

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-114453

(P2015-114453A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/147 503	2H068
	G03G 5/147 502	
	G03G 5/147 504	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2013-255808 (P2013-255808)
 (22) 出願日 平成25年12月11日 (2013.12.11)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 100078754
 弁理士 大井 正彦
 (72) 発明者 前田 誠亮
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 高尾 弘毅
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 BA58 BB37 BB57
 CA29 CA33 CA37 CA54 FA01

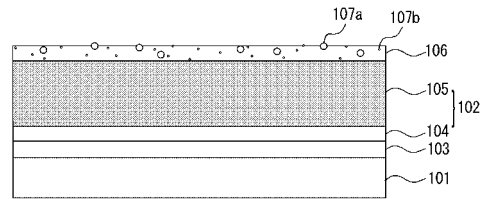
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体およびその製造方法並びに画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】良好なクリーニング性を有すると共に、高い耐久性を有する電子写真感光体およびその製造方法を提供することにある。また、長期間にわたって高画質な画像を形成することができる画像形成装置を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に感光層が形成され、この感光層上に表面層が形成されてなる電子写真感光体において、前記表面層は、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物を重合反応することによって得られる硬化樹脂中に、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子、および、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子が含有されてなるものであり、前記有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものであることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に感光層が形成され、この感光層上に表面層が形成されてなる電子写真感光体において、

前記表面層は、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物を重合反応することによって得られる硬化樹脂中に、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子、および、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子が含有されてなるものであり、

前記有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものであることを特徴とする電子写真感光体。

10

【請求項 2】

前記有機樹脂微粒子の数平均一次粒径が100nm以上1500nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記カップリング剤が、少なくともフッ素元素を含むものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記無機微粒子の数平均一次粒径が10nm以上300nm以下であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記無機微粒子が、酸化スズおよび酸化チタンのうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の電子写真感光体。

20

【請求項 6】

前記無機微粒子が、芯材表面に金属酸化物が被覆材として付着されてなる複合微粒子であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記複合微粒子において、前記芯材が、酸化アルミニウム、硫酸バリウムおよび酸化ケイ素のうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記複合微粒子において、前記被覆材が、酸化スズおよび酸化チタンのうち少なくとも1種からなることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 9】

前記ラジカル重合性官能基がアクリロイル基またはメタクリロイル基であることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

導電性支持体上に感光層が形成され、この感光層上に表面層が形成されてなる電子写真感光体の製造方法において、

感光層上に、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物と、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子と、カップリング剤によって表面処理が施された、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子とを含有する表面層形成用塗布液を塗布して塗布膜を形成し、当該塗布膜を硬化処理する工程を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

40

【請求項 11】

電子写真感光体と、前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、当該電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する露光手段と、前記静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、前記トナー像を転写材に転写する転写手段と、前記転写材に転写されたトナー像を定着させる定着手段と、電子写真感光体上の残留トナーを除去するクリーニング手段とを備え、

前記クリーニング手段がブレードよりなり、

前記電子写真感光体が請求項1～請求項9のいずれかに記載の電子写真感光体であるこ

50

とを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体およびその製造方法、並びに当該電子写真感光体を備える画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電子写真方式の画像形成装置において用いられる電子写真感光体（以下、単に「感光体」ともいう。）としては、無機感光体および有機感光体が知られている。

10

ここにいう「電子写真方式」とは一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電させ、次いで露光し、露光部のみの電荷を選択的に逸散させて静電潜像を得て、この潜像部を染料、顔料などの着色剤および樹脂材料などで構成されるトナーで現像し、可視化して画像を形成する画像形成プロセスである。

【0003】

有機感光体は、無機感光体に比べ、感光波長域の自由度、成膜性、可撓性、膜の透明性、量産性、毒性やコスト面などにおいて利点を有するため、現在ではほとんどの感光体には有機感光体が用いられている。

【0004】

近年、感光体には、良好なクリーニング性と高い耐久性が求められている。

20

高い耐久性を得るため、感光体の表面層に金属酸化物微粒子を添加することが知られている。特に、低抵抗で比較的大きな粒径（特に100nm以上）を有する金属酸化物微粒子を用いることで、高耐久性と電位安定性との両立を図ることができる。

【0005】

一方、クリーニング性向上のため、感光体の表面層に有機フィラーを添加することが知られている。有機フィラーを添加することにより、感光体表面が適度に粗面化されるため、クリーニング性の向上を図ることができる。

特許文献1では、感光体の表面層にベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物を添加することが開示されている。また、特許文献2では、感光体の表面層にベンゾグアナミン樹脂微粒子やメラミン樹脂微粒子を添加することが開示されている。

30

このようなベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物などの有機フィラーはトナーに対する付着力が小さいため、クリーニング性向上の効果が特に高い。しかしながら、このような有機フィラーを、金属酸化物微粒子と共に用いる場合には、表面層を形成するための塗布液において凝集が発生する。特に、大きな粒径を有する金属酸化物微粒子と共に用いると、凝集が発生しやすくなる。塗布液中の凝集物は、形成された感光体においても残留し、所期の効果を期待することができない。また、表面層中に凝集物が存在するために、クリーニングブレードの異常摩耗が発生し、クリーニング性を著しく低下させることとなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0006】

【特許文献1】特開平5-224453号公報

【特許文献2】特開平5-181299号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上のような事情を考慮してなされたものであって、その目的は、良好なクリーニング性を有すると共に、高い耐久性を有する電子写真感光体およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、長期間にわたって高画質な画像を形成することができる画像形成装置を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層が形成され、この感光層上に表面層が形成されてなる電子写真感光体において、

前記表面層は、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物を重合反応することによって得られる硬化樹脂中に、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子、および、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子が含有されてなるものであり、

前記有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものであることを特徴とする。

10

【0009】

本発明の電子写真感光体においては、前記有機樹脂微粒子の数平均一次粒径が100nm以上1500nm以下であることが好ましい。

【0010】

本発明の電子写真感光体においては、前記カップリング剤が、少なくともフッ素元素を含むものであることが好ましい。

【0011】

本発明の電子写真感光体においては、前記無機微粒子の数平均一次粒径が10nm以上300nm以下であることが好ましい。

【0012】

本発明の電子写真感光体においては、前記無機微粒子が、酸化スズおよび酸化チタンのうち少なくとも1種からなることが好ましい。

20

【0013】

本発明の電子写真感光体においては、前記無機微粒子が、芯材表面に金属酸化物が被覆材として付着されてなる複合微粒子であることが好ましい。

また、前記複合微粒子において、前記芯材が、酸化アルミニウム、硫酸バリウムおよび酸化ケイ素のうち少なくとも1種からなることが好ましい。

さらに、前記複合微粒子において、前記被覆材が、酸化スズおよび酸化チタンのうち少なくとも1種からなることが好ましい。

【0014】

本発明の電子写真感光体においては、前記ラジカル重合性官能基がアクリロイル基またはメタクリロイル基であることが好ましい。

30

【0015】

本発明の電子写真感光体の製造方法は、導電性支持体上に感光層が形成され、この感光層上に表面層が形成されてなる電子写真感光体の製造方法において、

感光層上に、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物と、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子と、カップリング剤によって表面処理が施された、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子とを含有する表面層形成用塗布液を塗布して塗布膜を形成し、当該塗布膜を硬化処理する工程を有することを特徴とする。

40

【0016】

本発明の画像形成装置は、電子写真感光体と、前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、当該電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する露光手段と、前記静電潜像を、トナーを含む現像剤により現像してトナー像を形成する現像手段と、前記トナー像を転写材に転写する転写手段と、前記転写材に転写されたトナー像を定着させる定着手段と、電子写真感光体上の残留トナーを除去するクリーニング手段とを備え、

前記クリーニング手段がブレードよりなり、

前記電子写真感光体が上記の電子写真感光体であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

50

本発明の電子写真感光体によれば、表面層を構成する硬化樹脂中に、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子、および、メラミンおよびベンゾグアニミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子が含有されてなり、この有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものであることにより、良好なクリーニング性を有すると共に、高い耐久性が得られる。

【0018】

本発明の電子写真感光体の製造方法によれば、表面層形成用塗布液中において有機樹脂微粒子と無機微粒子との凝集が抑制されるので、上記感光体を確実に製造することができる。

【0019】

本発明の画像形成装置によれば、上記電子写真感光体を備えることにより、長期間にわたって高画質な画像を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の感光体における層構成の一例を示す説明用断面図である。

【図2】本発明の感光体の製造方法に用いられる円形スライドホッパー塗布装置の構成の一例を示す説明用断面図である。

【図3】図2に示す円形スライドホッパー塗布装置の斜視断面図である。

【図4】本発明の画像形成装置の一例における構成を示す説明用断面図である。

【図5】本発明の画像形成装置におけるクリーニング手段の一例における構成を示す説明用断面図である。

【図6】実施例において用いる複合微粒子を製造するための装置の構成を示す説明用概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0022】

〔電子写真感光体〕

本発明の感光体の層構成は、導電性支持体上に、感光層が形成され、この感光層上に表面層が形成されてなるものであれば特に限定されないが、具体的には下記(1)および(2)に示すように、感光層および表面層がこの順に積層されてなる層構成が挙げられる。

(1) 導電性支持体上に、中間層、感光層として電荷発生層および電荷輸送層、並びに表面層がこの順に積層されてなる層構成。

(2) 導電性支持体上に、中間層、感光層として電荷発生物質および電荷輸送物質を含む単層、並びに表面層がこの順に積層されてなる層構成。

【0023】

本発明の感光体は、有機感光体であり、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要不可欠な電荷発生機能および電荷輸送機能の少なくとも一方の機能が有機化合物によって発現される電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質または有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能とを高分子錯体で構成した感光体などを含むものとする。

【0024】

図1は、本発明の感光体における層構成の一例を示す説明用断面図である。具体的には、上記(1)の層構成を示す。この感光体は、導電性支持体101上に、感光層102が中間層103を介して積層され、この感光層102上に、表面層106が積層されている。感光層102は、中間層103上に積層される電荷発生層104と、この電荷発生層104上に積層される電荷輸送層105とにより構成される。表面層106中には有機樹脂微粒子107aと無機微粒子107bとが含有されている。

【0025】

〔表面層106〕

10

20

30

40

50

本発明の感光体を構成する表面層は、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物を重合反応することによって得られる硬化樹脂中に、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子、および、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂からなる有機樹脂微粒子が含有されてなるものである。そして、当該有機樹脂微粒子は、カップリング剤によって表面処理が施されたものである。

本発明の感光体においては、表面層が硬化樹脂により構成されていることにより、基本的に高い膜強度が得られ、また、当該硬化樹脂中に無機微粒子が含有されていることにより、より一層高い膜強度が得られる。従って、高い耐久性が得られる。さらに、有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものであることにより、当該感光体の製造工程において調製される表面層形成用塗布液中において、当該有機樹脂微粒子と無機微粒子との凝集が抑制される。そして、この表面層形成用塗布液が感光層上に塗布され、硬化処理することによって形成された表面層においては、有機樹脂微粒子と無機微粒子との凝集物が低減される。従って、有機樹脂微粒子の特性が有効に発揮される。以上のことから、本発明の感光体によれば、良好なクリーニング性を有すると共に、高い耐久性が得られる。

ここで、無機微粒子をカップリング剤によって表面処理することによっても、有機樹脂微粒子と無機微粒子との凝集を抑制することができると考えられるが、無機微粒子が表面処理されたものであると感光体の電気特性が低下するおそれがある。そのため、本発明のように、有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理されたものであることにより、表面層中の凝集物を低減しながらも感光体としての機能を担保することができる。

【0026】

(硬化樹脂)

硬化樹脂は、2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物(以下、「多官能ラジカル重合性化合物」ともいう。)を重合反応することによって得られるものである。具体的には、硬化樹脂は、紫外線や電子線などの活性線の照射により、多官能ラジカル重合性化合物を重合反応し、硬化させることにより形成されるものである。

【0027】

硬化樹脂を形成するためのモノマーとしては、多官能ラジカル重合性化合物を用いるが、ラジカル重合性官能基を1個有する化合物(以下、「単官能ラジカル重合性化合物」ともいう。)を併用することもできる。単官能ラジカル重合性化合物を用いる場合においては、その割合は、硬化樹脂を形成するためのモノマー全量に対して0~20質量%が好ましい。

ラジカル重合性官能基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

【0028】

多官能ラジカル重合性化合物としては、少ない光量あるいは短い時間での硬化が可能であることから、ラジカル重合性官能基としてアクリロイル基($\text{CH}_2 = \text{CHCO}-$)またはメタクリロイル基($\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{CO}-$)を2個以上有するアクリル系モノマーまたはこれらのオリゴマーであることが特に好ましい。従って、硬化樹脂としてはアクリル系モノマーまたはそのオリゴマーにより形成されるアクリル系樹脂が好ましい。

【0029】

本発明においては、多官能ラジカル重合性化合物は単独で用いても、混合して用いてもよい。また、これらの多官能ラジカル重合性化合物は、モノマーを用いてもよいが、オリゴマー化して用いてもよい。

【0030】

以下、多官能ラジカル重合性化合物の具体例を示す。

【0031】

10

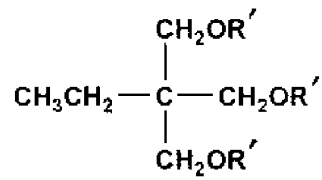
20

30

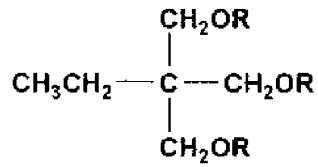
40

【化 1】

M1

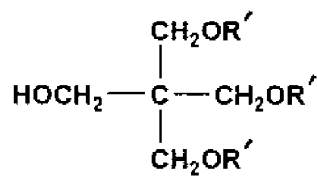


M2



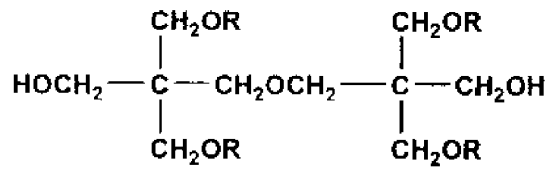
10

M3

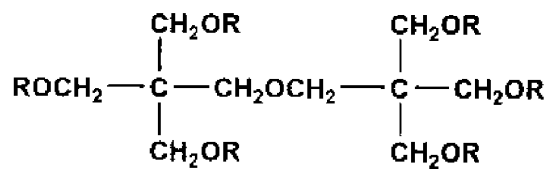


20

M4

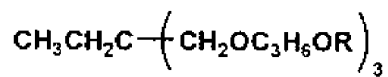


M5

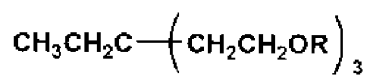


30

M6



M7

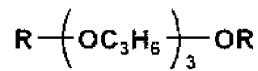


40

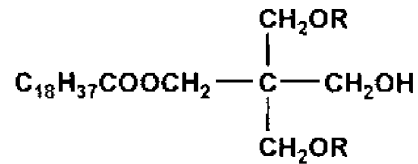
【 0 0 3 2 】

【化2】

M8

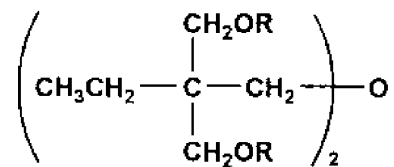


M9

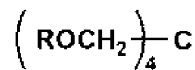


10

M10

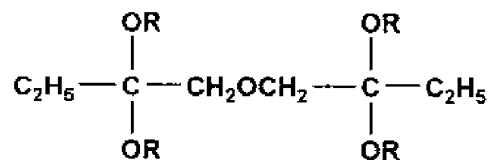


M11

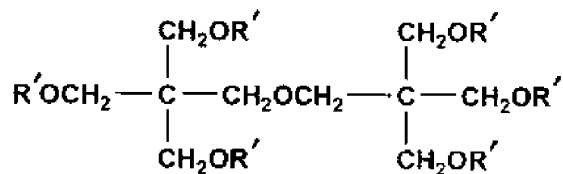


20

M12

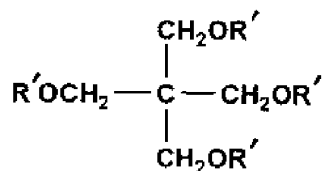


M13



30

M14



40

【0033】

ただし、上記の例示化合物(M1)～(M14)を示す化学式において、Rはアクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CHCO}-$)を示し、R'はメタクリロイル基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$)を示す。

【0034】

(無機微粒子107b)

無機微粒子は、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成されたものであり、単一材料によって構成されていても、複数材料によって構成されていてもよい。複数材料が

50

ら構成される無機微粒子としては、具体的には、芯材の表面に金属酸化物が被覆材として付着されてなるコア・シェル構造の複合微粒子が挙げられる。このコア・シェル構造の複合微粒子は、芯材表面の一部が露出されたものであっても、芯材表面を被覆材によって完全に被覆したものであってもよい。

【0035】

単一材料から構成される無機微粒子としては、例えば、酸化ケイ素（シリカ）、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン（チタニア）、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウムなどの微粒子が挙げられる。なかでも、硬度、導電性、光透過性の観点から、酸化チタン、酸化スズが好ましい。

10

【0036】

無機微粒子がコア・シェル構造の複合微粒子である場合において、芯材としては、絶縁性材料が用いられ、具体的には、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどが挙げられる。芯材としては、光透過性の観点から、特に硫酸バリウムが好ましい。また、被覆材としての金属酸化物としては、例えば、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、ジルコニア、酸化インジウムスズなどが挙げられる。

【0037】

金属酸化物の芯材に対する付着量は、芯材に対して30～80質量%であることが好ましく、より好ましくは、40～70質量%である。

被覆材である金属酸化物の芯材に対する付着方法としては、例えば、特開2009-255042号公報などに開示されている方法を採用することができる。

20

【0038】

以上のように、無機微粒子がコア・シェル構造の複合微粒子であることにより、導電性および光透過性を確保しながらも、粒径を大きくすることができるので、電気特性の安定性と膜強度の向上を図ることができる。

【0039】

無機微粒子の体積抵抗率は、 $10^{-3} \sim 10^7$ [cm] が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10^5$ [cm] である。

体積抵抗率は、温度23℃、湿度50%の環境下において武田理研（株）製TR8611A型デジタル超絶縁抵抗/微少電流計により測定される値である。

30

【0040】

無機微粒子の数平均一次粒径は、10～300nmであることが好ましく、より好ましくは20～250nmである。

無機微粒子の粒径が上記範囲内であることにより、十分に高い膜強度を確保することができる。

【0041】

本発明において、無機微粒子の数平均一次粒径は、以下のようにして測定される。

まず、感光体表面から表面層を含む感光層をナイフなどで切り出し、切断面が上向きになるよう任意のホルダに貼り付け、測定サンプルを作製する。そして、測定サンプルを走査型電子顕微鏡（日本電子製）により10000倍の拡大写真を撮影する。ランダムに300個の粒子をスキャナーにより取り込んだ写真画像（凝集粒子は除いた）を自動画像処理解析装置「LUZEX AP（ソフトウェアバージョン Ver. 1.32）」（ニレコ社製）を使用して数平均一次粒径を算出する。

40

【0042】

無機微粒子は、硬化樹脂100質量部に対して50～200質量部の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは70～150質量部である。

無機微粒子の含有割合が上記範囲内であることにより、硬度、導電性および光透過性を十分に満たすことが可能となる。

【0043】

（有機樹脂微粒子107a）

50

有機樹脂微粒子は、メラミンおよびベンゾグアナミンのうち少なくとも一種に由来の構成単位を含む樹脂の微粒子（以下、「未処理の有機樹脂微粒子」ともいう。）表面をカップリング剤によって表面処理したものである。このような樹脂としては、具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合物や、メラミンと、ベンゾグアナミンと、ホルムアルデヒドとの共重縮合物などのメラミン樹脂；ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの重縮合物などのベンゾグアナミン樹脂などが挙げられる。有機樹脂微粒子としては、メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合物からなるものであることが、クリーニング性の観点から好ましい。

有機樹脂微粒子が表面層中に含有されることにより、感光体表面を適度に粗面化することができ、良好なクリーニング性を確保することができる。さらに、有機樹脂微粒子が、ファンデルワールス力の小さいものであるため、トナーとの付着力を低減することができ、クリーニング性の向上を図ることができる。

【0044】

未処理の有機樹脂微粒子としては、メラミン樹脂（メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合物）「エポスターS」、「エポスターS6」、「エポスターS12」、ベンゾグアナミン樹脂（ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの重縮合物）「エポスターMS」（以上、日本触媒社製）などの市販品を用いることができる。

【0045】

本発明の感光体においては、有機樹脂微粒子は、カップリング剤によって表面処理が施されたものである。

有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理されたものであることにより、有機樹脂微粒子の表面が改質され、後述する感光体の製造過程において調製される表面層形成用塗布液中において、当該有機樹脂微粒子と無機微粒子との凝集が抑制される。

【0046】

カップリング剤としては、シランカップリング剤が挙げられる。

シランカップリング剤は、2つ以上のメトキシ基またはエトキシ基を有するものであって、分子量が100～1500のものであり、好ましくは200～1000のものである。

【0047】

カップリング剤としては、フッ素元素を含むものであることが好ましい。具体的には、カップリング剤がCF₂基を1～10有することが好ましく、より好ましくは2～8である。

カップリング剤がフッ素元素を含むものであることにより、有機樹脂微粒子のトナーへの付着力をより一層低減することができる。この理由としては、フッ素元素を含むカップリング剤が、有機樹脂微粒子の正帯電性を中性化する機能を有するためと考えられる。

【0048】

以下、カップリング剤の具体例を示す。

【0049】

C - 1 : CF₃ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CH₂ CH₂ Si (OC H₂ CH₃)₃

C - 2 : CF₃ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CH₂ CH₂ Si (OC H₃)₃

C - 3 : CF₃ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CH₂ CH₂ Si (OCH₂ CH₃)₃

C - 4 : CF₃ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CH₂ CH₂ Si (OCH₃)₃

C - 5 : CF₃ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CH₂ CH₂ Si (OCH₂ CH₃)₃

C - 6 : CF₃ CF₂ CF₂ CF₂ CH₂ CH₂ Si (OCH₃)₃

C - 7 : CF₃ CH₂ CH₂ Si (OCH₃)₃

C - 8 : CH₂ = C (CH₃) COO (CH₂)₃ Si (OCH₃)₃

【0050】

10

20

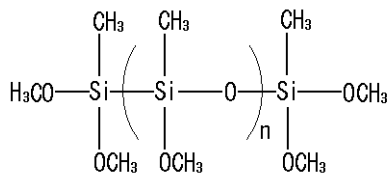
30

40

50

【化 3】

C-9



n=10~50

10

【0051】

カップリング剤は1種単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

【0052】

カップリング剤の処理量は、未処理の有機樹脂微粒子に対して5~90質量%であることが好ましく、より好ましくは10~70質量%である。

【0053】

カップリング剤の表面処理方法としては、特に限定されないが、湿式処理を採用することができる。湿式処理による表面処理方法としては、具体的には、未処理の有機樹脂微粒子とカップリング剤とを溶媒に分散させた溶液を、所定の温度で混合攪拌し、その後、溶媒を除去し、粉体化する方法が挙げられる。また、処理温度は例えば20~60とされ、混合時間は例えば30~60分間とされる。このとき、触媒として塩酸、硫酸等の酸を加えてもよい。また、得られた粉体は、80~150にて30~90分間乾燥させても良い。

20

【0054】

有機樹脂微粒子の数平均一次粒径は、100~1500nmであることが好ましく、好ましくは200~1000nmである。

有機樹脂微粒子の数平均一次粒径が上記範囲内であることにより、感光体表面を適度に粗面化することができ、良好なクリーニング性を確保することができる。

【0055】

本発明において、有機樹脂微粒子の数平均一次粒径は、以下のようにして測定される。

まず、感光体表面から表面層を含む感光層をナイフなどで切り出し、切断面が上向きになるよう任意のホルダに貼り付け、測定サンプルを作製する。

そして、測定サンプルを走査型電子顕微鏡により、観察、撮影された写真画像より算出する。顕微鏡の倍率を3万倍に設定して写真撮影を行い、写真画像上よりランダムに100個の微粒子を抽出して算出する。具体的には、自動画像処理解析装置「LUZEX AP」（ニレコ社製）により、写真画像を2値化処理し、100個の微粒子の水平方向フェレ径を測定し平均値を算出し、これを数平均一次粒径とするものである。

30

【0056】

有機樹脂微粒子は、硬化樹脂100質量部に対して10~50質量部の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは15~40質量部である。

有機樹脂微粒子の含有割合が上記範囲内であることにより、良好なクリーニング性を確保することができる。

40

【0057】

本発明において、有機樹脂微粒子表面に施されたカップリング剤は、赤外吸収分析（IR）による官能評価および熱重量分析（TG）による重量減少分によって検知が可能である。

【0058】

本発明に係る表面層には、硬化樹脂、無機微粒子および有機樹脂微粒子の他に、他の成分が含有されていてもよく、例えば各種の酸化防止剤や、例えばフッ素原子含有樹脂粒子

50

などの各種の滑剤粒子を加えることもできる。フッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化塩化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂、およ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ことが好ましいが、特に四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

【0059】

表面層の層厚は、0.2～10 μmであることが好ましく、より好ましくは0.5～6 μmである。

【0060】

以下、表面層以外の感光体の構成につき、上記(1)の層構成である場合について説明する。

【0061】

〔導電性支持体101〕

本発明の感光体を構成する導電性支持体は、導電性を有するものであればよく、例えば、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛およびステンレスなどの金属をドラムまたはシート状に成形したもの、アルミニウムや銅などの金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズなどをプラスチックフィルムに蒸着したもの、導電性物質を単独またはバインダー樹脂と共に塗布して導電層を設けた金属、プラスチックフィルムおよび紙などが挙げられる。

【0062】

〔中間層103〕

本発明の感光体においては、導電性支持体と感光層の間にバリアー機能と接着機能を有する中間層を設けることもできる。種々の故障防止などを考慮すると、中間層を設けることが好ましい。

【0063】

このような中間層は、例えば、バインダー樹脂(以下、「中間層用バインダー樹脂」ともいう。)および必要に応じて導電性粒子や金属酸化物粒子が含有されてなるものである。

【0064】

中間層用バインダー樹脂としては、例えば、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ゼラチンなどが挙げられる。これらのなかでもアルコール可溶性のポリアミド樹脂が好ましい。

【0065】

中間層には、抵抗調整の目的で各種の導電性粒子や金属酸化物粒子を含有させることができる。例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマスなどの各種金属酸化物粒子を用いることができる。スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズおよび酸化ジルコニウムなどの超微粒子を用いることができる。

このような金属酸化物粒子の数平均一次粒径は、0.3 μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.1 μm以下である。

【0066】

これら金属酸化物粒子は1種単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合した場合には、固溶体または融着の形をとってもよい。

【0067】

導電性粒子または金属酸化物粒子の含有割合は、バインダー樹脂100質量部に対して20～400質量部であることが好ましく、より好ましくは50～350質量部である。

【0068】

中間層の層厚は、0.1～15 μmであることが好ましく、より好ましくは0.3～10 μmである。

10

20

30

40

50

【0069】

〔電荷発生層104〕

本発明の感光体を構成する感光層における電荷発生層は、電荷発生物質およびバインダー樹脂（以下、「電荷発生層用バインダー樹脂」ともいう。）が含有されてなるものである。

【0070】

電荷発生物質としては、例えば、スーダンレッド、ダイアンプルーなどのアゾ原料、ピレンキノン、アントアントロンなどのキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インジゴおよびチオインジゴなどのインジゴ顔料、ピランスロン、ジフタロイルピレンなどの多環キノン顔料、フタロシアニン顔料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、多環キノン顔料、チタニルフタロシアニン顔料が好ましい。これらの電荷発生物質は1種単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0071】

電荷発生層用バインダー樹脂としては、公知の樹脂を用いることができ、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、並びにこれらの樹脂の内2つ以上を含む共重合体樹脂（例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂）、ポリ-ビニルカルバゾール樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、ポリビニルブチラル樹脂が好ましい。

20

【0072】

電荷発生層中の電荷発生物質の含有割合は、電荷発生層用バインダー樹脂100質量部に対して1~600質量部であることが好ましく、より好ましくは50~500質量部である。

【0073】

電荷発生層の層厚は、電荷発生物質の特性、電荷発生層用バインダー樹脂の特性、含有割合などにより異なるが、0.01~5 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.05~3 μ mである。

【0074】

〔電荷輸送層105〕

本発明の感光体を構成する感光層における電荷輸送層は、電荷輸送物質およびバインダー樹脂（以下、「電荷輸送層用バインダー樹脂」ともいう。）が含有されてなるものである。

30

【0075】

電荷輸送層の電荷輸送物質としては、電荷を輸送する物質として、例えば、トリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、プタジエン化合物などが挙げられる。

【0076】

電荷輸送層用バインダー樹脂は、公知の樹脂を用いることができ、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂などが挙げられるが、ポリカーボネート樹脂が好ましい。さらにはBPA（ビスフェノールA）型、BPZ（ビスフェノールZ）型、ジメチルBPA型、BPA-ジメチルBPA共重合体型のポリカーボネート樹脂などが耐クラック、耐磨耗性、帯電特性の点で好ましい。

40

【0077】

電荷輸送層中の電荷輸送物質の含有割合は、電荷輸送層用バインダー樹脂100質量部に対して10~500質量部であることが好ましく、より好ましくは20~250質量部である。

50

【0078】

電荷輸送層の層厚は、電荷輸送物質の特性、電荷輸送層用バインダー樹脂の特性および含有割合などによって異なるが、5～40 μmであることが好ましく、よりに好ましくは10～30 μmである。

【0079】

電荷輸送層中には、酸化防止剤、電子導電剤、安定剤、シリコンオイルなどを添加してもよい。酸化防止剤については特開2000-305291号公報、電子導電剤は特開昭50-137543号公報、同58-76483号公報などに開示されているものが好ましい。

【0080】

〔感光体の製造方法〕

本発明の感光体の製造方法としては、例えば、下記工程を経ることにより製造することができる。

工程(1)：導電性支持体の外周面に中間層形成用の塗布液を塗布し、乾燥することにより、中間層を形成する工程。

工程(2)：導電性支持体上に形成された中間層の外周面に電荷発生層形成用の塗布液を塗布し、乾燥することにより電荷発生層を形成する工程。

工程(3)：中間層上に形成された電荷発生層の外周面に電荷輸送層形成用の塗布液を塗布し、乾燥することにより電荷輸送層を形成する工程。

工程(4)：電荷発生層上に形成された電荷輸送層の外周面に、表面層形成用の塗布液を塗布して塗膜を形成し、この塗膜を硬化処理することにより、表面層を形成する工程。

【0081】

〔工程(1)：中間層の形成〕

中間層は、溶媒中に中間層用バインダー樹脂を溶解させて塗布液(以下、「中間層形成用塗布液」ともいう。)を調製し、必要に応じて導電性粒子や金属酸化物粒子を分散させた後、当該塗布液を導電性支持体上に一定の膜厚に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥することにより形成することができる。

【0082】

中間層形成用塗布液中に導電性粒子や金属酸化物粒子を分散する手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモキサーなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

中間層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法などの公知の方法が挙げられる。

塗膜の乾燥方法は、溶媒の種類、膜厚に応じて適宜選択することができるが、熱乾燥が好ましい。

【0083】

中間層の形成工程において使用する溶媒としては、導電性粒子や金属酸化物粒子を良好に分散し、中間層用バインダー樹脂を溶解するものであればよい。具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノールなどの炭素数1～4のアルコール類が、バインダー樹脂の溶解性と塗布性能に優れ好ましい。また、保存性、粒子の分散性を向上するために、前記溶媒と併用でき、好ましい効果を得られる助溶媒としては、ベンジルアルコール、トルエン、メチレンクロライド、シクロヘキサノン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0084】

中間層形成用塗布液中の中間層用バインダー樹脂の濃度は、中間層の層厚や生産速度に合わせて適宜選択される。

【0085】

10

20

30

40

50

〔工程（２）：電荷発生層の形成〕

電荷発生層は、溶媒中に電荷発生層用バインダー樹脂を溶解させた溶液中に、電荷発生物質を分散して塗布液（以下、「電荷発生層形成用塗布液」ともいう。）を調製し、当該塗布液を中間層上に一定の膜厚に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥することにより形成することができる。

【００８６】

電荷発生層形成用塗布液中に電荷発生物質を分散する手段としては、例えば、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサーなどが使用できるが、これらに限定されるものではない。

電荷発生層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、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、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法などの公知の方法が挙げられる。

塗膜の乾燥方法は、溶媒の種類、膜厚に応じて適宜選択することができるが、熱乾燥が好ましい。

【００８７】

電荷発生層の形成に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、１，２-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ｔ-ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、４-メトキシ-４-メチル-２-ペンタノン、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、１-ジオキサン、１，３-ジオキソラン、ピリジン、ジエチルアミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００８８】

〔工程（３）：電荷輸送層の形成〕

電荷輸送層は、溶媒中に電荷輸送層用バインダー樹脂および電荷輸送物質を溶解させた塗布液（以下、「電荷輸送層形成用塗布液」ともいう。）を調製し、当該塗布液を電荷発生層上に一定の膜厚に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥することにより形成することができる。

【００８９】

電荷輸送層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、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、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法などの公知の方法が挙げられる。

塗膜の乾燥方法は、溶媒の種類、膜厚に応じて適宜選択することができるが、熱乾燥が好ましい。

【００９０】

電荷輸送層の形成に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、１，２-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、１，４-ジオキサン、１，３-ジオキソラン、ピリジン、ジエチルアミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００９１】

〔工程（４）：表面層の形成〕

表面層は、多官能ラジカル重合性化合物、少なくとも表面の一部が金属酸化物によって形成された無機微粒子、カップリング剤によって表面処理された有機樹脂微粒子、重合開始剤および必要に応じて他の成分を公知の溶媒に添加して塗布液（以下、「表面層形成用塗布液」ともいう。）を調製し、この表面層形成用塗布液を工程（３）により形成された電荷輸送層の外周面に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥し、紫外線や電子線などの活性線を照射することによって塗膜中のラジカル重合性化合物成分を重合反応することにより表面層を形成することができる。

10

20

30

40

50

本発明においては、有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理されたものであることにより、当該有機樹脂微粒子と無機微粒子とが表面層形成用塗布液中で凝集せず、微粒子の分散性の高い塗布液を電荷輸送層に塗布することができる。

【0092】

表面層は、多官能ラジカル重合性化合物間の反応が進行することにより、架橋型硬化樹脂として形成される。

【0093】

表面層形成用塗布液においては、無機微粒子は、硬化樹脂を形成するための全モノマー（多官能ラジカル重合性化合物や単官能ラジカル重合性化合物）100質量部に対して50～200質量部の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは70～180質量部である。また、有機樹脂微粒子は、硬化樹脂を形成するための全モノマー（多官能ラジカル重合性化合物や単官能ラジカル重合性化合物）100質量部に対して10～50質量部の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは15～40質量部である。

10

【0094】

表面層形成用塗布液中に無機微粒子および有機樹脂微粒子を分散する手段としては、超音波分散機、ポールミル、サンドミル、ホモミキサーなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0095】

表面層の形成に用いられる溶媒としては、多官能ラジカル重合性化合物、無機微粒子および有機樹脂微粒子を溶解または分散させることができればいずれのものも使用でき、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノール、ベンジルアルコール、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ピリジンおよびジエチルアミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0096】

表面層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、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、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法などの公知の方法が挙げられる。

30

【0097】

表面層形成用塗布液は、円形スライドホッパー塗布装置を用いて塗布することが好ましい。

以下、円形スライドホッパー塗布装置を用いて表面層形成用塗布液を塗布する方法について具体的に説明する。

【0098】

図2および図3に示すように、円形スライドホッパー塗布装置は、円筒状の基材251と、その周囲を取り囲むように設けられた環状の塗布ヘッド260と、塗布液Lを貯留する貯留タンク254とから構成される。

40

【0099】

ここでいう基材251は、表面層形成用塗布液が塗布されるべき基材であり、例えば導電性支持体上に中間層および感光層が形成された状態のもの（表面層が形成されていないもの）である。

【0100】

塗布ヘッド260には、基材251側に開口する塗布液流出口261を有する幅狭の塗布液分配スリット262が基材251の長手方向に垂直な方向に沿って環状の塗布ヘッド260の全周にわたって形成されている。この塗布液分配スリット262は、環状の塗布液分配室263に連通し、この塗布液分配室263は、貯留タンク254内の塗布液Lが圧送ポンプ255により供給管264を介して供給されるよう形成されている。

50

塗布液分配スリット 262 の塗布液流出口 261 の下側には、連続して下方に傾斜し基材 251 の外寸よりやや大なる寸法で終端をなすように形成されたスライド面 265 が形成されており、さらに、このスライド面 265 終端より下方に延びる唇状部（ビード；液溜まり部）266 が形成されている。

【0101】

このような円形スライドホッパー塗布装置においては、基材 251 を矢印方向に移動させる過程で、塗布液 L を塗布液分配スリット 262 から押し出し、スライド面 265 に沿って流下させると、スライド面 265 終端に至った塗布液 L は、そのスライド面 265 終端と、基材 251 の外周面との間にビードを形成した後、基材 251 表面に塗布されて塗膜 F が形成され、過剰な塗布液 L は排出口 267 から排出される。

10

【0102】

このような円形スライドホッパー塗布装置を用いる塗布方法では、スライド面終端と基材は、ある間隙（約 $2\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ ）を持って配置されているため基材を傷つけることなく、また性質の異なる層を多層形成させる場合においても、既に塗布された層を損傷することなく塗布できる。さらに性質が異なり同一溶媒に溶解する層を多層形成させる際にも、浸漬コーティング方法と比べて溶媒中に存在する時間ははるかに短いので、下層成分が上層側へ殆ど溶出せず、塗布槽にも溶出することなく塗布できるので、例えば無機微粒子や有機樹脂微粒子の分散性を劣化させずに塗布することができる。

【0103】

塗膜は、乾燥しないで硬化処理を行ってもよいが、自然乾燥または熱乾燥を行った後、硬化処理を行うことが好ましい。

20

【0104】

乾燥の条件は、溶媒の種類、膜厚などによって適宜選択できる。乾燥温度は、好ましくは室温 ~ 180 であり、特に好ましくは $80 \sim 140$ である。乾燥時間は、好ましくは 1 分間 ~ 200 分間であり、特に好ましくは 5 分間 ~ 100 分間である。

【0105】

ラジカル重合性化合物を重合反応させる方法としては、電子線開裂で反応する方法、ラジカル重合開始剤を添加して、光、熱で反応する方法などが挙げられる。ラジカル重合開始剤は光重合開始剤、熱重合開始剤のいずれも使用することができる。また、光重合開始剤および熱重合開始剤を併用することもできる。

30

【0106】

ラジカル重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましく、中でも、アルキルフェノン系化合物、またはフォスフィンオキサイド系化合物が好ましい。特に、 α -ヒドロキシアセトフェノン構造、または、アシルフォスフィンオキサイド構造を有する化合物が好ましい。

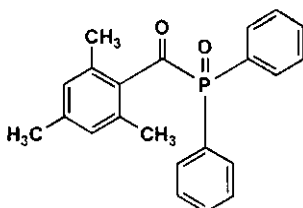
【0107】

以下、光重合開始剤としてアシルフォスフィンオキサイド系化合物の具体例を示す。

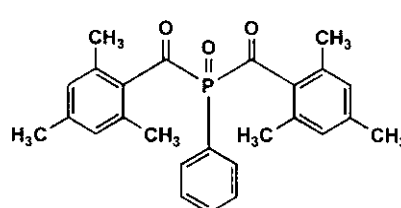
【0108】

【化 4】

P1



P2



40

【0109】

重合開始剤は 1 種単独でまたは 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0110】

重合開始剤の添加割合は、ラジカル重合性化合物 100 質量部に対して 0.1 \sim 20 質

50

量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～10質量部である。

【0111】

硬化処理として塗膜に活性線を照射し、ラジカルを発生させて重合し、かつ分子間および分子内で架橋反応による架橋結合を形成して硬化することにより、硬化樹脂が生成される。活性線としては紫外線や電子線がより好ましく、紫外線が使用しやすく特に好ましい。

【0112】

紫外線光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、フラッシュ（パルス）キセノンなどを用いることができる。

照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は、通常5～500mJ/cm²、好ましくは5～100mJ/cm²である。

ランプの電力は、好ましくは0.1kW～5kWであり、特に好ましくは、0.5kW～3kWである。

【0113】

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

【0114】

必要な活性線の照射量を得るための照射時間としては、0.1秒間～10分間が好ましく、作業効率の観点から0.1秒間～5分間がより好ましい。

【0115】

表面層の形成の工程においては、活性線を照射する前後、および活性線を照射中に乾燥を行うことができ、乾燥を行うタイミングはこれらを組み合わせて適宜選択できる。

【0116】

〔画像形成装置〕

本発明の画像形成装置は、感光体と、感光体の表面を帯電させる帯電手段と、当該感光体の表面に静電潜像を形成する露光手段と、静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を転写材に転写する転写手段と、転写材に転写されたトナー像を定着させる定着手段と、感光体上の残留トナーを除去する、ブレードよりなるクリーニング手段とを備え、感光体として本発明の感光体が備えられているものである。

【0117】

図4は、本発明の画像形成装置の一例における構成を示す説明用断面図である。

この画像形成装置は、タンデム型カラー画像形成装置と称せられるもので、4組の画像形成部（画像形成ユニット）10Y、10M、10C、10Bkと、無端ベルト状中間転写体ユニット7と、給紙手段21および定着手段24とから成る。画像形成装置の本体Aの上部には、原稿画像読み取り装置SCが配置されている。

【0118】

イエロー色の画像を形成する画像形成部10Yは、ドラム状の感光体1Yの周囲に配置された帯電手段2Y、露光手段3Y、現像手段4Y、一次転写手段としての一次転写ローラ5Y、クリーニング手段6Yを有する。マゼンタ色の画像を形成する画像形成部10Mは、ドラム状の感光体1M、帯電手段2M、露光手段3M、現像手段4M、一次転写手段としての一次転写ローラ5M、クリーニング手段6Mを有する。シアン色の画像を形成する画像形成部10Cは、ドラム状の感光体1C、帯電手段2C、露光手段3C、現像手段4C、一次転写手段としての一次転写ローラ5C、クリーニング手段6Cを有する。黒色画像を形成する画像形成部10Bkは、ドラム状の感光体1Bk、帯電手段2Bk、露光手段3Bk、現像手段4Bk、一次転写手段としての一次転写ローラ5Bk、クリーニング手段6Bkを有する。本発明の画像形成装置は、感光体1Y、1M、1C、1Bkとして、上記の本発明の感光体を用いる。

10

20

30

40

50

【0119】

前記4組の画像形成ユニット10Y、10M、10C、10Bkは、感光体1Y、1M、1C、1Bkを中心に、帯電手段2Y、2M、2C、2Bkと、露光手段3Y、3M、3C、3Bkと、回転する現像手段4Y、4M、4C、4Bk、および、感光体1Y、1M、1C、1Bkをクリーニングするクリーニング手段6Y、6M、6C、6Bkより構成されている。

【0120】

前記画像形成ユニット10Y、10M、10C、10Bkは、感光体1Y、1M、1C、1Bkにそれぞれ形成するトナー画像の色が異なるだけで、同じ構成であり、画像形成ユニット10Yを例にして詳細に説明する。

10

【0121】

画像形成ユニット10Yは、像形成体である感光体1Yの周囲に、帯電手段2Y、露光手段3Y、現像手段4Y、クリーニング手段6Yを配置し、感光体1Y上にイエロー（Y）のトナー画像を形成するものである。また、本実施の形態においては、この画像形成ユニット10Yのうち、少なくとも感光体1Y、帯電手段2Y、現像手段4Y、クリーニング手段6Yを一体化するように設けている。

【0122】

帯電手段2Yは、感光体1Yに対して一様な電位を与える手段である。本発明においては、帯電手段としては、接触または非接触のローラ帯電方式のものなどが挙げられる。

20

【0123】

露光手段3Yは、帯電手段2Yによって一様な電位を与えられた感光体1Y上に、画像信号（イエロー）に基づいて露光を行い、イエローの画像に対応する静電潜像を形成する手段であって、この露光手段3Yとしては、感光体1Yの軸方向にアレイ状に発光素子を配列したLEDと結像素子とから構成されるもの、あるいは、レーザー光学系などが用いられる。

【0124】

現像手段4Yは、例えばマグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブおよび感光体とこの現像スリーブとの間に直流および/または交流バイアス電圧を印加する電圧印加装置よりなるものである。

30

【0125】

定着手段24は、例えば、内部に加熱源を備えた加熱ローラと、この加熱ローラに定着ニップ部が形成されるよう圧接された状態で設けられた加圧ローラとにより構成されてなる熱ローラ定着方式のものが挙げられる。

【0126】

クリーニング手段6Yは、クリーニングブレードと、このクリーニングブレードより上流側に設けられたブラシローラとにより構成される。

【0127】

具体的には、図5に示すように、クリーニング手段6は、先端が感光体1表面に当接するよう設けられたクリーニングブレード66Aと、このクリーニングブレード66Aより上流側に設けられた、感光体1表面に接触するブラシローラ66Cとにより構成される。

40

【0128】

クリーニングブレード66Aは、感光体1に付着した残留トナーを除去する機能と共に、感光体1表面を擦過する機能を有する。

【0129】

クリーニングブレード66Aは、支持部材66Bによって支持されている。クリーニングブレード66Aの材質としては、ゴム弾性体が用いられ、その材料としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、クロロピレンゴム、ブタジエンゴムなどが知られているが、これらのうち、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩耗特性が優れている点で特に好ましい。

50

【 0 1 3 0 】

支持部材 6 6 B は、板状の金属部材やプラスチック部材により構成されている。金属部材としては、ステンレス鋼板、アルミ板、制震鋼板などが挙げられる。

【 0 1 3 1 】

本発明において、感光体 1 表面に当接するクリーニングブレード 6 6 A の先端部は、感光体 1 の回転方向と反対方向（カウンター方向）に向けて負荷をかけた状態で当接することが好ましい。図 5 に示すように、クリーニングブレード 6 6 A の先端部は感光体 1 と当接するときに、当接面を形成することが好ましい。

【 0 1 3 2 】

クリーニングブレード 6 6 A の感光体 1 への当接荷重 P 、当接角 θ の好ましい値としては、 $P = 5 \sim 40 \text{ N/m}$ 、 $\theta = 5 \sim 35^\circ$ である。

10

【 0 1 3 3 】

当接荷重 P はクリーニングブレード 6 6 A をドラム状の感光体 1 に当接させたときの当接力 P の法線方向ベクトル値である。

また、当接角 θ は感光体 1 の当接点 A における接線 X と変形前のブレードとのなす角を表す。

【 0 1 3 4 】

6 6 E は支持部材 6 6 B を回転可能にする回転軸であり、6 6 G は荷重バネである。

【 0 1 3 5 】

自由長 L は、6 ~ 15 mm であることが好ましい。

20

クリーニングブレード 6 6 A の自由長 L とは、図 5 に示すように、支持部材 6 6 B の端部 B の位置から変形前のクリーニングブレード 6 6 A の先端点の長さをいう。

【 0 1 3 6 】

クリーニングブレード 6 6 A の厚さ t は、0.5 ~ 10 mm であることが好ましい。

ここで、クリーニングブレード 6 6 A の厚さ t とは、図 5 に示すように、支持部材 6 6 B の接着面に対して垂直な方向の長さをいう。

【 0 1 3 7 】

ブラシローラー 6 6 C は、感光体 1 に付着した残留トナーの除去、クリーニングブレード 6 6 A で除去された残留トナーの回収機能と共に、感光体 1 表面を擦過する機能を有する。すなわち、ブラシローラー 6 6 C は、感光体 1 表面と接触し、その接触部においては、感光体 1 と進行方向が同方向に回転し、感光体 1 上の残留トナーや紙粉を除去すると共に、クリーニングブレード 6 6 A で除去された残留トナーを搬送し、搬送スクリュウ 6 6 J に回収する。そして、感光体 1 表面を削り取り、リフレッシュさせる。

30

【 0 1 3 8 】

ブラシローラー 6 6 C に除去手段としてのフリッカ 6 6 I を当接させることにより、感光体 1 からブラシローラー 6 6 C に転移した残留トナーなどの除去物を除去することが好ましい。更にこのフリッカ 6 6 I に付着したトナーをスクレーパ 6 6 D で除去し、トナーを搬送スクリュウ 6 6 J に回収する。回収されたトナーは廃棄物として外部に取り出されるか、またはトナーリサイクル用のリサイクルパイプ（図示せず）を經由して現像器に搬送され再利用される。

40

【 0 1 3 9 】

フリッカ 6 6 I は、ステンレス、アルミニウムなどの金属管が好ましく用いられる。

スクレーパ 6 6 D は、リン青銅板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリカーボネート板などの弾性板が用いられ、先端がフリッカ 6 6 I の回転方向に対し鋭角を形成するカウンター方式で当接させることが好ましい。

【 0 1 4 0 】

このクリーニング手段 6 においては、感光体 1 の表面に潤滑剤を塗布する潤滑剤塗布機構が備えられている。

具体的には、荷重バネ 6 6 S によってブラシローラー 6 6 C に押圧された、潤滑剤の固形材料 6 6 K が設けられており、ブラシローラー 6 6 C が回転することにより、固形材料

50

66Kが擦過されて、感光体1表面に潤滑剤が塗布される。

潤滑剤としては、例えばステアリン酸亜鉛などを用いることができる。

【0141】

ブラシローラー66Cとしては、導電性または半導電性のブラシローラーが用いられる。ブラシローラー66Cのブラシ構成素材は、任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高い繊維形成性高分子重合体を用いることが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば、レーヨン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリビニルアセタール（例えばポリビニルブチラール）などが挙げられる。これらの樹脂は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に、好ましくはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリプロピレンである。

10

【0142】

ブラシローラー66Cは、導電性または半導電性のものであり、構成素材にカーボンなどの低抵抗物質を含有させ、任意の比抵抗に調整したものを使用することができる。

【0143】

ブラシローラー66Cに用いるブラシ毛1本の太さは、5～20デニールが好ましい。ブラシ毛の太さが5～20デニールであることにより、感光体1表面より付着物を確実に除去する十分な擦過力を付与するとともに、感光体1表面への傷発生や摩耗を進行させるおそれがないので好ましい。

20

「デニール」とは、ブラシローラー66Cを構成するブラシ毛（繊維）の長さ9000mの質量をg（グラム）単位で測定した数値である。

【0144】

ブラシローラー66Cのブラシ毛密度は、 $4.5 \times 10^2 / \text{cm}^2 \sim 2.0 \times 10^4 / \text{cm}^2$ （1平方センチあたりのブラシ毛数）である。

ブラシ毛密度が $4.5 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 未満であると、剛直度が低く擦過力が弱い上に、擦過にムラができ、付着物を均一に除去することができない。 $2.0 \times 10^4 / \text{cm}^2$ より大きいと、剛直になって擦過力が強くなるために感光体1を過度に摩耗させ、感度低下によるカブリや傷による黒スジなどの不良画像が発生する。

30

【0145】

ブラシローラー66Cの感光体1に対する食い込み量は0.4～1.5mmに設定されることが好ましい。

この食い込み量は、感光体1ドラムとブラシローラー66Cの相對運動によって発生するブラシローラー66Cにかかる負荷を意味する。この負荷は、感光体1ドラムから見れば、ブラシローラー66Cから受ける擦過力に相当し、その範囲を規定することは、感光体1が適度な力で擦過されることが必要であることを意味する。

40

また、食い込み量とは、ブラシローラー66Cを感光体1に当接させたとき、ブラシ毛が感光体1表面で曲がらずに、直線的に内部に進入したと仮定した時の内部への食い込み長さをいう。

【0146】

ブラシローラー66Cに用いられるローラー部の芯材としては、主としてステンレス、アルミニウムなどの金属、紙、プラスチックなどが用いられるが、これらにより限定されるものではない。

【0147】

ブラシローラー66Cは、その当接部分が感光体1の表面と同方向に移動するように回転するのが好ましい。当接部分が逆方向に移動すると、感光体1の表面に過剰なトナーが

50

存在した場合に、ブラシローラ 66C により除去されたトナーがこぼれて記録紙や装置を汚す場合がある。

感光体 1 とブラシローラ 66C とが、同方向に移動する場合に、両者の表面速度比は 1 対 1 . 1 ~ 1 対 2 の範囲内の値であることが好ましい。

【0148】

本発明の画像形成装置としては、上述の感光体と、現像手段、クリーニング手段などの構成要素をプロセスカートリッジ（画像形成ユニット）として一体に結合して構成し、この画像形成ユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。また、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、およびクリーニング手段の少なくとも 1 つを感光体とともに一体に支持してプロセスカートリッジ（画像形成ユニット）を形成し、装置本体に着脱自在の単一画像形成ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としても良い。

10

【0149】

無端ベルト状中間転写体ユニット 7 は、複数のローラにより巻回され、回動可能に支持された半導電性エンドレスベルト状の第 2 の像担持体としての無端ベルト状中間転写体 70 を有する。

【0150】

画像形成ユニット 10Y、10M、10C、10Bk より形成された各色の画像は、一次転写手段としての一次転写ローラ 5Y、5M、5C、5Bk により、回動する無端ベルト状中間転写体 70 上に逐次転写されて、合成されたカラー画像が形成される。給紙カセット 20 内に収容された転写材（定着された最終画像を担持する画像支持体：例えば普通紙、透明シートなど）P は、給紙手段 21 により給紙され、複数の中間ローラ 22A、22B、22C、22D、レジストローラ 23 を経て、二次転写手段としての二次転写ローラ 5b に搬送され、転写材 P 上に二次転写してカラー画像が一括転写される。カラー画像が転写された転写材 P は、定着手段 24 により定着処理され、排紙ローラ 25 に挟持されて機外の排紙トレイ 26 上に載置される。ここで、中間転写体や転写材などの感光体上に形成されたトナー画像の転写支持体を総称して転写媒体と云う。

20

【0151】

一方、二次転写手段としての二次転写ローラ 5b により転写材 P にカラー画像を転写した後、転写材 P を曲率分離した無端ベルト状中間転写体 70 は、クリーニング手段 6b により残留トナーが除去される。

30

【0152】

画像形成処理中、一次転写ローラ 5Bk は常時、感光体 1Bk に当接している。他の一次転写ローラ 5Y、5M、5C はカラー画像形成時にのみ、それぞれ対応する感光体 1Y、1M、1C に当接する。

【0153】

二次転写ローラ 5b は、ここを転写材 P が通過して二次転写が行われる時にのみ、無端ベルト状中間転写体 70 に当接する。

【0154】

また、装置本体 A から筐体 8 を支持レール 82L、82R を介して引き出し可能にしてある。

40

【0155】

筐体 8 は、画像形成部 10Y、10M、10C、10Bk と、無端ベルト状中間転写体ユニット 7 とから成る。

【0156】

画像形成部 10Y、10M、10C、10Bk は、垂直方向に縦列配置されている。感光体 1Y、1M、1C、1Bk の図示左側方には無端ベルト状中間転写体ユニット 7 が配置されている。無端ベルト状中間転写体ユニット 7 は、ローラ 71、72、73、74 を巻回して回動可能な無端ベルト状中間転写体 70、一次転写ローラ 5Y、5M、5C、5Bk、およびクリーニング手段 6b とから成る。

50

【 0 1 5 7 】

なお、図 4 に示す画像形成装置では、カラーのレーザープリンタを示したが、モノクロのレーザープリンタやコピーにも同様に適用可能である。また、露光光源もレーザー以外の光源、例えば LED 光源を用いてもよい。

【 0 1 5 8 】

本発明の画像形成装置において使用されるトナーとしては、特に限定されないが、真球を 100 とする形状係数 SF が 140 未満のトナーが好ましい。この形状係数 SF が 140 未満であれば、良好な転写性等が得られ、得られる画像の画質が向上する。トナーを構成するトナー粒子は、高画質化を企図する観点からすれば、その体積平均粒径が 2 ~ 8 μ m であることが好ましい。

10

【 0 1 5 9 】

トナー粒子は、通常、結着樹脂および着色剤が含有され、所望により離型剤が含有される。この結着樹脂、着色剤および離型剤はいずれも、従来トナーに用いられている材料を用いることができ、特に制限されない。

【 0 1 6 0 】

上記のトナー粒子を製造する方法としては、特に制約されないが、例えば、通常の粉碎法や、分散媒中で作成する湿式溶融球形化法や、懸濁重合、分散重合、乳化重合凝集法等の既知の重合法などが挙げられる。

【 0 1 6 1 】

また、上記トナー粒子に、外添剤として、平均粒径 10 ~ 300 nm 程度のシリカおよびチタニア等の無機微粒子、0.2 ~ 3 μ m 程度の研磨剤を適宜量外添することができる。また、上記トナー粒子と、平均粒径 25 ~ 45 μ m のフェライトビーズ等からなるキャリアを混合して二成分現像剤として用いることができる。

20

【 実施例 】

【 0 1 6 2 】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、下記中「部」とは「質量部」を示す。

【 0 1 6 3 】

〔 感光体の作製例 1 〕

直径 60 mm のアルミニウム製の円筒体の表面を切削加工し、表面を細かく粗面にした導電性支持体〔1〕を用意した。

30

【 0 1 6 4 】

(中間層の形成)

下記組成の分散液を下記溶媒と同じ溶媒にて二倍に希釈し、一夜静置後に濾過（フィルター；日本ポール社製リジメッシュ 5 μ m フィルター使用）し、中間層形成用塗布液〔1〕を調製した。

バインダー樹脂：ポリアミド樹脂「CM8000」（東レ社製） 1 部

金属酸化物粒子：酸化チタン「SMT500SAS」（テイカ社製） 3 部

溶媒：メタノール 10 部

分散機としてサンドミルを用いて、バッチ式で 10 時間の分散を行った。

40

中間層形成用塗布液〔1〕を用いて導電性支持体〔1〕上に、浸漬コーティング法で塗布し、乾燥膜厚 2 μ m の中間層〔1〕を形成した。

【 0 1 6 5 】

(電荷発生層の形成)

電荷発生物質：下記顔料（CG-1）20 部、バインダー樹脂：ポリビニルブチラール樹脂「#6000-C」（電気化学工業社製）10 部、溶媒：酢酸 t - ブチル 700 部、溶媒：4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン 300 部を混合し、サンドミルを用いて 10 時間分散し、電荷発生層形成用塗布液〔1〕を調製した。この電荷発生層形成塗布液〔1〕を中間層〔1〕上に浸漬コーティング法で塗布し、乾燥膜厚 0.3 μ m の電荷発生層〔1〕を形成した。

50

【0166】

< 顔料 (CG-1) の合成 >

(1) 無定形チタニルフタロシアニンの合成

1, 3-ジイミノイソインドリン; 29.2部をo-ジクロロベンゼン200部に分散し、チタニウムテトラ-n-ブトキシド; 20.4部を加えて窒素雰囲気下に150~160で5時間加熱した。放冷後、析出した結晶を濾過し、クロロホルムで洗浄、2%塩酸水溶液で洗浄、水洗メタノール洗浄して、乾燥後、26.2部(収率91%)の粗チタニルフタロシアニンを得た。

次いで、粗チタニルフタロシアニンを5以下において濃硫酸250部中で1時間攪拌して溶解し、これを20の水5000部に注いだ。析出した結晶をろ過し、十分に水洗してウェットペースト品225部を得た。

このウェットペースト品を冷凍庫にて凍結し、再度解凍した後、ろ過、乾燥して無定形チタニルフタロシアニン24.8部(収率86%)を得た。

【0167】

(2) (2R, 3R)-2, 3-ブタンジオール付加体チタニルフタロシアニン(CG-1)の合成

上記無定形チタニルフタロシアニン10.0部と(2R, 3R)-2, 3-ブタンジオール0.94部(0.6当量比)(当量比はチタニルフタロシアニンに対する当量比、以後同じ)をオルトクロロベンゼン(ODB)200部中に混合し60~70で6.0時間加熱攪拌した。一夜放置後、該反応液にメタノールを加えて生じた結晶を濾過し、濾過後の結晶をメタノールで洗って((2R, 3R)-2, 3-ブタンジオール付加体チタニルフタロシアニンを含有する顔料)CG-1:10.3部を得た。顔料(CG-1)のX線回折スペクトルでは、8.3°、24.7°、25.1°、26.5°に明確なピークがある。マススペクトルにおいて576と648にピークがあり、IRスペクトルでは970cm⁻¹付近のTi=O、630cm⁻¹付近にO-Ti-Oの両吸収が現れる。また熱分析(TG)では390~410に約7%の質量減少があることから、チタニルフタロシアニンと(2R, 3R)-2, 3-ブタンジオールの1:1付加体と非付加体(付加していない)チタニルフタロシアニンの混合物と推定される。

得られた顔料(CG-1)のBET比表面積を流動式比表面積自動測定装置(マイクロメトリックス・フローソープ型: 島津製作所)で測定したところ、31.2m²/gであった。

【0168】

(電荷輸送層の形成)

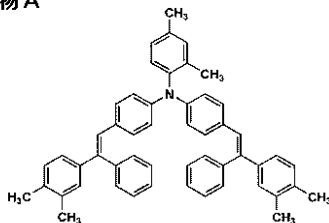
電荷輸送物質: 下記化合物A 225部、バインダー樹脂: ポリカーボネート樹脂「Z300」(三菱ガス化学社製)300部、酸化防止剤: 「Irganox 1010」(日本チバガイギー社製)6部、溶媒: THF(テトラヒドロフラン)1600部、溶媒: トルエン400部、シリコンオイル「KF-50」(信越化学社製)1部を混合し、溶解して電荷輸送層形成用塗布液〔1〕を調製した。

この電荷輸送層形成用塗布液〔1〕を電荷発生層〔1〕の上に円形スライドホッパー塗布装置を用いて塗布し、乾燥膜厚20μmの電荷輸送層〔1〕を形成した。

【0169】

【化5】

化合物A



10

20

30

40

50

【0170】

(表面層の形成)

(1) 表面処理を施した有機樹脂微粒子の作製

メタノール20gに水2gを添加し、撹拌した。ここに濃塩酸を加えpHを2~3に調整した。この溶液にシランカップリング剤として上記例示化合物(C-5)2.5gを添加し、室温にて1時間撹拌した。次いで、メラミン樹脂「エポスターS6」(平均粒径:400nm、日本触媒社製)の濃度が10質量%のメタノール分散液を加え40にて2時間撹拌した。加熱撹拌終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ中和した。中和後、濾別し120にて2時間乾燥させて、表面処理を行った。得られた微粒子を有機樹脂微粒子〔1〕とした。

10

【0171】

(2) 表面層の形成

無機微粒子〔1〕:酸化スズ(平均粒径:20nm)85部、有機樹脂微粒子〔1〕25部、多官能ラジカル重合性化合物:上記例示化合物(M1)100部、溶媒:2-ブタノール400部、溶媒:THF(テトラヒドロフラン)40部を遮光下で混合し、分散機としてサンドミルを用いて5時間分散した後、重合開始剤:上記例示化合物(P2)10部を加え、遮光下で撹拌して溶解させ、表面層形成用塗布液〔1〕を調製した。この表面層形成用塗布液〔1〕を電荷輸送層〔1〕上に円形スライドホッパー塗布装置を用いて塗布して塗膜を形成し、メタルハライドランプを用いて紫外線を1分間照射して、乾燥膜厚5.0 μ mの表面層〔1〕を形成し感光体〔1〕を作製した。表面層〔1〕中の無機微粒子の数平均一次粒径は20nm、有機樹脂微粒子の数平均一次粒径は400nmであった。

20

【0172】

〔感光体の作製例2~8〕

感光体の作製例1における表面層の形成において、用いる無機微粒子および有機樹脂微粒子の種類を表1に従って変更したことの他は同様にして、感光体〔2〕~〔8〕を作製した。

【0173】

表1において、無機微粒子〔3〕,〔4〕,〔6〕,〔7〕は、コア-シェル構造の複合微粒子であって、下記の作製方法によって得られたものである。

30

また、表1において、有機樹脂微粒子〔2〕~〔7〕は、下記の作製方法によって得られたものである。有機樹脂微粒子〔8〕は、表面処理を施さず、メラミン樹脂「エポスターS6」(日本触媒社製)の微粒子をそのまま使用した。

【0174】

<無機微粒子〔3〕の作製>

純水3Lに35%塩酸0.1Lを加えて75に加熱した。この塩酸酸性液に、平均粒径が200nmであるアルミナ芯材300gを懸濁し、撹拌を行いながら、ここに四塩化チタン水溶液(Ti分として50質量%)を1時間当たり36gの割合で定量添加するとともに、10質量%に溶解した苛性ソーダを1時間当たり360mlの割合で添加した。得られた粒子を含むスラリーを、その導電率が100 μ S/cm以下となるまでリバルブ洗浄した後、ヌッチェ濾過を行い、ケーキを得、その後150で真空乾燥し、アルミナ芯材の表面に酸化チタンが付着されてなる無機微粒子〔3〕を得た。

40

【0175】

<無機微粒子〔4〕の作製>

図6に示す製造装置を用い、硫酸バリウム芯材の表面に酸化スズが付着されてなる無機微粒子〔4〕を作製した。

具体的には、母液槽(11)中に純水3500 cm^3 を投入し、次に平均粒径が100nmである球状の硫酸バリウム芯材900gを投入して5パス循環させた。母液槽(11)から流出するスラリーの流速は2280 cm^3/min であった。また強分散装置(13)の撹拌速度を16000rpmとした。循環完了後のスラリーを純水で全量9000

50

cm^3 にメスアップし、そこに 1600 g の錫酸ナトリウムおよび 2.3 cm^3 の水酸化ナトリウム水溶液（濃度 25 N ）を投入して5パス循環させた。このようにして母液を得た。この母液を、母液槽（11）から流出する流速（S1）が 200 cm^3 となるように循環させながら、強分散装置（13）としてのホモジナイザー「magic LAB」（IKAジャパン株式会社製）に 20% 硫酸を供給した。供給速度（S3）を $9.2\text{ cm}^3/\text{min}$ とした。ホモジナイザーの容積は 20 cm^3 、攪拌速度は 16000 rpm であった。循環を15分間行い、その間硫酸を連続的にホモジナイザーに供給した。このようにして、硫酸バリウム芯材の表面に酸化スズの被覆層が形成された粒子を得た。

得られた粒子を含むスラリーを、その導電率が $600\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となるまでリパルプ洗浄した後、ヌッチェ濾過を行い、ケーキを得た。このケーキを大気中、 150°C で10時間乾燥させた。次いで乾燥ケーキを粉碎し、その粉碎粉を1体積% H_2/N_2 雰囲気下で 450°C 、45分間還元焼成した。これによって、硫酸バリウム芯材の表面に酸化スズが付着されてなる無機微粒子〔4〕を得た。

【0176】

ここで、図6に示す製造装置において、符号12, 14は、母液槽11と強分散装置13との間の循環路を形成する循環配管、符号15, 16は、循環配管12, 14に設けられたポンプ、符号11aは攪拌翼、符号13aは攪拌部、符号11b, 13bはシャフト、符号11c, 13cはモーターを示す。

【0177】

<無機微粒子〔6〕の作製>

無機微粒子〔3〕の作製において、アルミナ芯材を、平均粒径が 250 nm であるシリカ芯材に変更したことの他は同様にして、シリカ芯材の表面に酸化チタンが付着されてなる無機微粒子〔6〕を得た。

【0178】

<無機微粒子〔7〕の作製>

無機微粒子〔4〕の作製において、硫酸バリウム芯材を、平均粒径が 100 nm であるアルミナ芯材に変更したことの他は同様にして、アルミナ芯材の表面に酸化スズが付着されてなる無機微粒子〔7〕を得た。

【0179】

<有機樹脂微粒子〔2〕～〔7〕の作製>

感光体の作製例1における表面処理を施した有機樹脂微粒子の作製において、用いるメラミン樹脂の種類とカップリング剤の種類を表1に従って変更したことの他は同様にして、有機樹脂微粒子〔2〕～〔7〕を作製した。

【0180】

10

20

30

【表 1】

感光体No.	無機微粒子				有機樹脂微粒子				
	No.	組成1 ※括弧内は 平均粒径	組成2	数平均一次粒径 (nm)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	No.	種類	カップリング剤	数平均一次粒径 (nm)
[1]	[1]	SnO ₂ (20nm)		20	5.6×10^8	[1]	「エポスター-S6」 (平均粒径:400nm、日本触媒社製)	C-5	400
[2]	[2]	SnO ₂ (50nm)		50	3.7×10^5	[2]	「エポスター-S12」 (平均粒径:1000nm、日本触媒社製)	C-4	1000
[3]	[3]	Al ₂ O ₃ (200nm)	TiO ₂	200	5.3×10^8	[3]	「エポスター-S」 (平均粒径:200nm、日本触媒社製)	C-9	200
[4]	[4]	BaSO ₄ (100nm)	SnO ₂	100	8.2×10^1	[4]	「エポスター-S6」 (平均粒径:400nm、日本触媒社製)	C-4	400
[5]	[5]	TiO ₂ (100nm)		100	2.9×10^7	[5]	「エポスター-S6」 (平均粒径:400nm、日本触媒社製)	C-9	400
[6]	[6]	SiO ₂ (250nm)	TiO ₂	250	2.1×10^8	[6]	「エポスター-S」 (平均粒径:200nm、日本触媒社製)	C-5	200
[7]	[7]	Al ₂ O ₃ (100nm)	SnO ₂	100	8.5×10^{-3}	[7]	「エポスター-S12」 (平均粒径:1000nm、日本触媒社製)	C-8	1000
[8]	[5]	TiO ₂ (100nm)		100	2.9×10^7	[8]	「エポスター-S6」 (平均粒径:400nm、日本触媒社製)	-	400

10

20

30

40

【0181】

得られた有機樹脂微粒子〔1〕～〔8〕につき、凝集性の評価を行った。

具体的には、酸化スズの濃度が20質量%の2-ブタノール分散液4.8gに有機樹脂微粒子〔1〕～〔8〕をそれぞれ0.2g添加し、凝集の程度を目視にて観察した。下記評価基準に従って評価した。結果を表2に示す。

- 評価基準 -

50

- ：凝集が全く見られない（良好）
- ：凝集が軽微に確認される（実用上問題なし）
- ×：凝集がはっきりと確認される（実用上問題あり）

【0182】

〔実施例1～7、比較例1〕

基本的に図4に示す画像形成装置の構成と同様の評価機「bizhub PRO C6501」（コニカミノルタ株式会社製）に、感光体〔1〕～〔8〕をそれぞれ搭載し評価を行った。ここで、感光体〔1〕～〔7〕を用いて評価を行ったものを実施例1～7、感光体〔8〕を用いて評価を行ったものを比較例1とした。評価機「bizhub PRO C6501」の露光光源としては、波長780nmの半導体レーザーを用いた。

10

温度30℃、湿度85%の高温高湿環境下で、画像比率6%の文字画像をA4横送りで各300,000枚両面連続プリントを行う耐久試験を実施し、下記に示す電位安定性、クリーニング性および耐傷性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0183】

(1) 電位安定性の評価

耐久試験前後における露光部電位の電位変動の大きさにより評価した。

具体的には、初期の帯電電位を 600 ± 50 Vに調整し、耐久試験前と300,000枚後の露光部電位の変化量（V）を算出した。下記評価基準に従って評価した。

- 評価基準 -

- ： Vが30V未満（非常に良好）
- ： Vが30V以上60V未満（良好）
- ： Vが60V以上100V未満（実用上問題なし）
- ×： Vが100V以上（実用上問題あり）

20

【0184】

(2) クリーニング性の評価

耐久試験後におけるクリーニング性を下記評価基準に従って評価した。

判定基準は以下のとおりである。

- 評価基準 -

- ：トナーすり抜けがなく、ブレード摩耗幅が20μm未満（良好）
- ：トナーすり抜けがなく、ブレード摩耗幅が20μm以上（実用上問題なし）
- ×：トナーすり抜け発生（実用上問題あり）

30

【0185】

(3) 耐傷性

耐刷試験後において、A3紙全面にハーフトーン画像の画出しを行い、下記評価基準に従って評価した。

- 評価基準 -

- ：感光体表面に目視でみられる目立った傷の発生はなく、ハーフトーン画像にも感光体傷に対応する画像不良の発生は見あたらない（良好）
- ：感光体表面に目視で、軽微な傷の発生があるが、ハーフトーン画像には感光体傷に対応する画像不良の発生は見あたらない（実用上問題なし）
- ×：感光体表面に目視で、明確に傷の発生があり、ハーフトーン画像にも該傷に対応する画像不良の発生が認められる（実用上問題有り）

40

【0186】

【表 2】

	感光体	凝集性	電位安定性		クリーニング性	耐傷性
			ΔV (V)	評価		
実施例1	[1]	◎	47	○	◎	◎
実施例2	[2]	◎	45	○	○	◎
実施例3	[3]	○	91	△	◎	○
実施例4	[4]	◎	26	◎	◎	◎
実施例5	[5]	○	53	○	◎	○
実施例6	[6]	◎	87	△	○	◎
実施例7	[7]	○	22	◎	○	○
比較例1	[8]	×	55	○	×	×

10

【0187】

表2の結果より、本発明に係る実施例1～7では、有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものであることにより、良好な分散性が得られることが確認され、また、電位安定性を確保しながらも良好なクリーニング性を有すると共に、高い耐傷性が得られることが確認された。

20

比較例1では、有機樹脂微粒子がカップリング剤によって表面処理が施されたものでないため、良好な分散性が得られず、また、クリーニング性および耐傷性が得られないことが確認された。これは、表面層中に、有機樹脂微粒子が凝集体として存在しているためと考えられる。この凝集体は、表面層中にて均一に存在していないため、凝集体が摺擦によって表面層から脱離し易くなり、傷の原因になったと考えられる。また、表面層に傷が入ることによって、表面状態が荒れ、クリーニング性が悪化したと考えられる。

30

【符号の説明】

【0188】

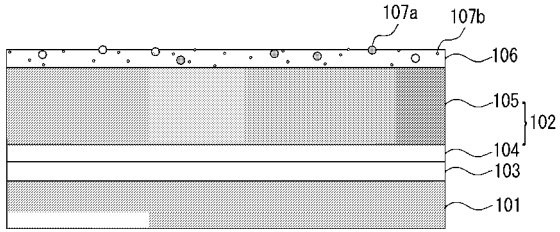
- 1, 1Y、1M、1C、1Bk 感光体
- 2Y、2M、2C、2Bk 帯電手段
- 3Y、3M、3C、3Bk 露光手段
- 4Y、4M、4C、4Bk 現像手段
- 5Y、5M、5C、5Bk 一次転写ローラ
- 5b 二次転写ローラ
- 6, 6Y、6M、6C、6Bk、6b クリーニング手段
- 7 中間転写体ユニット
- 8 筐体
- 10Y、10M、10C、10Bk 画像形成ユニット
- 11 母液槽
- 11a 攪拌翼
- 11b シャフト
- 11c モーター
- 12 循環配管
- 13 強分散装置
- 13a 攪拌部
- 13b シャフト
- 13c モーター

40

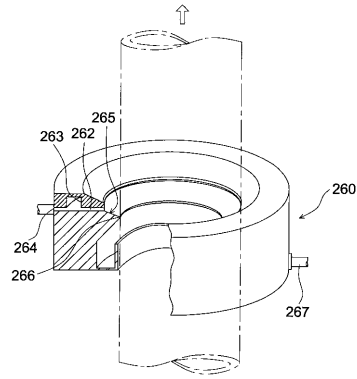
50

1 4	循環配管	
1 5	ポンプ	
1 6	ポンプ	
2 1	給紙手段	
2 0	給紙カセット	
2 2 A、2 2 B、2 2 C、2 2 D	中間ローラ	
2 3	レジストローラ	
2 4	定着手段	
2 5	排紙ローラ	
2 6	排紙トレイ	10
6 6 A	クリーニングブレード	
6 6 B	支持部材	
6 6 C	ブラシローラー	
6 6 D	スクレーパ	
6 6 E	回転軸	
6 6 G	荷重バネ	
6 6 I	フリッカ	
6 6 J	搬送スクリュー	
6 6 S	荷重バネ	
6 6 K	固形材料	20
7 0	無端ベルト状中間転写体	
7 1、7 2、7 3、7 4	ローラ	
8 2 L、8 2 R	支持レール	
P	転写材	
1 0 1	導電性支持体	
1 0 2	感光層	
1 0 3	中間層	
1 0 4	電荷発生層	
1 0 5	電荷輸送層	
1 0 6	表面層	30
1 0 7 a	有機樹脂微粒子	
1 0 7 b	無機微粒子	
2 5 1	基材	
2 5 4	貯留タンク	
2 5 5	圧送ポンプ	
2 6 0	塗布ヘッド	
2 6 1	塗布液流出口	
2 6 2	塗布液分配スリット	
2 6 3	塗布液分配室	
2 6 4	供給管	40
2 6 5	スライド面	
2 6 6	唇状部	
2 6 7	排出口	
L	塗布液	
F	塗膜	

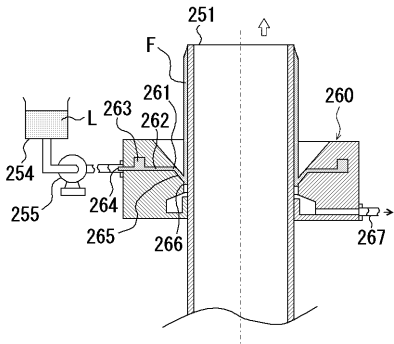
【 図 1 】



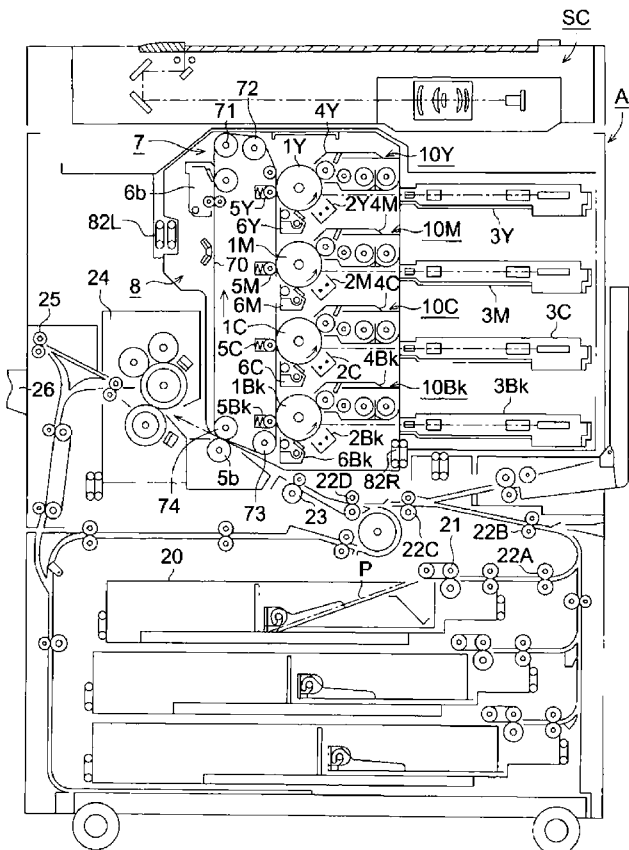
【 図 3 】



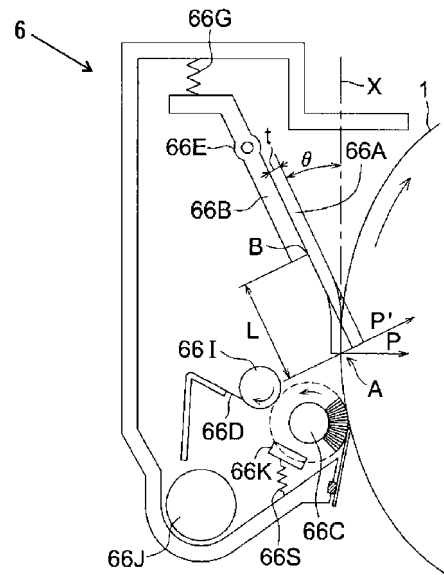
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

