感光層とを備える。近年、電荷の発生や輸送を担う機能成分として有機化合物を用いる有機電子写真用感光体について、材料の多様性や高生産性、安全性などの利点により、研究開発が活発に進められ、複写機やプリンターなどへの適用が進められている。

[0003] 一般に、感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能や、光を受容して電荷を発生する機能、さらには、発生した電荷を輸送する機能が必要である。このような感光体としては、これらの機能を併せ持った単層の感光層を備えた、いわゆる単層型感光体と、主として光受容時の電荷発生の機能を担う電荷発生層と、暗所で表面電荷を保持する機能および光受容時に電荷発生層にて発生した電荷を輸送する機能を担う電荷輸送層とに機能分離した層を積層した感光層を備えた、いわゆる積層型（機能分離型）感光体とがある。

[0004] 上記感光層は、電荷発生材料や電荷輸送材料などの機能性材料と樹脂バインダとを有機溶剤に溶解あるいは分散させた塗布液を、アルミニウム合金製の導電性支持体上に塗布することにより形成されるのが一般的である。また、最近では、機能性材料として電子輸送材料を用いた感光体についても提案されている。例えば、特許文献1には、導電性基体上に、直接または中間層を介して、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に設け、電荷輸送層が少なくとも正孔輸送物質、電子輸送物質およびバインダー樹脂を含有する電子写

真感光体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 7 - 9 7 0 6 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、電子輸送材料、中でも、電子移動度の比較的高い電子輸送材料を含有する感光層を備える感光体においては、感光層内における電子輸送材料による電子の移動に起因して、リーク現象が発生しやすいという問題があった。このリーク現象の発生の問題は、特に、接触式の帯電プロセスまたは転写プロセスを有する電子写真装置に用いた場合に、顕著となる。

[0007] そこで本発明の目的は、電子輸送材料を含有する感光層を備え、耐圧性が高く、リーク現象の発生が抑制された電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下のような構成を適用することで上記課題が解決できることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の第一の態様の電子写真用感光体は、アルミニウム合金を含む導電性支持体と、前記導電性支持体の表面に形成された陽極酸化皮膜と、前記陽極酸化皮膜上に形成された感光層と、を備える電子写真用感光体であって、

前記感光層が、電界強度を $20\text{ V}/\mu\text{m}$ としたときの電子移動度が $10^{-7}\text{ cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以上である電子輸送材料を含有し、かつ、前記陽極酸化皮膜を有する導電性支持体の表面のアドミタンス値が、 $25\text{ }\mu\text{S}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{S}$ 以下であるものである。

[0010] また、本発明の第二の態様の電子写真用感光体の製造方法は、上記電子写真用感光体を製造する方法であって、

前記導電性支持体の表面に前記陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化処理工程後の前記導電性支持体を水蒸気雰囲気中に曝す後処理工程と、を含み、前記後処理工程における水蒸気雰囲気量が $60\text{RH}\% \cdot \text{h}$ 以上である。ここで水蒸気雰囲気量は、前記水蒸気雰囲気における飽和水蒸気量 (g/m^3) と相対湿度 ($\text{RH}\%$) との積である単位体積あたりの水蒸気量 ($(\text{g}/\text{m}^3) \cdot \text{RH}\%$) と、前記後処理工程における処理時間 (h) と、の積で表される前記水蒸気雰囲気中の総水蒸気量 ($(\text{g}/\text{m}^3) \cdot \text{RH}\% \cdot \text{h}$) を、温度 323K における飽和水蒸気量 (g/m^3) に対する比として表した値である。

[0011] さらに、本発明の第三の態様の電子写真装置は、少なくとも帯電プロセスおよび転写プロセスを備え、上記電子写真用感光体が搭載されてなる電子写真装置であって、

前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式であるものである。

[0012] この場合、前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが正帯電かつ接触式であることが好ましく、前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式のローラ部材であって、前記接触式のローラ部材表面の回転方向の線速度が $200\text{mm}/\text{sec}$ 以上であることも好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、電子輸送材料を含有する感光層を備え、耐圧性が高く、リーク現象の発生が抑制された電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を得ることができた。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の電子写真用感光体の一例の負帯電型の積層型電子写真用感光体を示す模式的断面図である。

[図2]本発明の電子写真用感光体の他の例の正帯電型の単層型電子写真用感光体を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の電子写真用感光体のさらに他の例の正帯電型の積層型電子写真用感光体を示す模式的断面図である。

[図4]本発明の電子写真装置の一例を示す概略構成図である。

[図5]負帯電感光体における電荷の移動についての説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。本発明は、以下の説明により何ら限定されるものではない。

[0016] 前述したように、電子写真用感光体は、積層型（機能分離型）感光体としての、いわゆる負帯電積層型感光体および正帯電積層型感光体と、主として正帯電で用いられる単層型感光体とに大別される。図1～3は、本発明の電子写真用感光体の一例を示す模式的断面図であり、図1は負帯電の電子写真プロセスに用いられる積層型電子写真用感光体、図2は正帯電の電子写真プロセスに用いられる単層型電子写真用感光体、図3は正帯電の電子写真プロセスに用いられる積層型電子写真用感光体をそれぞれ示す。

[0017] 図示するように、負帯電積層型感光体においては、導電性支持体1の上に、下引き層2と、電荷発生機能を備えた電荷発生層4および電荷輸送機能を備えた電荷輸送層5を有する感光層とが、順次積層されている。また、正帯電単層型感光体においては、導電性支持体1の上に、下引き層2と、電荷発生および電荷輸送の両機能を併せ持つ単層型の感光層3とが、順次積層されている。さらに、正帯電積層型感光体においては、導電性支持体1の上に、下引き層2と、電荷輸送機能を備えた電荷輸送層5、並びに、電荷発生および電荷輸送の両機能を備えた電荷発生層4を有する感光層とが、順次積層されている。感光層は、電荷の発生や輸送を担う機能成分として有機化合物を含む有機感光層であってよい。

[0018] 本発明の電子写真用感光体は、アルミニウム合金を含む導電性支持体1と、導電性支持体1の表面に形成された陽極酸化皮膜と、陽極酸化皮膜上に形成された感光層と、を備える。本発明の電子写真用感光体においては、感光層が、電界強度を $20\text{ V}/\mu\text{m}$ としたときの電子移動度が $10^{-7}\text{ cm}^2/\text{V}$ ／

s e c 以上である電子輸送材料を含有し、陽極酸化皮膜を有する導電性支持体の表面のアドミタンス値が、 $25\ \mu\text{S}$ 以上 $60\ \mu\text{S}$ 以下である。

[0019] 導電性支持体1の表面に陽極酸化皮膜を設けて、そのアドミタンス値（封孔度）を $25\ \mu\text{S}$ 以上 $60\ \mu\text{S}$ 以下の範囲としたことで、耐圧性が高く、電子移動度が比較的高い電子輸送材料を含有する感光層を備えていても、リーク現象の発生が抑制された電子写真用感光体を得ることが可能となった。アドミタンス値が上記範囲よりも小さくなると、導電性支持体を水蒸気雰囲気中に曝す工程において、高い湿度、長い保管時間が必要となり、ユーティリティコストが高くなる。アドミタンス値が上記範囲よりも大きいと、耐圧性が低下して、リーク現象を抑制できない。

[0020] 導電性支持体1のアドミタンス値を上記所定の範囲に調整する手段としては、例えば、陽極酸化処理後の導電性支持体を水蒸気雰囲気中に曝す後処理を行うことが挙げられる。陽極酸化皮膜が形成された導電性支持体を水蒸気雰囲気下におくことで、アドミタンス値を低下させることができるので、水蒸気雰囲気の温度および相対湿度と、水蒸気雰囲気下における保持時間を適宜選択することで、上記範囲のアドミタンス値に容易に調整することができる。

[0021] なお、アドミタンス値は、例えば、F i s c h e r社製のANOTESTを用いて、J I S H 8 6 8 3 - 3 : 2 0 1 3に準拠して測定することができる。

[0022] 本発明の感光体において、導電性支持体1は、陽極酸化皮膜を有し、アドミタンス値が上記範囲を満足するものであればよく、これにより本発明の所期の効果を得ることができ、それ以外の構成については、適宜選定することができ、特に制限されない。

[0023] 導電性支持体1は、感光体の電極としての役目と同時に感光体を構成する各層の支持体ともなっており、円筒状、板状、フィルム状などのいずれの形状でもよい。導電性支持体1としては、アルミニウム合金を含むものであればよく、特に制限されないが、例えば、A 1 0 5 0、A 3 0 0 3、A 5 0 5

2、A5056、A6061、A6063などを用いることができる。アルミニウム合金は、純度99.00%以上のアルミニウム合金、アルミニウムにマンガンを添加した合金、アルミニウムにマグネシウムを添加した合金、または、アルミニウムにマグネシウムおよびシリコンを添加した合金であってよい。アルミニウム合金は不可避免的な不純物を含んでよい。

[0024] 導電性支持体1に対する陽極酸化処理は、常法に従い行うことができ、特に制限されるものではない。陽極酸化処理後の封孔処理には、純水または酢酸ニッケルを好適に用いることができる。陽極酸化皮膜の膜厚は、特に制限されないが、例えば、 $2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

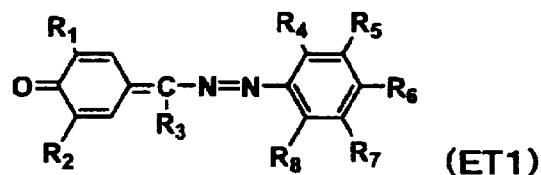
[0025] 本発明の実施形態の感光体においては、導電性支持体1上に形成された陽極酸化皮膜が下引き層2に相当するが、さらに、他の下引き層2として、樹脂を主成分とする層を設けてもよい。下引き層2に用いられる樹脂材料としては、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、メラミン、セルロースなどの絶縁性高分子や、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子が挙げられ、これらの樹脂は単独、または、適宜組み合わせて混合して用いることができる。また、これらの樹脂に、二酸化チタン、酸化亜鉛などの金属酸化物を含有させて用いてもよい。

[0026] また、本発明の感光体において、感光層は、所定の条件を満足する電子輸送材料を含有するものであれば、いずれの層構成を有しているものであってもよい。具体的には、本発明の感光体において、感光層は、電界強度を $20\text{V}/\mu\text{m}$ としたときの電子移動度が $10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以上、好ましくは $1.0\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以上、さらに好ましくは $1.0\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以上 $30\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以下、特に好ましくは $1.5\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以上 $28\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}/\text{sec}$ 以下である電子輸送材料を含有する。このような電子移動度の比較的高い電子輸送材料を用いた場合でも、リーク現象を抑制できる点で、本発明は有用である。

[0027] ここで、上記電子移動度は、電子輸送材料を、樹脂バインダ中に50質量

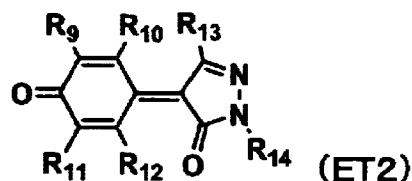
%となるよう添加して得られた塗布液を用いて測定することができる。電子輸送材料と樹脂バインダとの比は50：50である。樹脂バインダはビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂でよい。例えば、ユピゼータPCZ-500（商品名、三菱ガス化学（株）製）でよい。具体的には、この塗布液を基材上に塗布し、120℃で30分間乾燥して膜厚7μmの塗膜を作製し、TOF（Time of Flight）法を用いて、一定の電界強度20V/μmにおける電子移動度を測定することができる。測定温度は300Kである。

[0028] 上記電子移動度の範囲を満足する電子輸送材料としては、例えば、下記一般式（ET1）～（ET3）で示される化合物が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種以上を用いることができる。

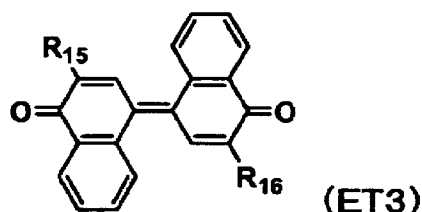


（式（ET1）中、 R_1 、 R_2 は、同一または異なって、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、 R_3 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、 $R_4 \sim R_8$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、若しくは、ニトロ基を表し、または、2つ以上の基が結合して環を形成してもよく、置換基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、または、ハロゲン化

アルキル基を表す)



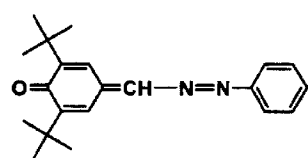
(式 (E T 2) 中、 $R_9 \sim R_{14}$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、エステル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、アリル基、アミド基、アミノ基、アシル基、アルケニル基、アルキニル基、カルボキシル基、カルボニル基、カルボン酸基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、または、ハロゲン化アルキル基を表す)



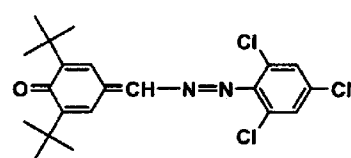
(式 (E T 3) 中、 R_{15} 、 R_{16} は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、エステル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、アリル基、アミド基、アミノ基、アシル基、アルケニル基、アルキニル基、カルボキシル基、カルボニル基、カルボン酸基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、または、ハロゲン化アルキル基を表す)

[0029] 上記一般式 (E T 1) で示される化合物の具体例としては次のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

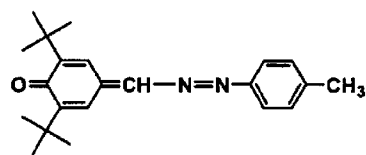
[0030]



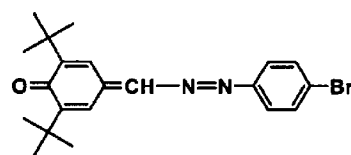
(ET1-1)



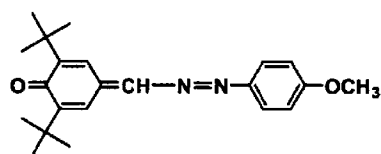
(ET1-9)



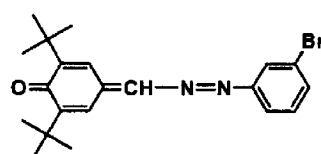
(ET1-2)



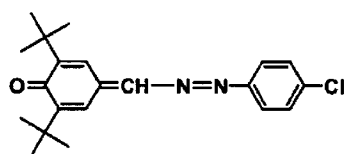
(ET1-10)



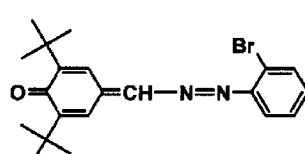
(ET1-3)



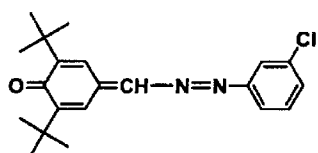
(ET1-11)



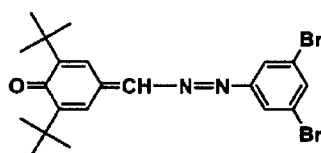
(ET1-4)



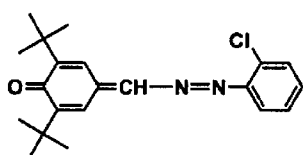
(ET1-12)



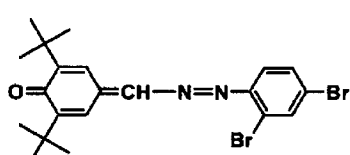
(ET1-5)



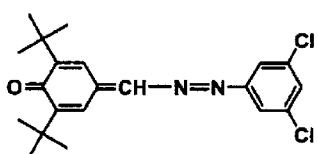
(ET1-13)



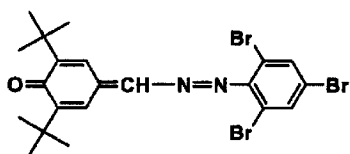
(ET1-6)



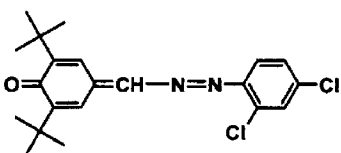
(ET1-14)



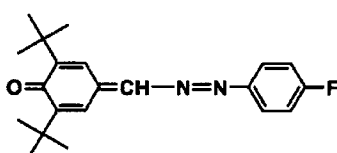
(ET1-7)



(ET1-15)

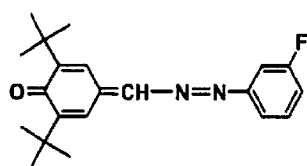


(ET1-8)

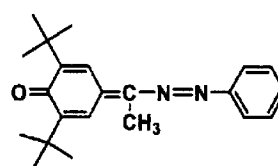


(ET1-16)

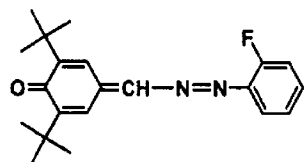
[0031]



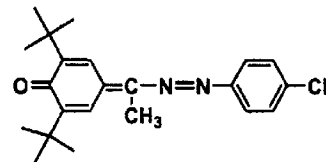
(ET1-17)



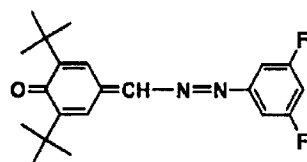
(ET1-25)



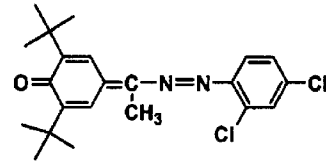
(ET1-18)



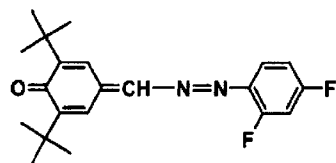
(ET1-26)



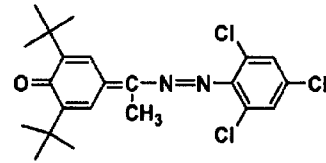
(ET1-19)



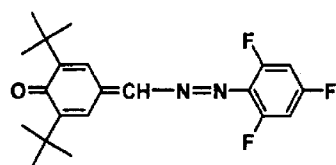
(ET1-27)



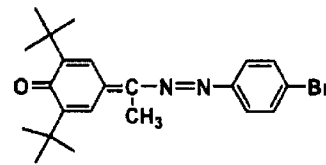
(ET1-20)



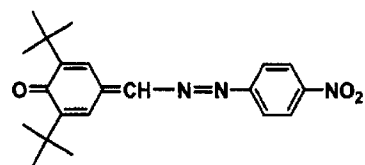
(ET1-28)



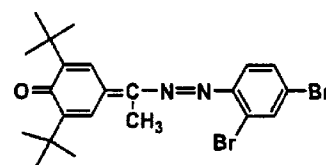
(ET1-21)



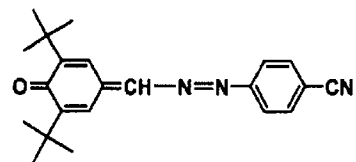
(ET1-29)



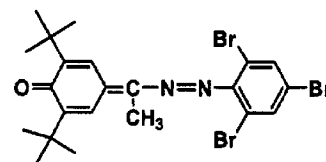
(ET1-22)



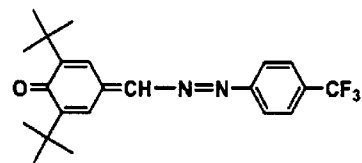
(ET1-30)



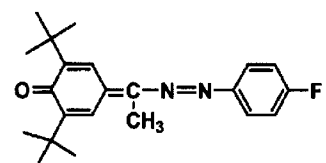
(ET1-23)



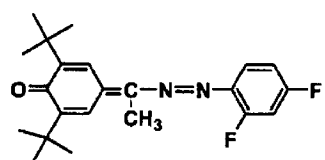
(ET1-31)



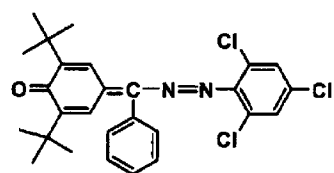
(ET1-24)



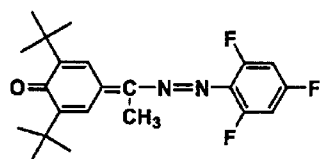
(ET1-32)



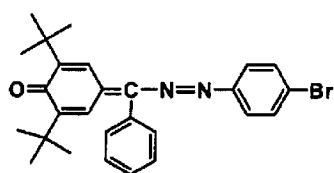
(ET1-33)



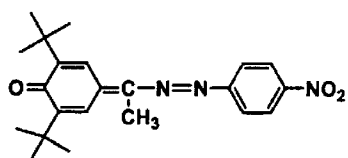
(ET1-41)



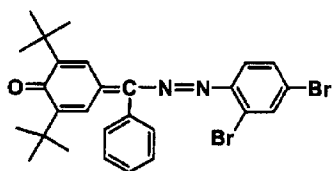
(ET1-34)



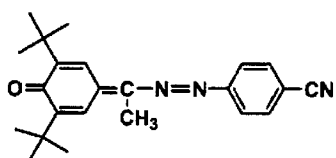
(ET1-42)



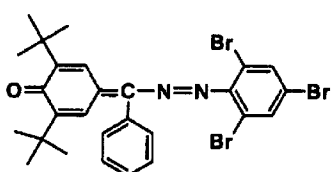
(ET1-35)



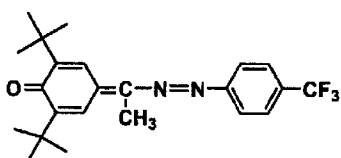
(ET1-43)



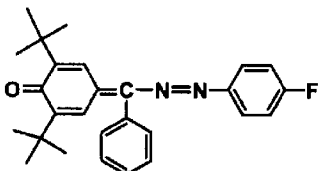
(ET1-36)



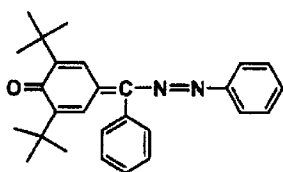
(ET1-44)



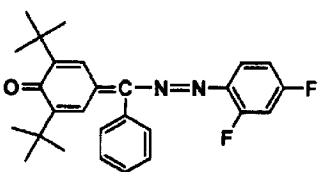
(ET1-37)



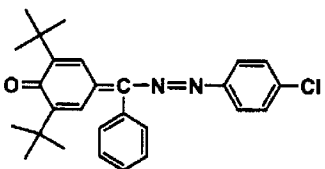
(ET1-45)



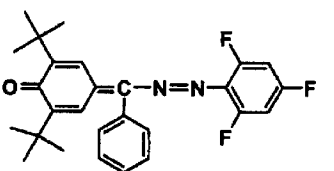
(ET1-38)



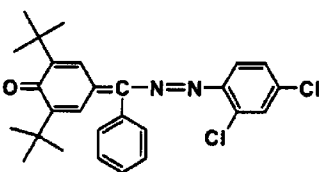
(ET1-46)



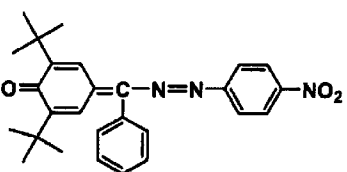
(ET1-39)



(ET1-47)

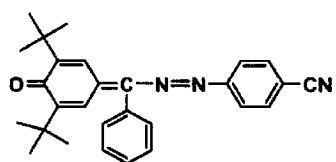


(ET1-40)

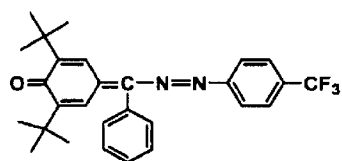


(ET1-48)

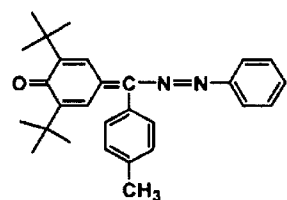
[0033]



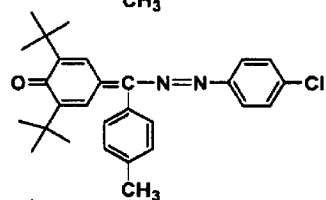
(ET1-49)



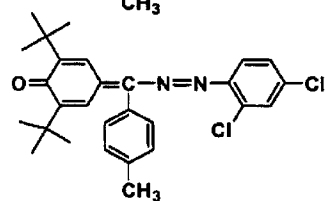
(ET1-50)



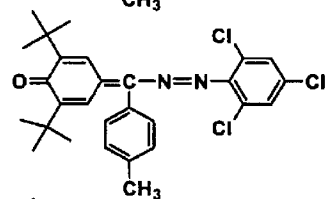
(ET1-51)



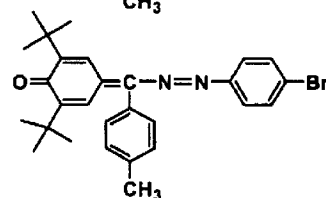
(ET1-52)



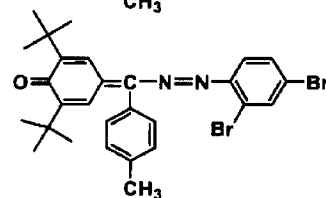
(ET1-53)



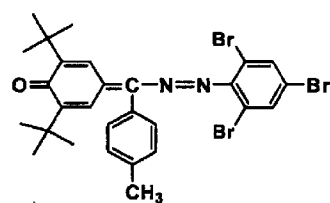
(ET1-54)



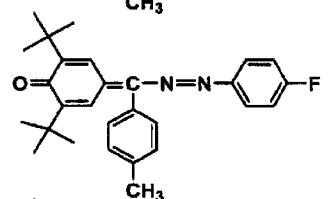
(ET1-55)



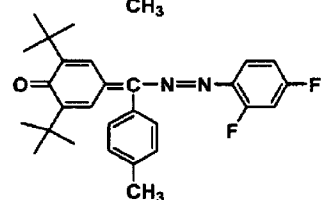
(ET1-56)



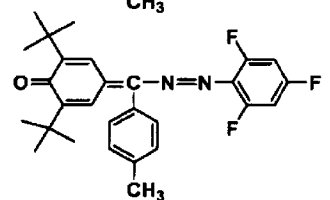
(ET1-57)



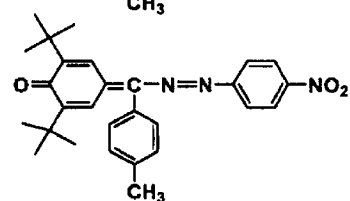
(ET1-58)



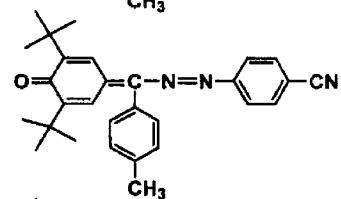
(ET1-59)



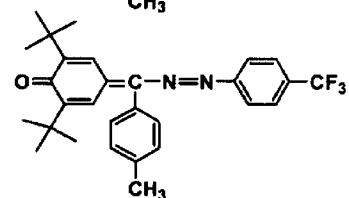
(ET1-60)



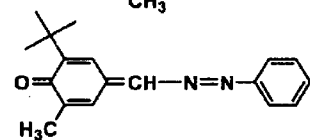
(ET1-61)



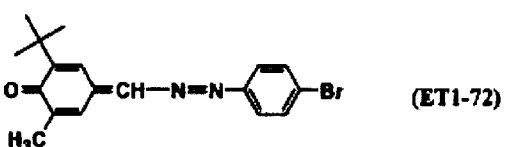
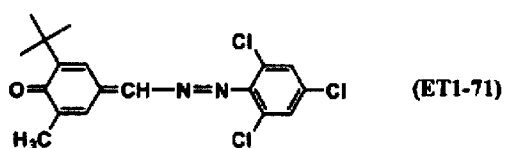
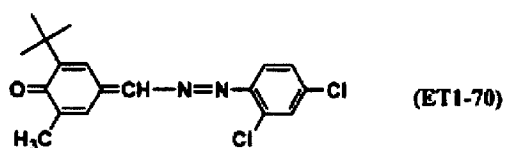
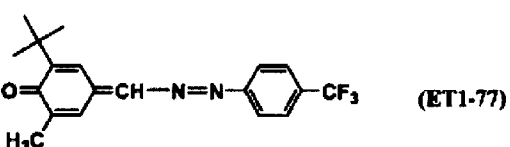
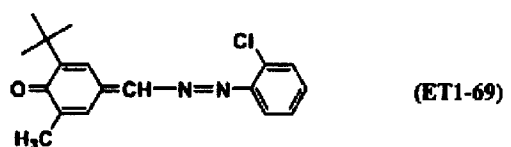
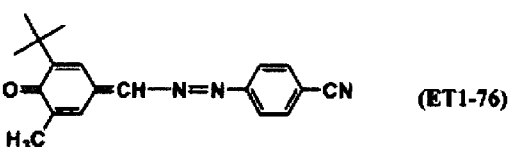
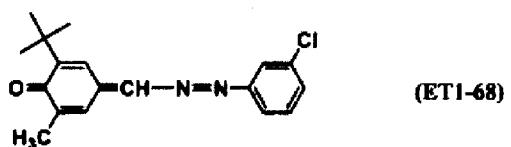
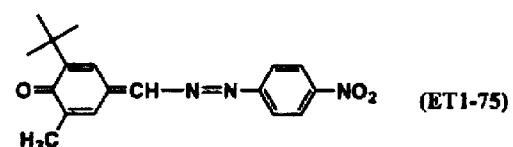
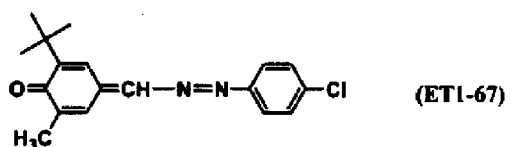
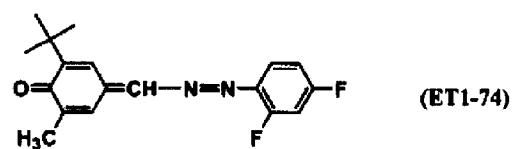
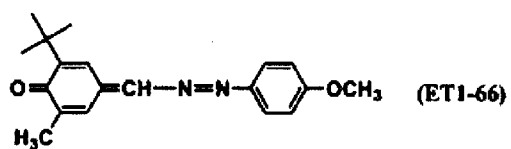
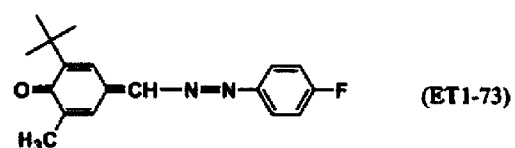
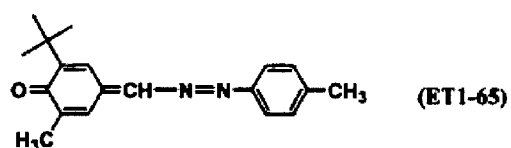
(ET1-62)



(ET1-63)



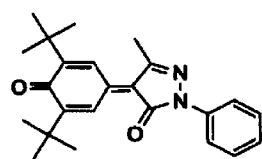
(ET1-64)



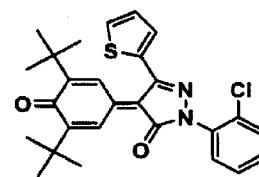
[0035] また、上記一般式（ET2）で示される化合物の具体例としては次のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、一般式（ET2）中、置換基 R_{14} がクロル基などのハロゲン基により置換されたアリ

ール基であると、化合物の電子輸送能力が高いので好ましい。

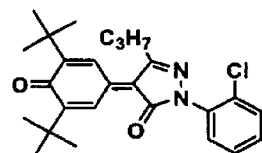
[0036]



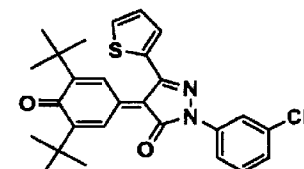
(ET2-1)



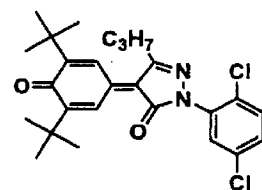
(ET2-8)



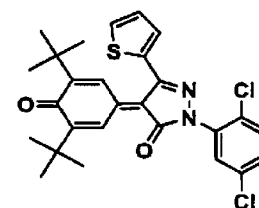
(ET2-2)



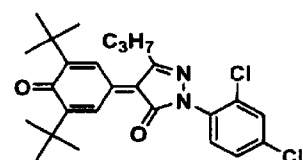
(ET2-9)



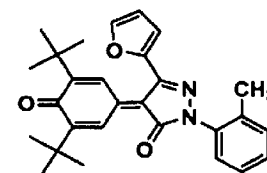
(ET2-3)



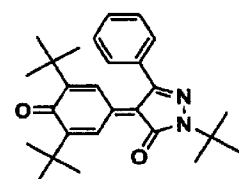
(ET2-10)



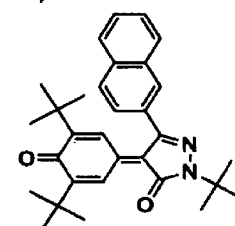
(ET2-4)



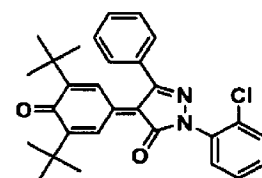
(ET2-11)



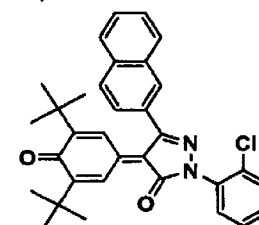
(ET2-5)



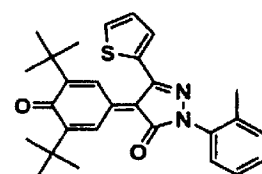
(ET2-12)



(ET2-6)



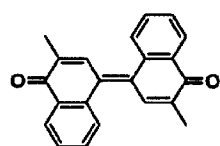
(ET2-13)



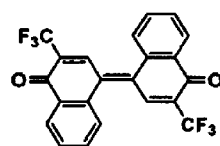
(ET2-7)

[0037] 上記一般式 (ET3) で示される化合物の具体例としては次のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

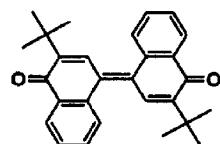
[0038]



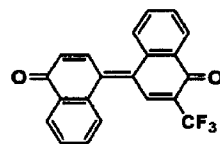
(ET3-1)



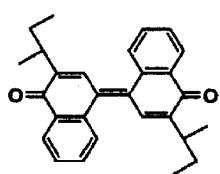
(ET3-8)



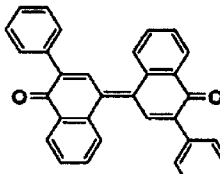
(ET3-2)



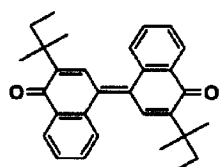
(ET3-9)



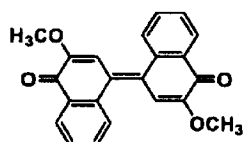
(ET3-3)



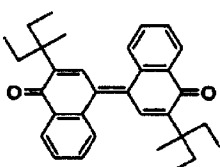
(ET3-10)



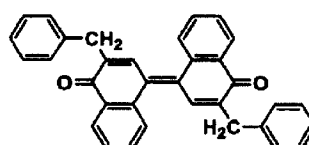
(ET3-4)



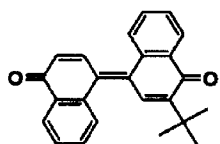
(ET3-11)



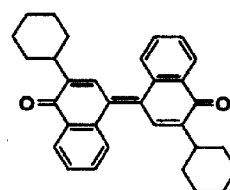
(ET3-5)



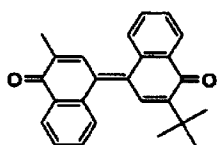
(ET3-12)



(ET3-6)



(ET3-13)



(ET3-7)

[0039] また、電子輸送材料としては、その他、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無

水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、o-ニトロ安息香酸、マロノニトリル、トリニトロフルオレノン、トリニトロチオキサントン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、チオピラン系化合物、キノロン系化合物、ベンゾキノロン系化合物、ジフェノキノロン系化合物、ナフトキノロン系化合物、アゾキノロン系化合物、アントラキノロン系化合物、ジイミノキノロン系化合物、スチルベンキノロン系化合物等を、1種または2種以上適宜組み合わせ併用してもよい。

[0040] (負帯電積層型感光体)

本発明の感光体が負帯電積層型電子写真用感光体である場合、感光層は、電荷発生層4および電荷輸送層5を導電性支持体1側から順に有する。

[0041] 負帯電積層型感光体において、電荷発生層4は、電荷発生材料の粒子が樹脂バインダ中に分散された塗布液を塗布するなどの方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。電荷発生層4は、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層5への注入性が重要であり、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いことが望ましい。

[0042] 電荷発生材料としては、X型無金属フタロシアニン、 τ 型無金属フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、 γ 型チタニルフタロシアニン、アモルファス型チタニルフタロシアニン、 ε 型銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ顔料、アントアントロン顔料、チアピリリウム顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、キナクリドン顔料等を単独、または適宜組み合わせて用いることができ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。特に、フタロシアニン化合物を好適に用いることができる。電荷発生層4は、電荷発生材料を主体として、これに電荷輸送材料などを添加して使用することも可能である。

[0043] 電荷発生層4の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステル樹脂の重合体および共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。

[0044] なお、電荷発生層4における電荷発生材料の含有量は、電荷発生層4中の固形分に対して、好適には20～80質量%、より好適には30～70質量%である。また、電荷発生層4における樹脂バインダの含有量は、電荷発生層4中の固形分に対して、好適には20～80質量%、より好適には30～70質量%である。電荷発生層4は、電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は一般的には1 μ m以下であり、好適には0.5 μ m以下である。

[0045] 負帯電積層型感光体の場合、電荷輸送層5が、感光体の最表面層となる。負帯電積層型感光体において、電荷輸送層5は、主として正孔輸送材料、電子輸送材料および樹脂バインダにより構成される。

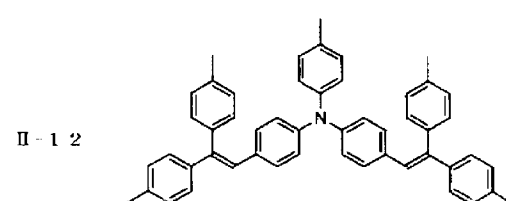
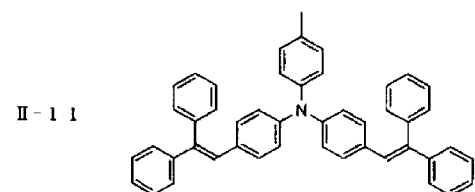
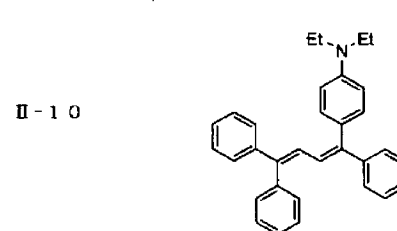
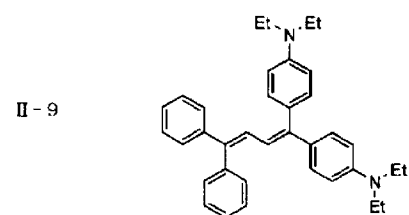
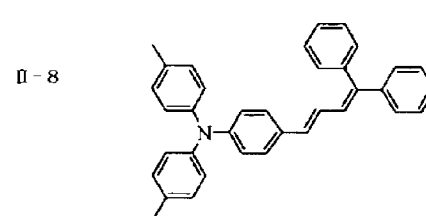
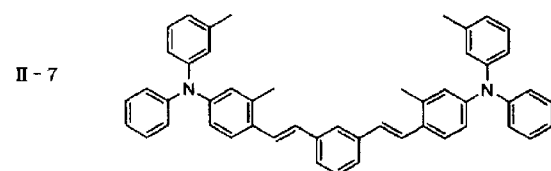
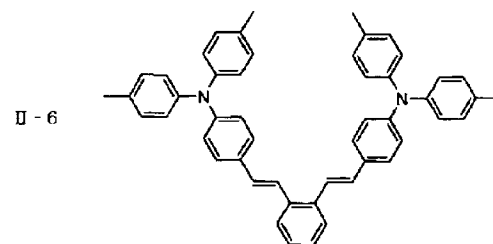
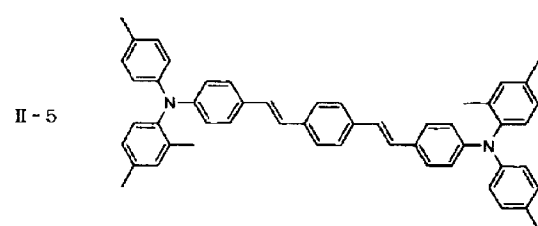
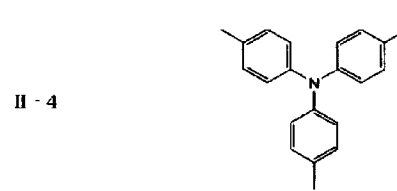
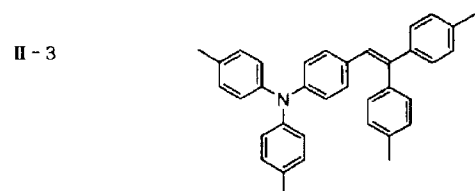
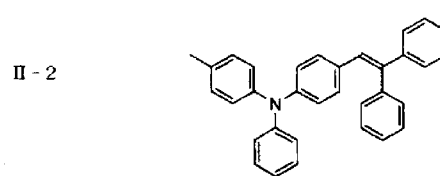
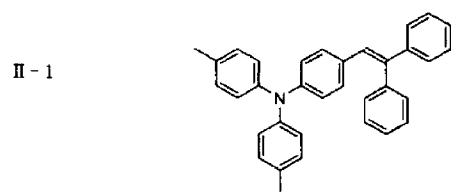
[0046] 電荷輸送層5の樹脂バインダとしては、ポリアリレート樹脂、ビスフェノールA型、ビスフェノールZ型、ビスフェノールC型、ビスフェノールA型ービフェニル共重合体、ビスフェノールZ型ービフェニル共重合体などの各種ポリカーボネート樹脂を単独で、または複数種を混合して用いることができる。また、分子量の異なる同種の樹脂を混合して用いてもよい。その他、ポリフェニレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを用いることができる。

[0047] なお、上記樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算によるGPC（ゲ

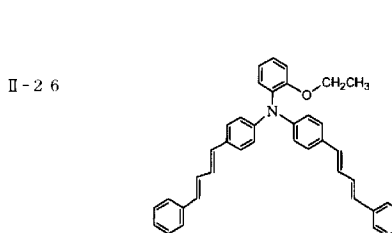
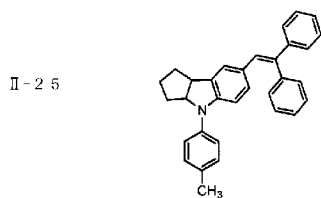
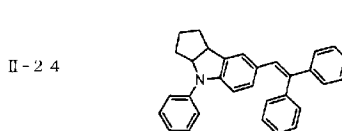
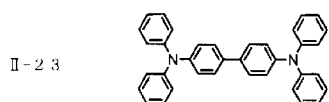
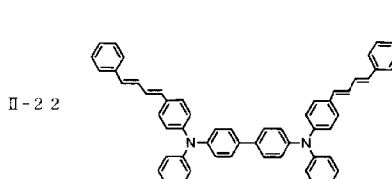
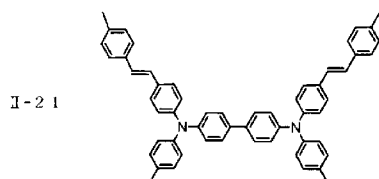
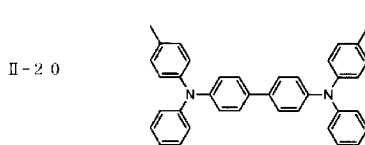
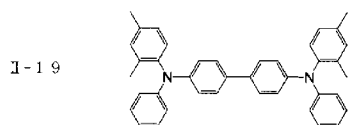
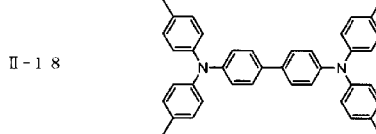
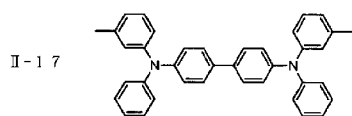
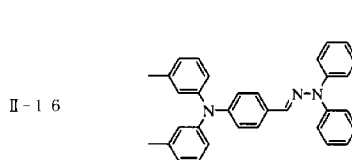
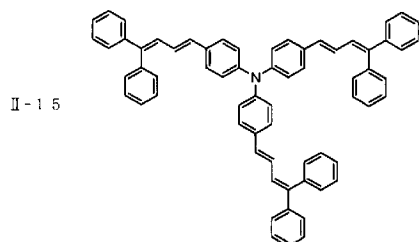
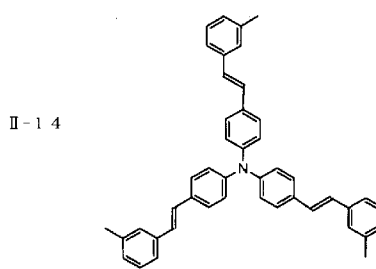
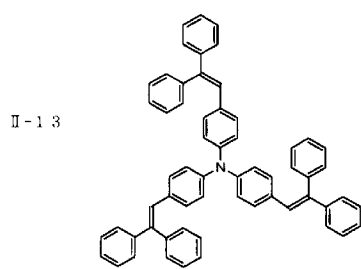
ルパーミエーションクロマトグラフィ) 分析において5, 000~250, 000が好適であり、より好適には10, 000~200, 000である。

[0048] また、電荷輸送層5の正孔輸送材料としては、各種ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ジアミン化合物、ブタジエン化合物、インドール化合物、アリールアミン化合物等を単独、あるいは適宜組み合わせて混合して用いることができる。かかる正孔輸送材料としては、例えば、以下の(11-1)~(11-30)に示すものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0049]

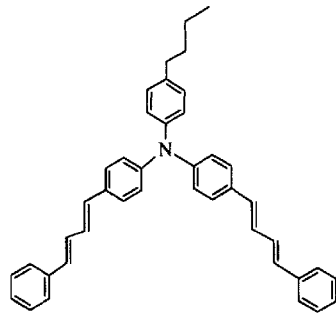


[0050]

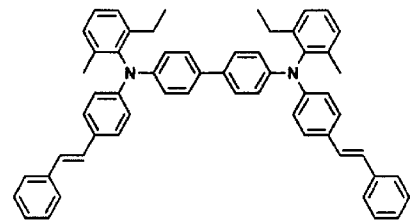


[0051]

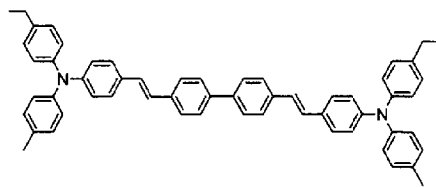
II-27



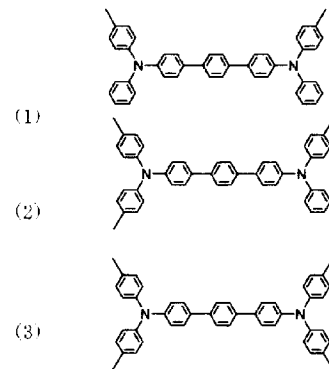
II-28



II-29



II-30



$$(1):(2):(3) = 1:2:1$$

[0052] さらに、電荷輸送層5の電子輸送材料としては、前述した所定の電子移動度を有するものの1種以上、および所望に応じそれ以外のものの1種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0053] 電荷輸送層5における樹脂バインダの含有量としては、電荷輸送層5の固形分に対して、好適には20～90質量%、より好適には30～80質量%である。電荷輸送層5における正孔輸送材料および電子輸送材料の総量の含有量としては、電荷輸送層5の固形分に対して、好適には10～80質量%、より好適には20～70質量%である。正孔輸送材料と電子輸送材料との比率は100:1～100:10でよい。

[0054] また、電荷輸送層5の膜厚としては、実用上有効な表面電位を維持するためには3～50 μm の範囲が好ましく、15～40 μm の範囲がより好ましい。

[0055] (正帯電単層型感光体)

正帯電単層型感光体の場合、単層型感光層3が、感光体の最表面層となる

。正帯電単層型感光体において、単層型感光層 3 は、主として電荷発生材料、電荷輸送材料としての正孔輸送材料および電子輸送材料、並びに、樹脂バインダからなる。

[0056] 単層型感光層 3 の樹脂バインダとしては、ビスフェノール A 型、ビスフェノール Z 型、ビスフェノール A 型-ビフェニル共重合体、ビスフェノール Z 型-ビフェニル共重合体などの他の各種ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを用いることができる。さらに、分子量の異なる同種の樹脂を混合して用いてもよい。

[0057] 単層型感光層 3 の電荷発生材料としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ顔料、アントアントロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、多環キノロン顔料、スクアリリウム顔料、チアピリリウム顔料、キナクリドン顔料等を使用することができる。これら電荷発生材料は、単独で、または、2 種以上を組み合わせ使用することが可能である。特に、本発明の感光体においては、アゾ顔料としては、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン顔料としては、N, N' -ビス (3, 5 -ジメチルフェニル) -3, 4 : 9, 10 -ペリレン-ビス (カルボキシイミド)、フタロシアニン系顔料としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンを用いることが好ましい。また、X 型無金属フタロシアニン、 τ 型無金属フタロシアニン、 ε 型銅フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン、Y 型チタニルフタロシアニン、アモルファス型チタニルフタロシアニン、特開平 8 - 209023 号公報、米国特許第 5736282 号明細書および米国特許第 5874570 号明細書に記載の Cu K α : X 線回析スペクトルにてブラッグ角 2θ が 9.6° を最大ピークとするチタニ

ルフタロシアニンを用いると、感度、耐久性および画質の点で著しく改善された効果を示すため、好ましい。

[0058] 単層型感光層 3 の正孔輸送材料としては、例えば、ヒドラゾン化合物、ピラズリン化合物、ピラズロン化合物、オキサジアゾール化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、スチリル化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等を使用することができる。これら正孔輸送材料は、単独で、または、2 種以上を組み合わせ使用することが可能である。本発明において用いられる正孔輸送材料としては、光照射時に発生する正孔の輸送能力が優れている他、電荷発生材料との組み合わせにおいて好適なものが好ましい。

[0059] 単層型感光層 3 の電子輸送材料としては、前述した所定の電子移動度を有するものの 1 種以上、および所望に応じそれ以外のものの 1 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0060] 単層型感光層 3 における樹脂バインダの含有量としては、単層型感光層 3 の固形分に対して、好適には 10～90 質量%、より好適には 20～80 質量%である。単層型感光層 3 における電荷発生材料の含有量は、単層型感光層 3 の固形分に対して、好適には、0.1～20 質量%、より好適には、0.5～10 質量%である。単層型感光層 3 における正孔輸送材料の含有量は、単層型感光層 3 の固形分に対して、好適には、3～80 質量%、より好適には、5～60 質量%である。単層型感光層 3 における電子輸送材料の含有量は、単層型感光層 3 の固形分に対して、好適には、1～50 質量%、より好適には、5～40 質量%である。

[0061] 単層型感光層 3 の膜厚は、実用的に有効な表面電位を維持するためには 3～100 μm の範囲が好ましく、5～40 μm の範囲がより好ましい。

[0062] (正帯電積層型感光体)

正帯電積層型感光体において、感光層は、電荷輸送層 5 および電荷発生層 4 を導電性支持体 1 側から順に有する。正帯電積層型感光体の場合、電荷発生層 4 が、感光体の最表面層となる。正帯電積層型感光体において、電荷輸

送層 5 は、主として正孔輸送材料および樹脂バインダとにより構成される。かかる正孔輸送材料および樹脂バインダとしては、負帯電積層型感光体の電荷輸送層 5 について挙げたものと同様の材料を用いることができる。電荷輸送層 5 の膜厚についても、負帯電積層型感光体と同様とすることができる。

[0063] 電荷輸送層 5 における樹脂バインダの含有量としては、電荷輸送層 5 の固形分に対して、好適には 20～90 質量%、より好適には 30～80 質量%である。電荷輸送層 5 における正孔輸送材料の含有量としては、電荷輸送層 5 の固形分に対して、好適には 10～80 質量%、より好適には 20～70 質量%である。

[0064] 電荷輸送層 5 上に設けられる電荷発生層 4 は、主として電荷発生材料、電荷輸送材料としての正孔輸送材料および電子輸送材料、並びに、樹脂バインダからなる。電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および樹脂バインダとしては、単層型感光体の単層型感光層 3 について挙げたものと同様の材料を用いることができる。各材料の含有量、および、電荷発生層 4 の膜厚についても、単層型感光体の単層型感光層 3 と同様とすることができる。

[0065] 本発明においては、積層型または単層型のいずれの感光層中にも、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることができる。さらに、膜硬度の調整や摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、複数種の無機酸化物を含ませることができる。シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、アルミナ、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫酸塩、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物の微粒子、または、4 フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粒子、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂等を含有してもよい。さらにまた、必要に応じて、電子写真特性を著しく損なわない範囲で、その他公知の添加剤を含有させることもできる。

[0066] また、感光層中には、耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることができる。

このような目的に用いられる化合物としては、トコフェロールなどのクロマノール誘導体およびエステル化化合物、ポリアリーラルカン化合物、ハイドロキノン誘導体、エーテル化化合物、ジエーテル化化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

[0067] (感光体の製造方法)

本発明の感光体の製造方法は、導電性支持体の表面に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化処理工程後の導電性支持体を水蒸気雰囲気中に曝す後処理工程と、を含み、後処理工程における水蒸気雰囲気量を $60 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以上とするものである。これにより、感光層に電子移動度の比較的高い電子輸送材料を用いた場合でもリーク現象の発生を抑制できる導電性支持体 1 を得ることができる。ここで、水蒸気雰囲気量とは、水蒸気雰囲気における飽和水蒸気量 (g/m^3) と相対湿度 ($\text{RH}\%$) との積である単位体積あたりの水蒸気量 ($(\text{g}/\text{m}^3) \cdot \text{RH}\%$) と、後処理工程における処理時間 (h) と、の積で表される水蒸気雰囲気中の総水蒸気量 ($(\text{g}/\text{m}^3) \cdot \text{RH}\% \cdot \text{h}$) を、温度 323 K における飽和水蒸気量 (g/m^3) に対する比として表した値であり、相対湿度 ($\text{RH}\%$) と時間 (h) との積として求められる。

[0068] 後処理工程において導電性支持体 1 を水蒸気雰囲気中に曝す際の条件としては、水蒸気雰囲気量を $60 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以上、好ましくは $90 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以上、さらに好ましくは $180 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以上とする。水蒸気雰囲気量が上記範囲よりも少ないと、アドミタンス値を上記範囲に調整して、耐圧性を向上することが困難となる。また、水蒸気雰囲気量が多すぎるとコスト性が悪化するので、水蒸気雰囲気量は、好ましくは $2000 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 未満、さらに好ましくは $1500 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以下、特に好ましくは $720 \text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以下とする。

[0069] 後処理工程における処理条件としては、水蒸気雰囲気量が上記範囲であればよいが、具体的な温度としては、例えば、293 K以上333 K以下の範囲で選択することができ、湿度としては、例えば、相対湿度20 RH%以上90 RH%以下の範囲、好ましくは30 RH%以上50 RH%以下の範囲で選択することができ、処理時間としては、例えば、1時間以上50時間以下の範囲、好ましくは3時間以上30時間以下の範囲で選択することができる。

[0070] 本発明の実施形態においては、上記後処理後の導電性支持体1上に、常法に従い、浸漬塗工法などにより、所望に応じ樹脂材料を含む下引き層を介して感光層を形成することで、感光体を製造することができる。

[0071] (電子写真装置)

本発明の感光体は、各種マシンプロセスに適用することにより所期の効果が得られるものであり、具体的には、帯電プロセスおよび転写プロセスとしては、ローラやブラシなどの帯電部材を用いた接触帯電方式、および、コロトロンやスコロトロンなどを用いた非接触帯電方式などのいずれも用いることができ、現像プロセスとしては、非磁性一成分、磁性一成分、二成分などの現像方式を用いた接触現像方式および非接触現像方式などのいずれも用いることができ、十分な効果を得ることができる。

[0072] 図2に、本発明の電子写真装置の一構成例の概略構成図を示す。図示する電子写真装置60は、導電性支持体1と、その外周面上に被覆された下引き層2および感光層300とを含む感光体7を搭載する。この電子写真装置60は、感光体7の外周縁部に配置された、帯電部材21と、この帯電部材21に印加電圧を供給する高圧電源22と、像露光部材23と、現像ローラ241を備えた現像器24と、給紙ローラ251および給紙ガイド252を備えた給紙部材25と、転写帯電器（直接帯電型）26と、から構成される。電子写真装置60は、さらに、クリーニングブレード271を備えたクリーニング装置27と、除電部材28とを含んでもよい。また、電子写真装置60は、カラープリンタとすることができる。

[0073] 本発明の電子写真装置は、少なくとも帯電プロセスおよび転写プロセスを備え、上記本発明の感光体が搭載されてなるものであり、帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式であるものである。前述したように、電子輸送材料を含有する感光層を備える感光体においては、特に、接触式の帯電プロセスまたは転写プロセスを有する電子写真装置に用いた場合に、リーク現象が発生しやすいという問題があるため、このような電子写真装置において、本発明は有用である。

[0074] また、帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが正帯電かつ接触式である場合、電子輸送材料を含有する感光層を備える感光体では、リーク現象がより発生しやすくなる。この理由を、負帯電型感光体について説明する。図5に、負帯電感光体における電荷の移動についての説明図を示す。

負帯電型感光体においては、通常、感光体の表面である電荷輸送層5の表面はマイナスに帯電し、導電性支持体1はプラスに帯電する。そのため、下引き層2にブロッキング機能を持たせて、導電性支持体1から感光層へのプラス電荷の注入を抑制している。これに対し、図5に示すように、負帯電型感光体の表面をプラス帯電させた場合、導電性支持体1の表面はマイナス帯電となる。下引き層2はマイナス電荷に対してブロッキング機能を有していないため、導電性支持体1から電荷発生層4に対しマイナス電荷が容易に移動する。さらに、電荷輸送層5が電子（マイナス電荷）の輸送能力を持つ電子輸送材料ETMを含むと、電荷発生層4から感光体表面まで電子が移動しやすくなる。このように、電荷輸送層5に電子輸送材料ETMを含む感光体の表面をプラスに帯電するプロセスを含む電子写真装置では、導電性支持体1から感光体表面への電荷が容易に移動し、これは電子輸送材料ETMの電子移動度が高い場合には特に顕著となる。このようなメカニズムにより、電子輸送材料を含有する感光層を備える感光体では、耐圧が低下してリーク現象が発生する可能性が高くなると考えられる。

[0075] 特に、帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式の

ローラ部材であって、上記接触式のローラ部材表面の回転方向の線速度が 200 mm/sec 以上、さらには 260 mm/sec 以上、もしくは 260 mm/sec 以上 500 mm/sec 以下である場合には、感光体の各部分がローラ部材と接触している時間が短いため、リーク現象が生じやすいと考えられることから、本発明の適用がより有用である。線速度が大きい電子写真プロセスでは、帯電または転写の電圧（電流）を高くし、さらにローラ部材の電気抵抗を下げることもある。特に、光疲労対策として感光層に電子輸送材料を添加した感光体に対し抵抗の小さなローラ部材を適用し、感光体表面をプラスに帯電すると、導電性支持体から電子が注入され、リークが発生しやすくなる。なお、ローラ部材と感光体とは共に回転してよい。

[0076] 本発明の実施形態の電子写真装置において帯電プロセスまたは転写プロセスに用いられる上記接触式のローラ部材の抵抗値としては、例えば、 $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ とすることができる。

実施例

[0077] 以下、本発明の具体的態様を、実施例を用いてさらに詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0078] アルミニウム合金を含む外径 30 mm の円筒状の導電性支持体を、脱脂剤（トップアルクリーン 101：奥野製薬工業（株）製）を用いて、濃度 30 g/l 、液温 60°C で3分間脱脂を行った後、純水で濯いだ。

[0079] 次に、遊離硫酸濃度 180 g/l 、アルミニウムイオン濃度 3 g/l 、液温 20°C の処理槽中で電流密度 0.74 A/dm^2 の条件で陽極酸化処理を行い、導電性支持体の外表面に、厚み $8\text{ }\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を形成した。その後、水洗を行い、下記の表中に示す処理剤を用いて封孔処理を行って、水洗した。

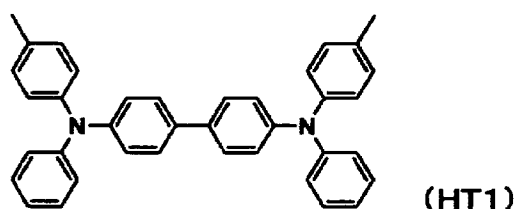
[0080] 得られた導電性支持体を、下記表中に示す条件に従い水蒸気雰囲気下で保管した。その後、得られた導電性支持体の表面のアドミタンス値を、Fischer社製のANOTESTを用いて、JIS H8683-3:201

3に準拠して、測定した。この導電性支持体を用いて、以下に従い、負帯電積層型感光体を製造した。

[0081] P-ビニルフェノール樹脂（商品名マルカリンカーMH-2：丸善石油化学（株）製）15質量部と、N-ブチル化メラミン樹脂（商品名ユーバン2021：三井化学（株）製）10質量部と、アミノシラン処理を施した酸化チタン微粒子75質量部とを、それぞれメタノールとブタノールとの750／150質量部の混合溶媒に溶解または分散させて調製した下引き層形成用塗布液に、上記導電性支持体を浸漬し、その後引き上げて、その外周に塗膜を形成した。これを温度130℃で30分間乾燥して、膜厚3μmの下引き層を形成した。

[0082] 次に、この下引き層上に、電荷発生材料としての特開昭64-17066号公報（米国特許4898799号）に記載のY型チタニルフタロシアニン15質量部、および、樹脂バインダとしてのポリビニルブチラール（エスレックB BX-1、積水化学工業（株）製）15質量部を、ジクロロメタン600質量部にサンドミル分散機にて1時間分散させて調製した電荷発生層形成用塗布液を浸漬塗工した。これを温度80℃で30分間乾燥して、膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。

[0083] さらに、この電荷発生層上に、正孔輸送材料として下記構造式（HT1）で示される化合物72質量部、下記の表中に示す電子輸送材料8質量部、および、樹脂バインダとしてのポリカーボネート樹脂（ユピゼータPCZ-500、三菱ガス化学（株）製）120質量部をジクロロメタン900質量部に溶解した後、シリコーンオイル（KP-340、信越ポリマー（株）製）を0.1質量部加えて調製した電荷輸送層形成用塗布液を浸漬塗工した。これを温度100℃で60分間乾燥して、膜厚25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。



[0084] (耐圧性の評価方法)

各感光体の表面に金電極 20 個をテープで貼り付け、金電極より +3 kV を 5 分印可して、リークの発生の有無を確認した。評価は 5 本について行い、リークの発生率を百分率で求めた。

[0085] (耐光性の評価方法)

開口を設けた黒紙で感光体を覆い、1000 lux の照度に調整した白色蛍光灯を 10 分間照射した。光は、開口部の感光体表面に照射され、黒紙で覆われた部分（非照射部）には照射されない。感光体電気特性試験装置シンシア 93FE（ジェンテック社製）を用い、温度 23℃、相対湿度 50% の環境下で、スコロトロン帯電方式により印加電圧を調整して非照射部の感光体表面電位が -300 V となるように帯電させ、非照射部と、照射部との表面電位差を測定した。差が 20 V 以下である場合を○（良）、20 V 以上である場合を×（不良）とした。

[0086] (コスト性の評価方法)

各感光体について、下記基準に従い、コスト性を評価した。

◎：水蒸気雰囲気での保管なしである場合。

○：水蒸気雰囲気量が 2000 RH%・h 未満である場合。

×：水蒸気雰囲気量が 2000 RH%・h 以上である場合。

[0087] これらの結果を、下記の表中に併せて示す。

[0088]

[表1]

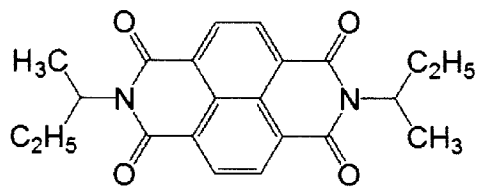
	Y値(アトミ タンス値) (μ S)	電子輸送材料		封孔 処理剤	水蒸気雰囲気保管条件				耐圧性 (リーク発 生率) (%)	耐光 性	コスト 性
		種類*4	移動度*2 ($\times 10^{-7} \text{cm}^2$ /V/sec)		温度 (K)	相対 湿度 (RH%)	保持 時間 (h)	水蒸気 雰囲気 量*3 (RH%・h)			
比較例1	100	ET2-3	4.5	酢酸ニッケル*1	—	—	—	0	30	○	◎
比較例2	95	ET2-3	4.5	純水	—	—	—	0	24	○	◎
比較例3	80	ET2-3	4.5	純水	323	30	1	30	10	○	○
比較例4	72	ET2-3	4.5	純水	323	30	2	60	4	○	○
比較例5	72	ET1-4	28	純水	323	30	2	60	10	○	○
比較例6	72	ET3-4	15	純水	323	30	2	60	6	○	○
比較例7	72	E-2	0.7	純水	323	30	2	60	0	×	○
比較例8	72	E-5	1.5	純水	323	30	2	60	2	○	○
比較例9	15	ET2-3	4.5	純水	323	50	50	2500	0	○	×
実施例1	60	ET2-3	4.5	酢酸ニッケル*1	323	30	3	90	0	○	○
実施例2	60	ET1-4	28	酢酸ニッケル*1	323	30	3	90	0	○	○
実施例3	43	ET2-3	4.5	純水	323	30	6	180	0	○	○
実施例4	35	ET2-3	4.5	酢酸ニッケル*1	323	30	24	720	0	○	○
実施例5	25	ET2-3	4.5	純水	323	50	30	1500	0	○	○
実施例6	60	E-5	1.5	酢酸ニッケル*1	323	30	3	90	0	○	○

*1) 濃度 6 g / リットルの酢酸ニッケルを用い、90℃で10分間処理した。

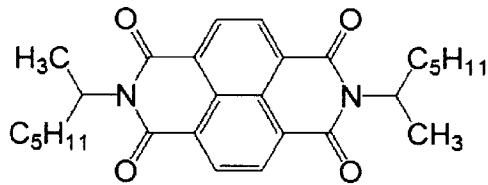
*2) 電界強度を 20 V / μ m としたときの電子移動度である。

*3) 相対湿度 (RH%) と時間 (h) との積として求められる。

*4) E-2 および E-5 としては、以下に示すものを用いた。



(E-2)



(E-5)

[0089] 上記表中の結果から、陽極酸化皮膜を有し、本発明に係るアドミタンス値を満足する導電性支持体を用いることで、耐圧性を高めて、良好なコスト性を保持しつつ、感光層に電子移動度が比較的高い電子輸送材料を用いた場合でもリーク現象の発生を抑制できることが確かめられた。

符号の説明

- [0090] 1 導電性支持体
2 下引き層
3 単層型感光層
4 電荷発生層
5 電荷輸送層
7 感光体
2 1 帯電部材
2 2 高圧電源
2 3 像露光部材
2 4 現像器
2 4 1 現像ローラ
2 5 給紙部材
2 5 1 給紙ローラ
2 5 2 給紙ガイド
2 6 転写帯電器（直接帯電型）

２ ７ クリーニング装置

２ ７ １ クリーニングブレード

２ ８ 除電部材

６ ０ 電子写真装置

３ ０ ０ 感光層

請求の範囲

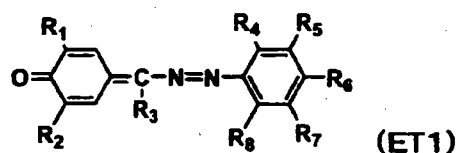
- [請求項1] アルミニウム合金を含む導電性支持体と、前記導電性支持体の表面に形成された陽極酸化皮膜と、前記陽極酸化皮膜上に形成された感光層と、を備える電子写真用感光体であって、
- 前記感光層が、電界強度を $20\text{ V} / \mu\text{m}$ としたときの電子移動度が $10^{-7}\text{ cm}^2 / \text{V} / \text{sec}$ 以上である電子輸送材料を含有し、かつ、前記陽極酸化皮膜を有する導電性支持体の表面のアドミタンス値が、 $25\text{ }\mu\text{S}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{S}$ 以下である電子写真用感光体。
- [請求項2] 請求項1記載の電子写真用感光体を製造する方法であって、
- 前記導電性支持体の表面に前記陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化処理工程後の前記導電性支持体を水蒸気雰囲気に曝す後処理工程と、を含み、前記後処理工程における水蒸気雰囲気量（前記水蒸気雰囲気における飽和水蒸気量（ g / m^3 ）と相対湿度（ $\text{RH}\%$ ）との積である単位体積あたりの水蒸気量（ $(\text{g} / \text{m}^3) \cdot \text{RH}\%$ ）と、前記後処理工程における処理時間（ h ）と、の積で表される前記水蒸気雰囲気中の総水蒸気量（ $(\text{g} / \text{m}^3) \cdot \text{RH}\% \cdot \text{h}$ ）を、温度 323 K における飽和水蒸気量（ g / m^3 ）に対する比として表した値）が $60\text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以上である電子写真用感光体の製造方法。
- [請求項3] 少なくとも帯電プロセスおよび転写プロセスを備え、請求項1記載の電子写真用感光体が搭載されてなる電子写真装置であって、
- 前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式である電子写真装置。
- [請求項4] 前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが正帯電かつ接触式である請求項3記載の電子写真装置。
- [請求項5] 前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式のローラ部材であって、前記接触式のローラ部材表面の回転方向の線速度が $200\text{ mm} / \text{sec}$ 以上である請求項3記載の電子写真装置

o

補正された請求の範囲
[2018年5月31日(31.05.2018)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) アルミニウム合金を含む導電性支持体と、前記導電性支持体の表面に形成された陽極酸化皮膜と、前記陽極酸化皮膜上に形成された感光層と、を備える負帯電積層型電子写真用感光体であって、
前記感光層が、電界強度を $20 \text{ V} / \mu\text{m}$ としたときの電子移動度が $10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{sec}$ 以上である電子輸送材料を含有し、かつ、前記陽極酸化皮膜を有する導電性支持体の表面のアドミタンス値が、 $25 \mu\text{S}$ 以上 $60 \mu\text{S}$ 以下である電子写真用感光体。

[請求項2] (追加) 前記電子輸送材料が、下記一般式 (ET1) ~ (ET3) で示される化合物および下記構造式 (E-5) で示される化合物のうちから選択される少なくとも1種以上である請求項1記載の電子写真用感光体。

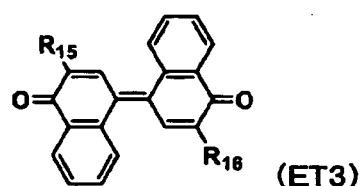


(式 (ET1) 中、 R_1 、 R_2 は、同一または異なって、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、 R_3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、 $R_4 \sim R_8$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェノキシ基、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、若しくは、ニトロ基を表し、または、2 つ以上の基が結合して環を形成してもよく、置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、

炭素数 1～6 のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、または、ハロゲン化アルキル基を表す)

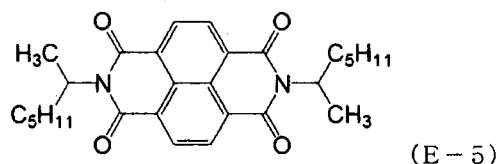


(式 (ET2) 中、 $R_9 \sim R_{14}$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、エステル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、アリル基、アミド基、アミノ基、アシル基、アルケニル基、アルキニル基、カルボキシ基、カルボニル基、カルボン酸基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、または、ハロゲン化アルキル基を表す)



(式 (ET3) 中、 R_{15} 、 R_{16} は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、エステル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、アリル基、アミド基、アミノ基、アシル基、アルケニル基、アルキニル基、カルボキシ基、カルボニル基、カルボン酸基、または、ハロゲン化アルキル基を表し、置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、水酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、また

は、ハロゲン化アルキル基を表す)



[請求項3] (補正後) 請求項1記載の電子写真用感光体を製造する方法であって、

前記導電性支持体の表面に前記陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程と、陽極酸化処理工程後の前記導電性支持体を水蒸気雰囲気曝す後処理工程と、を含み、前記後処理工程における水蒸気雰囲気量(前記水蒸気雰囲気における飽和水蒸気量(g/m^3)と相対湿度($\text{RH}\%$)との積である単位体積あたりの水蒸気量($(\text{g}/\text{m}^3) \cdot \text{RH}\%$)と、前記後処理工程における処理時間(h)との積で表される前記水蒸気雰囲気中の総水蒸気量($(\text{g}/\text{m}^3) \cdot \text{RH}\% \cdot \text{h}$)を、温度 323 K における飽和水蒸気量(g/m^3)に対する比として表した値)が $60\text{ RH}\% \cdot \text{h}$ 以上である電子写真用感光体の製造方法。

[請求項4] (補正後) 少なくとも帯電プロセスおよび転写プロセスを備え、請求項1記載の電子写真用感光体が搭載されてなる電子写真装置であって、

前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式である電子写真装置。

[請求項5] (補正後) 前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが正帯電かつ接触式である請求項4記載の電子写真装置。

[請求項6] (補正後) 前記帯電プロセスおよび転写プロセスのうち少なくとも1つが接触式のローラ部材であって、前記接触式のローラ部材表面の回転方向の線速度が $200\text{ mm}/\text{sec}$ 以上である請求項4記載の電子写真装置。

条約第19条(1)に基づく説明書

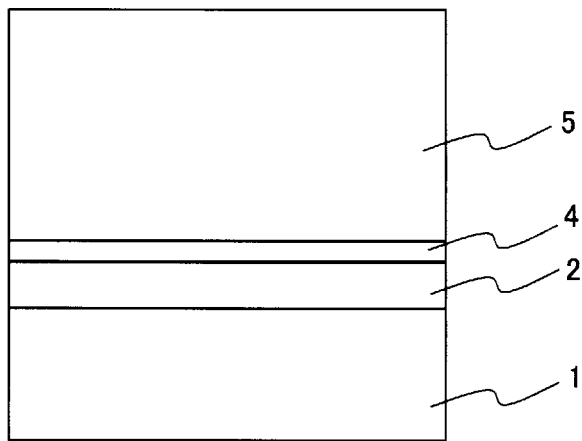
請求の範囲第1項について、電子写真用感光体を負帯電積層型電子写真用感光体に減縮いたしました。

請求の範囲第1項の補正の根拠は、明細書の段落[0016]、[0040]、[実施例]等の記載です。

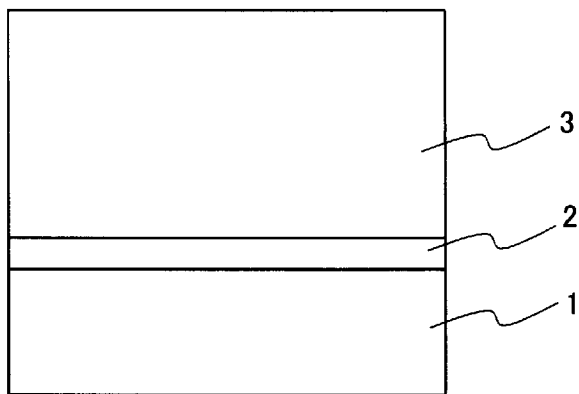
請求の範囲第2項を、明細書の段落[0028]、[0088]の記載に基づき追加いたしました。

請求の範囲第2項～第5項を第3項～第6項にそれぞれ繰り下げました。

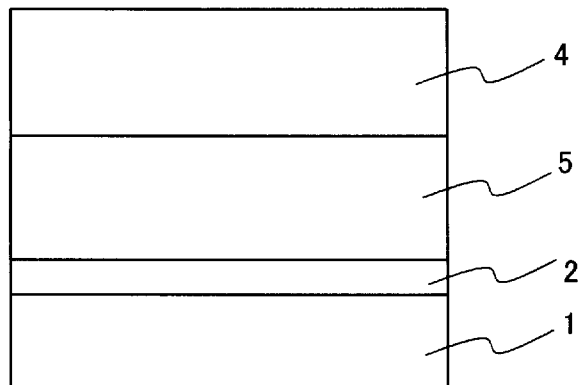
[図1]



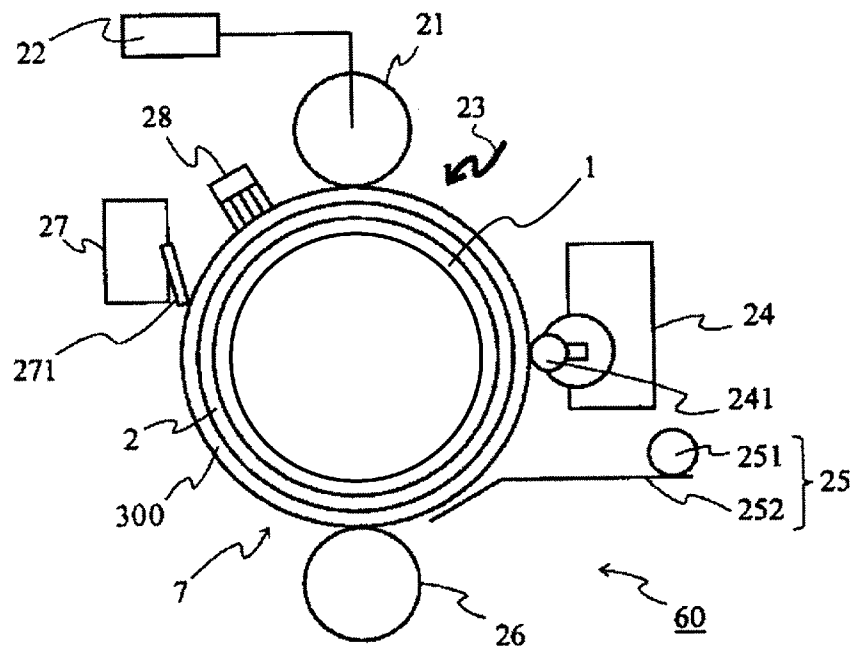
[図2]



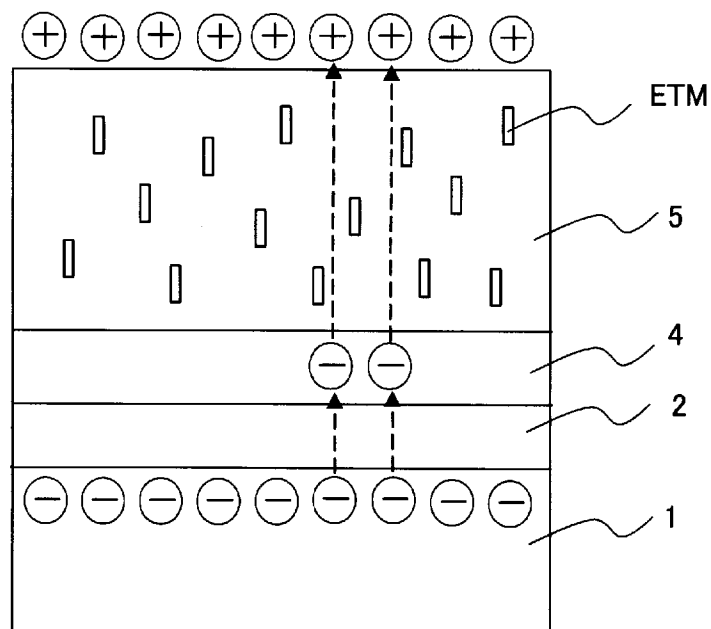
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03G5/10 (2006.01) i, G03G5/00 (2005.01) i, G03G5/06 (2006.01) i, G03G15/02 (2006.01) i, G03G15/14 (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)

Int. Cl. G03G5/10, G03G5/00, G03G5/06, G03G15/02, G03G15/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
Y	JP 7-209886 A (MITA KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 11 August 1995, paragraphs [0003], [0005], [0014], example 6 (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-214813 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 31 July 2002, paragraphs [0002]-[0008], table 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 8-248662 A (NEC CORP.) 27 September 1996, paragraphs [0007]-[0012] (Family: none)	2
Y	JP 10-148958 A (NEC NIIGATA, LTD.) 02 June 1998, paragraph [0079], example 5 & US 6051357 A, example 5	2



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
09.01.2018

Date of mailing of the international search report
23.01.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2017/037751

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-337465 A (SHARP CORP.) 07 December 2001, paragraphs [0010], [0029] (Family: none)	3-5
Y	JP 2005-37750 A (SHARP CORP.) 10 February 2005, paragraph [0174], fig. 1 & US 2007/0026334 A1, paragraph [0593], fig. 20, 21	3-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G5/10(2006.01)i, G03G5/00(2006.01)i, G03G5/06(2006.01)i, G03G15/02(2006.01)i,
G03G15/14(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. G03G5/10, G03G5/00, G03G5/06, G03G15/02, G03G15/14

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 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 年

国際調査で利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
Y	JP 7-209886 A（三田工業株式会社）1995.08.11, [0003]、[0005]、 [0014]、実施例6（ファミリーなし）	1 - 5
Y	JP 2002-214813 A（三菱化学株式会社）2002.07.31, [0002] - [0008]、[表1]（ファミリーなし）	1 - 5
Y	JP 8-248662 A（日本電気株式会社）1996.09.27, [0007] - [0012] （ファミリーなし）	2

☒ 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

0 9 . 0 1 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 1 . 2 0 1 8

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）

福田 由紀

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

2 H

9 1 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 10-148958 A (新潟日本電気株式会社) 1998.06.02, [0079] 実施例 5 & US 6051357 A, example 5	2
Y	JP 2001-337465 A (シャープ株式会社) 2001.12.07, [0010]、[0029] (ファミリーなし)	3 - 5
Y	JP 2005-37750 A (シャープ株式会社) 2005.02.10, [0174], 図 1 & US 2007/0026334 A1, [0593], figs 20-21	3 - 5