

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3848153号
(P3848153)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int.C1.

F 1

G03G 5/147 (2006.01)

G03G 5/147 504

G03G 5/06 (2006.01)

G03G 5/147 502

G03G 5/147 503

G03G 5/06 312

請求項の数 9 (全 51 頁)

(21) 出願番号

特願2001-389091 (P2001-389091)

(22) 出願日

平成13年12月21日 (2001.12.21)

(65) 公開番号

特開2003-186233 (P2003-186233A)

(43) 公開日

平成15年7月3日 (2003.7.3)

審査請求日

平成16年10月14日 (2004.10.14)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 横平

(72) 発明者 中田 浩一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 森川 陽介

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 齊藤 宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

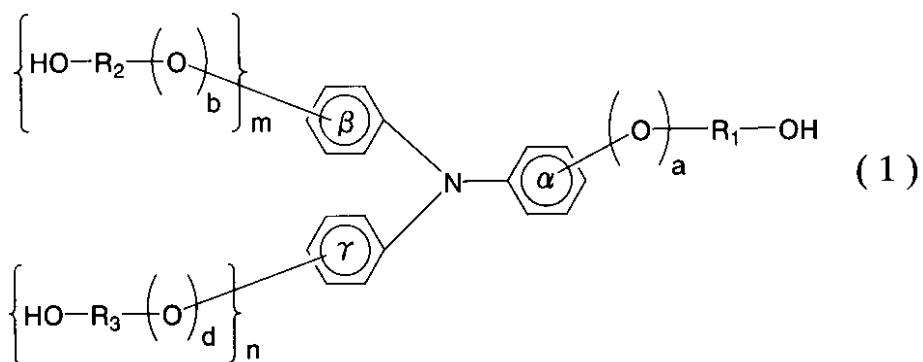
【請求項1】

導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が硬化性アクリル樹脂を含有し、かつヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】

前記ヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料が、下記式(1)～(3)のいずれかで示される化合物である請求項1に記載の電子写真感光体：

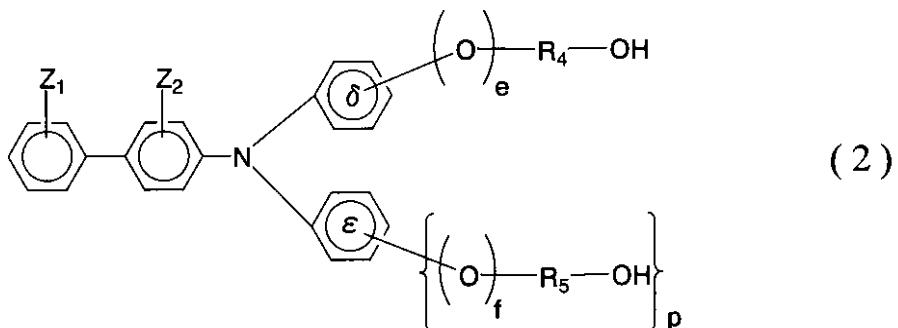
【化1】



(式中、R₁、R₂及びR₃はそれぞれ炭素数1～8の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示し、β及びγはそれぞれ置換基としてハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を1つ以上有してもよいベンゼン環を示し、a、b及びdは0又は1であり、m及びnは0又は1である)。

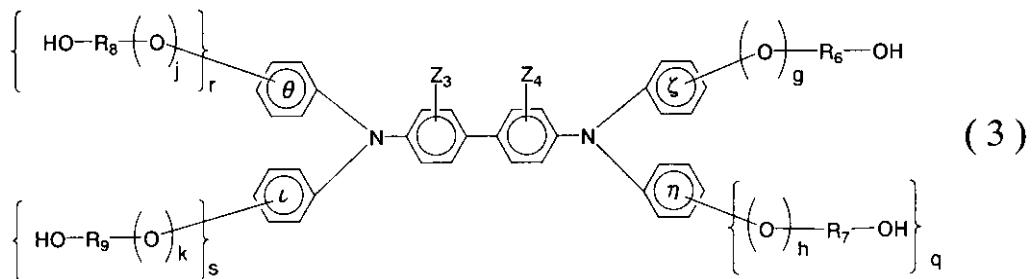
【化2】

20



(式中、R₄及びR₅はそれぞれ炭素数1～8の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示し、Z₁及びZ₂はそれぞれ置換基としてハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を1つ以上有してもよいベンゼン環を示し、e及びfは0又は1である。pは0又は1である。Z₁及びZ₂はそれぞれハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を示し、共同で環をなしてもよい)。

【化 3】



10

(式中、R₆、R₇、R₈及びR₉はそれぞれ炭素数1～8の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示し、θ、l及びηはそれぞれ置換基としてハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を1つ以上有してもよいベンゼン環を示し、g、h、j及びkは0又は1であり、q、r及びsは0又は1である。Z₃及びZ₄はそれぞれハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を示し、共同で環をなしてもよい)。

20

【請求項3】

前記保護層が導電性粒子を含有する請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記導電性粒子が表面処理されている、あるいはドープされている酸化スズである請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】

前記保護層がフッ素原子含有樹脂粒子、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒子及びアルミナ粒子の少なくとも1種を含有する請求項1～4のいずれかに記載の電子写真感光体。

30

【請求項6】

前記保護層がフッ素原子含有化合物及びシロキサン化合物の少なくとも1種類を含有する請求項1～5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段及び転写工程後の電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも1つの手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項8】

請求項1～6のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

40

【請求項9】

導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が、該感光層上の、反応性アクリル基又はメタクリル基を2つ以上有している硬化型アクリルモノマー又はオリゴマーと、上記式(1)～(3)で示される電荷輸送材料の少なくとも1つとを含む塗工膜中の、該硬化型アクリルモノマー又はオリゴマーを重合せしめたものであることを特徴とする電子写真感光体。

50

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、特定の樹脂と特定の化合物を含有する保護層を有する電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、安全性が高い、生産性に優れる及び安価である等の利点から、有機光導電性物質を用いた電子写真感光体の研究開発が活発に行われ、これ迄に数多くの提案がされ、実用化されてきている。10

【0003】

しかしながら、ポリ-N-ビニルカルバゾールに代表される光導電性ポリマーと、2,4,7-トリニトロフルオレン等から形成される電荷移動錯体とを主成分とする電子写真感光体は、感度、耐久性及び残留電位等の点で必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】

一方、電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別々の材料に分担させた機能分離型の電子写真感光体が、従来の有機電子写真感光体の欠点とされていた感度や耐久性に著しい改善をもたらした。また、機能分離型の電子写真感光体は、電荷発生材料と電荷輸送材料の各々の材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製できるという利点を有している。20

【0005】

電荷発生材料としては、種々のアゾ顔料、多環キノン顔料、フタロシアニン顔料、シアニン色素、スクエアリック酸染料及びピリリウム塩系色素等が知られている。また、電荷輸送材料としては、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物及びトリフェニルアミン化合物等が知られている。

【0006】

ところで、近年の高画質化及び高速・高耐久化に伴って、有機電子写真感光体にも更なる機械的耐久性の向上が求められている。

【0007】

また、近年、電子写真感光体を使用したプリンター、複写機及びファクシミリ等は多種多様な分野で使用されるようになり、より様々な環境においても常に安定した画像を提供することが更に厳しく要求されていて、感光層の表面特性に対する化学的、電気的、機械的衝撃に曝される可能性が高くなり、表面層に対する要求が厳しくなっている。30

【0008】

電子写真感光体は、上述のような電気的及び機械的外力が直接加えられるために、それらに対する耐久性が求められている。具体的には、摩擦による表面の磨耗や傷の発生、また、帯電時に発生するオゾンやNO_x等の活性物質の付着による表面層の劣化等に対する耐久性が要求される。

【0009】

更に、電子写真感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニング及び除電等の工程が繰り返し適用される。帯電及び露光により形成された静電潜像は、トナーといわれる微粒子状の現像剤によりトナー画像となる。更に、このトナー画像は転写手段により紙等の転写材に転写されるが、全てのトナーが転写されるわけではなく、一部が電子写真感光体上に残留トナーとして残る。40

【0010】

この残留トナーの量が多いと、転写材の画像は、更に転写不良が生じる所謂ボソ抜け状となり、画像の均一性に欠けるだけでなく、電子写真感光体へのトナーの融着やフィルミングの発生という問題が生じる。これらの問題に対して、電子写真感光体の表面層の離型性を向上することが求められている。50

【0011】

電子写真感光体に要求される上記のような要求を満たすために、各種の保護層を設ける試みがなされている。なかでも、樹脂を主成分とする保護層は数多く提案されている。例えば、特開昭57-30846号公報には樹脂に導電性粉末として金属酸化物を添加することにより体積抵抗を制御することのできる保護層が開示されている。

【0012】

電子写真感光体の保護層に金属酸化物を分散するのは、保護層自体の体積抵抗を制御し、電子写真プロセスの繰り返しに伴う電子写真感光体内での残留電位の増加を防止するのがその主な目的であり、他方、電子写真感光体用の保護層の適切な体積抵抗率は $10^{10} \sim 10^{15} \text{ cm}$ であることが知られている。¹⁰しかしながら、前記の範囲の体積抵抗率においては、保護層の体積抵抗はイオン電導によって影響を受け易く、そのために環境の変化によって体積抵抗が大きく変化する傾向にある。特に、金属酸化物を膜中に分散している場合には、金属酸化物表面の吸水性が高いために、全環境において、しかも、電子写真プロセスの繰り返しを行う際に、保護層の体積抵抗を前記範囲に保つことはこれまで非常に困難であった。

【0013】

特に高湿下においては、放置により体積抵抗が徐々に低下したり、また、帯電により発生するオゾンや NO_x 等の活性物質が表面に繰り返し付着することにより、電子写真感光体表面の体積抵抗の低下や表面層からのトナーの離型性の低下を引き起こし、所謂画像流れや画像ボケといったような欠陥が発生する、画像均一性が不十分になる等の問題があつた。²⁰

【0014】

また、一般的に保護層に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために、粒子の粒径が入射光の波長よりも小さいこと、すなわち、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。しかし、通常、金属酸化物粒子は樹脂溶液中において凝集する傾向があり、均一に分散しにくく、一旦分散しても二次凝集や沈殿が起こり易いので粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以下といつた微粒子の良好な分散膜を安定して生産することは非常に困難であった。更に、透明度や導電均一性を向上させる観点から特に粒径の小さい超微粒子（一次粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下）を分散することが好ましいが、このような超微粒子の分散性や分散安定性は更に悪くなる傾向にあった。³⁰

【0015】

上記の欠点を補うために、例えば、特開平1-306857号公報にはフッ素含有シランカップリング剤、チタネートカップリング剤あるいは $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{NCO}$ 等の化合物を添加した保護層が、特開昭62-295066号公報には結着樹脂中に、撥水処理することにより分散性及び耐湿性の向上した金属微粉末又は金属酸化物微粉末を分散した保護層が、特開平2-50167号公報には結着剤樹脂中にチタネートカップリング剤、フッ素含有シランカップリング剤及びアセトアルコキシリアルミニウムジイソプロピレートで表面処理された金属酸化物微粉末を分散した保護層が開示されている。

【0016】

また、本発明のようなヒドロキシ基を有する電荷輸送材料を保護層に含有する例としては、特開平10-228126号公報及び特開平10-228127号公報等に開示されている。⁴⁰

【0017】

しかし、これらの保護層においても、未だ近年の高耐久、高画質化の要求に応えるべく、表面への様々な衝撃や、磨耗や傷の発生に対する耐久性、トナーの離型性等の保護層として満足できる電子写真特性を示すものが得られていないのが現状である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、保護層として十分な機械的強度を有することに加えて、低湿環境下における残留電位の上昇が殆どなく、また、高湿環境下における画像ボケ、流れのない高品位⁵⁰

の画像を得ることができる電子写真感光体を提供することである。

【0019】

本発明の別の目的は、優れた離型性を有し、磨耗や傷の発生に対して優れた耐久性を有する表面性を有し、高品位の画質を保つことのできる電子写真感光体を提供することである。

【0020】

本発明の更に別の目的は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することである。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明に従って、導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が硬化性アクリル樹脂からなり、かつヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0022】

また、本発明に従って、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0024】

本発明者らは、前記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定のバインダー樹脂と特定の化合物を組み合わせて成形した保護層を有した電子写真感光体を用いることにより上記の問題を解決できることを見出すに至った。

【0025】

すなわち、本発明は導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が硬化性アクリル樹脂を含有し、かつヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つを有する電荷輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体より構成される。

【0026】

これらは、主に多官能性アクリルモノマーを3次元的に架橋することにより得られる硬化性アクリル樹脂層に対し、電荷輸送層と保護層の界面等に溜まった電荷を速やかに逸散させる作用のある特定の構造を有する電荷輸送材料を併せて含有することにより、保護層の機械的強度を損なうことなく、保護層を有する電子写真感光体の残留電位を低下させ、あらゆる環境下においても保護層膜の体積抵抗率の変動が小さく、低湿下における残留電位の上昇が殆どなく、また、高湿下における画像ボケ、流れのない高品位の画像を得ることができる電子写真感光体を提供するものである。

【0027】

上記のような、体積抵抗率の変動が小さくなった理由は定かではないが、硬化性アクリル樹脂中に本発明の電荷輸送材料を合わせて含有することで、アクリル樹脂の水分吸着部位を電荷輸送材料のヒドロキシ構造が塞ぐなどの作用により、外部からの水分の吸着が抑えられることで体積抵抗率の変動が小さくなったものと思われる。

【0028】

本発明における保護層に用いる結着樹脂である硬化性アクリル樹脂は、硬化型アクリルモノマー又はオリゴマーから形成される。アクリルモノマーは、反応性アクリル基又はメタクリル基等を有する化合物であり、特に、本発明の保護層のように3次元的に架橋重合を行うモノマーは、その分子中の反応性アクリル基又はメタクリル基等の数は2つ以上であることが好ましい。また、モノマー中の反応性アクリル基又はメタクリル基等の数が1つしかない化合物を用いる場合は、反応性アクリル基又はメタクリル基等の数が2つ以上あるモノマーと混合して用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

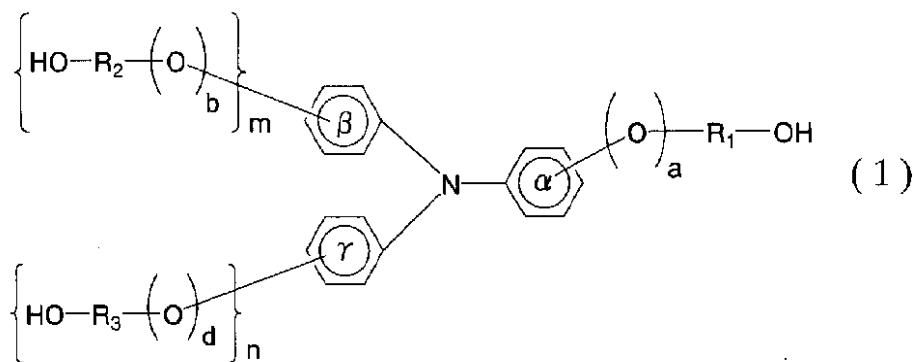
本発明に使用されるアクリル樹脂は、公知のアクリル樹脂であれば如何なるものを用いてもよい。本発明の保護層は、硬化性アクリルモノマー又はオリゴマーを溶剤等で溶解、希釈して得た塗工液を感光層上に塗工して成形するが、塗工後に重合反応が起きて硬化層を形成する。硬化重合の形態として、熱のみによる重合、又は、熱及び光開始剤と共に保護層を塗工後、加熱するか、若しくは光照射することで重合反応を起こし高分子硬化層を生成する。

【0030】

本発明のヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する該電荷輸送材料は、いかなる構造のものでもよく、特には下記式(1)～(3)のいずれかで表される特定の構造を有する化合物であることが好ましく、これらの少なくとも1種を含有する保護層を持つ電子写真感光体より構成されることが好ましい。

【0031】

【化4】



10

20

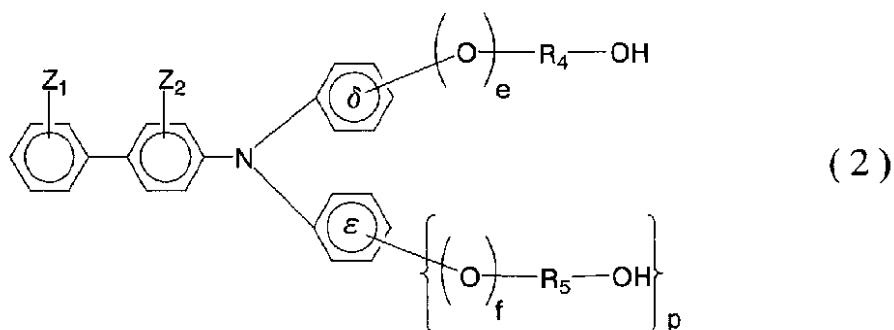
【0032】

式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ炭素数1～8の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示し、 β 、 α 及び γ はそれぞれ置換基としてハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を1つ以上有してもよいベンゼン環を示し、 a 、 b 及び d は0又は1であり、 m 及び n は0又は1である。

30

【0033】

【化5】



40

【0034】

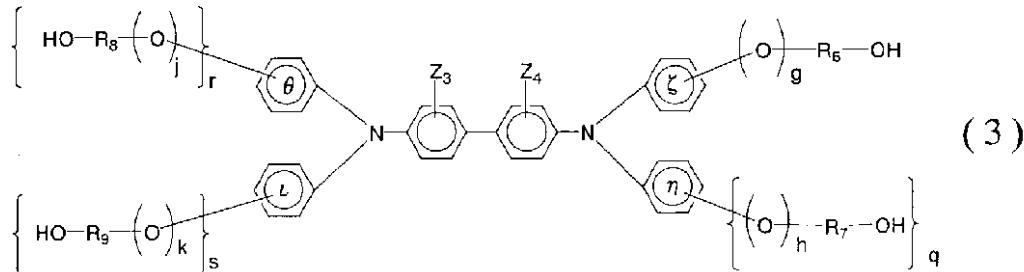
式中、 R_4 及び R_5 はそれぞれ炭素数1～8の枝分かれしてもよい2価の炭化水素基を示し、 δ 及び ε はそれぞれ置換基としてハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を1つ以上有してもよいベンゼン環を示し、 e 及び f は0又は1である。 p は0又は1である。 Z_1 及び Z_2 はそれぞれハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基

50

を有してもよい複素環基を示し、共同で環をなしてもよい。

【0035】

【化6】



【0036】

式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ炭素数 1 ~ 8 の枝分かれしてもよい 2 倍の炭化水素基を示し、 θ 、 η 及び ζ はそれぞれ置換基としてハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を 1 つ以上有してもよいベンゼン環を示し、 g 、 h 、 j 及び k は 0 又は 1 であり、 q 、 r 及び s は 0 又は 1 である。 Z_3 及び Z_4 はそれぞれハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよい複素環基を示し、共同で環をなしてもよい。 20

【0037】

上記式(1) ~ (3)における置換基等の構造について以下に詳しく説明する。

【0038】

式中、 R_1 ~ R_9 はそれぞれ炭素数 1 ~ 8 の枝分かれしてもよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基及びブチレン等の 2 倍の炭化水素基を示す。

【0039】

式中、 θ 、 η 、 ζ 及び L が示すベンゼン環が有してもよい置換基としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素等のハロゲン原子、置換基を有してもよいメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基、置換基を有してもよいメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、アンスリル基及びピレニル基等のアリール基、又は置換基を有してもよいピリジル基、チエニル基、フリル基及びキノリル基等の複素環基を示す。 30

【0040】

式中、 Z_1 ~ Z_4 はフッ素、塩素、臭素及びヨウ素等のハロゲン原子、置換基を有してもよいメチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基、置換基を有してもよいメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、アンスリル基及びピレニル基等のアリール基、又は置換基を有してもよいピリジル基、チエニル基、フリル基及びキノリル基等の複素環基を示す。また、 Z_1 と Z_2 及び Z_3 と Z_4 は共同でそれが結合しているビフェニル骨格を介して、フルオレン骨格やジヒドロフェナントレン骨格等の環状構造を形成してもよい。 40

【0041】

式(1) ~ (3)において有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基及びナフチルメチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピレニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフリル基及びジベンゾチオフェニル基等の芳香環基、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基及びナフトキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基及びシアノ基等が挙げられる。

【0042】

ただし、本発明においては、ヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料であればいかなる構造のものでもよく、式(1)～(3)に示される構造に限定されるものではない。

【0043】

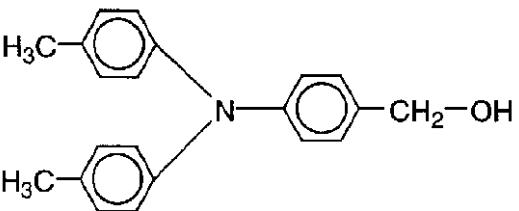
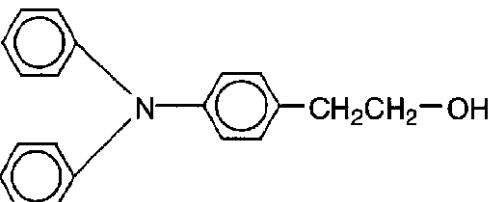
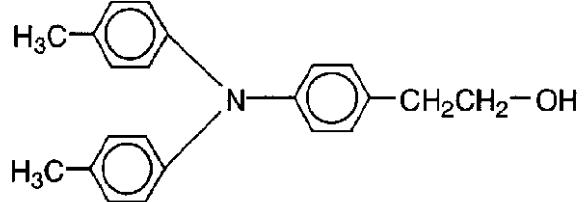
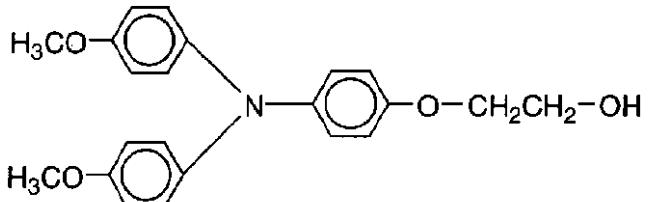
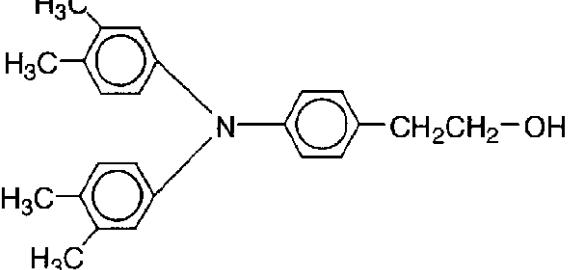
本発明に用いられる式(1)～(3)の特定の構造を有する電荷輸送材料は、保護層を作製するための塗工液中に均一に溶解又は分散させ、塗布して形成する。式(1)～(3)の電荷輸送材料と硬化性アクリル樹脂バインダーの混合割合は、質量比で、電荷輸送材料／アクリル樹脂バインダー=0.1/10～20/10が好ましく、特には0.5/10～10/10であることが好ましい。アクリル樹脂バインダーに対して電荷輸送材料が少な過ぎると残留電位低下の効果が小さくなり、多過ぎると保護層の強度を弱める可能性がある。10

【0044】

以下に、本発明で用いられるヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料の具体例を例示するが、本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。

【0045】

【化7】

No.	化 合 物 例	
1-1		10
1-2		
1-3		20
1-4		30
1-5		40

【 0 0 4 6 】
【 化 8 】

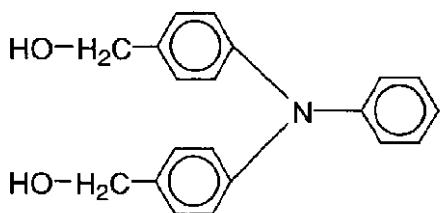
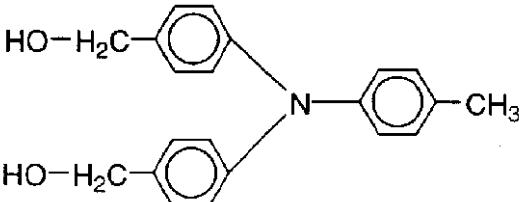
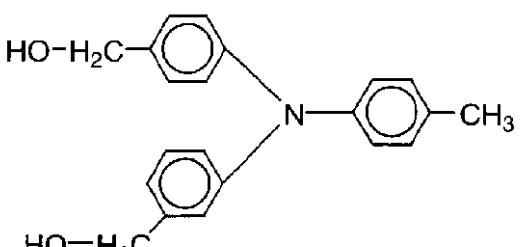
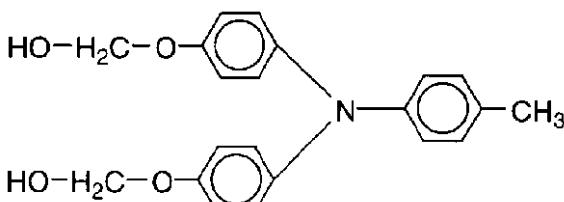
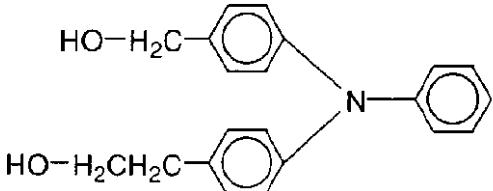
No.	化 合 物 例	
1-6		10
1-7		
1-8		20
1-9		30
1-10		40

【0047】

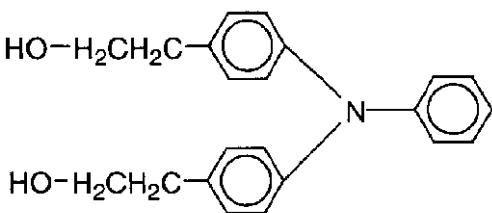
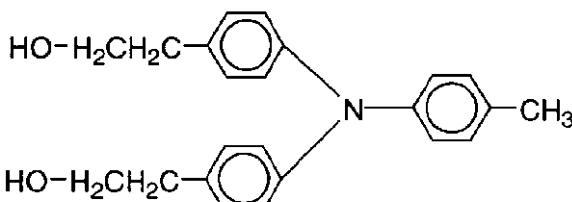
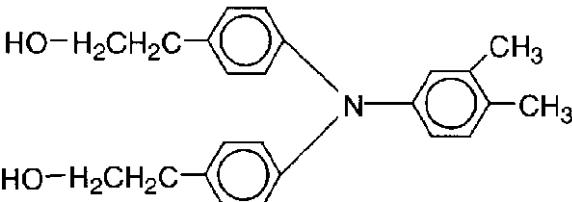
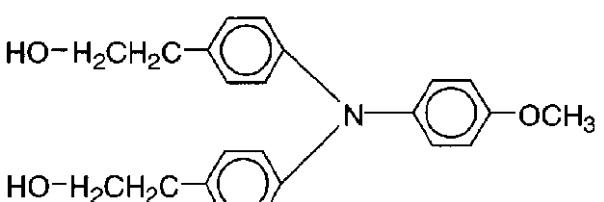
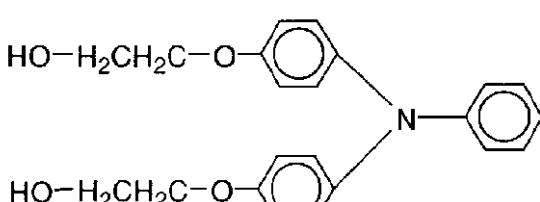
【化9】

No.	化 合 物 例	
1-11		10
1-12		
1-13		20
1-14		30
1-15		40

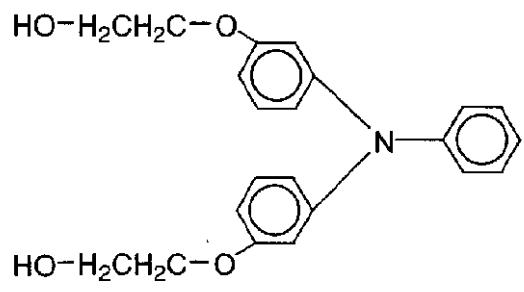
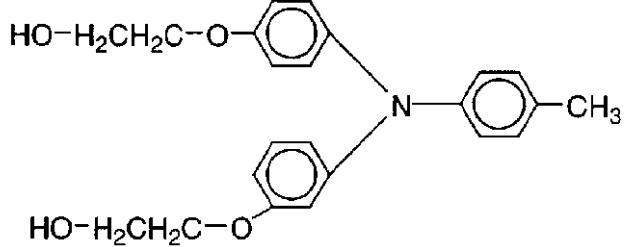
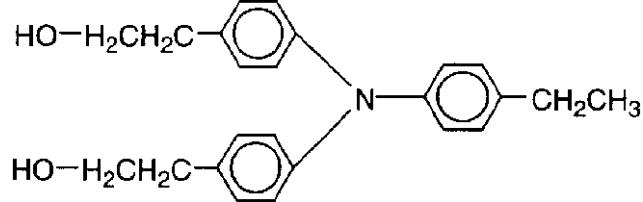
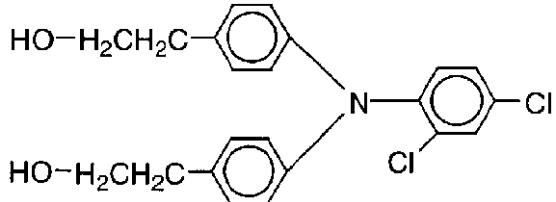
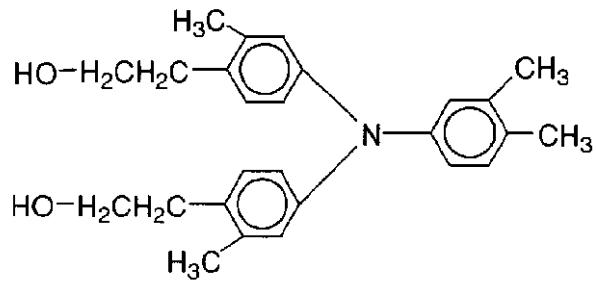
【0048】
【化10】

No.	化 合 物 例	
1-16		10
1-17		
1-18		20
1-19		30
1-20		40

【0049】
【化11】

No.	化 合 物 例	
1-21		10
1-22		
1-23		20
1-24		30
1-25		40

【 0 0 5 0 】
【 化 1 2 】

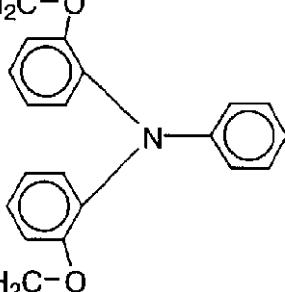
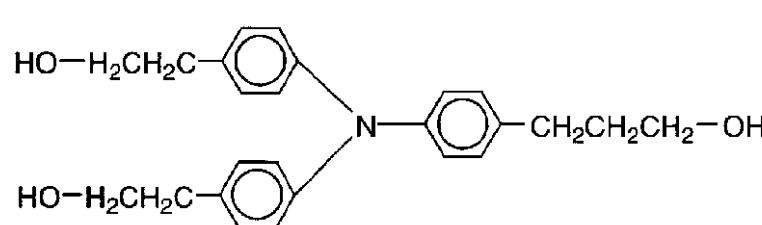
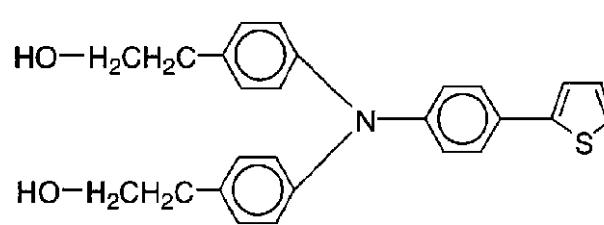
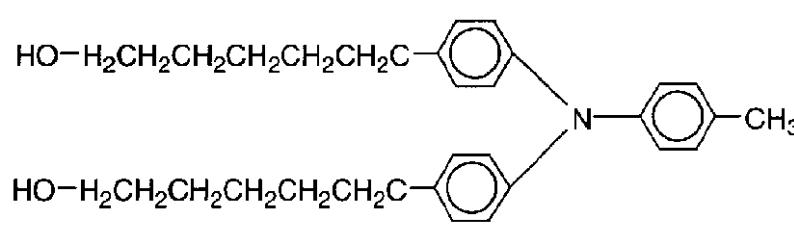
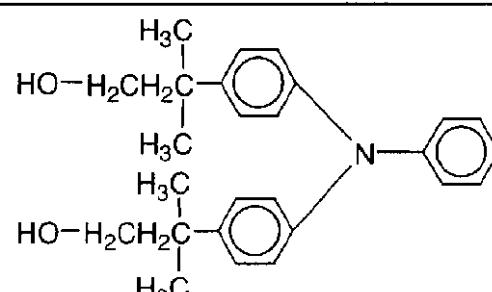
No.	化 合 物 例	
1-26	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ 	10
1-27	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ 	
1-28	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ 	20
1-29	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ 	30
1-30	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ 	40

【0051】
【化13】

No.	化 合 物 例	
1-31	<p>10</p>	
1-32		
1-33	<p>20</p>	
1-34	<p>30</p>	
1-35	<p>40</p>	

【0052】

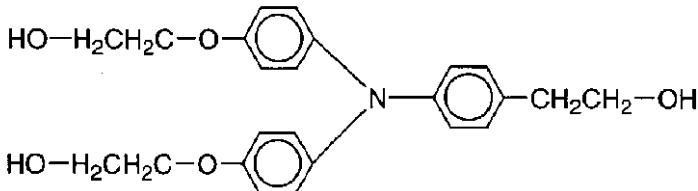
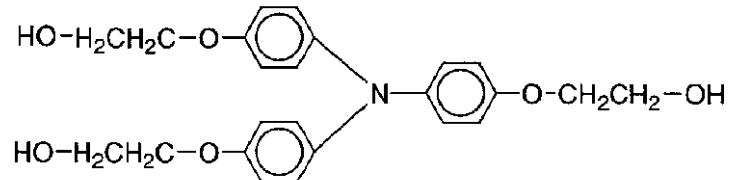
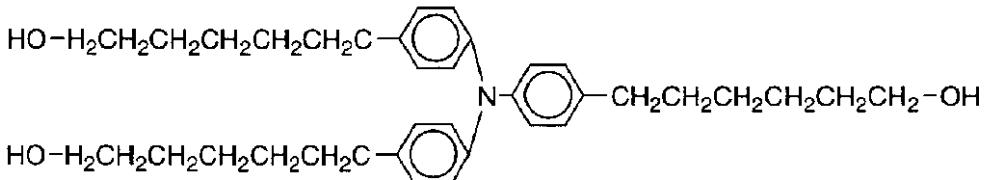
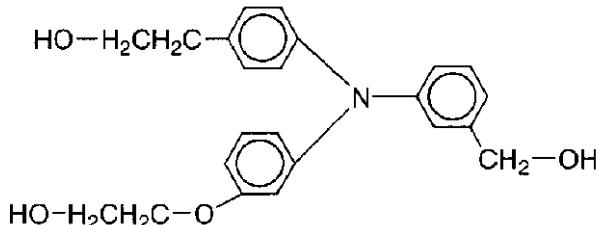
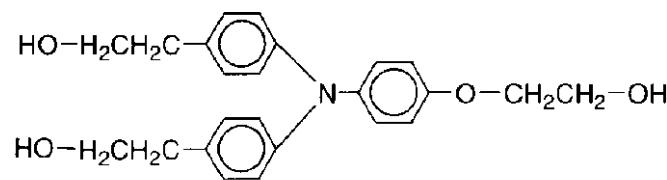
【化14】

No.	化 合 物 例	
1-36	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$  $\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$	10
1-37	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$  $\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$	
1-38	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$  $\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$	20
1-39	$\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$  $\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$	30
1-40	H_3C $\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ H_3C H_3C $\text{HO}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$ H_3C 	40

【 0 0 5 3 】
【 化 1 5 】

No.	化 合 物 例	
1-41		10
1-42		
1-43		20
1-44		30
1-45		40

【 0 0 5 4 】
【 化 1 6 】

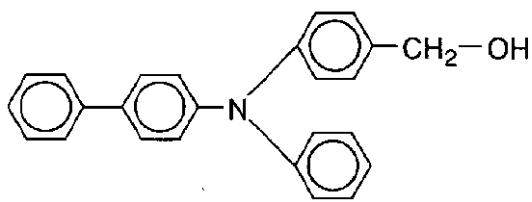
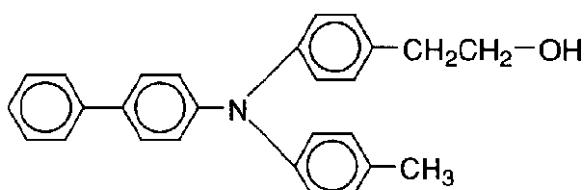
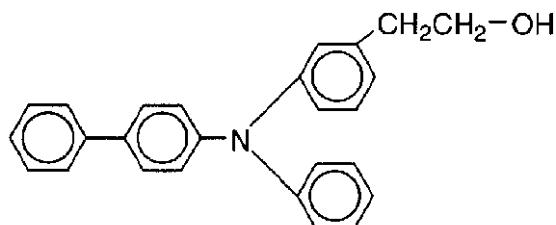
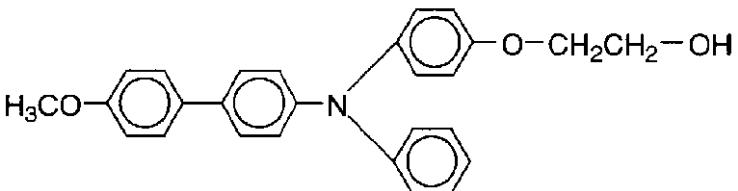
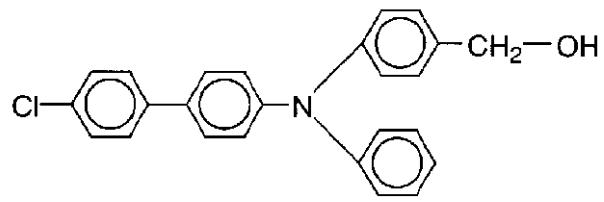
No.	化 合 物 例
1-46	 <p>HO-H₂CH₂C-O-C₆H₄-N-C₆H₄-CH₂CH₂-OH</p>
1-47	 <p>HO-H₂CH₂C-O-C₆H₄-N-C₆H₄-O-CH₂CH₂-OH</p>
1-48	 <p>HO-H₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂C-O-C₆H₄-N-C₆H₄-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-OH</p>
1-49	 <p>HO-H₂CH₂C-O-C₆H₄-N-C₆H₄-CH₂-OH</p>
1-50	 <p>HO-H₂CH₂C-O-C₆H₄-N-C₆H₄-O-CH₂CH₂-OH</p>

【0055】
【化17】

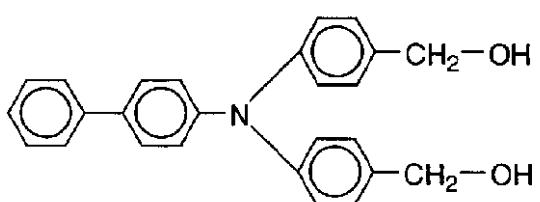
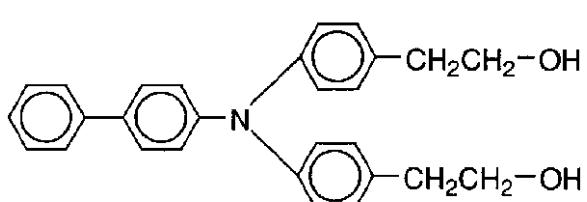
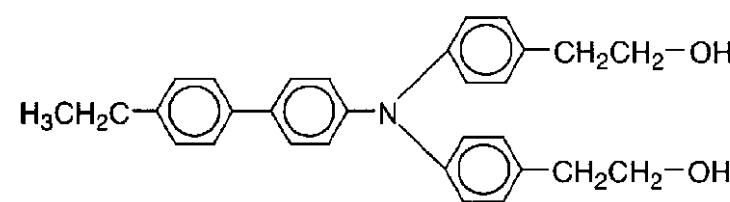
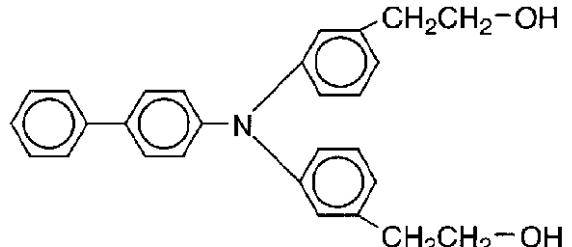
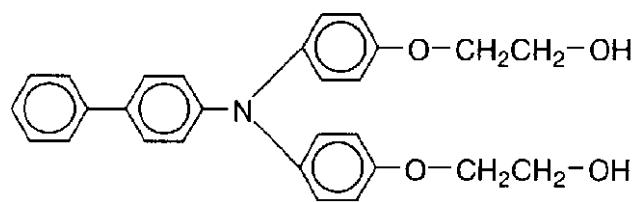
No.	化 合 物 例
1-51	<p>Chemical structure 1-51: A bisphenol A-like molecule. It consists of a central carbon atom bonded to two phenyl groups (represented by hexagons) and two hydroxyl groups (-OH). Each phenyl group is further substituted with a -CH₂CH₂C(=O)- group.</p>
1-52	<p>Chemical structure 1-52: A bisphenol A-like molecule. It consists of a central carbon atom bonded to two phenyl groups (one with a -CH₃ group and one with a -CH₂CH₂OH group) and two hydroxyl groups (-OH).</p>
1-53	<p>Chemical structure 1-53: A bisphenol A-like molecule. It consists of a central carbon atom bonded to two phenyl groups (each with a -CH₂CH₂CH₂O- group) and two hydroxyl groups (-OH).</p>

【 0 0 5 6 】

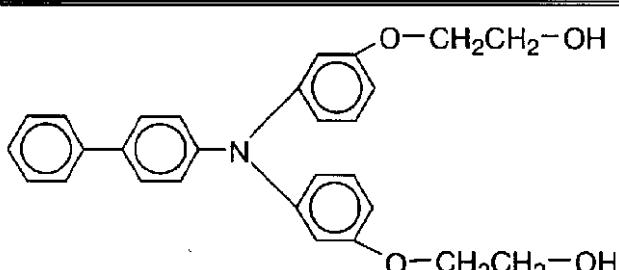
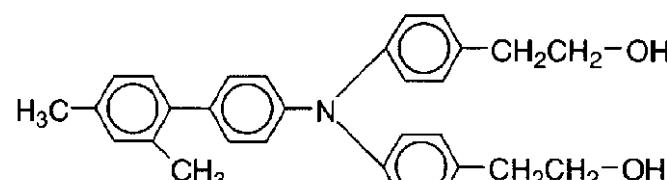
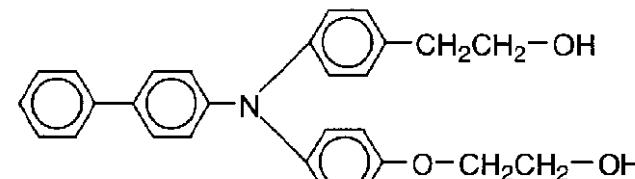
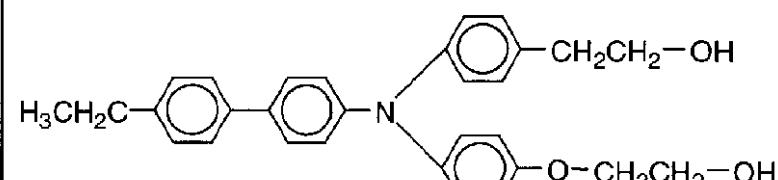
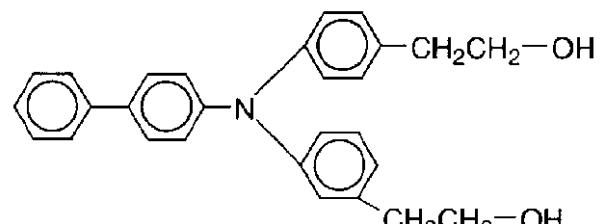
【 化 1 8 】

No.	化 合 物 例	
2-1		10
2-2		
2-3		20
2-4		30
2-5		40

【0057】
【化19】

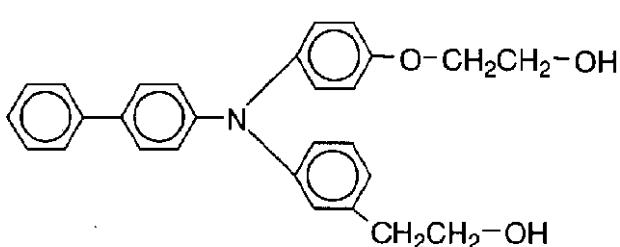
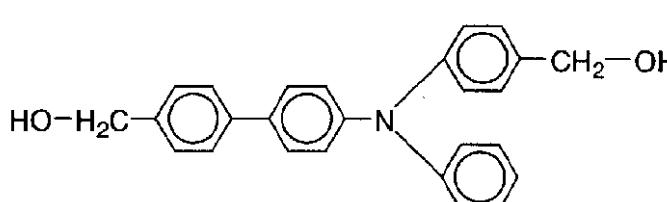
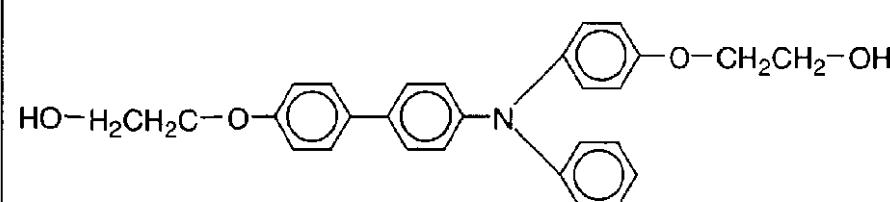
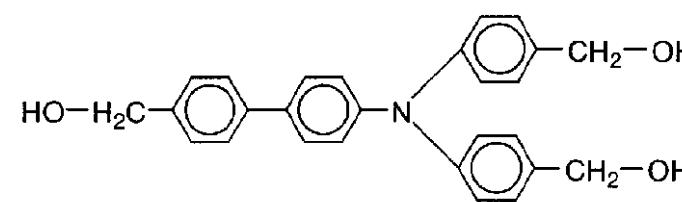
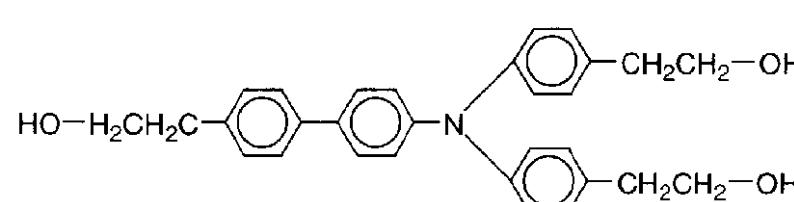
No.	化 合 物 例	
2-6		10
2-7		
2-8		20
2-9		30
2-10		40

【0058】
【化20】

No.	化 合 物 例	
2-11		10
2-12		
2-13		20
2-14		30
2-15		40

【 0 0 5 9 】

【 化 2 1 】

No.	化 合 物 例	
2-16		10
2-17		
2-18		20
2-19		30
2-20		40

【0060】
【化22】

No.	化 合 物 例	
2-21		10
2-22		
2-23		20
2-24		30
2-25		40

【0061】
【化23】

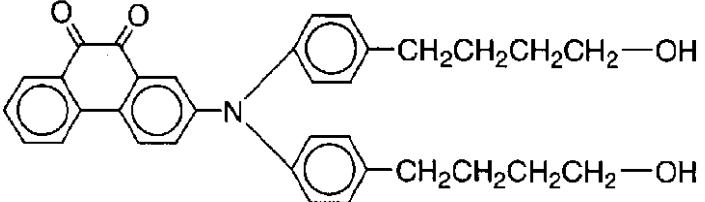
No.	化 合 物 例	
2-26		10
2-27		
2-28		20
2-29		30
2-30		40

【0062】
【化24】

No.	化 合 物 例	
2-31		10
2-32		
2-33		20
2-34		30
2-35		40

【0063】

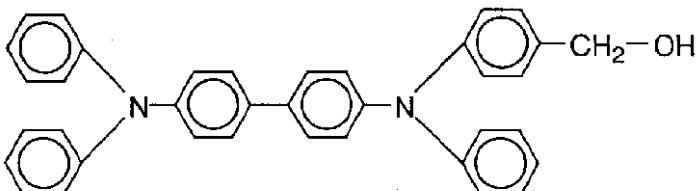
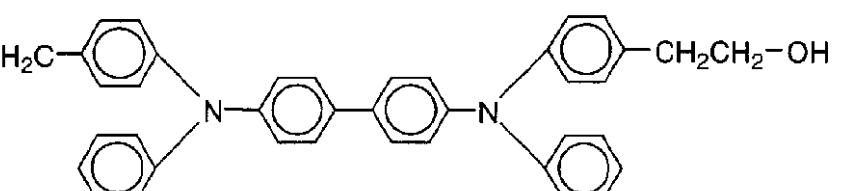
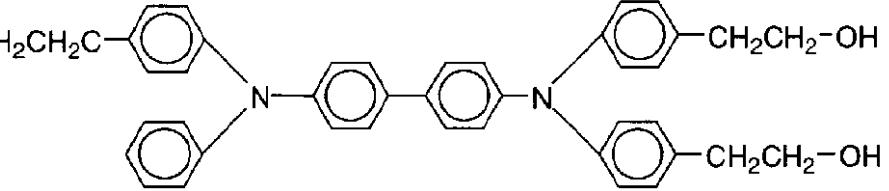
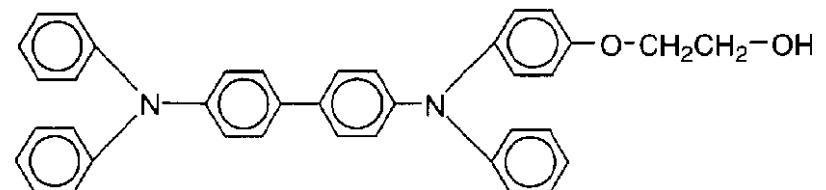
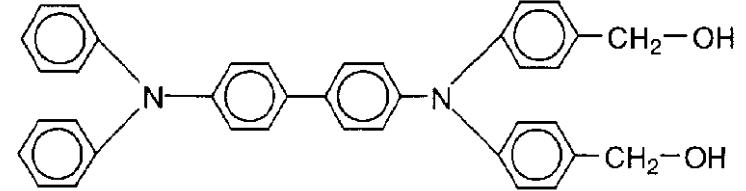
【化25】

No.	化 合 物 例
2-36	

10

【 0 0 6 4 】

【 化 2 6 】

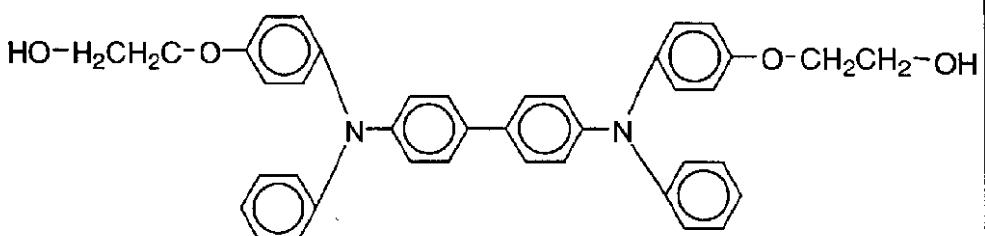
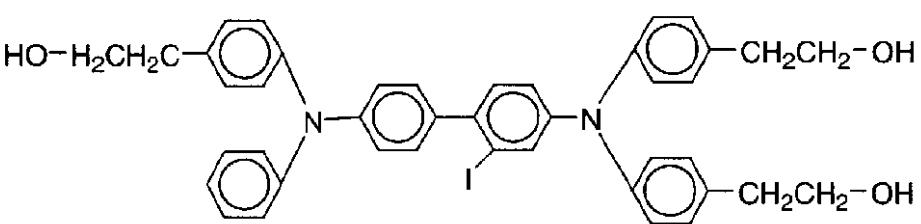
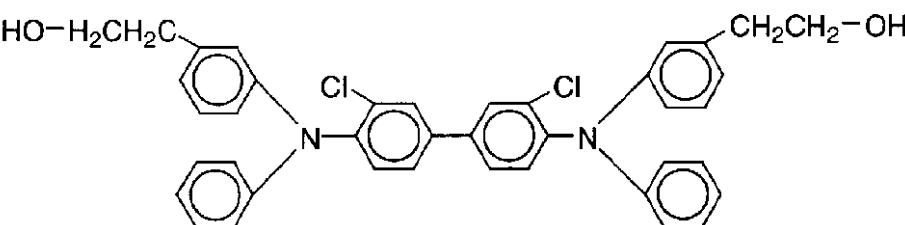
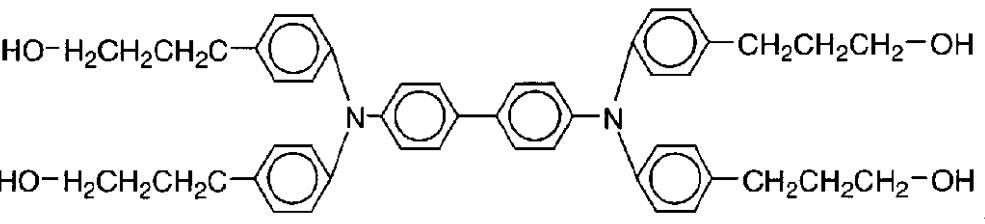
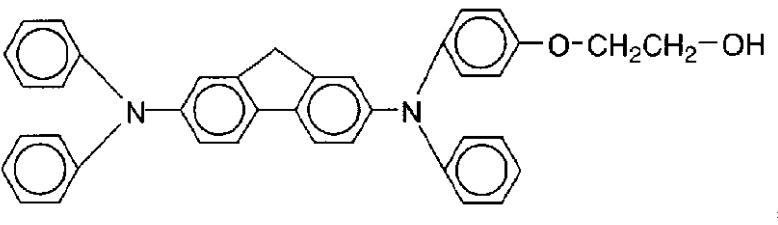
No.	化 合 物 例	
3-1		10
3-2		
3-3		20
3-4		30
3-5		40

【0065】

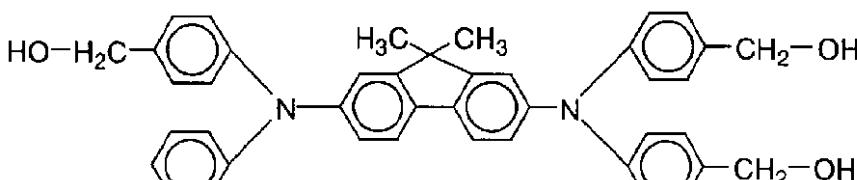
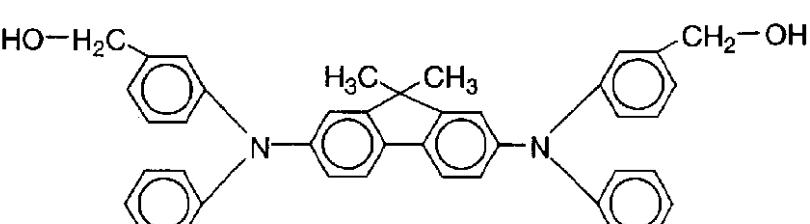
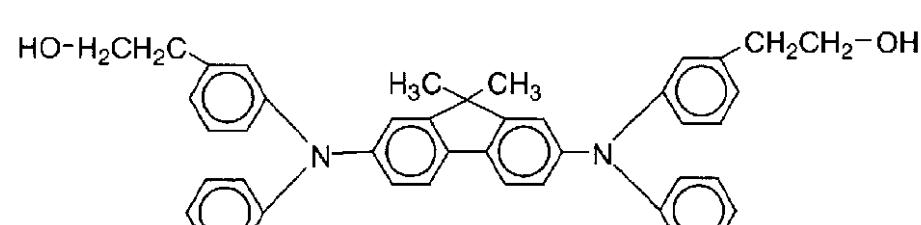
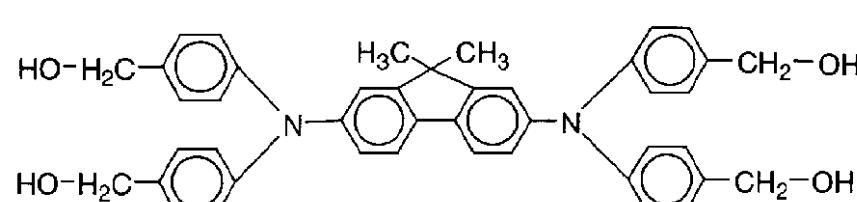
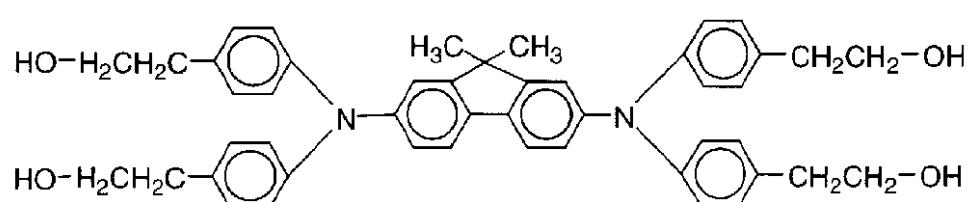
【化27】

No.	化 合 物 例
3-6	
3-7	
3-8	
3-9	
3-10	

【0066】
【化28】

No.	化 合 物 例	
3-11		10
3-12		
3-13		20
3-14		30
3-15		40

【0067】
【化29】

No.	化 合 物 例	
3-16		10
3-17		
3-18		20
3-19		30
3-20		40

【0068】
【化30】

No.	化 合 物 例	
3-21		10
3-22		
3-23		20

【 0 0 6 9 】

本発明の電子写真感光体の保護層には、硬化性アクリル樹脂とヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも1つ有する電荷輸送材料を含有するが、更に導電性粒子を含有させることにより、電子写真感光体の残留電位の低下を高い次元で達成することができる。

【 0 0 7 0 】

本発明において保護層に用いられる導電性粒子としては、金属、金属酸化物及びカーボンブラックが挙げられる。金属としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀及びステンレス等、又はこれらの金属をプラスチックの粒子の表面に蒸着したもの等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドープした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドープした酸化スズ及びアンチモンをドープした酸化ジルコニア等が挙げられる。これらは、単独で用いることも、2種以上を組み合わせて用いることもできる。2種以上を組み合わせて用いる場合は、単に混合しても、固溶体や融着の形にしてもよい。

【 0 0 7 1 】

また、本発明においては、上述した導電性粒子の中でも透明性の点で金属酸化物を用いることが好ましい。更に、これら金属酸化物の中でも酸化スズを用いることが特に好ましい。この酸化スズは、分散性や液安定性を改良する目的で後述の表面処理されていてもよく、抵抗制御性を良くする目的でアンチモンやタンタルをドープされていてもよい。

【 0 0 7 2 】

本発明において用いられる導電性粒子の平均粒径は、保護層の透明性の点で0.3μm以下が好ましく、特に0.1μm以下が好ましい。

【 0 0 7 3 】

樹脂と導電性粒子との割合は、直接的に保護層の体積抵抗率を決定する値であり、保護層

30

40

50

の体積抵抗率が $10^{10} \sim 10^{15}$ cmの範囲になるように設定するのが好ましく、特に $10^{11} \sim 10^{14}$ cmにすることが好ましい。

【0074】

膜強度的には、導電性粒子の量が増えれば増えるほど弱くなるため、導電性粒子の量は、保護層の体積抵抗及び残留電位が許容できる範囲において、少なくする方が好ましい。

【0075】

更に保護層表面に潤滑性を付与する目的で、フッ素原子含有樹脂粒子、シリカ粒子、シリコーン樹脂粒子及びアルミナ粒子の少なくとも1種を混合して用いてもよい。

【0076】

本発明に用いられるフッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体の中から1種あるいは2種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂粒子の分子量や粒子の粒径は適宜選択することができ、特に制限されるものではない。10

【0077】

また、潤滑性粒子の分散性安定、表面の滑り性改良、塗工面のレベリング性向上等の目的でフッ素原子含有化合物、シロキサン化合物を合わせて含有することができる。

【0078】

潤滑性粒子を導電性粒子と共に樹脂溶液中で相互の粒子を凝集させないために、フッ素原子含有化合物を導電性粒子の分散時に添加したり、また、導電性粒子の表面をフッ素原子含有化合物で表面処理するとよい。フッ素原子含有化合物を添加又は導電性粒子に表面処理を行うことにより、フッ素原子含有化合物のない場合に比べて、樹脂溶液中の導電性粒子とフッ素原子含有樹脂粒子の分散性及び分散安定性が格段に向上した。また、フッ素原子含有化合物を添加し導電性粒子を分散した液、又は表面処理を施した導電性粒子を分散した液に、フッ素原子含有樹脂粒子を分散することによって分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも非常に安定した分散性の良好な塗工液が得られる。20

【0079】

本発明におけるフッ素原子含有化合物としては、含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリコーンオイル及びフッ素系界面活性剤等が挙げられる。これらの化合物の好ましい化合物例を表1～表3に挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。30

【0080】

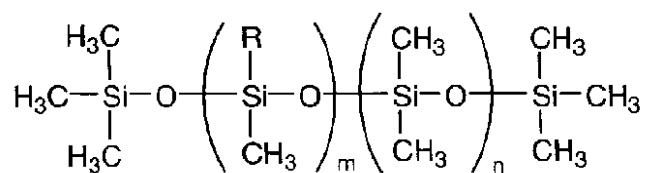
【表1】

含フッ素シランカップリング剤の具体例	
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
C ₄ F ₉ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	10
C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₃	
C ₁₀ F ₂₁ Si(OCH ₃) ₃	
C ₆ F ₁₃ CONHSi(OCH ₃) ₃	
C ₈ F ₁₇ CONHSi(OCH ₃) ₃	
C ₇ F ₁₅ CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
C ₇ F ₁₅ CONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	
C ₇ F ₁₅ COONHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	20
C ₇ F ₁₅ COSNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
C ₇ F ₁₅ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	
C ₈ F ₁₇ SO ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	30
C ₁₀ F ₂₁ CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	
C ₇ F ₁₅ CONHCH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ COC ₇ F ₁₅	
C ₇ F ₁₅ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ SO ₂ C ₈ F ₁₇	

【0 0 8 1】

【表 2】

フッ素変性シリコーンオイルの具体例



R : $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ m 及び n: 正の整数

【0 0 8 2】

【表 3】

フッ素系界面活性剤の具体例	
X-SO₂NRCH₂COOH	
X-SO₂NRCH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nH	
X-SO₂N(CH₂CH₂CH₂OH)₂	
X-RO(CH₂CH₂O)_nH	10
X-(RO)_nH	
X-(RO)_nR	
X-SO₂NRCH₂CHCH₂	
X-COOH , X-CH₂CH₂COOH	
X-ORCOOH	20
X-ORCH₂COOH , X-SO₃H	
X-ORSO₃H , X-CH₂CH₂OH	
X-CH₂OCH₂CHCH₂	
X-CH₂CH₂OCH₂CHCH₂	30
X-CO₂CH₂CHCH₂	
R: アルキル基、アリール基、アラルキル基	
X: -CF₃, -C₄F₉, -C₈F₁₇等のフッ化カーボン基	
n = 5,10,15	

10

20

30

40

【0083】

導電性粒子の表面処理方法としては、導電性粒子と表面処理剤とを適当な溶剤中で混合、分散し、表面処理剤を導電性粒子表面に付着させる。分散の方法としては、ボールミルやサンドミル等の通常の分散手段を用いることができる。次に、この分散溶液から溶剤を除去し、導電性粒子表面に固着させればよい。また、必要に応じて、この後に更に熱処理を行ってもよい。また、処理液中には反応促進のための触媒を添加することもできる。更に、必要に応じて表面処理後の導電性粒子に更に粉碎処理を施すことができる。

【0084】

導電性粒子に対するフッ素原子含有化合物の割合は、粒子の粒径、形状及び表面積等にも

50

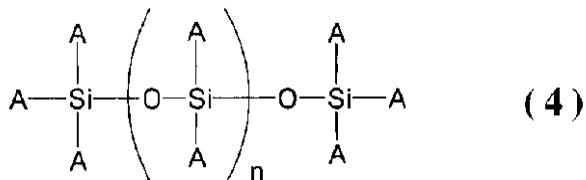
影響を受けるが、表面処理済みの導電性粒子全質量に対し 1 ~ 65 質量 % が好ましく、特には 1 ~ 50 質量 % が好ましい。

【0085】

更に、本発明においては、より環境安定性のある保護層とするために、下記式(4)で示されるシロキサン化合物を導電性粒子分散時に添加したり、又は、予め表面処理を施した導電性粒子を混合することにより、更に環境安定性により優れた保護層を得ることができる。

【0086】

【化31】



10

【0087】

式中、A は水素原子又はメチル基であり、かつ、A の全部における水素原子の割合は 0.1 ~ 50 % の範囲、n は 0 以上の整数である。

【0088】

このシロキサン化合物を添加後に分散した塗工液、又はこれを表面処理した導電性微粒子を溶剤に溶かした接着樹脂中に分散することによって、分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも安定した分散性の良好な塗工液が得られ、また、この塗工液より形成した保護層は透明性が高く、耐環境性に特に優れた膜が得られた。

20

【0089】

式(4)で示されるシロキサン化合物の分子量は特に制限されるものではないが、表面処理をする場合は、その容易さから粘度が高過ぎない方がよく、重量平均分子量で数百~数万程度が適当である。

【0090】

表面処理の方法としては、湿式と乾式の二通りがある。湿式では導電性粒子を式(4)で示されるシロキサン化合物とを溶剤中で分散し、該シロキサン化合物を粒子表面に付着させる。分散の手段としては、ボールミルやサンドミル等の一般的な分散手段を使用することができる。次に、この分散溶液を導電性粒子表面に固着させる。この熱処理においては、シロキサン中の Si - H 結合が熱処理過程において空気中の酸素によって水素原子の酸化が起こり、新たなシロキサン結合ができる。その結果、シロキサンが 3 次元構造にまで発達し、導電性粒子表面がこの網状構造で包まれる。このように表面処理は、該シロキサン化合物を導電性粒子表面に固着させることによって完了するが、必要に応じて処理後の微粒子に粉碎処理を施してもよい。乾式処理においては、溶剤を用いずに該シロキサン化合物と導電性粒子とを混合し混練を行うことによってシロキサン化合物を粒子表面に付着させる。その後は、湿式処理と同様に熱処理や粉碎処理を施して表面処理を完了する。

30

【0091】

保護層の塗工液を分散する溶剤としては、アクリル樹脂モノマー等を良く溶解し、式(1)~(3)で示される電荷輸送材料も良く溶解し、導電性粒子を用いる場合はその分散性が良く、更にフッ素原子含有化合物、フッ素原子含有樹脂粒子、シロキサン化合物を用いる場合はその相溶性や処理性が良好で、なお更に保護層の塗工液と接触する電荷輸送層に悪影響を与えない溶剤が好ましい。

40

【0092】

従って、溶剤としては、メタノール、エタノール及び 2 - プロパノール等のアルコール類、アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル及び酢酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類又はクロロベンゼン及びジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素類等が使

50

用可能であり、更にこれらを混合して用いてもよい。これらの中でも最も好適な溶剤は、メタノール、エタノール及び2-プロパノール等のアルコール類である。

【0093】

本発明の保護層の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法及びブレードコーティング法等の一般的な塗工方法を用いることができる。

【0094】

本発明の保護層の膜厚は、薄過ぎると電子写真感光体の耐久性を損ない、厚過ぎると保護層を設けたことによる残留電位が上昇するため、適度な厚さにする必要がある。具体的には0.1μm～10μmの範囲が好ましく、特には0.5μm～7μmの範囲が好ましい。
10

【0095】

本発明においては、前記保護層中に、帯電時に発生するオゾンやNO_x等の活性物質の付着による表面層の劣化等を防止する目的で、酸化防止剤の添加材を加えてもよい。

【0096】

次に、感光層について以下に説明する。

【0097】

本発明の電子写真感光体は、主に積層構造を有することが好ましい。図1(a)の電子写真感光体は、導電性支持体4の上に電荷発生層3、電荷輸送層2が順に設けており、更に最表面に保護層1を設けている。また、図1(b)及び(c)の様に導電性支持体と電荷発生層の間に、結着層5、更には干渉縞防止等を目的とする下引き層6を設けてもよい。
20

【0098】

導電性支持体4としては、支持体自身が導電性を持つもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金及びステンレス等の金属を用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金又は酸化インジウム・酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成された層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微粒子（例えば、カーボンブラック、酸化スズ、酸化チタン及び銀粒子等）を適當なバインダーと共にプラスチックや紙に含浸した支持体、導電性バインダーを有するプラスチック等を用いることができる。

【0099】

また、導電性支持体と感光層の間には、バリアー機能と接着機能を持つ結着層（接着層）を設けることができる。結着層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電気的破壊に対する保護等のために形成される。結着層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン・アクリル酸コポリマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン又は酸化アルミニウム等によって形成できる。結着層の膜厚は、5μm以下が好ましく、特には0.1～3μmが好ましい。
30

【0100】

本発明に用いられる電荷発生材料としては、(1)モノアゾ、ジスアゾ及びトリスアゾ等のアゾ系顔料、(2)金属フタロシアニン及び非金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、(3)インジゴ及びチオインジゴ等のインジゴ系顔料、(4)ペリレン酸無水物及びペリレン酸イミド等のペリレン系顔料、(5)アンスラキノン及びピレンキノン等の多環キノン系顔料、(6)スクワリリウム色素、(7)ピリリウム塩及びチアピリリウム塩類、(8)トリフェニルメタン系色素、(9)セレン、セレン・テルル及びアモルファシリコン等の無機物質、(10)キナクリドン顔料、(11)アズレニウム塩顔料、(12)シアニン染料、(13)キサンテン色素、(14)キノンイミン色素、(15)スチリル色素、(16)硫化カドミウム及び(17)酸化亜鉛等が挙げられる。
40

【0101】

電荷発生層に用いる結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノ
50

ール樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂及び塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独、混合あるいは共重合体ポリマーとして1種又は2種以上用いることができる。

【0102】

電荷発生層用塗工液に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類又は芳香族化合物等を用いることができる。

【0103】

電荷発生層3は、前記の電荷発生材料を0.3~4倍量の結着樹脂及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター又はロールミル等の方法で十分に分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは、5μm以下が好ましく、特に0.01~1μmの範囲が好ましい。

【0104】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤及び公知の電荷発生材料を必要に応じて添加することもできる。

【0105】

用いられる電荷輸送材料としては、各種トリアリールアミン系化合物、各種ヒドラゾン系化合物、各種スチリル系化合物、各種スチルベン系化合物、各種ピラゾリン系化合物、各種オキサゾール系化合物、各種チアゾール系化合物及び各種トリアリールメタン系化合物等が挙げられる。

【0106】

電荷輸送層2を形成するのに用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂及び不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂及びジアリルフタレート樹脂が挙げられる。

【0107】

電荷輸送層2は、一般的には前記の電荷輸送材料と結着樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送材料と結着樹脂との混合割合は、2:1~1:2程度である。溶剤としては、アセトン及びメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル及び酢酸エチル等のエステル類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、クロロホルム及び四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法及びスピナーコーティング法等のコーティング法を用いることができ、乾燥は10~200が好ましく、より好ましくは20~150の範囲の温度で、5分~5時間が好ましく、より好ましくは10分~2時間の時間で送風乾燥又は静止乾燥下で行うことができる。

【0108】

電荷輸送層は、上述の電荷発生層と電気的の接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これ等の電荷キャリアを保護層との界面まで輸送する機能を有している。この電荷輸送層は電荷キャリアを輸送する限界があるので必要以上に膜厚を厚くすることができないが、5~40μmが好ましく、特には7~30μmの範囲が好ましい。

【0109】

更に、電荷輸送層中に酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤及び公知の電荷輸送材料を必要に応じて添加することもできる。

【0110】

本発明では更に、この電荷輸送層の上に前記保護層を塗布、硬化させて成膜することで完

10

20

30

40

50

成される。

【0111】

図2に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成を示す。

【0112】

図2において、11はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸12を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体11は、回転過程において、一次帯電手段13によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段(不図示)から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された露光光14を受ける。こうして電子写真感光体11の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。
10

【0113】

形成された静電潜像は、次いで現像手段15によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体11と転写手段16との間に電子写真感光体11の回転と同期して取り出されて給送された転写材17に、電子写真感光体11の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段16により順次転写されていく。

【0114】

トナー画像の転写を受けた転写材17は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段18へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物(プリント、コピー)として装置外へプリントアウトされる。
20

【0115】

像転写後の電子写真感光体11の表面は、クリーニング手段19によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段(不図示)からの前露光光20により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段13が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0116】

本発明においては、上述の電子写真感光体11、一次帯電手段13、現像手段15及びクリーニング手段19等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段13、現像手段15及びクリーニング手段19の少なくとも1つを電子写真感光体11と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段22を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ21とすることができる。
30

【0117】

また、露光光14は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0118】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも幅広く適用し得るものである。
40

【0119】

【実施例】

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

【0120】

(実施例1)

10

20

30

40

50

30mm×260.5mmのアルミニウムシリンダー（JIS A3003アルミニウム合金）を支持体として、この上にポリアミド樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ製）の5質量%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、熱風乾燥し、膜厚が0.5μmの下引き層を形成した。

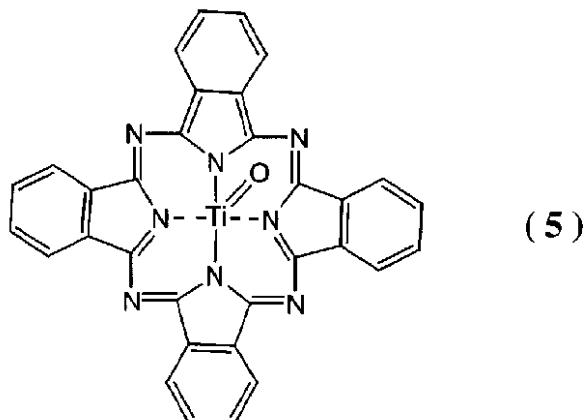
【0121】

次に、電荷発生材料として下記式(5)で示されるCuK特性X線回折におけるプラット角($2\pm0.2^\circ$)の 9.6° 及び 27.2° に強いピークを有する結晶型であるオキシチタニウムフタロシアニン顔料4部、

【0122】

【化32】

10



20

ポリビニルブチラール樹脂BX-1（積水化学（株）製）2部及びシクロヘキサン110部を、1mmガラスビーズを用いてサンドミルで、4.5時間分散した。その後、酢酸エチル130部で希釈し電荷発生層用塗工液とした。上記塗工液を先の下引き層上に浸漬法で塗布し、膜厚が0.18μmの電荷発生層を形成した。

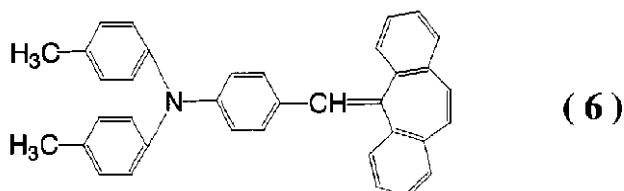
【0123】

次いで、下記式(6)で示される電荷輸送材料10部

【0124】

【化33】

30



及びビスフェノールZ型ポリカーボネート（商品名：Z-200、三菱ガス化学製）10部を、モノクロロベンゼン60部/ジクロロメタン20部に溶解した。この塗工液を、前記電荷発生層上に浸漬塗布し、110℃で1時間で熱風乾燥し、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。

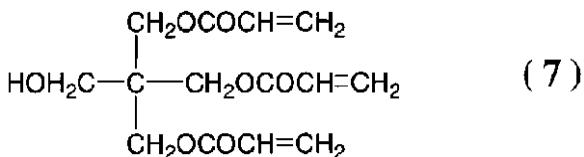
40

【0125】

次に、保護層として、下記式(7)で示される硬化性アクリル樹脂30部と光重合開始剤として2-メチルチオサントン5.2部を溶解し、更にヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料として化合物例No.1-25を21部溶解し、保護層用塗工液を作製した。

【0126】

【化34】



【0127】

この塗工液を前記電荷輸送層上に浸漬塗布して膜を形成させ、続いて高圧水銀灯にて 800 mW / cm² の光強度で 60 秒間光硬化を行い、その後 120° で 2 時間熱風乾燥し、膜厚が 3 μm 保護層を形成し、電子写真感光体を作製し、評価した。保護層塗工液の分散性は良好で、作製された保護層はムラのない均一な膜であった。

【0128】

保護層の体積抵抗率の測定は、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に 180 μm のギャップをもつ櫛形電極を金蒸着により作製し、その上に保護層塗工液を塗布し、硬化条件及び膜厚等は上記電子写真感光体作製時と同様にして行い、サンプルを作製した。

【0129】

体積抵抗率の測定は、前記サンプルをビューレット・パックカード社製 PA メーター 4140 B を用いて 100 V 印加で測定した。測定環境は温度 / 湿度が 23° / 50% RH、23° / 5% RH 及び 30° / 80% RH の 3 環境下で測定した。

【0130】

保護層の硬度は、ドイツ、FISCHER 社製硬度計 (H100VP-HCU) を用いて測定した。この測定による硬度は、次のようにして定められる。

【0131】

すなわち、四角錐で先端の対面角 130° のダイヤモンド圧子で荷重をかけて保護層の膜に 1 μm まで押し込み、圧子の幾何学的形状から計算された圧痕の表面積とその時の荷重から次の式のように求まる；

ユニバーサル硬さ値 HU (N / mm²) = 荷重 (N) / 荷重下での圧痕の表面積 (mm²)

【0132】

実施例の保護層の硬度測定は、ガラスプレート上に保護層塗工液を塗布し、硬化条件は上記電子写真感光体作製時と同様にして行い、この保護層膜を 3 ~ 4 回塗工して膜厚を約 10 μm にして硬度測定サンプルとした。

【0133】

電子写真特性の評価は、キヤノン(株)製 LBP-NX を用いた。評価として、初期転写効率、更に 3000 枚の耐久による削れ量の測定及び 30° / 80% 環境下での画像特性を見た。更に、残留電位 (Vr) の測定は、23° / 5% RH の環境下でジェンテック社製ドラム試験器により、強露光後 0.2 秒の位置での残留電位を測定した。

【0134】

抵抗測定及び膜硬度の測定結果を表 4、電子写真特性の結果を表 5 に示す。

【0135】

(実施例 2 ~ 7)

実施例 1 において用いたヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料 (化合物例 No. 1 - 25) の代わりに、表 4 に示されるヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも 1 つ有する電荷輸送材料にえた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0136】

(実施例 8)

電荷輸送層までを実施例 1 と同様にして作製した。

【0137】

次に、保護層として、アンチモンドープ酸化スズ超微粒子 100 部を下記式 (8) で示されるフッ素原子含有化合物 (商品名: LS-1090、信越シリコーン(株)製) 7 部で

10

20

30

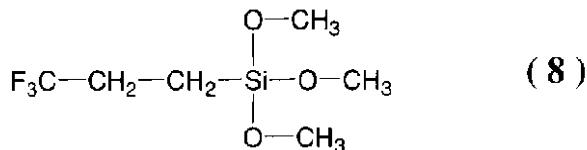
40

50

表面処理した（処理量 7 %）処理済み酸化スズ微粒子 35 部と

【0138】

【化35】



エタノール 150 部を、サンドミルにて 66 時間かけて分散を行い、更に、ポリテトラフルオロエチレン微粒子（平均粒径 0.18 μm）20 部を加えて、更に 12 時間サンドミルで分散を行った。その後、樹脂成分として実施例 1 で用いた硬化性アクリル樹脂 31 部と 2-メチルチオキサンソン 5.4 部を溶解し、更に、ヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料として化合物例 No. 1-22 を 15 部溶解し保護層用塗工液とした。

【0139】

この塗工液を用いて、先の電荷輸送層上に浸漬塗布法により、膜を形成した後、高圧水銀灯にて 800 mW / cm² の光強度で、60 秒間光硬化を行い、その後 120 °で 2 時間熱風乾燥し、膜厚が 3 μm の保護層を形成した。保護層塗工液の分散性は良好で、作製された保護層はムラのない均一な膜であった。その後、保護層の体積抵抗率とその環境変動、保護層の硬度、耐久性、電子写真特性を実施例 1 と同様に評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0140】

（実施例 9 ~ 14）

実施例 8 において用いたヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料（化合物例 No. 1-22）の代わりに、表 4 に示されるヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも 1 つ有する電荷輸送材料に代えた以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0141】

（実施例 15 ~ 17）

実施例 8、10 及び 12 において、前記式（8）で示される化合物で表面処理した（処理量 7 %）アンチモンドープ酸化スズ微粒子を 20 部に減らし、メチルハイドロジェンシリコーンオイル（商品名：KF 99、信越シリコーン（株）製）で処理した（処理量 20 %）アンチモンドープ酸化スズ微粒子 15 部を更に添加分散して塗工液を作製した以外は、実施例 8、10 及び 12 と全く同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0142】

（実施例 18 ~ 20）

実施例 8、10、12 において、前記式（8）で示される化合物で表面処理したアンチモンドープ酸化スズ微粒子に代えて、表面処理を施す以前のアンチモンドープ酸化スズ微粒子（商品名：T-1、三菱マテリアル（株）製）35 部、前記式（8）で示されるフッ素原子含有化合物（商品名：LS-1090、信越シリコーン（株）製）3.5 部を添加し分散した以外は、実施例 8、10 及び 12 と全く同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0143】

（実施例 21 ~ 23）

実施例 18 ~ 20 において、更にメチルハイドロジェンシリコーンオイル（商品名：KF 99、信越シリコーン（株）製）1.5 部を添加し分散した以外は、実施例 18 ~ 20 と全く同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0144】

10

20

50

30

40

50

(実施例 24)

電荷輸送層までを実施例 1 と同様にして作製した。

【0145】

次に、保護層として、アンチモンドープ酸化スズ微粒子（商品名：T - 1、三菱マテリアル（株）製）35部ヒトルエン150部を、サンドミルで48時間かけて分散を行い、その後、樹脂成分として実施例 1 で用いられた硬化型アクリル樹脂31部と光重合開始剤として2-メチルチオキサンソーン5.4部を溶解し、更に、ヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料として化合物例 N o . 3 - 2 を 15 部溶解し、トルエン 210 部 / アセトン 160 部を加えて希釈し保護層用塗工液とした。この塗工液を用いて、先の電荷輸送層上にスプレー塗布法により、膜を形成した後、高圧水銀灯にて 800 mW / cm² の光強度で、60秒間光硬化を行い、その後 120 度 2 時間熱風乾燥し、膜厚が 3 μm の保護層を形成した。保護層塗工液の分散性は良好で、作製された保護層はムラのない均一な膜であった。更に、抵抗測定用サンプル、硬度測定用サンプルを実施例 1 と同様にして作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

10

【0146】**(実施例 25 及び 26)**

実施例 24 において用いたヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料（化合物例 N o . 3 - 2 ）の代わりに、表 4 に示されるヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシ基より選ばれる置換基の少なくとも 1 つ有する電荷輸送材料にえた以外は、実施例 24 と同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

20

【0147】**(比較例 1)**

実施例 1 において、電荷輸送材料を無添加とした以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0148】**(比較例 2)**

実施例 8 において、電荷輸送材料を無添加とした以外は実施例 8 と同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

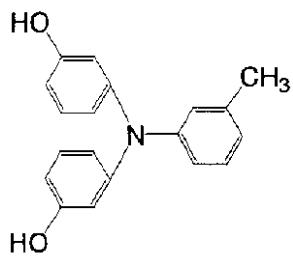
【0149】**(比較例 3 ~ 6)**

30

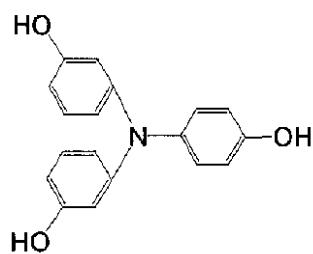
実施例 8 において用いたヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料（化合物例 N o . 1 - 22 ）の代わりに、下記式で表される比較化合物 1 ~ 4 にえた以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表 4 及び表 5 に示す。

【0150】**【化 36】**

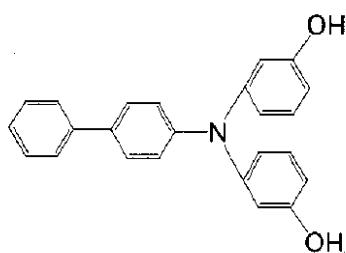
例示化合物 1



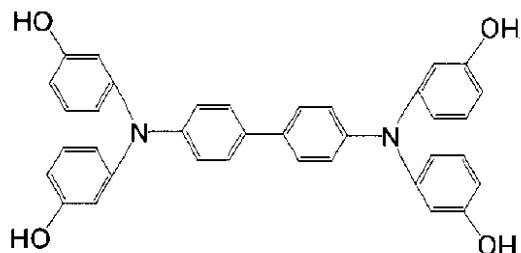
例示化合物 2



例示化合物 3



例示化合物 4



【0151】

(比較例7)

実施例1における保護層の代わりに、実施例8で用いた処理済み酸化スズ微粒子35部と1,4-ジオキサン150部を、サンドミルにて66時間かけて分散を行い、更に、ポリテトラフルオロエチレン微粒子（平均粒径0.18μm）20部を加えて、更に12時間サンドミルで分散を行った。その後、樹脂成分として硬化性アクリル樹脂の代わりにPMMMA（商品名：J-899、星光化学社製）31部を溶解し、更に、ヒドロキシアルキル基を有する電荷輸送材料として化合物例No.1-22を15部溶解し、更に1時間サンドミルで分散を行い、1,4-ジオキサン370部で希釈して保護層用塗工液とした。この塗工液を用いて、電荷輸送層上にスプレー塗布法により、膜を形成した後に、100で30分間熱風乾燥し、膜厚が3μmの保護層を有する電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表4及び表5に示す。

【0152】

(比較例8)

実施例1において、保護層を塗布しなかった以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体等を作製し、評価した。結果を同様に表4及び表5に示す。

【0153】

【表4】

10

20

30

40

50

表 4

	電荷輸送材料 No.	質量部	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)			硬度 (HU) (N/mm ²)
			23°C / 50%	23°C / 5%	30°C / 80%	
実施例 1	1-25	21	7.8×10^{12}	9.6×10^{12}	1.7×10^{12}	284
2	1-23	21	9.3×10^{12}	1.1×10^{13}	2.3×10^{12}	275
3	1-17 / 1-24	14 / 7	7.7×10^{12}	8.9×10^{12}	9.9×10^{11}	280
4	2-22	21	8.1×10^{12}	9.2×10^{12}	1.8×10^{12}	279
5	1-35 / 2-20	16 / 5	7.2×10^{12}	8.5×10^{12}	2.0×10^{12}	288
6	3-9	12	2.4×10^{13}	3.5×10^{13}	8.7×10^{11}	296
7	1-50 / 3-7	19 / 2	7.3×10^{12}	8.8×10^{12}	1.2×10^{12}	283
8	1-22	15	4.2×10^{12}	4.5×10^{12}	1.4×10^{12}	241
9	1-21 / 1-46	5 / 10	3.8×10^{12}	3.9×10^{12}	1.0×10^{12}	244
10	1-44	15	2.8×10^{12}	3.1×10^{12}	9.0×10^{11}	246
11	1-6 / 2-10	10 / 5	3.3×10^{12}	3.4×10^{12}	9.8×10^{11}	241
12	2-20	15	4.0×10^{12}	4.1×10^{12}	1.2×10^{12}	244
13	2-33	15	1.1×10^{12}	1.3×10^{12}	8.5×10^{11}	240
14	1-45 / 3-19	13 / 2	3.5×10^{12}	3.8×10^{12}	1.4×10^{12}	246
15	1-22	15	4.0×10^{12}	4.4×10^{12}	1.2×10^{12}	236
16	1-44	15	3.9×10^{12}	4.1×10^{12}	1.2×10^{12}	247
17	2-20	15	2.6×10^{12}	2.9×10^{12}	9.1×10^{11}	243
18	1-22	15	4.3×10^{12}	4.6×10^{12}	1.1×10^{12}	240
19	1-44	15	4.1×10^{12}	4.5×10^{12}	1.4×10^{12}	245
20	2-20	15	2.4×10^{12}	2.8×10^{12}	8.7×10^{11}	240
21	1-22	15	4.2×10^{12}	4.7×10^{12}	9.9×10^{11}	240
22	1-44	15	4.1×10^{12}	4.7×10^{12}	9.9×10^{11}	237
23	2-20	15	2.6×10^{12}	2.9×10^{12}	8.6×10^{11}	244
24	3-2	15	1.5×10^{12}	1.9×10^{12}	8.0×10^{11}	231
25	3-9	15	1.8×10^{12}	2.1×10^{12}	7.6×10^{11}	233
26	3-17	15	1.7×10^{12}	1.9×10^{12}	8.8×10^{11}	231
比較例 1	—	—	$>1.0 \times 10^{14}$	$>1.0 \times 10^{14}$	5.2×10^{10}	274
2	—	—	4.4×10^{12}	6.6×10^{13}	2.1×10^{10}	253
3	比較化合物 1	15	2.0×10^{11}	6.6×10^{13}	2.1×10^{10}	190
4	比較化合物 2	15	9.8×10^{10}	8.3×10^{13}	1.1×10^{10}	185
5	比較化合物 3	15	3.2×10^{11}	4.7×10^{13}	3.5×10^{10}	205
6	比較化合物 4	15	3.8×10^{11}	2.9×10^{13}	3.0×10^{10}	215
7	—	—	4.2×10^{10}	2.1×10^{13}	8.5×10^9	165
8	—	—	—	—	—	—

【0154】

【表 5】

10

20

30

40

表5

	電荷輸送材料 No.	質量部	転写効率 (%)	残留電位 (-V)	耐久3000枚 削れ量 (μm)	耐久後 高温高湿環境下 画像評価
実施例 1	1-25	21	88	48	0.3	良好
2	1-23	21	89	48	0.3	良好
3	1-17 / 1-24	14 / 7	87	49	0.4	良好
4	2-22	21	88	47	0.4	良好
5	1-35 / 2-20	16 / 5	88	47	0.3	良好
6	3-9	12	85	53	0.2	良好
7	1-50 / 3-7	19 / 2	90	47	0.3	良好
8	1-22	15	93	42	0.4	良好
9	1-21 / 1-46	5 / 10	92	41	0.5	良好
10	1-44	15	93	44	0.5	良好
11	1-6 / 2-10	10 / 5	93	42	0.5	良好
12	2-20	15	91	42	0.5	良好
13	2-33	15	93	42	0.4	良好
14	1-45 / 3-19	13 / 2	93	40	0.5	良好
15	1-22	15	93	43	0.4	良好
16	1-44	15	93	42	0.5	良好
17	2-20	15	93	39	0.5	良好
18	1-22	15	91	41	0.5	良好
19	1-44	15	92	42	0.4	良好
20	2-20	15	93	40	0.5	良好
21	1-22	15	92	44	0.5	良好
22	1-44	15	92	41	0.5	良好
23	2-20	15	93	43	0.5	良好
24	3-2	15	88	38	0.6	良好
25	3-9	15	89	40	0.6	良好
26	3-17	15	89	39	0.7	良好
比較例 1	—	—	71	178	0.5	カブリ
2	—	—	80	98	0.5	画像流れ
3	比較化合物1	15	77	85	1.7	画像流れ
4	比較化合物2	15	74	88	1.6	画像流れ
5	比較化合物3	15	72	82	1.7	画像流れ
6	比較化合物4	15	71	90	1.8	画像流れ
7	—	—	74	66	8.7	画像流れ
8	—	—	84	35	8.2	良好

【0155】

表4及び表5に示すように、本発明の保護層を有する電子写真感光体を用いることにより、保護層の抵抗の環境安定性に優れ、残留電位の上昇が最も厳しい低湿環境下でも残留電位が低く、高転写効率であり、更に、高湿下での画像流れもなく、膜強度を保ち、削れ量を維持し、高耐久で、高安定で、良好な画像を得ることができた。

【0156】

【発明の効果】

上述したように、本発明におけるように、本発明の電子写真感光体を用いることにより、保護層の抵抗の環境安定性に優れ、残留電位の上昇が最も厳しい低湿環境下でも残留電位が低く、高転写効率であり、更に高湿下での画像流れもなく、膜強度を保ち、削れ量を維持し、高耐久で、高安定で、良好な画像を得ることができる電子写真感光体を提供することが可能となった。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 7 】

また、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置において同様に顯著な効果を奏することができた。

【図面の簡単な説明】

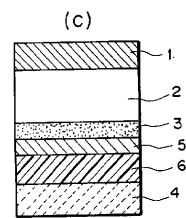
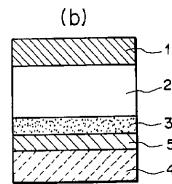
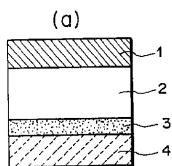
【図1】本発明の電子写真感光体の層構成を示す図である。

【図2】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

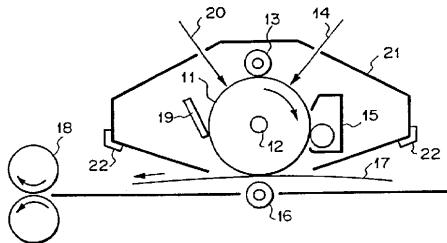
【符号の説明】

1	保護層	
2	電荷輸送層	10
3	電荷発生層	
4	導電性支持体	
5	結着層	
6	下引き層	
1 1	電子写真感光体	
1 2	軸	
1 3	帯電手段	
1 4	露光光	
1 5	現像手段	
1 6	転写手段	20
1 7	転写材	
1 8	定着手段	
1 9	クリーニング手段	
2 0	前露光光	
2 1	プロセスカートリッジ	
2 2	案内手段	

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開2000-330313(JP,A)

特開平10-177268(JP,A)

特開平7-28261(JP,A)

特開2001-117258(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/147

G03G 5/06

G03G 5/07