

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6061640号  
(P6061640)

(45) 発行日 平成29年1月18日 (2017. 1. 18)

(24) 登録日 平成28年12月22日 (2016. 12. 22)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 5/14 (2006.01)

G03G 5/14 1 O 1 E

G03G 5/14 1 O 1 D

G03G 5/14 1 O 1 F

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2012-254809 (P2012-254809)  
 (22) 出願日 平成24年11月21日 (2012. 11. 21)  
 (65) 公開番号 特開2013-137527 (P2013-137527A)  
 (43) 公開日 平成25年7月11日 (2013. 7. 11)  
 審査請求日 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-262121 (P2011-262121)  
 (32) 優先日 平成23年11月30日 (2011. 11. 30)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 加来 賢一  
 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 北村 航  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

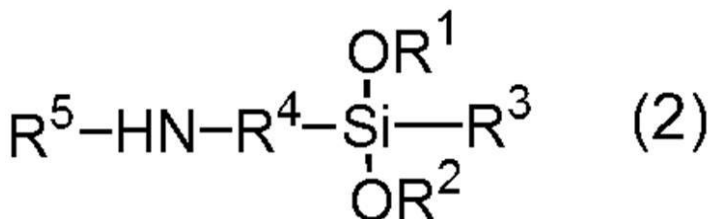
【請求項 1】

支持体と、下引き層と、感光層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、

該下引き層が、ウレタン樹脂、および式(2)で示される化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子を含有し、

該酸化亜鉛粒子の質量に対する該式(2)で示される化合物の質量の割合(質量%)をAとし、該酸化亜鉛粒子の比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )をBとしたとき、表面処理量A/Bが、 $0.010$ 以上 $0.050$ 以下であり、かつ、Bが、 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

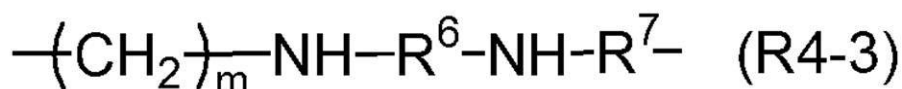
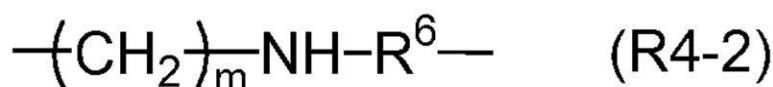
【化 1】



(式(2)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、炭素数が1~3のアルキル基を示す。  
 $\text{R}^3$ は、炭素数が1~3のアルキル基、または炭素数が1~3のアルコキシ基を示す。R

<sup>4</sup> は、下記式 ( R 4 - 1 )、( R 4 - 2 ) 及び ( R 4 - 3 ) から選択されるいずれかを示す。R <sup>5</sup> は、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。)

【化 2】



10

(式 ( R 4 - 1 )、( R 4 - 2 ) 及び ( R 4 - 3 ) 中、m は、1 から 3 の整数である。R <sup>6</sup> 及び R <sup>7</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示す。)

【請求項 2】

前記式 ( 2 ) で示される化合物の表面処理量 A / B が、0 . 0 2 5 以上 0 . 0 5 0 以下である請求項 1 に記載の電子写真感光体。

20

【請求項 3】

前記式 ( 2 ) における R <sup>3</sup> が、炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基である請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記下引き層が、さらに、ヒドロキシ基を有するベンゾフェノン化合物、および、ヒドロキシ基を有するアントラキノン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有する請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法であって、

30

下引き層用塗布液の塗膜を形成する工程、および該塗膜を加熱乾燥させることにより前記下引き層を形成する工程を有し、

該下引き層用塗布液が、イソシアネート基を有する化合物、ポリオール樹脂、および前記式 ( 2 ) で示される化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 7】

40

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真装置に用いられる電子写真感光体として、金属酸化物粒子を含有する下引き層

50

と、該下引き層上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層とを有する電子写真感光体（有機電子写真感光体）が用いられている。

【0003】

金属酸化物粒子としては、酸化チタンや酸化スズ、酸化亜鉛等が用いられている。特に、酸化亜鉛粒子は、酸素欠損の程度により酸化亜鉛粒子の抵抗が変化しやすく、酸素欠損が多くなるほど、酸化亜鉛粒子の抵抗が低くなることが知られている。

【0004】

また、これらの金属酸化物粒子は、支持体から感光層側への電荷注入による黒点状の画像欠陥を抑制するため、シランカップリング剤で表面処理が行われている。しかしながら、表面処理された金属酸化物粒子を用いた下引き層においては、下引き層の抵抗が上昇し、繰り返し使用時の電位変動（明部電位の変動など）が顕著になりやすい。

10

【0005】

明部電位の変動を抑制する技術としては、特許文献1には、電子写真感光体の下引き層にアクセプター性化合物（有機化合物）を付与した酸化亜鉛粒子を含有させる技術が開示されている。また、特許文献2には、複数層の下引き層にシランカップリング剤を含有し、支持体側の下引き層でシランカップリング剤の濃度をより高くする技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開2006-30700号公報

【特許文献2】特開2008-065171号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、高湿環境下においては、酸化亜鉛粒子の表面に大気中の水分等が付着しやすくなり、酸素欠損が不活性化され、酸化亜鉛粒子の抵抗が上昇してしまう。そして、近年、電子写真装置のプロセススピードの高速化することに伴い、高湿環境下において長期間の繰り返し使用時の電位変動が生じやすい。本発明者らの検討の結果、特に高温高湿環境下（例えば、30 / 85 % RH以上の高温高湿環境）であると長期間の繰り返し使用時の電位変動が顕著に発生しやすいことがわかった。長期間の繰り返し使用時に電位変動が大きいと、トナーの現像性が変化し、画像濃度が変化しやすくなる。特許文献1、2に記載された下引き層では、高温高湿環境下において長期間の繰り返し使用時の電位変動が生じやすいという課題があった。

30

【0008】

本発明の目的は、高温高湿環境下において長期間繰り返し使用しても明部電位の変動が抑制された電子写真感光体およびその製造方法、ならびに、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

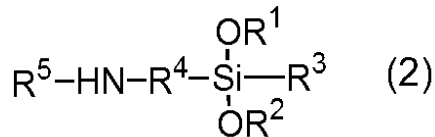
40

本発明は、支持体、該支持体上に形成された下引き層、及び該下引き層上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、該下引き層が、ウレタン樹脂、および下記式（2）で示される構造を有する化合物で酸化亜鉛粒子を含有し、該酸化亜鉛粒子の質量に対する下記式（2）で示される構造を有する化合物の質量の割合（質量%）をAとし、該酸化亜鉛粒子の比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）をBとしたとき、 $A/B$ で定義される表面処理量が、下記式（1）を満足し、Bの値は14以上25以下であることを特徴とする電子写真感光体に関する。

0.010  $A/B$  0.050・・・（1）

【0010】

## 【化 1】



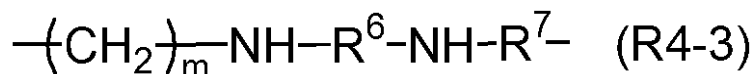
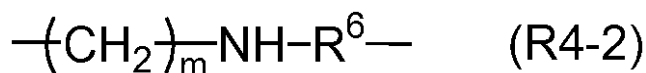
## 【 0 0 1 1 】

式 (2) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 $R^3$  は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基を示す。 $R^4$  は、下記式 (R4 - 1)、(R4 - 2) 及び (R4 - 3) のいずれかで示される 2 価の基を示す。 $R^5$  は、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。

10

## 【 0 0 1 2 】

## 【化 2】



20

## 【 0 0 1 3 】

式 (R4 - 1)、(R4 - 2) 及び (R4 - 3) 中、 $m$  は、1 から 3 の整数である。 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示す。

## 【 0 0 1 4 】

また、本発明は、前記電子写真感光体の製造方法であって、該製造方法が、下引き層用塗布液の塗膜を形成する工程、および該塗膜を加熱乾燥させることにより前記下引き層を形成する工程を有し、

該下引き層用塗布液が、イソシアネート基を有する化合物、ポリオール樹脂、および前記式 (2) で示される化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法に関する。

30

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明は、前記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジに関する。

## 【 0 0 1 6 】

また、本発明は、前記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置に関する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 7 】

40

本発明によれば、高温高湿環境下において長期間繰り返し使用しても明部電位の変動の抑制に優れた電子写真感光体を提供することができる。また、本発明によれば、前記電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、および電子写真装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 8 】

【図 1】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一例を示す図である。

【図 2】本発明の電子写真感光体の層構成の例を示す図である。

50

【図 3】BET 値が  $19 \text{ m}^2 / \text{g}$  の酸化亜鉛粒子に、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン（図 3 中ではアミノシランと表記）で表面処理を施したもの、および、ビニルトリメトキシシラン（図 3 中ではビニルシランと表記）で表面処理を施したもの、それぞれの表面処理量と酸化亜鉛粒子の含有水分量（含水率）の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の電子写真感光体は、支持体と、下引き層と、感光層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、該下引き層が、ウレタン樹脂、および式（2）で示される化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子を含有し、

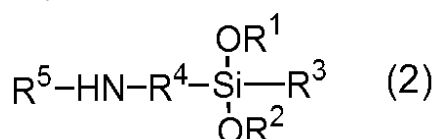
10

該酸化亜鉛粒子の質量に対する該式（2）で示される化合物の質量の割合（質量％）を A とし、該酸化亜鉛粒子の比表面積（ $\text{m}^2 / \text{g}$ ）を B としたとき、表面処理量 A / B が、 $0.010$  以上  $0.050$  以下であり、かつ、B が、 $14 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $25 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であることを特徴とする。

B が  $14 \text{ m}^2 / \text{g}$  より小さいと、下引き層の抵抗が低くなりやすく、繰り返し時の明部電位が変動しやすくなる。B が  $25 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きいと、下引き層にひび割れ等の膜欠陥が発生しやすくなる。

【0020】

【化 3】



20

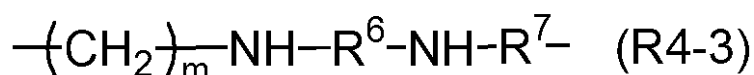
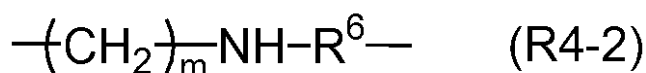
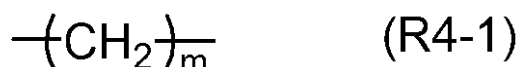
【0021】

式（2）中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、炭素数が 1 ～ 3 のアルキル基を示す。 $\text{R}^3$  は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基を示す。 $\text{R}^4$  は、下記式（R4-1）、（R4-2）及び（R4-3）から選択されるいずれかを示す。 $\text{R}^5$  は、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。

【0022】

【化 4】

30



【0023】

40

式（R4-1）、（R4-2）及び（R4-3）中、m は、1 から 3 の整数である。 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基を示す。

【0024】

本発明において、電子写真感光体の下引き層に、上記式（1）を満足するように上記式（2）で示される化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子を含有することにより、高温高湿環境における繰り返し使用時の明部電位変動の抑制に優れる理由について、本発明者らは以下のように推測している。

【0025】

酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛粒子の酸素欠損をもとに電子を搬送する粒子である。そして、高温高湿環境下においては、大気中の水分量が多いため、高湿環境下に一度さらされる

50

と、水分等の吸着により酸化亜鉛粒子の酸素欠損が失われて、電子搬送性が下がる。すなわち、酸化亜鉛粒子の抵抗が増大してしまう。一方で、シランカップリング剤による表面処理量が多すぎる場合にも、シランカップリング剤との反応により、酸化亜鉛粒子の酸素欠損が失われて電子搬送性が下がり、酸化亜鉛粒子の抵抗は増大する。したがって、シランカップリング剤の表面処理量を最適化して、酸化亜鉛粒子が吸着する水分量を低減させて、酸化亜鉛粒子の抵抗を安定化（低下）することが重要である。これにより、繰り返し使用時における明部電位変動を抑制することができる。そして、高温高湿環境下における明部電位変動も抑制することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明においては、以下に示すようなシランカップリング剤の表面処理量とした場合に、酸化亜鉛粒子の含有水分量を低くすることができ、高温高湿環境下における明部電位変動の抑制効果が得られることが明らかになった。図 3 に示すように、通常のシランカップリング剤の場合（たとえば、ビニルシランなど）、表面処理量を増やすと酸化亜鉛粒子の含有水分量（吸着水分量）は単調減少する。一方、本発明に係る上記式（2）で示される構造を有する化合物は、アミノシランカップリング剤であり、アミノ基が吸湿性を有することより、表面処理量が増加するのに応じて、酸化亜鉛粒子の含有水分量が単調減少せず、ある表面処理量から含有水分量が増加する。すなわち、下に凸の曲線となる。

【 0 0 2 7 】

そして、図 3 のアミノシラン（上記式（2）で示される化合物）で表面処理した場合において、この曲線のボトム領域では、表面処理された酸化亜鉛粒子の含有水分量が少ない状態であるため、水分の吸着による酸化亜鉛粒子の抵抗の上昇を抑制できる。その結果、高温高湿環境下における繰り返し使用時の明部電位の変動が抑制される。上述の式（1）の範囲は、この図 3 の曲線のボトム領域を示す範囲である。そして、上記式（2）で示される化合物で上記式（1）を満足するように表面処理された酸化亜鉛粒子を含有することにより、本発明の効果が得られると考えている。

【 0 0 2 8 】

本発明において、式（2）で示される化合物の表面処理量は上記式（1）を満足する。より好ましくは、表面処理量が下記式（3）を満足することであり、繰り返し使用時の明部電位変動の抑制効果がより得られる。

0 . 0 2 5    A / B    0 . 0 5 0 . . . （ 3 ）。

【 0 0 2 9 】

以下に、上記式（2）で示される化合物の具体例を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

上記式（2）中、 $R^3$  が炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基を示す例としては、表 1 の（X - 1）～（X - 6）に示される化合物が挙げられる。

上記式（2）中、 $R^3$  が炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す例としては、表 1 の（X - 7）～（X - 12）に示される化合物が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

【表 1】  
(表1)

例示化合物	化合物名
(X-1)	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
(X-2)	3-アミノプロピルトリエトキシシラン
(X-3)	(フェニルアミノメチル)トリメトキシシラン
(X-4)	N-2-(アミノエチル)-3-アミノイソブチルトリメトキシシラン
(X-5)	N-エチルアミノイソブチルトリエトキシシラン
(X-6)	N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン
(X-7)	N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
(X-8)	3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン
(X-9)	(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン
(X-10)	N-2-(アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン
(X-11)	N-エチルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン
(X-12)	N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン

10

【0031】

これらの中でも、 $R^3$  が炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である、2 官能型の化合物（2 官能型のアミノシランカップリング剤）が、繰り返し使用時の明部電位変動の抑制効果の観点からより好ましい。

【0032】

表面処理された酸化亜鉛粒子とウレタン樹脂の含有量の比率は、表面処理された酸化亜鉛粒子：ウレタン樹脂が 2 : 1 ~ 4 : 1（質量比）であることが好ましい。質量比が 2 : 1 ~ 4 : 1 であると、繰り返し使用時の明部電位変動が十分に抑制され、さらに、下引き層にクラック（ひび割れ）が発生することが十分抑制される。

20

【0033】

酸化亜鉛粒子の製造方法としては、比表面積が 14 以上 25 以下である酸化亜鉛粒子を製造できるものであれば、従来から知られている各種の製造プロセスによる製造方法を用いることができる。例えば、フランス法やアメリカ法により製造された酸化亜鉛粒子を用いてもよい。フランス法は、金属亜鉛を加熱して亜鉛蒸気とし、酸化させた後に冷却する製造方法である。アメリカ法は、亜鉛鉱石に還元剤加えて加熱し、還元・揮発させて得られる金属蒸気を空気酸化させる製造方法である。あるいは、可溶性亜鉛類（塩化亜鉛や硫酸亜鉛等）とアルカリ溶液（水酸化ナトリウム水溶液等）との反応により沈殿させて得られる水酸化亜鉛や塩基性炭酸亜鉛を焙焼する湿式法により得られた酸化亜鉛粒子を用いてもよい。

30

【0034】

本発明において、酸化亜鉛粒子の比表面積は、次のような方法により測定することができる。本発明において酸化亜鉛粒子の比表面積（BET 値）の測定は、例えば、島津製作所 TriStar 3000 を用いて行うことができる。測定用ガラスセル中に酸化亜鉛粒子 200 mg を入れ、このセルを 150 °C で 30 分間真空乾燥して前処理を行った後、セルを上記の装置に装着して比表面積の測定を行うことが可能である。

【0035】

下引き層に含有されるウレタン樹脂は、イソシアネート（イソシアネート基を有する化合物）と、ポリオール樹脂との硬化物である。

40

【0036】

イソシアネートとしては、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体などが挙げられる。また、イソシアネートは、ブロック化（安定化）したものが好ましい。ブロック化イソシアネートとしては、上記のイソシアネートをオキシムでブロック化したものが挙げられる。オキシムの例としては、アセトアルドオキシム、

50

メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

ポリオール樹脂の例としては、ポリビニルアセタール樹脂、ポリフェノール樹脂などが挙げられる。さらには、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

【0038】

次に、電子写真感光体の構成について説明する。電子写真感光体は、例えば図2に示すように、支持体、該支持体上に設けられた下引き層、および該下引き層上に設けられた感光層を有する。図2中、101は支持体であり、102は下引き層であり、103は感光層である。

10

【0039】

感光層は、電荷輸送物質と電荷発生物質を同一の層に含有する単層型感光層と、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とに分離した積層型（機能分離型）感光層とが挙げられる。本発明においては、積層型感光層が好ましい。また、積層型感光層の中でも、支持体側から電荷発生層および電荷輸送層をこの順に積層するものが好ましい。

【0040】

支持体としては、導電性を有していればよく（導電性支持体）、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスなどの金属製（合金製）の支持体を用いることができる。また、支持体の形状としては、例えば、円筒状、ベルト状などが挙げられるが、円筒状が好ましい。また、電子写真感光体の耐久性を向上させることを目的として、感光層上に保護層を形成してもよい。

20

【0041】

〔支持体〕

支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）である。例えば、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケル、亜鉛などの金属または合金が挙げられる。アルミニウムやアルミニウム合金性の支持体の場合は、ED管、EI管や、これらを切削、電解複合研磨（電解作用を有する電極と電解質溶液による電解および研磨作用を有する砥石による研磨）、湿式または乾式ホーニング処理したものを用いることもできる。また、金属支持体、樹脂支持体上にアルミニウム、アルミニウム合金、または酸化インジウム - 酸化スズ合金等の導電性材料の薄膜を形成したのもも挙げられる。

30

【0042】

支持体の表面には、レーザー光の散乱による干渉縞の抑制などを目的として、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などの施してもよい。

【0043】

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

【0044】

導電層は、カーボンブラック、金属粒子、金属酸化物粒子などの導電性粒子を結着樹脂および溶剤とともに分散して得られる導電層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を加熱乾燥（熱硬化）させることによって形成することができる。

40

【0045】

導電層に用いられる結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。

【0046】

導電層用塗布液の溶剤としては、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。導電層の膜厚は、5 μm以上40 μm以下であることが好ましく、10 μm以上30 μm以下であることがより好ましい。

【0047】

50



〔下引き層〕

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

【0048】

下引き層は、ポリオール樹脂と、イソシアネートと、式（2）で示される化合物で表面処理された酸化亜鉛粒子とを含有する下引き層用塗布液の塗膜を加熱乾燥させることにより形成することができる。表面処理された酸化亜鉛粒子は、上記式（2）で示される化合物を上記式（1）を満足するように酸化亜鉛粒子に表面処理したものをを用いる。

【0049】

また、下引き層用塗布液は、ポリオール樹脂、イソシアネート、酸化亜鉛粒子、および上記式（1）を満たす上記式（2）で示される化合物を溶剤とともに分散処理することによって調製することができる。

10

【0050】

分散方法としては、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ローミル、振動ミル、アトライター、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

【0051】

下引き層には、さらに添加物を含有させてもよく、例えば、アルミニウムなどの金属粉体、カーボンブラックなどの導電性物質、電子輸送性物質、多環縮合化合物、電子輸送性顔料、金属キレート化合物、有機金属化合物などの公知の材料を含有させることができる。好ましい電子輸送性物質として、ヒドロキシ基を有するベンゾフェノン化合物、ヒドロキシ基を有するアントラキノン化合物が挙げられる。

20

【0052】

下引き層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール、スルホキシド、ケトン、エーテル、エステル、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族化合物などの有機溶剤が挙げられる。本発明においては、アルコール系、ケトン系溶剤を用いることが好ましい。

【0053】

また、下引き層には、下引き層の表面粗さの調整、または下引き層のひび割れ軽減などを目的として、有機樹脂粒子や、レベリング剤をさらに含有させてもよい。有機樹脂粒子としては、シリコン粒子等の疎水性有機樹脂粒子や、架橋ポリメタクリル酸メチル（PMMA）樹脂粒子等の親水性有機樹脂粒子を用いることができる。本発明においては、親水性有機樹脂粒子である架橋ポリメタクリル酸メチル樹脂粒子を用いることが好ましく、繰り返し使用時の明部電位変動をより抑制することができる。

30

【0054】

上記有機樹脂粒子を下引き層中に含有させることで、下引き層の表面粗さを調整することができる。好ましい下引き層の表面粗さとしては、下引き層表面の表面粗さ  $R_z$  が  $0.6 \mu\text{m}$  以上  $2.0 \mu\text{m}$  以下の範囲にあり、 $R_{Sm}$  が  $0.010 \text{ mm}$  以上  $0.024 \text{ mm}$  以下であることが好ましい。特に、 $R_{Sm}$  がこの範囲に入ることにより、微小なピッチの表面粗さが形成され、下引き層の上に形成する電荷発生層との密着性が改善し、高湿環境における明部電位変動をさらに改善できる。ここでいう、 $R_z (\mu\text{m})$  とは、下引き層表面を表面粗さ測定して得られる粗さ曲線の基準長さ毎の山頂の高い方から5点、谷底かの低い方から5点を選んだときのその平均高さ（十点平均粗さ）を表わす。また、 $R_{Sm} (\text{mm})$  は、表面粗さ測定で得られる粗さ曲線が平均線と交差する交点から求めた山谷 - 周期の間隔の平均値（凹凸の平均間隔）を表わす。なお、 $R_z$ 、 $R_{Sm}$  は、JIS B 0601:2001（ISO 4287:1997）で規定された測定法である。

40

【0055】

下引き層の膜厚は、上記明部電位の変動をより抑える観点から、上記導電層を設ける場合には、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $2 \mu\text{m}$  以上  $8 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。上記導電層を設けない場合には、 $10 \mu\text{m}$  以上  $40 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $15 \mu\text{m}$  以上  $25 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0056】

〔感光層〕

50

下引き層上には、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）が形成される。

本発明に用いられる電荷発生物質としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクワリリウム色素、チアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、シアニン染料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、キサンテン色素、キノンイミン色素、スチリル色素などが挙げられる。これら電荷発生物質は、1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。これらの中でも、感度の観点から、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが好ましい。さらに、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの中でも、CuK特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta$ の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。

10

#### 【0057】

なお、本発明において、X線回折の測定は、CuK線を用いて次の条件で行った。

使用測定機：マック・サイエンス社製、全自動X線回折装置MXP18

X線管球：Cu

管電圧：50kV

管電流：300mA

スキャン方法：2 $\theta$  / スキャン

スキャン速度：2deg./min

サンプリング間隔：0.020deg.

20

スタート角度（ $2\theta$ ）：5deg.

ストップ角度（ $2\theta$ ）：40deg.

ダイバージェンススリット：0.5deg.

スキャタリングスリット：0.5deg.

レシービングスリット：0.3deg.

湾曲モノクロメーター使用。

#### 【0058】

積層型感光層である場合、電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ブチラル樹脂が好ましい。これらは、単独、混合または共重合体として、1種または2種以上用いることができる。

30

#### 【0059】

電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂および溶剤とともに分散して得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

#### 【0060】

分散方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ロールミル、アトライターを用いた方法が挙げられる。

#### 【0061】

40

電荷発生層における電荷発生物質と結着樹脂との割合は、結着樹脂1質量部に対して電荷発生物質が0.3質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

#### 【0062】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。電荷発生層の膜厚は、0.01 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以上2 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

#### 【0063】

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、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。

50

## 【0064】

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

## 【0065】

本発明で用いられる電荷輸送物質としては、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ブタジエン化合物などが挙げられる。これら電荷輸送物質は、1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。これら電荷輸送物質の中でも、電荷の移動度の観点から、トリアリールアミン化合物が好ましい。

## 【0066】

積層型感光層である場合、電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、メタクリル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂が好ましい。これらは、単独、混合または共重合体として、1種または2種以上用いることができる。

10

## 【0067】

電荷輸送層における電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、結着樹脂1質量部に対して電荷輸送物質が0.3質量部以上10質量部以下であることが好ましい。また、電荷輸送層のクラックを抑制する観点から、乾燥温度は60以上150以下が好ましく、80以上120以下がより好ましい。また、乾燥時間は10分間以上60分間以下が好ましい。

20

## 【0068】

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

## 【0069】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。

30

## 【0070】

電荷輸送層が1層である場合、その電荷輸送層の膜厚は、5 $\mu$ m以上40 $\mu$ m以下であることが好ましく、8 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下であることがより好ましい。電荷輸送層を積層構成とした場合、支持体側の電荷輸送層の膜厚は、5 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下であることが好ましく、表面側の電荷輸送層の膜厚は、1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であることが好ましい。

## 【0071】

また、電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。

40

## 【0072】

また、本発明においては、電荷輸送層上に、耐久性、クリーニング性の向上などを目的として、保護層を設けてもよい。

## 【0073】

保護層は、樹脂を有機溶剤によって溶解させて得られる保護層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

保護層に用いられる樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマーなどが挙げられる。

50

## 【0074】

また、保護層に電荷輸送能を持たせるために、電荷輸送能を有するモノマー材料や高分子型の電荷輸送物質を種々の架橋反応を用いて硬化させることによって保護層を形成してもよい。好ましくは、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送性化合物を重合または架橋させることによって硬化させた層を形成することである。連鎖重合性官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アルコキシシリル基、エポキシ基などが挙げられる。硬化させる反応としては、例えば、ラジカル重合、イオン重合、熱重合、光重合、放射線重合（電子線重合）、プラズマCVD法、光CVD法などが挙げられる。

## 【0075】

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

10

## 【0076】

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

## 【0077】

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

20

## 【0078】

〔電子写真装置〕

図1に、本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す。

## 【0079】

図1において、1は円筒状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度をもって回転駆動される。回転駆動される電子写真感光体1の表面は、回転過程において、帯電手段（一次帯電手段：帯電ローラーなど）3により、負の所定電位に均一に帯電される。次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（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（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

30

## 【0080】

電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、現像手段5の現像剤に含まれるトナーで反転現像により現像されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体1の表面に形成担持されているトナー像が、転写手段（転写ローラーなど）6からの転写バイアスによって、転写材（紙など）Pに順次転写されていく。なお、転写材Pは、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて電子写真感光体1と転写手段6との間（当接部）に給送される。また、転写手段6には、バイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。

40

## 【0081】

トナー像の転写を受けた転写材Pは、電子写真感光体1の表面から分離されて定着手段8へ搬入されてトナー像の定着処理を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ搬送される。

## 【0082】

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段（クリーニングブレードなど）7によって転写残りの現像剤（転写残トナー）の除去を受けて清浄面化される。次いで、前露光手段（不図示）からの前露光光（不図示）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、図1に示すように、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

50

## 【0083】

本発明において、上記の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、転写手段6、およびクリーニング手段7などの構成要素の中から複数のものを選択し、これらを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に支持して構成してもよい。そして、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなど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。図1では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5、およびクリーニング手段7とを一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段10を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ9としている。

## 【0084】

露光光4は、例えば、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である。あるいは、露光光4は、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号にしたがって行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動または液晶シャッターアレイの駆動などにより照射される光である。

## 【実施例】

## 【0085】

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

## 【0086】

(実施例1)

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

## 【0087】

次に、酸化亜鉛粒子(比表面積： $14\text{ m}^2/\text{g}$ 、粉体抵抗： $4.7 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ )100部をトルエン500部と攪拌混合し、これに上記表1の(X-1)に示す例示化合物(化合物名：N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、商品名：KBM603、信越化学工業(株)製)0.2部を添加し、6時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去して、130で6時間加熱乾燥し、表面処理された酸化亜鉛粒子を得た。この酸化亜鉛粒子の質量に対する(X-1)で示される例示化合物の質量の割合は、0.20質量%である。従って、酸化亜鉛粒子の表面処理量(A/B)は、 $A/B = 0.20/14 = 0.014$ となる。

## 【0088】

次に、ポリオール樹脂としてポリビニルアセタール樹脂(商品名：BM-1、積水化学工業(株)製)15部およびブロック化イソシアネート(商品名：スミジュール3175、住友バイエルンウレタン社製)15部をメチルエチルケトン73.5部と1-ブタノール73.5部の混合溶液に溶解させた。この液に前記表面処理された酸化亜鉛粒子81部、1,2-ジヒドロキシアントラキノン(東京化成社製)0.8部を加え、これを直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で $23 \pm 3$  雰囲気下で3時間分散した。分散後、シリコンオイル(商品名：SH28PA、東レダウコーニングシリコン社製)0.01部、有機樹脂粒子として架橋ポリメタクリル酸メチル(PMMA)樹脂粒子(商品名：TECHPOLYMER SSX-102、積水化成品工業(株)社製、平均一次粒径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ )を5.6部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。このPMMA粒子の含有量は、下引き層用塗布液の固形分に対して5質量%である。

## 【0089】

この下引き層用塗布液を上記支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を40分間160で乾燥させることによって、膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。この下引き層の表面粗さを下記条件で測定したところ、表に示すように、 $R_z = 1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_{Sm} = 0.016\text{ mm}$ であった。

## 【0090】

<下引き層表面粗さ測定条件>

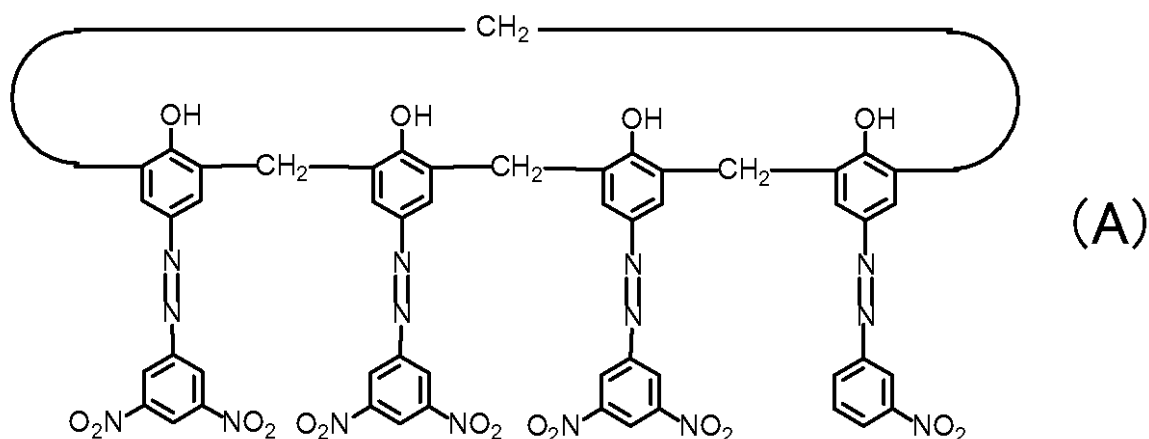
表面粗さの  $R_z$  および  $R_{Sm}$  の測定は、(株)小坂研究所製の表面粗さ測定器  $SE-3400$  を用いて行った。測定は、 $JIS\ B0601:2001$  ( $ISO\ 4287:1997$ ) の規定に従い、形成された下引き層の表面を、アルミニウムシリンダーの中央部を長手(長軸)方向に走引することで行った。

【0091】

次に、 $CuK$  特性X線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  の  $7.4^\circ$  および  $28.1^\circ$  に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶(電荷発生物質)4部、および、下記構造式(A)で示される化合物0.04部を、シクロヘキサノン100部にポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBX-1、積水化学工業(株)製)2部を溶解させた液に加えた。これを、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で  $23 \pm 3$  の雰囲気下で1時間分散した。分散後、酢酸エチル100部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を上記下引き層上に浸漬塗布し、これを10分間90℃で乾燥させることによって、膜厚が  $0.20\ \mu m$  の電荷発生層を形成した。

【0092】

【化5】

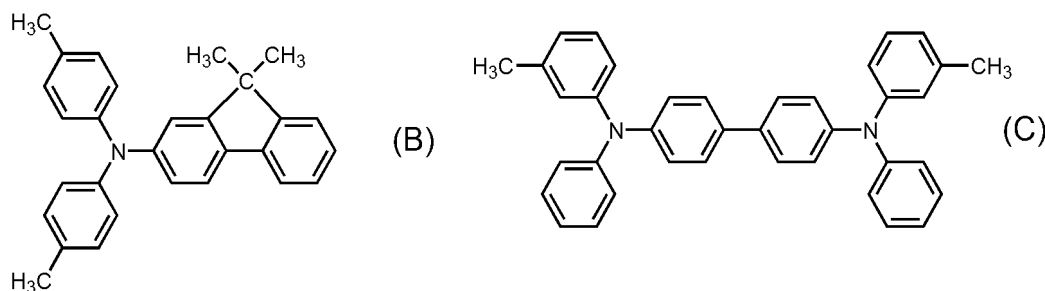


【0093】

次に、下記構造式(B)で示されるアミン化合物50部(電荷輸送物質)、下記構造式(C)で示されるアミン化合物50部(電荷輸送物質)、および、ポリカーボネート樹脂(商品名:ユーピロンZ400、三菱ガス化学(株)製)100部を、クロロベンゼン650部およびジメトキシメタン150部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液が均一になってから1日間放置した後、電荷輸送層用塗布液を上記電荷発生層上に浸漬塗布し、これを30分間110℃で乾燥させることによって、膜厚が  $2.1\ \mu m$  の電荷輸送層を形成した。

【0094】

【化6】

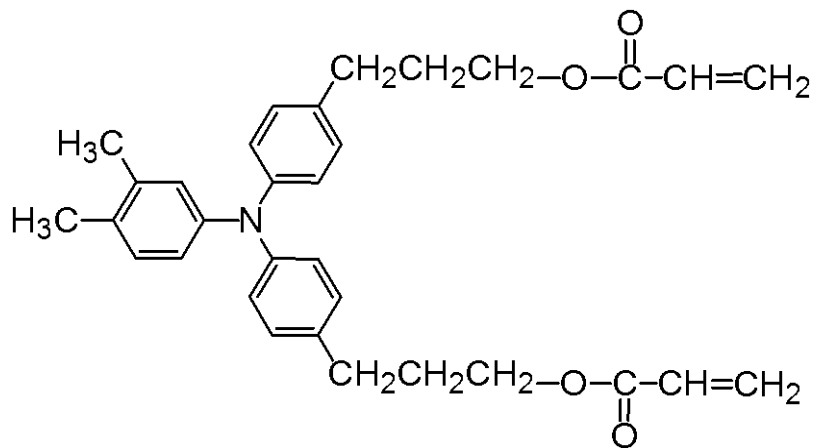


【0095】

次に、下記構造式(D)で示される化合物45部、および、 $n$ -プロパノール55部を超高圧分散機に入れ、分散処理することによって、保護層用塗布液(第二電荷輸送層用塗布液)を調製した。

【 0 0 9 6 】

【 化 7 】



(D)

10

【 0 0 9 7 】

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

20

【 0 0 9 8 】

このようにして、支持体上に、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層および保護層を有する電子写真感光体を製造した。

【 0 0 9 9 】

(実施例2～29)

実施例1において、上記式(2)で示される構造を有する化合物の質量の割合、および酸化亜鉛粒子の比表面積を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。参考値として、実施例及び比較例で用いた、種々の酸化亜鉛粒子の比表面積と粉体抵抗を表2に示す。

30

【 0 1 0 0 】

【 表 2 】

(表2)

比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	粉体抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
14	$4.7 \times 10^7$
15	$2.0 \times 10^7$
16	$4.7 \times 10^7$
17	$5.2 \times 10^6$
18	$4.0 \times 10^6$
19	$4.7 \times 10^6$
20	$2.3 \times 10^7$
21	$2.5 \times 10^7$
22	$2.3 \times 10^7$
23	$3.0 \times 10^7$
24	$2.1 \times 10^7$
25	$2.2 \times 10^7$

40

【 0 1 0 1 】

(実施例30～33)

実施例13において、下引き層用塗布液の調製に用いたPMA粒子の平均一次粒径を

50

表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 3 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 2 】

( 実施例 3 4 ~ 3 5 )

実施例 1 において、上記式 ( 2 ) で示される構造を有する化合物の質量の割合、酸化亜鉛粒子の比表面積、および P M M A 粒子の含有量を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 3 】

( 実施例 3 6 ~ 3 7 )

実施例 1 3 において、有機樹脂粒子として P M M A 粒子からシリコン樹脂粒子 ( 商品名 : トスパール 1 4 5、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、平均一次粒径  $4.5 \mu\text{m}$  ) に変更し、その含有量を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 3 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 4 】

( 実施例 3 8 )

実施例 1 3 において、有機樹脂粒子として P M M A 粒子からシリコン樹脂粒子 ( 商品名 : トスパール 1 2 0、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、平均一次粒径  $2.0 \mu\text{m}$  ) に変更し、その含有量を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 3 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 5 】

( 実施例 3 9 ~ 4 0 )

実施例 1 2 において、有機樹脂粒子として P M M A 粒子からシリコン樹脂粒子 ( 商品名 : トスパール 1 4 5、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、平均一次粒径  $4.5 \mu\text{m}$  ) に変更し、その含有量を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 2 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 6 】

( 実施例 4 1 ~ 4 2 )

実施例 1 2 において、有機樹脂粒子として P M M A 粒子からシリコン樹脂粒子 ( 商品名 : トスパール 1 2 0、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、平均一次粒径  $2.0 \mu\text{m}$  ) に変更し、その含有量を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 2 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 7 】

( 実施例 4 3 ~ 6 4 )

実施例 1 において、上記式 ( 2 ) で示される構造を有する化合物として、上記表 1 の ( X - 7 ) で示される例示化合物 ( 化合物名 : N - 2 - ( アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、商品名 : K B M 6 0 2、信越化学工業 ( 株 ) 製 ) を使用し、その含有量、および酸化亜鉛粒子の比表面積を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 8 】

( 実施例 6 5 )

実施例 5 2 において、1, 2 - ジヒドロキシアントラキノンに替えて、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン ( 東京化成社製 ) 0. 8 部を使用した以外は、実施例 5 2 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 0 9 】

( 実施例 6 6 )

実施例 5 1 において、電荷輸送層用塗布液と、保護層用塗布液を下記のように変更して電荷輸送層、および保護層を形成した以外は、実施例 5 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 1 0 】

上記構造式 ( B ) で示される化合物 3 0 部 ( 電荷輸送物質 )、上記構造式 ( C ) で示される化合物 6 0 部 ( 電荷輸送物質 )、下記構造式 ( E ) で示される化合物 1 0 部、ポリカ

10

20

30

40

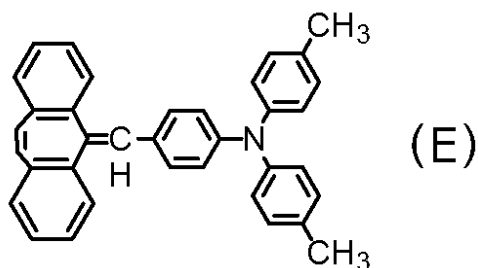
50



ーボネート樹脂（商品名：ユーピロン Z 4 0 0、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、ビスフェノール Z 型のポリカーボネート）1 0 0 部、下記構造式（F）で示される構造単位を有するポリカーボネート（粘度平均分子量  $M_v$ ：2 0 0 0 0）0 . 0 2 部を、クロロベンゼン 6 0 0 部およびジメトキシメタン 2 0 0 部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を前記電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 3 0 分間 1 0 0 ° で乾燥させることによって、膜厚 2 1  $\mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。

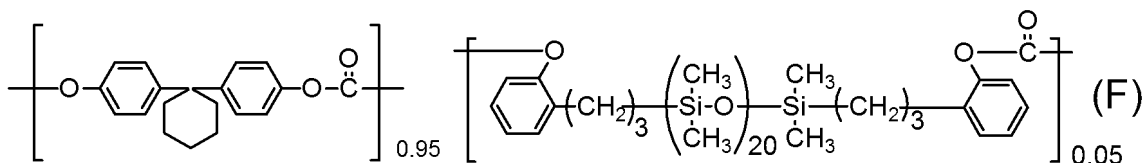
【 0 1 1 1 】

【化 8】



【 0 1 1 2 】

【化 9】



【 0 1 1 3 】

次に、以下の手順にしたがって、電荷輸送層上に保護層用塗布液（表面層用塗布液）を塗布した。

【 0 1 1 4 】

フッ素原子含有樹脂（商品名：GF - 3 0 0、東亜合成（株）社製）1 . 5 部を、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 - ヘプタフルオロシクロペンタン（商品名：ゼオローラ H、日本ゼオン（株）社製）4 5 部及び 1 - プロパノール 4 5 部の混合溶剤に溶解した。その後、フッ化エチレン樹脂粉体（商品名：ルブロン L - 2、ダイキン工業（株）製）3 0 部を加えた液を、高圧分散機（商品名：マイクロフルイダイザー M - 1 1 0 E H、米 Microfluidics（株）製）に通し、分散液を得た。その後、上記式（D）で示される正孔輸送性化合物 7 0 部、1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 - ヘプタフルオロシクロペンタン 3 0 部及び 1 - プロパノール 3 0 部を前記分散液に加え、ポリフロンフィルター（商品名：PF - 0 4 0、アドバンテック東洋（株）製）で濾過を行い、保護層用塗布液を調製した。

【 0 1 1 5 】

この保護層用塗布液を上記電荷輸送層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 5 分間 5 0 ° で乾燥させた。乾燥後、窒素雰囲気下にて、加速電圧 7 0 k V、吸収線量 8 0 0 0 G y の条件で 1 . 6 秒間、支持体を回転させながら電子線を塗膜に照射した。その後、窒素雰囲気下にて、塗膜が 1 3 0 ° になる条件で 3 分間加熱処理を行った。なお、電子線の照射から 3 分間の加熱処理までの酸素濃度は 2 0 p p m であった。次に、大気中において、塗膜が 1 0 0 ° になる条件で 3 0 分加熱処理を行い、膜厚が 5  $\mu\text{m}$  である保護層を形成した。

【 0 1 1 6 】

（比較例 1）

実施例 4 2 において、酸化亜鉛粒子として、比表面積：1 3  $\text{m}^2 / \text{g}$ 、粉体抵抗：1 . 5  $\times 10^6 \cdot \text{cm}$ 、純度：9 8 . 9 % の粒子を使用した以外は、実施例 4 2 と同様にして電子写真感光体を製造した。

## 【0117】

(比較例2～13)

比較例1において、上記式(2)で示される構造を有するアミノシラン化合物の含有量、および酸化亜鉛粒子の比表面積を表5に示すように変更した以外は、比較例1と同様に電子写真感光体を製造した。

## 【0118】

&lt;繰り返し使用時の明部電位変動の評価&gt;

評価装置としては、キヤノン(株)製の電子写真複写機(商品名:GP405、プロセススピードは300mm/secになるように改造、帯電手段は直流電圧に交流電圧を重ねた電圧をローラー型の接触帯電部材(帯電ローラー)に印加する方式)を用いた。この評価装置のドラムカートリッジに上述の実施例1～65および比較例1～12の電子写真感光体をそれぞれ装着して以下のように評価した。

10

## 【0119】

30 / 85%RHの高温高湿環境下に上記評価装置を設置した。帯電条件としては、帯電ローラーに印加する交流成分をピーク間電圧1500V、周波数1500Hzとし、直流成分を-850Vとした。また、露光条件としては、レーザー露光光を照射した場合の繰り返し使用前の初期明部電位(V1a)が、-200Vになるように露光条件を調整した。

## 【0120】

電子写真感光体の表面電位は、評価装置から現像用カートリッジを抜き取り、そこに電位プローブ(商品名:model6000B-8、トレック社製)を固定し、表面電位計(model344:トレック社製)を使用して測定した。電位測定装置は、現像用カートリッジの現像位置に電位測定プローブを配置することで構成されており、電子写真感光体に対する電位測定プローブの位置は、電子写真感光体の軸方向の中央、電子写真感光体の表面からのギャップを3mmとした。

20

## 【0121】

次に、評価について説明する。なお、各電子写真感光体において初期に設定した帯電条件および露光条件のもとで評価を行った。

## 【0122】

製造した電子写真感光体を温度30、湿度85%RHの環境下で72時間放置した。電子写真感光体を装着した現像用カートリッジを上記評価装置に取り付け、5000枚の通紙による感光体の繰り返し使用を行った。通紙後、5分間放置し、現像用カートリッジを電位測定装置に付け替え、繰り返し使用後における明部電位(V1b)を測定した。そして、繰り返し使用時の明部電位の変動量( $V1 = |V1b| - |V1a|$ )を算出した。V1aは繰り返し使用前の初期明部電位である。また、 $|V1b|$ および $|V1a|$ は、それぞれV1bおよびV1aの絶対値を表す。評価結果を表3～表5に示す。

30

## 【0123】

【表 3】  
(表3)

	BET (Bの 値)	アミノシラン 例示化合 物	含有量A(%)	A/B	有機樹脂粒子 (平均一次粒子 径)	有機樹脂 粒子量 (質量%)	$\Delta VI$ (H/H)	Rz ( $\mu m$ )	RSm (mm)
実施例1	14	(X-1)	0.20	0.014	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	17	1.1	0.016
実施例2	14	(X-1)	0.70	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.016
実施例3	15	(X-1)	0.50	0.033	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.016
実施例4	15	(X-1)	0.75	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例5	16	(X-1)	0.40	0.025	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.016
実施例6	16	(X-1)	0.75	0.047	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例7	16	(X-1)	0.80	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例8	17	(X-1)	0.20	0.012	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	17	1.1	0.016
実施例9	17	(X-1)	0.80	0.047	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例10	18	(X-1)	0.75	0.042	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例11	18	(X-1)	0.90	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例12	19	(X-1)	0.20	0.011	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	16	1.1	0.016
実施例13	19	(X-1)	0.75	0.039	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例14	20	(X-1)	0.50	0.025	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例15	20	(X-1)	0.75	0.038	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例16	20	(X-1)	1.00	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.016
実施例17	21	(X-1)	0.20	0.010	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	16	1.1	0.016
実施例18	21	(X-1)	0.70	0.033	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例19	21	(X-1)	0.80	0.038	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例20	22	(X-1)	0.75	0.034	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.016
実施例21	22	(X-1)	1.10	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.016
実施例22	23	(X-1)	0.30	0.013	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	17	1.1	0.015
実施例23	23	(X-1)	0.8	0.035	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.015
実施例24	24	(X-1)	0.6	0.025	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.015
実施例25	24	(X-1)	0.75	0.031	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.015
実施例26	24	(X-1)	1.2	0.050	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.015
実施例27	25	(X-1)	0.3	0.012	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	17	1.1	0.015
実施例28	25	(X-1)	0.9	0.036	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	13	1.1	0.015
実施例29	25	(X-1)	1.2	0.048	PMMA(2.5 $\mu m$ )	5%	14	1.1	0.015

【 0 1 2 4 】

10

20

30

【表 4】  
(表4)

	BET (Bの 値)	アミノシラン 例示化合 物	含有量A(%)	A/B	有機樹脂粒子 (平均一次粒子径)	有機樹脂 粒子量 (質量%)	$\Delta V$ (H/H)	Rz ( $\mu m$ )	RSm (mm)
実施例30	19	(X-1)	0.75	0.039	PMMA (3.0 $\mu m$ )	5%	13	1.3	0.016
実施例31	19	(X-1)	0.75	0.039	PMMA (3.5 $\mu m$ )	5%	13	1.5	0.018
実施例32	19	(X-1)	0.75	0.039	PMMA (4.0 $\mu m$ )	5%	15	1.7	0.020
実施例33	19	(X-1)	0.75	0.039	PMMA (1.0 $\mu m$ )	5%	13	0.9	0.015
実施例34	19	(X-1)	1.2	0.048	PMMA (2.5 $\mu m$ )	6%	13	1.2	0.017
実施例35	19	(X-1)	1.2	0.048	PMMA (2.5 $\mu m$ )	4%	13	1	0.015
実施例36	19	(X-1)	0.75	0.039	シリコーン樹脂 (4.5 $\mu m$ )	3%	20	1.2	0.028
実施例37	19	(X-1)	0.75	0.039	シリコーン樹脂 (4.5 $\mu m$ )	4%	22	1.3	0.028
実施例38	19	(X-1)	0.75	0.039	シリコーン樹脂 (2.0 $\mu m$ )	4%	20	1.2	0.025
実施例39	19	(X-1)	0.20	0.011	シリコーン樹脂 (4.5 $\mu m$ )	3%	22	1.2	0.028
実施例40	19	(X-1)	0.20	0.011	シリコーン樹脂 (4.5 $\mu m$ )	4%	23	1.3	0.028
実施例41	19	(X-1)	0.20	0.011	シリコーン樹脂 (2.0 $\mu m$ )	3%	21	1.1	0.025
実施例42	19	(X-1)	0.20	0.011	シリコーン樹脂 (2.0 $\mu m$ )	4%	22	1.2	0.025
実施例43	16	(X-7)	0.40	0.025	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	9	1.1	0.016
実施例44	16	(X-7)	0.75	0.047	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例45	16	(X-7)	0.80	0.050	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例46	17	(X-7)	0.20	0.012	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	12	1.1	0.016
実施例47	17	(X-7)	0.80	0.047	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例48	18	(X-7)	0.75	0.042	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例49	18	(X-7)	0.90	0.050	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例50	19	(X-7)	0.20	0.011	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	11	1.1	0.016
実施例51	19	(X-7)	0.75	0.039	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例52	20	(X-7)	0.50	0.025	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例53	20	(X-7)	0.75	0.038	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例54	20	(X-7)	1.00	0.050	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	9	1.1	0.016
実施例55	21	(X-7)	0.20	0.010	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	11	1.1	0.016
実施例56	21	(X-7)	0.70	0.033	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例57	21	(X-7)	0.80	0.038	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例58	22	(X-7)	0.75	0.034	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例59	22	(X-7)	1.10	0.050	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	9	1.1	0.016
実施例60	23	(X-7)	0.30	0.013	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	12	1.1	0.015
実施例61	23	(X-7)	0.8	0.035	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.015
実施例62	24	(X-7)	0.6	0.025	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.015
実施例63	24	(X-7)	0.75	0.031	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.015
実施例64	24	(X-7)	1.2	0.050	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	9	1.1	0.015
実施例65	20	(X-7)	0.75	0.039	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016
実施例66	19	(X-7)	0.75	0.039	PMMA (2.5 $\mu m$ )	5%	8	1.1	0.016

【 0 1 2 5 】

10

20

30

【表 5】  
(表5)

	BET (Bの 値)	アミノシラン 例示化合 物	含有量A(%)	A/B	有機樹脂粒子 (平均一次粒子径)	有機樹脂 粒子量 (質量%)	$\Delta V$ (H/H)	Rz ( $\mu\text{m}$ )	RSm (mm)
比較例1	13	(X-1)	0.20	0.015	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	32	1.1	0.025
比較例2	13	(X-1)	0.60	0.046	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	30	1.1	0.025
比較例3	14	(X-1)	0.10	0.007	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	28	1.1	0.025
比較例4	14	(X-1)	0.75	0.054	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	28	1.1	0.025
比較例5	15	(X-1)	0.80	0.053	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	30	1.1	0.025
比較例6	20	(X-1)	0.10	0.005	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	28	1.1	0.025
比較例7	21	(X-1)	1.10	0.052	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	27	1.1	0.025
比較例8	25	(X-1)	0.20	0.008	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	28	1.1	0.025
比較例9	25	(X-1)	1.30	0.052	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	31	1.1	0.025
比較例10	26	(X-1)	0.30	0.012	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	28	1.1	0.025
比較例11	26	(X-1)	0.75	0.029	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	30	1.1	0.025
比較例12	26	(X-1)	1.20	0.046	シリコーン樹脂(2.0 $\mu\text{m}$ )	3%	31	1.1	0.025
比較例13	19	(X-1)	1.50	0.066	PMMA(2.7 $\mu\text{m}$ )	5%	28	1.1	0.015

【 0 1 2 6 】

表 3 ～ 5 中、「B E T」は、酸化亜鉛粒子の比表面積（B の値）を示す。含有量 A（％）は、酸化亜鉛粒子の質量に対する下記式（2）で示される化合物の質量の割合 A（質量％）を示す。 $\Delta V$ （H/H）は、高温高湿環境下での感光体の繰り返し使用時の明部電位の変動量を示す。

【 0 1 2 7 】

これらの結果から、電子写真感光体の下引き層に、上記式（2）で示される化合物によって式（1）を満たすように表面処理された酸化亜鉛粒子を含有させることにより、高温高湿環境下において長期間繰り返し使用しても明部電位の変動を抑制することができることがわかる。

【符号の説明】

【 0 1 2 8 】

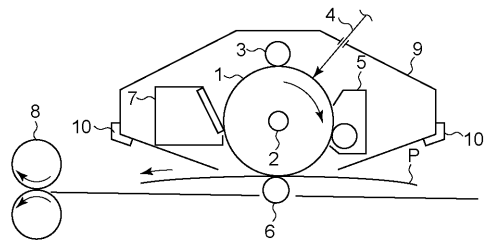
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 クリーニング手段
- 8 定着手段
- 9 プロセカートリッジ
- 10 案内手段
- P 転写材

10

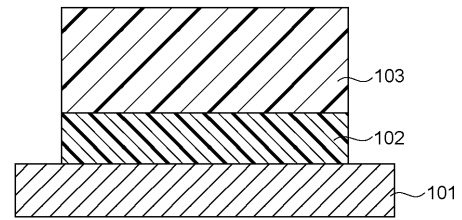
20

30

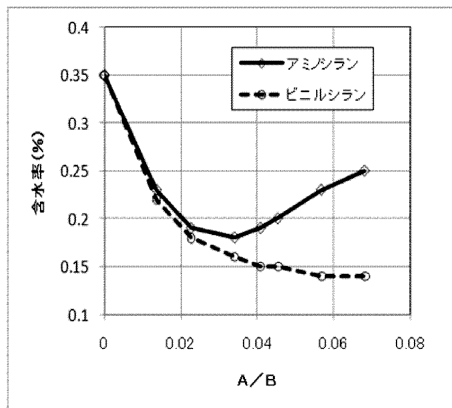
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 石塚 由香  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 村上 舞  
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 時光 亮一  
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 長坂 秀昭  
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 村上 健  
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

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2006-259141(JP,A)  
特開2008-046420(JP,A)  
特開2005-309358(JP,A)  
特開2004-226751(JP,A)  
特開2003-186219(JP,A)  
特開2009-098484(JP,A)  
特許第5868146(JP,B2)  
特開2012-073353(JP,A)  
特開2012-203242(JP,A)  
特開2011-059518(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 5/14