

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4194631号  
(P4194631)

(45) 発行日 平成20年12月10日 (2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日 (2008.10.3)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 5/00 (2006.01)

G 0 3 G 5/00 1 0 1

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 5/043 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 21/00 (2006.01)

G 0 3 G 5/043

G 0 3 G 21/10 (2006.01)

G 0 3 G 21/00 3 5 0

請求項の数 8 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-16219 (P2007-16219)  
 (22) 出願日 平成19年1月26日 (2007.1.26)  
 (65) 公開番号 特開2007-233357 (P2007-233357A)  
 (43) 公開日 平成19年9月13日 (2007.9.13)  
 審査請求日 平成20年5月13日 (2008.5.13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-22899 (P2006-22899)  
 (32) 優先日 平成18年1月31日 (2006.1.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-22898 (P2006-22898)  
 (32) 優先日 平成18年1月31日 (2006.1.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-22896 (P2006-22896)  
 (32) 優先日 平成18年1月31日 (2006.1.31)  
 (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 100064447  
 弁理士 岡部 正夫  
 (74) 代理人 100085176  
 弁理士 加藤 伸晃  
 (74) 代理人 100094112  
 弁理士 岡部 譲  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 臼井 伸一  
 (74) 代理人 100091889  
 弁理士 藤野 育男  
 (74) 代理人 100101498  
 弁理士 越智 隆夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法ならびに該画像形成方法を用いた電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静電潜像を担持するための感光体を帯電する帯電工程、  
 帯電された感光体に露光によって静電潜像を形成する露光工程、  
 該静電潜像を現像装置が有するトナーによって現像してトナー像を形成する現像工程、  
 及び、

該感光体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写する転写工程  
 を少なくとも有する画像形成方法において、

該トナーが、結着樹脂及び着色材を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉体とを有  
 しており、

該感光体の表面に複数の各々独立した凹部が形成されており、  
 該凹部が、レーザーアブレーション加工によって形成されたものであり、  
 該凹部の開口の平均短軸径  $L_{pc}$  が、下記式 (1) :

$$D_g < L_{pc} < D_t \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(式 (1) 中、 $D_t$  は該トナーの重量平均粒径を表し、 $D_g$  は前記無機微粉体を構成する  
 1 種または 2 種以上の無機微粉体それぞれの個数平均粒径のうち最大の個数平均粒径を表  
 す。)

を満たし、

該トナーの平均円形度が、0.925 以上 0.995 以下である  
 ことを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 2】

前記トナーの形状係数  $S F - 1$  の値が  $100 < S F - 1 \leq 160$  であり、前記トナーの形状係数  $S F - 2$  の値が  $100 < S F - 2 \leq 140$  であり、該形状係数  $S F - 1$  に対する該形状係数  $S F - 2$  の比  $((S F - 2) / (S F - 1))$  の値が  $0.63$  以上  $1.00$  以下である請求項 1 に記載の画像形成方法。

## 【請求項 3】

前記トナーの D S C における昇温測定時の最大吸熱ピークが、 $65$  から  $105$  までの間にある請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

## 【請求項 4】

前記凹部の開口の平均短軸径  $L p c$  が、下記式 (2) :

$$D g < L p c < D t - \dots \text{式 (2)}$$

(式 (2) 中、 $D t -$  は  $D t$  から前記トナーの粒度分布の標準偏差を引いた値を表す。)

を満たす請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

## 【請求項 5】

前記凹部が、非凹部と明確な境界線を持たず、連続した曲面で形成されるディンプル形状である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

## 【請求項 6】

前記レーザーアブレーション加工に用いるレーザーの発振パルス幅が、 $1 \text{ ps}$  以上  $100 \text{ ns}$  以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

## 【請求項 7】

前記転写工程の後、クリーニングブレードを有するクリーニング装置を用いて前記感光体に残留する転写残トナーをクリーニングする工程を有する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

## 【請求項 8】

感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段を有し、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法を用いて画像出力を行うための電子写真装置であ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、画像形成方法ならびに該画像形成方法を用いた電子写真装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真感光体としては、低価格および高生産性の利点から、光導電性物質（電荷発生物質や電荷輸送物質）として有機材料を用いた感光層（有機感光層）を支持体上に設けとなる有機電子写真感光体が普及している。有機電子写真感光体としては、高感度および材料設計の多様性の利点から、光導電性染料や光導電性顔料の電荷発生物質を含有する電荷発生層と光導電性ポリマーや光導電性低分子化合物の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを積層してなる積層型感光層を有する電子写真感光体が主流である。

## 【0003】

電子写真感光体の表面には、帯電、露光、現像、転写、クリーニングにおいて、電気的外力および／または機械的外力が直接加えられるため、電子写真感光体には、これら外力に対する耐久性も要求される。具体的には、これら外力による表面の傷や摩耗の発生に対する耐久性、すなわち、耐傷性および耐摩耗性が要求される。

## 【0004】

有機電子写真感光体の表面の耐傷性や耐摩耗性を向上させる技術としては、結着樹脂として硬化性樹脂を用いた硬化層を表面層とした電子写真感光体が開示されている（特許文献 1 参照）。

## 【0005】

10

20

30

40

50

また、炭素 - 炭素二重結合を有するモノマーと炭素 - 炭素二重結合を有する電荷輸送性モノマーとを熱または光のエネルギーにより硬化重合させることによって形成される電荷輸送性硬化層を表面層とした電子写真感光体が開示されている（特許文献 2、3 参照）。

【0006】

さらに、同一分子内に連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を電子線のエネルギーにより硬化重合させることによって形成される電荷輸送性硬化層を表面層とした電子写真感光体が開示されている（特許文献 4、5 参照）。

【0007】

このように、近年、有機電子写真感光体の周面の耐傷性や耐摩耗性を向上させる技術として、電子写真感光体の表面層を硬化層とし、もって表面層の機械的強度を高めるという技術が確立されてきている。

10

【0008】

電子写真感光体は、一般的には上述のように、帯電工程 - 露光工程 - 現像工程 - 転写工程 - クリーニング工程からなる電子写真画像形成プロセスに用いられる。電子写真画像形成プロセスのうち、転写工程後に電子写真感光体に残留する転写残トナーを除去することによって該電子写真感光体の周面をクリーニングするクリーニング工程は、鮮明な画像を得るために重要な工程である。

【0009】

クリーニング方法としては、クリーニングブレードを電子写真感光体に当接させて該クリーニングブレードと該電子写真感光体との間の隙間をなくし、トナーのスリ抜けを防止することによって、転写残トナーを掻き取る方法が、コスト、設計の容易性の利点から主流となっている。

20

【0010】

しかしながら、クリーニングブレードを用いるクリーニング方法は、クリーニングブレードと電子写真感光体との摩擦力が大きいため、クリーニングブレードのビビリやメクレが起こりやすく、さらにはブレードのエッジのえぐれや欠けによるクリーニング不良が起こりやすかった。ここで、クリーニングブレードのビビリとは、クリーニングブレードと電子写真感光体の周面との摩擦抵抗が大きくなることによりクリーニングブレードが振動することによって生じる現象であり、クリーニングブレードのメクレとは、電子写真感光体の移動方向にクリーニングブレードが反転してしまう現象である。

30

【0011】

これらクリーニングブレードの問題は、電子写真感光体の表面層の機械的強度が高くなるほど、すなわち、電子写真感光体の周面が摩耗しにくくなるほど顕著になる。

【0012】

また、有機電子写真感光体の表面層は一般的に浸漬塗布法により形成されることが多いが、浸漬塗布法により形成された表面層の表面（すなわち電子写真感光体の周面）は非常に平滑になるため、クリーニングブレードと電子写真感光体の周面との接触面積が大きくなり、クリーニングブレードと電子写真感光体の周面との摩擦抵抗が増大し、上記問題が顕著になる。

【0013】

40

クリーニングブレードのビビリやメクレを克服する方法の 1 つとして、電子写真感光体の表面を適度に粗面化する方法が知られている。電子写真感光体の表面を粗面化する技術としては、例えば、次のものが開示されている：

電子写真感光体の表面からの転写材の分離を容易にするために、電子写真感光体の表面粗さ（周面の粗さ）を規定の範囲内に収める技術、また表面層を形成する際の乾燥条件を制御することにより、電子写真感光体の表面をゴツ肌状に粗面化する方法（特許文献 6 参照）；

表面層に粒子を含有させることで、電子写真感光体の表面を粗面化する技術（特許文献 7 参照）；

金属製のワイヤーブラシを用いて表面層の表面を研磨することによって、電子写真感光

50

体の表面を粗面化する技術（特許文献 8 参照）；

特定のクリーニング手段およびトナーを用い、特定のプロセススピード以上の電子写真装置で使用的場合に問題となるクリーニングブレードの反転（メクレ）やエッジ部の欠けを解決するために有機電子写真感光体の表面を粗面化する技術（特許文献 9 参照）；

フィルム状研磨材を用いて表面層の表面を研磨することによって、電子写真感光体の表面を粗面化する技術（特許文献 10 参照）；および

ブラスト処理により電子写真感光体の周面を粗面化する技術（特許文献 11 参照）。

しかしながら、このようにして粗面化した電子写真感光体の表面の形状の詳細は具体的には記載されていない。

【 0 0 1 4 】

10

以上の従来技術による粗面化は、表面層を適度に粗くするという観点から、前述のクリーニングブレードとの摩擦力の低減に対して一定の効果は認められるもののさらなる改善が求められている。また、その表面形状がスジ状であったり、不定形あるいは大きさのばらつきを有する凸凹であったりする点において、微視的な観点におけるクリーニング性能の制御やトナーの付着という課題に対してはさらなる改善が求められている。

【 0 0 1 5 】

電子写真感光体の表面形状の制御に着目し、詳細な解析及び検討を行なうことによって、所定のディンプル形状を有する電子写真感光体が提案されている（特許文献 12 参照）。この方法によって、クリーニング性能や摺擦メモリーの如き問題を解決する方向性を見出したが、さらなる性能の向上にが求められている。

20

【 0 0 1 6 】

また、井戸型の凹凸のついたスタンプを用いて電子写真感光体の表面を圧縮成型加工する技術を開示している（特許文献 12 参照）。この技術は、前述の特許文献 6 から 11 に開示された技術と比較して、独立した凹凸形状を制御性よく電子写真感光体表面に形成できるという点で、前述の課題を解決するためにより効果的であると考えられる。この方法によれば、電子写真感光体表面に 10 ~ 3, 000 nm の長さやピッチを有する井戸型の凹凸形状を形成することにより、トナーの離型性が向上し、クリーニングブレードのニップ圧を低減することが可能になり、結果として感光体の磨耗を減少させることが可能であるとしている。

【 0 0 1 7 】

30

しかしながら、このようにクリーニングブレードのニップ圧を低減した画像形成方法においては、低温、低湿の環境下におけるクリーニング不良が発生しやすい傾向にある。また、このような凹凸形状を有する感光体を用いた画像形成方法においては、600 dpi にて 1 ライン - 1 スペース画像を形成する場合等の高 MTF チャート出力時において、潜像電荷密度の低い位置に対しても、現像ニップ通過時にトナーが感光体表面の凹部形状にトラップされてしまう傾向にあり、ライン再現性低下をおこしやすい。

【 0 0 1 8 】

以上のように、従来技術によれば、耐久性能の向上やクリーニング性能の向上、画像欠陥の抑制に対して、一定の効果は認められるものの、総合的な性能を向上させるにあたって、未だ改良の余地が残されているのが現状である。

40

【 0 0 1 9 】

【特許文献 1】特開平 02 - 127652 号公報

【特許文献 2】特開平 05 - 216249 号公報

【特許文献 3】特開平 07 - 072640 号公報

【特許文献 4】特開 2000 - 066424 号公報

【特許文献 5】特開 2000 - 066425 号公報

【特許文献 6】特開昭 53 - 092133 号公報

【特許文献 7】特開昭 52 - 026226 号公報

【特許文献 8】特開昭 57 - 094772 号公報

【特許文献 9】特開平 01 - 099060 号公報

50

【特許文献 10】特開平 02 - 139566 号公報  
 【特許文献 11】特開平 02 - 150850 号公報  
 【特許文献 12】特開 2001 - 066814 号公報  
 【特許文献 13】WO 2005 - 093518 号公報  
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、長期使用時においても、良好なクリーニング性能が維持され、画像流れが発生しにくく、ライン再現性が良好で、またトナー転写性の高い画像形成方法、ならびに、該画像形成方法を実施するための電子写真装置を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者らは、鋭意検討した結果、トナーの物性と感光体表面形状を特定の範囲に制御することによって、上述の問題を効果的に改善することができることを見だし、本発明に至った。

【0022】

すなわち、本発明は、

静電潜像を担持するための感光体を帯電する帯電工程、

帯電された感光体に露光によって静電潜像を形成する露光工程、

該静電潜像を現像装置が有するトナーによって現像してトナー像を形成する現像工程、  
 及び、

20

該感光体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写する転写工程  
 を少なくとも有する画像形成方法において、

該トナーが、結着樹脂及び着色材を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉体とを有しており、

該感光体の表面に複数の各々独立した凹部が形成されており、

該凹部が、レーザーアブレーション加工によって形成されたものであり、

該凹部の開口の平均短軸径  $L_{pc}$  が、下記式 (1) :

$$D_g < L_{pc} < D_t \quad \cdots \text{式 (1)}$$

(式 (1) 中、 $D_t$  は該トナーの重量平均粒径を表し、 $D_g$  は前記無機微粉体を構成する 1 種または 2 種以上の無機微粉体それぞれの個数平均粒径のうち最大の個数平均粒径を表す。)

30

を満たし、

該トナーの平均円形度が、0.925 以上 0.995 以下であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0023】

また、本発明は、感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段を有し、上記画像形成方法を用いて画像出力を行うための電子写真装置に関する。

【発明の効果】

【0024】

40

本発明によれば、長期の耐久時や種々の使用環境下においても、良好なクリーニング性能が維持され、画像流れが発生しにくく、ドット再現性が良好で、またトナーの転写性の高い画像形成方法、ならびに、該画像形成方法を実施するための電子写真装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

図1は、独立した凹部を複数有する電子写真感光体の表面の一例を示し、図2A～図2Gは、各凹部の開口の具体的な形状の例を示し、および図3A～図3Fは、各々の凹部の断面の具体的な形状の例を示している。開口の形状としては、図2A～図2Gに示したように、円、楕円、正方形、長方形、三角形、六角形などの種々の形状が形成可能である。

50

また、断面形状としては、図3A～図3Fに示したように、三角形、四角形、多角形などのエッジを有するもの、連続した曲線からなる波型、前記三角形、四角形、多角形のエッジの一部あるいは全部を曲線に変形したものなどの種々の形状が形成可能である。

電子写真感光体の表面において形成される複数の凹部は、すべてが同一の形状、大きさ、深さであってもよいし、あるいは異なる形状、大きさのものが混在していてもよい。

【0026】

図2A～図2Gに示したように、各凹部の開口を水平方向に投影した得られた直線のうち、最小となる直線の長さを短軸径と定義し、最大となる直線の長さを長軸径と定義する。例えば、円の場合は直径、楕円の場合は短径、長方形の場合は辺のうち短い方を短軸径として採用する。また、例えば、円の場合は直径、楕円の場合は長径、四角形の場合は対角線のうち長い方を長軸径として採用する。

【0027】

短軸径および長軸径の測定において、例えば図3Cに示すように凹部と非凹部との境界が明瞭でない場合は、その断面形状を考慮し、凹部形成前の平滑面を基準として凹部の開口の形状を定め、上記と同様にして単軸径および長軸径を測定する。さらに、図3Fに示すように凹部形成前の平滑面が不明瞭である場合は、隣り合う凹部同志の断面図において中心線を設け、短軸径及び長軸径を測定する。測定は対象となる感光体の表面を感光体回転方向に4等分し、該感光体回転方向と直交する方向に25等分して得られる計100箇所の領域のそれぞれの中に、一辺100 $\mu$ mの正方形の領域を設け、その正方形の中に含まれる凹部について行う。このようにして得られた単位面積当たりの凹部の各々の短軸径・長軸径を統計処理し、その平均値を平均短軸径・平均長軸径と定義する。本明細書において、長軸径および平均長軸径は共に符号 $R_{pc}$ によって表され、短軸径および平均短軸径は共に符号 $L_{pc}$ によって表される。

【0028】

本発明における電子写真感光体の特徴の一つは、すでにWO2005-093518号公報において開示した電子写真感光体において、そのディンプル形状の凹部をより微細に形成したことである。このことにより、クリーニングブレードとの摩擦抵抗自体が格段に減少し、結果としてクリーニング性能が向上するが、この際、 $L_{pc} < D_t$ とすることにより転写効率が向上し、クリーニング性がさらに向上することを見出した。さらには、 $L_{pc} < D_t$ であることがより好ましい( $D_t$ は、 $D_t$ からトナーの粒度分布の標準偏差を引いた値を表す)。これは凹部を有する電子写真感光体において、 $L_{pc} < D_t$ とすることにより、感光体に対するトナーの接触面積を減少させることが出来るためだと考えられる。

【0029】

また、この時 $D_g < L_{pc}$ とすることにより、耐久使用時における耐トナーフィルミング性が良好に維持でき、クリーニング性能がより一層向上できることを見出した。

【0030】

一般に良好なクリーニング性能とは、転写されずに感光体の表面に残存するトナー粒子および外添材がクリーニングブレードと電子写真感光体の間に介在することにより発現されている状態であると考えられている。すなわち、従来技術においては、転写されずに残ったトナーの一部を利用することによりクリーニング性能を発揮していると考えられる。クリーニングブレードと電子写真感光体の間に介在するトナー量が適当な範囲にないと、場合によっては残存するトナーとの摩擦抵抗の増大に起因する融着などの問題が発生することがある。より具体的には、転写されずに残ったトナーが十分に多い場合には、良好なクリーニング性能が発現されていたが、転写効率が高い場合、印字濃度の薄いパターン的大量印刷時およびタンデム形式の電子写真システムにおいての単色連続印刷時には、クリーニングブレードエッジに介在するトナーが極端に少なくなるため、クリーニングブレードと電子写真感光体との摩擦抵抗が増大しやすく、結果としてトナーが融着しやすい傾向にある。

【0031】

これに対して、本発明に係わる電子写真感光体は後述するようにトナーの転写効率が非常に高いため、従来技術のようにクリーニングに関わる現像材の効果を利用できにくい傾向にある。しかしながら、電子写真感光体とクリーニングブレードとの摩擦係数が格段に小さいことにより、トナーの量が少量でも、良好なクリーニング性能が保持されているものと考えられる。また、 $Dg < Lpc$  とすることによりディンプルの内部に、外添材を効率よく保持できることが、良好なクリーニング性能に寄与していると考えられる。

#### 【0032】

従って本発明の画像形成方法によれば、印字濃度の薄い大量印刷時およびタンデム形式の電子写真システムにおいての単色連続印刷時などにおいてもクリーニングにおける不具合が生じにくい傾向にある。

#### 【0033】

凹部の形状の具体例を図2A～図2Gおよび図3A～図3Fに示す。これらのうち、図4Aおよび図4Bに示したように、凹部の開口の長軸径を含み感光体の回転軸に垂直なディンプルの断面において、長軸径を $Rpc$ 、深さを $Rdv$ としたとき、その断面積 $Sdv$ が $Sdv < Rdv \times Rpc$ の関係を満たすディンプル形状が好ましい。より具体的には、基準面でのディンプル径に対して深さ方向にディンプル径が小さくなる形状が好ましい。また、ディンプル形成前の平滑面（基準面）とディンプルが明確な境界線を持たない、連続した曲面で形成されることがより好ましい。このような形状を有することによって、クリーニングブレードと電子写真感光体表面との接触がよりスムーズになり、良好なクリーニング性能が発揮されやすい。また、ドット再現性の点で $(1/2) \times Rdv \times Rpc < Sdv$ であることが好ましい。

#### 【0034】

さらに、ディンプルの開口の合計面積が、電子写真感光体表面全体の面積に対して40%以上であることが好ましく、61%以上であることがより好ましい。ディンプル形状の凹部の合計面積が小さすぎると本発明の効果が得られにくくなる。

#### 【0035】

画像流れ（スジ状の画像欠陥）の防止のためには、すでにWO2005-093518号公報において開示したように、ディンプルが、それぞれ孤立し、特にディンプル形状の凹部が電子写真感光体の周方向や母線方向（回転軸方向）に連なってスジ状になっていないことが好ましい点では共通している。これに対しても、本発明に係わる電子写真感光体においては、さらにディンプルの大きさが潜像スポット径に対して格段に小さくなったことにより、より微細な文字などのドット再現性が向上する。

#### 【0036】

本発明において、電子写真感光体の表面のディンプル形状の凹部の測定は、市販のレーザー顕微鏡により可能である。例えば、（株）キーエンス製の超深度形状測定顕微鏡VK-8550、VK-8700、（株）菱化システム製の表面形状測定システムSurface Explorer SX-520DR型機、オリンパス（株）製の走査型共焦点レーザー顕微鏡OLS3000、レーザーテック（株）製のリアルカラーコンフォーカル顕微鏡オプリティクスC130が利用可能である。これらのレーザー顕微鏡を用いて、所定の倍率によりある視野におけるディンプルの開口の短軸径 $Lpc$ 、ディンプルの開口の長軸径 $Rpc$ または最長径 $Epc$ （後述）、およびディンプルの深さ $Rdv$ および断面積 $Sdv$ を計測することができる。さらには、単位面積あたりのディンプルの開口の面積率を計算により求めることができる。

#### 【0037】

一例として、Surface Explorer SX-520DR型機による解析プログラムを利用した測定例について説明する。測定対象の電子写真感光体をワーク置き台に設置し、チルト調整して水平を合わせ、ウェーブモードで電子写真感光体の周面の3次元形状データを取り込んだ。その際、対物レンズの倍率を50倍とし、 $100\mu m \times 100\mu m$ （ $10000\mu m^2$ ）の視野観察としてもよい。この方法で、測定対象の感光体の表面を感光体回転方向に4等分し、該感光体回転方向と直交する方向に25等分して得ら

10

20

30

40

50

れる計 100 箇所の領域のそれぞれの中に、一辺 100  $\mu\text{m}$  の正方形の領域を設けて測定する。

【0038】

次に、データ解析ソフト中の粒子解析プログラムを用いて電子写真感光体の表面の等高線データを表示する。

凹部の形状、長軸径、深さおよび開口面積のような凹部の孔解析パラメーターは、形成されたディンプルによって各々最適化することができるが、例えば最長径 10  $\mu\text{m}$  程度のディンプルの観察および測定を行う場合、最長径上限を 15  $\mu\text{m}$ 、最長径下限を 1  $\mu\text{m}$ 、深さ下限を 0.1  $\mu\text{m}$ 、体積下限を 1  $\mu\text{m}^3$  とした。そして、解析画面上でディンプル形状と判別できる凹部の個数をカウントし、これを凹部の個数とした。

10

【0039】

また、上記と同様の視野および解析条件で、上記粒子解析プログラムを用いて求められる各ディンプルの開口の面積のから凹部の合計開口面積を算出し、下記式

(凹部の合計開口面積 / 総面積)  $\times$  100 (%)

から凹部の開口面積率を算出した。(以下、単に面積率と表記したものは、この開口面積率を示す)

【0040】

なお、開口の長軸径が 1  $\mu\text{m}$  程度以下の凹部については、レーザー顕微鏡および光学顕微鏡による観察が可能であるが、より測定精度を高める場合には、(株)キーエンス製の超深度形状測定顕微鏡 VK-9500、VK-9500GII、VK-9700、(株)島津製作所製のナノサーチ顕微鏡 SFT-3500 の如きバイオレットレーザー顕微鏡、あるいは(株)キーエンス製のリアルサーフェスビュー顕微鏡 VE-7800、VE-8800、VE-9800、日本電子(株)製のキャリースコープ JCM-5100 の如き電子顕微鏡による観察および測定を行うことが好ましい。

20

【0041】

さて、本発明において、電子写真感光体の表面にディンプル形状の凹部を複数形成する方法として、例えば、レーザーアブレーション加工が挙げられる。レーザーアブレーション加工により、感光体表面にディンプル形状の凹部を形成する場合、用いるレーザーの発振パルス幅が、1 ps 以上 100 ns 以下であることが好ましい。発振パルス幅が 1 ps より短い場合は、基準面のディンプル径に対して深さ方向にディンプル径が小さくなる形状が得られにくくなり、生産コストも高くなる。また発振パルス幅が 100 ns より長い場合は、熱による表面ダメージを受けやすくなり、所望の径のディンプルが得られにくくなる。発振パルス幅が、1 ps 以上 100 ns 以下であるレーザーとしては、エキシマレーザーが好適に利用できる。

30

【0042】

本発明で用いるエキシマレーザーは、Ar、Kr、Xe の如き希ガスと F、Cl の如きハロゲンガスの混合気体を放電、電子ビーム又は、X 線でエネルギーを与えて励起して結合した後、基底状態に落ちることで解離する際にレーザー光を放出するものである。

【0043】

エキシマレーザーにおいて用いるガスとしては、ArF、KrF、XeCl、XeF が挙げられる。特に KrF 又は ArF が好ましい。凹部の形成方法としては、図 5 に示すような、レーザー光透過部 b と遮蔽部 a を適宜配列したマスクを使用する。マスクを透過したレーザー光のみがレンズで集光され、被加工物に照射されることにより、所望の形状と配列を有した凹部の形成が可能となる。一定面積内の多数の凹部を、凹部の形状、面積に関わらず瞬時に同時に形成できるため、工程は短時間ですむ。図 6 においてマスクを用いたレーザー照射は、エキシマレーザー光照射器 c で 1 回照射あたり数  $\text{mm}^2$  から数  $\text{cm}^2$  の加工が為される。レーザー加工においては、図 6 に示すように、感光体(例えば、感光ドラム) f をワーク回転用モーター d で自転させつつ、レーザー照射位置をワーク移動装置 e で感光体の軸方向上にずらしていくことにより、感光体の表面全域に効率良く凹部を形成することができる。凹部の深さは 0.1 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  とすることが好ましい。本発明

40

50



によれば、凹部の大きさ、形状、配列の制御性が高く、高精度かつ自由度の高い粗面加工が実現できる。

【 0 0 4 4 】

また、本発明において、同じマスクパターンの繰返し加工を採用した場合、感光体表面全体における粗面均一性が高くなり、その結果、電子写真装置において使用する際のクリーニングブレードにかかる力学的負荷は均一となる。また、図 7 に示すように、感光体の任意の周方向線上に、凹部形成部 h と凹部非形成部 g の双方が存在する配列となるようにマスクパターンを形成することにより、クリーニングブレードにかかる力学的負荷の偏は一層防止できる。

【 0 0 4 5 】

また、本発明において、電子写真感光体の表面にディンプル形状の凹部を複数形成する別の方法として、所定の形状を有するモールドを電子写真感光体の表面に圧接して形状転写を行う方法が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

図 8 に装置の断面の概略図を示す。加圧および解除が繰返し行える加圧装置 A に所定のモールド B を取り付けた後、感光体 C に対して所定の圧力でモールドを当接させて形状転写を行う。その後加圧を一旦解除し、感光体を回転させた後に、再度加圧して形状転写工程を行う。この工程を繰返すことにより、感光体の全周にわたって所定のディンプル形状を形成することが可能である。

【 0 0 4 7 】

また、図 9 に示したように、加圧装置 A に感光体の全周長よりも長いモールド B を取り付けた後、感光体 C に対して所定の圧力をかけながら、感光体を矢印の方向に回転、移動させることにより、感光体全周にわたって所定のディンプル形状を形成することも可能である。

【 0 0 4 8 】

他の例として、シート状のモールドをロール状の加圧装置と感光体の間に挟み、モールドシートを送りながら表面加工することも可能である。なお、形状転写を効率的に行う目的で、モールドや感光体を加熱することも可能である。

【 0 0 4 9 】

モールド自体の材質や大きさ、形状は適宜選択することができる。材質としては、微細表面加工された金属、又はシリコンウエハーの表面にレジストによりパターンニングをしたもの、微粒子が分散された樹脂フィルム、所定の微細表面形状を有する樹脂フィルムに金属コーティングされたものが挙げられる。モールド形状の一例を図 10 A および図 10 B に示す。図 10 A において、10 A - 1 はモールド形状を上方向から見た図であり、10 A - 2 はモールド形状を横方向から見た図である。図 10 B において、10 B - 1 はモールド形状を上方向から見た図であり、10 B - 2 はモールド形状を横方向から見た図である。

また、感光体に対して圧力を均一に付与する目的で、モールドと加圧装置の間に弾性体を設置することも可能である。

【 0 0 5 0 】

本発明において無機微粉体の平均粒径の測定は、走査型電子顕微鏡 F E - S E M ( 日立製作所製 S - 4 7 0 0 ) により 5 0 万倍に拡大したトナー粒子の表面の写真を撮影し、その拡大写真を測定対象として行う。一次粒子の平均粒径は、拡大写真において 1 0 視野にわたり測定し、その平均を平均粒径とする。なお、無機微粉体の一次粒子の輪郭に接する様に引いた平行線の内、その平行線間距離が最大となるものを粒径とする。

【 0 0 5 1 】

拡大写真から粒径 0 . 0 0 1  $\mu$  m 以上の粒子をランダムに 5 0 0 個以上抽出し、一次粒子の輪郭に接する様に引いた平行線の内、その平行線間距離が最大となるものを粒径とする。5 0 0 個以上の粒子の粒径分布のピークになる粒径をもって個数平均粒径を算出する。

## 【 0 0 5 2 】

ピークが単独である場合は、ピークとなる粒径値を、無機微粉体の個数平均粒径の最大値とし、ピークが複数ある場合は、このうち最大のピーク値を、無機微粉体の個数平均粒径とする。

## 【 0 0 5 3 】

トナーの重量平均粒径は、細孔電気抵抗法によって好適に測定できる。本発明においてトナーの重量平均粒径の測定は、コールターマルチサイザー I I (コールター社製)を用いる。電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて調製した 1 % N a C l 水溶液を用いればよく、例えば、I S O T O N R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 1 0 0 - 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を 0 . 3 m l 加え、更に測定試料を 2 ~ 2 0 m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、前記測定装置によりトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出し、重量平均粒径 ( D 4 ) (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) 及びその標準偏差を求める。

10

## 【 0 0 5 4 】

重量平均粒径が、6 . 0  $\mu$  m より大きい場合には、1 0 0  $\mu$  m アパーチャーを用いて、2 ~ 6 0  $\mu$  m の粒子を測定し、重量平均粒径 3 . 0 ~ 6 . 0  $\mu$  m の場合には、5 0  $\mu$  m アパーチャーを用い、1 ~ 3 0  $\mu$  m の粒子を測定し、重量平均粒径が 3 . 0  $\mu$  m 未満の場合には、3 0  $\mu$  m アパーチャーを用い、0 . 6 ~ 1 8  $\mu$  m の粒子を測定する。

20

## 【 0 0 5 5 】

本発明において、トナーの形状は、平均円形度および形状係数にて定義される。

トナーの平均円形度は、フロー式粒子像測定装置「F P I A - 2 1 0 0 型」(シスメックス社製)を用いて測定を行い、下式を用いて算出する。

【数 1】

$$\text{円相当径} = (\text{粒子投影面積} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

30

ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。測定においては、5 1 2  $\times$  5 1 2 の画像処理解像度 ( 0 . 3  $\mu$  m  $\times$  0 . 3  $\mu$  m の画素) で画像処理した時の粒子像の周囲長を用いる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明における円形度はトナー粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、トナー粒子が完全な球形の場合に 1 . 0 0 0 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

40

## 【 0 0 5 7 】

また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度 C は、粒度分布の分割点 i での円形度 (中心値) を c i、測定粒子数を m とすると、次式から算出される。

【数 2】

$$\text{平均円形度 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

【0058】

10

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、得られた円形度によって、粒子を円形度0.4～1.0を0.01ごとに等分割したクラスに分け、その分割点の中心値と測定粒子数を用いて平均円形度の算出を行う。

【0059】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「Tetora150型」（日科機バイオス社製）を用い、2分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。また、円形度のバラツキを抑えるため、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100の機内温度が26～27℃になるように装置の設置環境を23±0.5℃にコントロールし、一定時間おきに、好ましくは2時間おきに2μmラテックス粒子を用いて自動焦点調整を行う。

20

【0060】

トナーの円形度測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナーの濃度が3000～1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナーの粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、円相当径2μm未満のデータをカットして、トナーの平均円形度を求める。

【0061】

30

さらに、本発明で用いている測定装置である「FPIA-2100」は、従来よりトナーの形状を算出するために用いられていた「FPIA-1000」と比較して、処理粒子画像の倍率の向上、さらに取り込んだ画像の処理解像度の向上（256×256→512×512）によりトナーの形状測定の精度が上がっており、それにより微粒子のより確実な補足を達成している装置である。従って、本発明のように、より正確に形状を測定する必要がある場合には、より正確に形状に関する情報が得られるFPIA2100の方が有利である。

【0062】

トナー粒子の平均円形度は、0.925以上0.995以下であることが好ましい。平均円形度が0.925未満では、転写効率（特に多重転写や二次転写）が低下し始め、結果として耐久時のトナーフィルミング確立が上昇してしまう。逆に0.995を超えると、トナー自身が非常に良く転がるためクリーニングでのすり抜けが発生しやすくなり、結果としてクリーニング不良をおこしやすい。

40

【0063】

一方、トナーの形状係数は、例えば日立製作所製FE-SEM（S-4700又は4800）を用い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばANALYSIS（soft imaging system GmbH）に導入して解析を行い、下式より算出して得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【数 3】

$$SF - 1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF - 2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0064】

なお、トナー粒子に外添剤を外添した後に、上記の方法によりトナーの形状係数の測定を行う場合には、トナー粒子の表面に付着している外添剤が画像解析データには含まれないようにして行った。

【0065】

形状係数SF - 1は粒子の全体的な丸さの度合いを示し、形状係数SF - 2は粒子表面の微細な凹凸の度合いを示している。

【0066】

トナーの形状係数の比(SF - 2)/(SF - 1)は0.63以上1.00以下であることが好ましい。トナーの形状係数の比(SF - 2)/(SF - 1)の値が1.00を超えるときには、クリーニング不良が発生しやすく、トナーの形状係数SF - 1が160を超えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帯電量分布がブロードになりやすくなるため、画像濃度低下や、地カブリや反転カブリといった画像カブリが生じやすい。また、SF - 2が140を超えると、感光体から中間転写体及び転写材へのトナー像の転写効率の低下、および文字やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。

【0067】

また、トナーの平均円形度と感光体表面形状の関係において、

$$C = 0.0241 \times \log(\tan^{-1}((E_{pc} - E_{pch}) / E_{dv})) / E_{pc} + 0.917 \quad \dots \text{数式} \quad 30$$

(E<sub>pc</sub>は、各々独立した凹部の開口の感光体円周方向最長径を表し、

E<sub>dv</sub>は、該円周方向最長径を含み感光体の回転軸に垂直な凹部の断面における最大深さを表し、

E<sub>pch</sub>は、前記最大深さの半分の深さにおける、該凹部の感光体の円周方向の径

を示し、Cはトナーの平均円形度を示す)

であることが好ましい。C = 0.0241 × log(tan<sup>-1</sup>((E<sub>pc</sub> - E<sub>pch</sub>) / E<sub>dv</sub>)) / E<sub>pc</sub> + 0.917の領域では、600dpiにて1ライン - 1スペース画像を形成した場合等の高MTFチャート出力時において、潜像電荷密度の低い位置に対しても、現像ニップを通過する時にトナーが感光体の表面の凹部形状にトラップされてしまう傾向にあり、ライン再現性の低下をおこしやすい。

【0068】

本発明のトナーの製造方法は特に限定されないが、平均円形度を制御にするためには、懸濁重合法、機械式粉碎法、球形化处理によって製造されるのが好ましく、平均円形度0.925 ~ 0.950とするためには機械式粉碎法、球形化处理が特に好ましく、平均円形度0.950 ~ 0.995とするためには懸濁重合法が特に好ましい。

トナーの形状としては上記範囲にあることが好ましいが、この範囲は、上記トナーの粉碎条件や表面処理改質処理条件を調整することで達成できる。

【0069】

本発明は、表面が摩耗しにくい電子写真感光体を適用したときに最も効果的に作用する

。表面が摩耗しにくい電子写真感光体は、高耐久である一方で、クリーニングブレードのビビリやメクレ、摺擦メモリー、画像流れ、現像性および転写性の問題が発生しやすい。

【 0 0 7 0 】

本発明において、電子写真感光体の表面の弾性変形率は 4 0 % 以上 6 5 % 以下であることが好ましく、 4 5 % 以上であることがより好ましく、 5 0 % 以上であることがより一層好ましい。

【 0 0 7 1 】

また、電子写真感光体の表面のユニバーサル硬さ値 ( H U ) は、 1 5 0 N / m m <sup>2</sup> 以上 2 2 0 N / m m <sup>2</sup> 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

ユニバーサル硬さ値 ( H U ) が大きすぎたり、また、弾性変形率が小さすぎると、電子写真感光体の表面の弾性力が不足しているため、電子写真感光体の周面とクリーニングブレードとの間に挟まれた紙粉やトナーが電子写真感光体の周面を擦ることによって、電子写真感光体の表面に傷が発生しやすくなり、それにとまって摩耗も発生しやすくなる。

【 0 0 7 3 】

また、ユニバーサル硬さ値 ( H U ) が大きすぎると、たとえ弾性変形率が高くても弾性変形量は小さくなってしまいうため、結果として電子写真感光体の表面の局部に大きな圧力がかかり、よって電子写真感光体の表面に深い傷が発生しやすくなる。

【 0 0 7 4 】

また、ユニバーサル硬さ値 ( H U ) が上記範囲にあっても弾性変形率が小さすぎると、塑性変形量が相対的に大きくなってしまいうため、電子写真感光体の表面に細かい傷が発生しやすくなり、また、摩耗も発生しやすくなる。これは、弾性変形率が小さすぎるだけでなくユニバーサル硬さ値 ( H U ) が小さすぎる場合、特に顕著になる。

【 0 0 7 5 】

以上のように表面が摩耗しにくく、さらに傷が発生しにくい電子写真感光体は、上記の微細表面形状が初期から繰り返し使用後まで変化が非常に小さく、あるいは変化しないため、長期間繰り返し使用した場合にも初期の性能を良好に維持することができる。

【 0 0 7 6 】

本発明において、電子写真感光体の表面のユニバーサル硬さ値 ( H U ) および弾性変形率は、温度 2 3 / 湿度 5 0 % R H 環境下、微小硬さ測定装置フィシャースコープ H 1 0 0 V ( F i s c h e r 社製 ) を用いて測定した値である。このフィシャースコープ H 1 0 0 V は、測定対象 ( 電子写真感光体の周面 ) に圧子を当接し、この圧子に連続的に荷重をかけ、荷重下での押し込み深さを直読することにより連続的硬さが求められる装置である。

【 0 0 7 7 】

本発明においては、圧子として対面角 1 3 6 ° のピッカース四角錐ダイヤモンド圧子を用い、電子写真感光体の周面に圧子を押当て、圧子に連続的にかける荷重の最終 ( 最終荷重 ) を 6 m N とし、圧子に最終荷重 6 m N をかけた状態を保持する時間 ( 保持時間 ) を 0 . 1 秒とした。また、測定点は 2 7 3 点とした。

【 0 0 7 8 】

フィシャースコープ H 1 0 0 V ( F i s c h e r 社製 ) の出力チャートの概略を図 1 1 に示す。また、本発明の電子写真感光体を測定対象としたときのフィシャースコープ H 1 0 0 V ( F i s c h e r 社製 ) の出力チャートの一例を図 1 2 に示す。図 1 1 及び図 1 2 中、縦軸は圧子にかけた荷重 F ( m N ) を、横軸は圧子の押し込み深さ h ( μ m ) を示す。図 1 1 は、圧子にかける荷重を段階的に増加させて荷重が最大になった ( A B ) 後、段階的に荷重を減少させた ( B C ) ときの結果を示している。図 1 2 は、圧子にかける荷重を段階的に増加させて最終的に荷重を 6 m N とし、その後、段階的に荷重を減少させたときの結果を示している。

【 0 0 7 9 】

ユニバーサル硬さ値 ( H U ) は、圧子に最終荷重 6 m N をかけたときの該圧子の押し込

10

20

30

40

50

み深さから下記式により求めることができる。なお、下記式中、 $HU$ はユニバーサル硬さ ( $HU$ )を意味し、 $F_f$ は最終荷重を意味し、 $S_f$ は最終荷重をかけたときの圧子の押し込まれた部分の表面積を意味し、 $h_f$ は最終荷重をかけたときの圧子の押し込み深さを意味する。

【数 4】

$$HU = \frac{F_f [N]}{S_f [mm^2]} = \frac{6 \times 10^{-3}}{26.43 \times (h_f \times 10^{-3})^2}$$

10

【0080】

また、弾性変形率は、圧子が測定対象（電子写真感光体の周面）に対して行った仕事量（エネルギー）、すなわち、圧子の測定対象（電子写真感光体の周面）に対する荷重の増減によるエネルギーの変化より求めることができる。具体的には、弾性変形仕事量  $W_e$  を全仕事量  $W_t$  で除した値（ $W_e / W_t$ ）が弾性変形率である。なお、全仕事量  $W_t$  は図 11 中の A - B - D - A で囲まれる領域の面積であり、弾性変形仕事量  $W_e$  は図 11 中の C - B - D - C で囲まれる領域の面積である。

【0081】

20

次に、本発明に係わる電子写真感光体の構成について説明する。

上述のとおり、本発明の電子写真感光体は、支持体および該支持体上に設けられた有機感光層（以下単に「感光層」ともいう。）を有する電子写真感光体である。一般的には、円筒状支持体上に感光層を形成した円筒状有機電子写真感光体が広く用いられるが、ベルト状あるいはシート状の形状も可能である。

【0082】

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であっても、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）感光層であってもよい。電子写真特性の観点からは、積層型感光層が好ましい。また、積層型感光層には、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した順層型感光層と、支持体側から電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した逆層型感光層がある。電子写真特性の観点からは順層型感光層が好ましい。また、電荷発生層を積層構造としてもよく、また、電荷輸送層を積層構成としてもよい。さらに、耐久性能向上を目的とし感光層上に保護層を設けることも可能である。

30

【0083】

支持体としては、導電性を示すもの（導電性支持体）であればよく、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウム、クロム、アルミニウム合金、ステンレスの如き金属製（合金製）の支持体を用いることができる。また、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム - 酸化スズ合金を真空蒸着によって被膜形成した層を有する上記金属製支持体やプラスチック製支持体を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子の如き導電性粒子を適当な結着樹脂と共にプラスチックや紙に含浸した支持体や、導電性結着樹脂を有するプラスチック製の支持体を用いることもできる。

40

【0084】

また、支持体の表面は、レーザー光の散乱による干渉縞の防止を目的として、切削処理、粗面化処理、又はアルマイト処理を施してもよい。

【0085】

支持体と後述の中間層あるいは感光層（電荷発生層、電荷輸送層）との間には、レーザー光の散乱による干渉縞の防止や、支持体の傷の被覆を目的とした導電層を設けてもよい。

50

## 【0086】

導電層は、カーボンブラック、導電性顔料や抵抗調節顔料を結着樹脂に分散および／または溶解させた導電層用塗布液を用いて形成することができる。導電層用塗布液には、加熱または放射線照射により硬化重合する化合物を添加してもよい。導電性顔料や抵抗調節顔料を分散させた導電層は、その表面が粗面化される傾向にある。

## 【0087】

導電層の膜厚は、0.2～40 μmであることが好ましく、さらには1～35 μmであることがより好ましく、さらには5～30 μmであることがより一層好ましい。

## 【0088】

導電層に用いられる結着樹脂としては、以下のものが挙げられる：スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンの如きビニル化合物の重合体／共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂およびエポキシ樹脂。

## 【0089】

導電性顔料および抵抗調節顔料としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀、ステンレスの如き金属（合金）の粒子；これらをプラスチックの粒子の表面に蒸着したものが挙げられる。また、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、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズの金属酸化物の粒子でもよい。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合は、単に混合するだけでもよいし、固溶体や融着の形にしてもよい。

## 【0090】

支持体または導電層と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）との間には、バリア機能や接着機能を有する中間層を設けてもよい。中間層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護のために形成される。

## 【0091】

中間層の材料としては、以下のものが挙げられる：ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、カゼイン、ポリアミド、N-メトキシメチル化6ナイロン、共重合ナイロン、にかわおよびゼラチン。中間層は、これらの材料を溶剤に溶解させることによって得られる中間層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

## 【0092】

中間層の膜厚は0.05～7 μmであることが好ましく、さらには0.1～2 μmであることがより好ましい。

## 【0093】

本発明の感光層に用いられる電荷発生物質としては、以下のものが挙げられる：ピリリウム、チアピリリウム系染料；各種の中心金属および各種の結晶系（、、、X型など）を有するフタロシアニン顔料；アントアントロン顔料；ジベンズピレンキノン顔料；ピラントロン顔料；モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾの如きアゾ顔料；インジゴ顔料；キナクリドン顔料；非対称キノシアニン顔料；キノシアニン顔料；アモルファスシリコン。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。

## 【0094】

本発明の電子写真感光体に用いられる電荷輸送物質としては、以下のものが挙げられる：ピレン化合物、N-アルキルカルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N,N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物。

## 【0095】

感光層を電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離する場合、電荷発生層は、電荷発生物質

10

20

30

40

50

を0.3～4倍量(質量比)の結着樹脂および溶剤とともに、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライターまたはロールミルなどを用いる方法で分散することによって得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、これ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。

#### 【0096】

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ることによって得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。また、上記電荷輸送物質のうち単独で成膜性を有するものは、結着樹脂を用いずに単独で成膜し、電荷輸送層とすることもできる。

10

#### 【0097】

電荷発生層および電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、以下のものが挙げられる：スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンの如きビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂およびエポキシ樹脂。

#### 【0098】

電荷発生層の膜厚は5 μm以下であることが好ましく、さらには0.1～2 μmであることがより好ましい。

20

#### 【0099】

電荷輸送層の膜厚は5～50 μmであることが好ましく、さらには10～35 μmであることがより好ましい。

#### 【0100】

本発明において電子写真感光体に要求される特性の一つである耐久性能の向上にあたっては、上述の機能分離型感光体の場合、表面層となる電荷輸送層の材料設計は重要である。そのための手段として、高強度の結着樹脂を用いたり、可塑性を示す電荷輸送物質と結着樹脂との比率をコントロールしたり、高分子電荷輸送物質を使用するなどが挙げられるが、より耐久性能を発現させるためには表面層を硬化系樹脂で構成することが有効である。

30

#### 【0101】

本発明においては、電荷輸送層自体を硬化系樹脂で構成し、上述の電荷輸送層上に第二の電荷輸送層あるいは保護層として硬化系樹脂層を形成することが可能である。硬化系樹脂層に要求される特性は、膜の強度と電荷輸送能力の両立であり、電荷輸送物質および重合あるいは架橋性のモノマーやオリゴマーから構成されるのが一般的である。

#### 【0102】

電荷輸送物質としては、公知の正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物が、そして重合あるいは架橋性のモノマーやオリゴマーとしては、アクリロイルオキシ基やスチレン基を有する連鎖重合系の材料、水酸基やアルコキシシリル基、イソシアネート基を有する逐次重合系の材料が挙げられる。得られる電子写真特性、汎用性や材料設計、製造安定性の観点から正孔輸送性化合物と連鎖重合系材料の組み合わせが好ましく、さらには正孔輸送性基およびアクリロイルオキシ基の両者を分子内に有する化合物を硬化させる系が特に好ましい。硬化手段としては、熱、光、放射線を用いる公知の手段が利用できる。

40

#### 【0103】

硬化層の膜厚は、電荷輸送層の場合は前述と同様5～50 μmであることが好ましく、さらには10～35 μmであることがより好ましい。第二の電荷輸送層あるいは保護層の場合は、0.1～20 μmであることが好ましく、さらには1～10 μmであることがより好ましい。

#### 【0104】

本発明の電子写真感光体の各層には各種添加剤を添加することができる。添加剤として

50



は、酸化防止剤や紫外線吸収剤の如き劣化防止剤や、フッ素原子含有樹脂粒子の潤滑剤などが挙げられる。

【0105】

図13に、本発明の画像形成方法の実施に適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13において、1は円筒状の電子写真感光体（感光ドラム）であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。

【0106】

回転駆動される電子写真感光体1の周面は、帯電手段（一次帯電手段：帯電ローラーなど）3により、正または負の所定電位に均一に帯電され、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光の如き露光手段（不図示）から出力される露光光（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。なお、帯電手段3は、図13に示すような帯電ローラーを用いた接触帯電手段に限られず、コロナ帯電器を用いたコロナ帯電手段であってもよいし、その他の方式の帯電手段であってもよい。

10

【0107】

電子写真感光体1の周面に形成された静電潜像は、現像手段5のトナー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の周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、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体1と転写手段6との間（当接部）に電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて給送された転写材（普通紙・コート紙）Pに順次転写されていく。なお、転写材の代わりに、一旦中間転写体や中間転写ベルトにトナー像を転写した後、さらに転写材に転写するシステムも可能である。

20

【0108】

トナー像の転写を受けた転写材Pは、電子写真感光体1の周面から分離されて定着手段8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。

【0109】

トナー像を転写した後の電子写真感光体1の周面は、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トナーの除去を受けて清浄面化され、さらに前露光手段（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。

30

【0110】

なお、図13に示すように、帯電手段3が帯電ローラー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。

【0111】

上述の電子写真感光体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13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の如き案内手段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。

40

【実施例】

【0112】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【0113】

<1>感光体の製造

<感光体製造例1>

直径84mm、長さ370.0mmの表面切削加工されたアルミニウムシリンダーを支

50

持体（円筒状支持体）とした。

次に、酸化スズの被覆層を有する硫酸バリウム粒子からなる粉体〔商品名：パストラン P C 1、三井金属鉱業（株）製〕60部、酸化チタン〔商品名：T I T A N I X J R、テイカ（株）製〕15部、レゾール型フェノール樹脂〔商品名：フェノライト J - 3 2 5、大日本インキ化学工業（株）製、固形分70質量％〕43部、シリコンオイル〔商品名：S H 2 8 P A、東レシリコン（株）製〕0.015部、シリコン樹脂〔商品名：トスパール120、東芝シリコン（株）製〕3.6部、2-メトキシ-1-プロパノール50部/メタノール50部からなる溶液を約20時間、ボールミルで分散し導電層用塗料を調製した。このようにして調合した導電層用分散液をアルミニウムシリンダー上に浸漬法によって塗布し、温度140 のオーブンで1時間加熱硬化することにより、膜厚が15 μmの樹脂層を形成した。

10

#### 【0114】

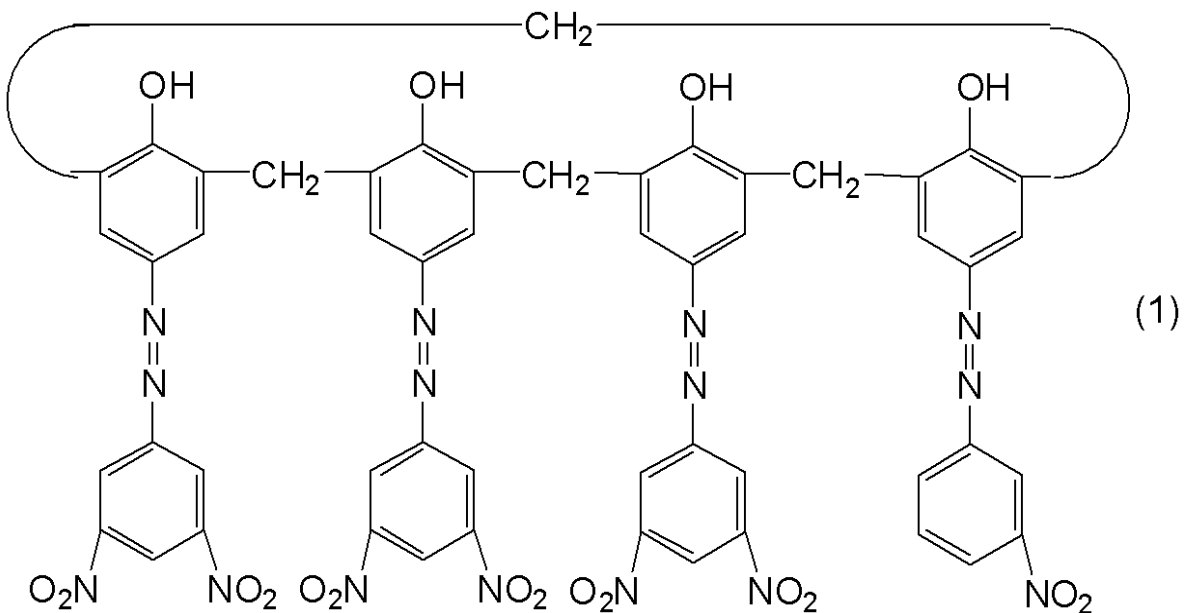
次に、共重合ナイロン樹脂〔商品名：アミラン C M 8 0 0 0、東レ（株）製〕10部とメトキシメチル化6ナイロン樹脂〔商品名：トレジン E F - 3 0 T、帝国化学（株）製〕30部をメタノール400部/n-ブタノール200部の混合液に溶解した溶液を、前記樹脂層の上に浸漬塗布し、温度100 のオーブンで30分間加熱乾燥することにより、膜厚が0.45 μmの中間層を形成した。

#### 【0115】

次に、Cu K 特性X線回折のブラッグ角  $2 \pm 0.2^\circ$  の  $7.4^\circ$  および  $28.2^\circ$  に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン20部、下記構造式(1)のカリックスアレーン化合物0.2部、

20

#### 【化1】



30

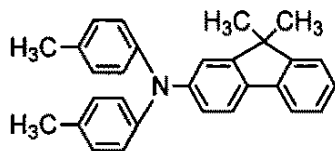
ポリビニルブチラール〔商品名：エスレック B X - 1、積水化学（株）製〕10部およびシクロヘキサノン600部を直径1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、酢酸エチル700部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸漬コーティング法で塗布し、温度80 のオーブンで15分間加熱乾燥することにより、膜厚が0.170 μmの電荷発生層を形成した。

40

#### 【0116】

次いで、下記構造式(2)の正孔輸送性化合物70部

## 【化2】



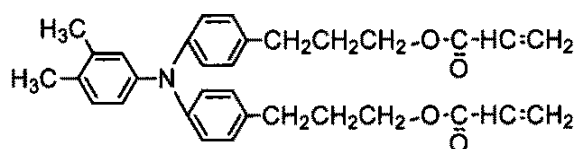
(2)

およびポリカーボネート樹脂〔ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製〕100部をモノクロロベンゼン600部およびメチラール200部の混合溶媒中に溶解して調製した電荷輸送層用塗料を用いて、前記電荷発生層上に電荷輸送層を浸漬塗布し、温度100のオーブンで30分間加熱乾燥することにより、膜厚が15μmの電荷輸送層を形成した。

## 【0117】

次いで、分散剤として、フッ素原子含有樹脂〔商品名：GF-300、東亜合成(株)製〕0.5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)製〕20部および1-プロパノール20部の混合溶剤に溶解した後、潤滑剤として4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〕10部を加え、高圧分散機〔商品名：マイクロフルイダイザーM-110EH、米Microfluidics社製〕で58.8MPa〔600kgf/cm<sup>2</sup>〕の圧力で4回の処理を施し均一に分散させた。これをポリフロンフィルター(商品名PF-040、アドバンテック東洋(株)製)で濾過を行い潤滑剤分散液を作成した。その後、下記式(3)で示される正孔輸送性化合物90部、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン70部および1-プロパノール70部を潤滑剤分散液に加え、ポリフロンフィルター〔商品名：PF-020、アドバンテック東洋(株)製〕で濾過を行い第二電荷輸送層用塗料を調製した。

## 【化3】



(3)

## 【0118】

この塗料を用いて、前記電荷輸送層上に第二電荷輸送層を塗布した後、大気中温度50のオーブンで10分間乾燥した。その後、窒素中において加速電圧150KV、ビーム電流3.0mAの条件でシリンダーを200rpmで回転させながら1.6秒間電子線照射を行い、引き続いて窒素中において温度25から温度125まで30秒かけて昇温させ硬化反応を行った。なお、このときの電子線の吸収線量を測定したところ15Kgyであった。また、電子線照射および加熱硬化反応雰囲気中の酸素濃度は15ppm以下であった。その後、大気中において電子写真感光体を温度25まで自然冷却し、温度100のオーブンで30分間の大気中後加熱処理を行って、膜厚5μmの第二電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

## 【0119】

<エキシマレーザーによる凹部の形成>

得られた電子写真感光体の最表面層にKrFエキシマレーザー(波長 = 248nm、パルス幅 = 17ns)を用いて凹部を形成した。この時、図14に示すように、直径30

10

20

30

40

50

$\mu\text{m}$ の円形のレーザー光透過部bが $10\mu\text{m}$ 間隔で配列するパターンを有する石英ガラス製のマスクを用い、照射エネルギーを $0.9\text{J}/\text{cm}^2$ とし、1回照射あたりの照射面積は $1.4\text{mm}$ 四方であった。aはレーザー光遮蔽部である。図6に示すように、感光体を回転させ、照射位置を軸方向にずらしつつ照射を行って感光体No. 1を得た。

#### 【0120】

##### < 形成した凹部の観察 >

得られた感光体No. 1の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製VK-9500）で拡大観察したところ、図15Aに示すように、凹部の開口の短軸径Lpc、長軸径Rpc、および感光体の円周方向の最長径Epcが共に $6.0\mu\text{m}$ であるエッジを有しない円柱状の凹部が $2.0\mu\text{m}$ の間隔で形成されていることが確認された。図15Bは図15Aの線15B-15Bにおける断面図であり、図15Cは図15Aの線15C-15Cにおける断面図である。図15Bおよび図15Cに示すように、凹部の深さRdvとEdvは共に $1.0\mu\text{m}$ 、凹部の深さ（Edv）の $1/2$ の深さにおける感光体No. 1の円周方向の開口径Epc'hは $5.9\mu\text{m}$ であった。また、 $10000\mu\text{m}^2$ あたりの凹部の個数は156個、凹部の開口の面積率は43%であった。

10

#### 【0121】

##### < 弾性変形率およびユニバーサル硬さ（HU）の測定 >

得られた電子写真感光体No. 1を、温度 $23^\circ\text{C}$  / 湿度50%RH環境下に24時間放置した後、弾性変形率およびユニバーサル硬さ（HU）を測定した。結果、弾性変形率値は54%、ユニバーサル硬さ（HU）値は $180\text{N}/\text{mm}^2$ であった。

20

#### 【0122】

##### < 感光体製造例2 >

感光体製造例1と同様に電子写真感光体No. 2を作製した。

#### 【0123】

##### < モールド圧接形状転写による凹部の形成 >

得られた電子写真感光体に対して、図9に示した装置において、図16に示した形状転写用のモールドを設置し表面加工を行った。図16において、16-1は上方向から見たモールドの形状を示し、16-2は横方向から見たモールドの形状を示す。また、D、EおよびFはそれぞれ凸部の最長径、間隔および高さを表す。加圧部分の電荷輸送層の温度が $110^\circ\text{C}$ となるように電子写真感光体およびモールドの温度を制御し、 $4.9\text{MPa}$ （ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ）の圧力で加圧しながら、感光体を周方向に回転させて形状転写を行い、感光体No. 2を得た。

30

#### 【0124】

##### < 形成した凹部の観察 >

得られた感光体No. 2の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製VK-9500）で拡大観察したところ、図17に示すように、長軸径Rpc： $5.0\mu\text{m}$ 、深さRdv： $1.0\mu\text{m}$ のエッジを有する円柱状の凹部が $1.0\mu\text{m}$ 間隔で形成されていることがわかった。図17において、17-1は感光体表面の凹部の配列状態を示し、17-2は感光体の凹部を有する表面の断面形状を示す。形状計測結果は表1に示すとおりである。

40

#### 【0125】

##### < 感光体製造例3 >

感光体製造例1と同様に電子写真感光体No. 3を作製した。

#### 【0126】

##### < モールド圧接形状転写による凹部の形成 >

感光体製造例2で使用したモールドを、図18に示した山型形状のモールドに換えた以外は実施例2と同様に加工を行って感光体No. 3を得た。なお、図18において、18-1は上方向から見たモールドの形状を示し、18-2は横方向から見たモールドの形状を示す。また、D、EおよびFはそれぞれ凸部の最長径、間隔および高さを表す。

#### 【0127】

50

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 3 の一部を採取し、電子顕微鏡により観察したところ、図 19 に示したように、長軸径  $R_{pc} : 1.0 \mu m$ 、深さ  $R_{dv} : 0.9 \mu m$  の山状の凹部が  $0.2 \mu m$  間隔で形成されていることがわかった。図 19 において、19 - 1 は感光体表面の凹部の配列状態を示し、19 - 2 は感光体の凹部を有する表面の断面形状を示す。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 2 8 】

## &lt; 感光体製造例 4 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 4 を作製した。

## 【 0 1 2 9 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 3 で使用したモールドにおいて、 $D : 0.5 \mu m$ 、 $E : 0.1 \mu m$ 、 $F : 1.6 \mu m$  とした以外は感光体製造例 3 と同様に加工を行って感光体 No. 4 を得た。

## 【 0 1 3 0 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 4 の一部を採取し、電子顕微鏡により観察したところ、長軸径  $R_{pc} : 0.5 \mu m$ 、深さ  $R_{dv} : 0.7 \mu m$  のエッジを有する円柱状の凹部が  $0.1 \mu m$  間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 1 】

## &lt; 感光体製造例 5 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 5 を作製した。

## 【 0 1 3 2 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 3 で使用したモールドにおいて、 $D : 0.15 \mu m$ 、 $E : 0.03 \mu m$ 、 $F : 1.2 \mu m$  とした以外は感光体製造例 3 と同様に加工を行って感光体 No. 5 を得た。

## 【 0 1 3 3 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 5 の一部を採取し、電子顕微鏡により観察したところ、長軸径  $R_{pc} : 0.15 \mu m$ 、深さ  $R_{dv} : 0.5 \mu m$  のエッジを有する円柱状の凹部が  $0.03 \mu m$  間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 4 】

## &lt; 感光体製造例 6 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 6 を作製した。

## 【 0 1 3 5 】

## &lt; エキシマレーザーによる凹部の形成 &gt;

感光体製造例 1 で用いた図 14 に示すようなマスクを、直径  $30 \mu m$  の円形のレーザー光透過部が  $20 \mu m$  間隔で配列されたパターンを有する石英ガラス製のマスクに換え、1 回照射あたりのマスク投影面積を  $2.0 mm$  四方とした以外は感光体製造例 1 と同様に加工を行って感光体 No. 6 を得た。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 3 6 】

## &lt; 感光体製造例 7 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 7 を作製した。

## 【 0 1 3 7 】

## &lt; エキシマレーザーによる凹部の形成 &gt;

感光体製造例 1 で用いた図 14 に示すようなマスクを、直径  $70 \mu m$  の円形のレーザー光透過部が  $7 \mu m$  間隔で配列されたパターンを有する石英ガラス製のマスクに換えた以外は感光体製造例 6 と同様に加工を行って感光体 No. 7 を得た。

## 【 0 1 3 8 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

10

20

30

40

50

得られた感光体の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製VK-9500）で拡大観察したところ、長軸径R<sub>pc</sub>：20.5 μmのエッジを有しない円柱状の凹部が2.1 μmの間隔で形成されていることが確認された。凹部の深さR<sub>dv</sub>は0.9 μmであった。形状計測結果を表1に示す。

#### 【0139】

##### <感光体製造例8>

感光体製造例1と同様に電子写真感光体No.8を作製した。

#### 【0140】

##### <エキシマレーザーによる凹部の形成>

感光体製造例1で用いた図14に示すようなマスクを、直径100 μmの円形のレーザー光透過部が10 μm間隔で配列されたパターンを有する石英ガラス製のマスクに換えた以外は感光体製造例6と同様に加工を行って感光体No.8を得た。

#### 【0141】

##### <形成した凹部の観察>

得られた感光体No.8の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製VK-9500）で拡大観察したところ、長軸径R<sub>pc</sub>：29.2 μmのエッジを有しない円柱状の凹部が2.9 μmの間隔で形成されていることが確認された。凹部の深さR<sub>dv</sub>は0.9 μmであった。形状計測結果を表1に示す。

#### 【0142】

##### <感光体製造例9>

感光体製造例1と同様に電子写真感光体No.9を作製した。

#### 【0143】

##### <モールド圧接形状転写による凹部の形成>

感光体製造例2で使用したモールドにおいて、D：0.10 μm、E：0.02 μm、F：1.0 μmとした以外は感光体製造例2と同様に加工を行って感光体No.9を得た。

#### 【0144】

##### <形成した凹部の観察>

得られた感光体No.9の一部を採取し、電子顕微鏡により観察したところ、長軸径R<sub>pc</sub>：0.10 μm、深さR<sub>dv</sub>：0.4 μmのエッジを有する円柱状の凹部が0.02 μm間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表1に示す。

#### 【0145】

##### <感光体製造例10>

感光体製造例1と同様に電子写真感光体No.10を作製した。

#### 【0146】

##### <モールド圧接形状転写による凹部の形成>

感光体製造例2で使用したモールドを、図20に示した立方体形状の凸部を有するモールドに換えた以外は感光体製造例2と同様に加工を行って感光体No.10を得た。図20において、20-1は上方向から見たモールドの形状を示し、20-2は横方向から見たモールドの形状を示す。また、E、F、GおよびHはそれぞれ凸部の間隔、高さ、最長径および最短径を示す。

#### 【0147】

##### <形成した凹部の観察>

得た感光体No.10の一部を採取し、電子顕微鏡により観察したところ、短軸径L<sub>pc</sub>：1.0 μm、長軸径R<sub>pc</sub>：1.4 μm、深さR<sub>dv</sub>：1.0 μmのエッジを有する立方体状の凹部が0.1 μm間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表1に示す。

#### 【0148】

##### <感光体製造例11>

感光体製造例1と同様に電子写真感光体No.11を作製した。

## 【 0 1 4 9 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 2 で使用したモールドを、図 2 1 A および図 2 1 B に示した山型形状のモールドに換えた以外は実施例 2 と同様に加工を行って感光体 No. 1 1 を得た。なお、図 2 1 A は上方向から見たモールドの形状を示し、図 2 1 B は図 2 1 A の線 2 1 B - 2 1 B における断面の形状を示す。また、図 2 1 A および図 2 1 B において、E'、F、G および H はそれぞれ凸部の間隔、高さ、最長径および最短径を表す。

## 【 0 1 5 0 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 1 1 の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製 VK - 9 5 0 0 ）で拡大観察したところ、短軸径 L p c : 4 . 0  $\mu$  m、長軸径 R p c : 8 . 0  $\mu$  m、深さ R d v : 0 . 9  $\mu$  m の山状の凹部が形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 1 5 1 】

## &lt; 感光体製造例 1 2 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 1 2 を作製した。

## 【 0 1 5 2 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 2 で使用したモールドにおいて、D : 3 . 1  $\mu$  m、E : 0 . 6  $\mu$  m、F : 1 . 6  $\mu$  m とした以外は感光体製造例 2 と同様に加工を行って感光体 No. 1 2 を得た。

20

## 【 0 1 5 3 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 1 2 の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製 VK - 9 5 0 0 ）で拡大観察したところ、長軸径 R p c : 3 . 1  $\mu$  m、深さ R d v : 1 . 5  $\mu$  m のエッジを有する円柱状の凹部が 0 . 6  $\mu$  m 間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 4 】

## &lt; 感光体製造例 1 3 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 1 3 を作製した。

## 【 0 1 5 5 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 2 で使用したモールドを、図 2 2 A および図 2 2 B に示した楕円柱形状の凸部を有するモールドに換えた以外は実施例 2 と同様に加工を行って感光体 No. 1 3 を得た。図 2 2 A は上方向から見たモールドの形状を示し、図 2 2 B は図 2 2 A の線 2 2 B - 2 2 B における断面の形状を示す。また、図 2 2 A および図 2 2 B において、E'、F、G および H はそれぞれ凸部の間隔、高さ、最長径および最短径を表す。

30

## 【 0 1 5 6 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 1 3 の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製 VK - 9 5 0 0 ）で拡大観察したところ、短軸径 L p c : 4 . 5  $\mu$  m、長軸径 R p c : 5 . 0  $\mu$  m、深さ R d v : 1 . 2  $\mu$  m のエッジを有する円柱状の凹部が 0 . 6  $\mu$  m 間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 1 5 7 】

## &lt; 感光体製造例 1 4 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 1 4 を作製した。

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 1 0 で使用したモールドにおいて、H : 3 . 0  $\mu$  m、G : 4 . 2  $\mu$  m、E : 0 . 3  $\mu$  m、F : 0 . 8  $\mu$  m とした以外は感光体製造例 2 と同様に加工を行って感光体 No. 1 4 を得た。

## 【 0 1 5 8 】

50

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 14 の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製 VK - 9500）で拡大観察したところ、短軸径  $Lpc: 3.0 \mu m$ 、長軸径  $Rpc: 4.2 \mu m$ 、深さ  $Rdv: 0.4 \mu m$  のエッジを有する立方体状の凹部が  $0.3 \mu m$  間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

【0159】

## &lt; 感光体製造例 15 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 15 を作製した。

【0160】

## &lt; チタンサファイアレーザーによる凹部の形成 &gt;

感光体製造例 1 で使用したレーザー加工法において、照射光源を再生増幅モードロック Ti:Sapphire レーザー（波長  $800 nm$ 、パルス幅  $100 fs$ ）とし、1 回照射あたりのマスク投影面積を  $1.17 mm$  四方とした以外は感光体製造例 1 と同様に加工を行って感光体 No. 15 を得た。

【0161】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

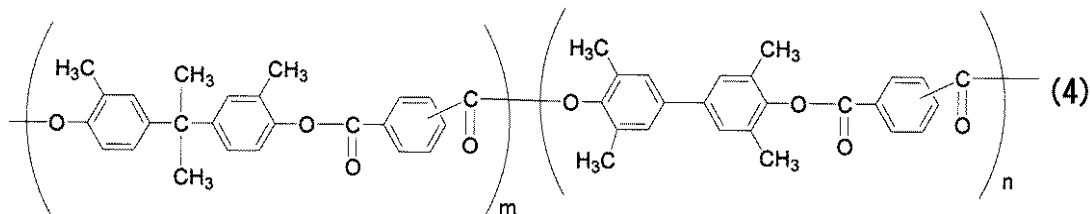
得られた感光体 No. 15 の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製 VK - 9500）で拡大観察したところ、長軸径  $Rpc: 5.0 \mu m$  のエッジを有する円柱状の凹部が  $1.7 \mu m$  の間隔で形成されていることが確認された。凹部の深さ  $Rdv$  は  $1.0 \mu m$  であった。形状計測結果を表 1 に示す。

【0162】

## &lt; 感光体製造例 16 &gt;

実施例 A-1 において、ポリカーボネート樹脂〔ユーピロン Z 400、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）社製〕の代わりに、下記構造式（4）で示される共重合型ポリアリレート樹脂を用いて電荷輸送層を形成した。その後、第二電荷輸送層を形成しないものを電子写真感光体 No. 16 として得た。

【化 4】



（式中、 $m$  および  $n$  は、繰り返し単位の本樹脂における比（共重合比）を示し、本樹脂においては、 $m:n=7:3$  である。また、本樹脂は、ランダム共重合体である。）

なお、上記ポリアリレート樹脂中のテレフタル酸構造とイソフタル酸構造とのモル比（テレフタル酸構造：イソフタル酸構造）は  $50:50$  である。また、重量平均分子量（ $Mw$ ）は、 $130,000$  である。

【0163】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 2 で使用したモールドにおいて、 $D: 5.0 \mu m$ 、 $E: 1.0 \mu m$ 、 $F: 2.5 \mu m$  とし、加工時の電子写真感光体表面の温度を  $150^\circ C$  とした以外は、感光体製造例 2 と同様に加工を行なって感光体 No. 16 を得た。

【0164】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 16 の表面形状をレーザー顕微鏡（（株）キーエンス製 VK - 9500）で拡大観察したところ、長軸径  $Rpc: 5.0 \mu m$  のエッジを有する円柱状の凹部が  $2.0 \mu m$  の間隔で形成されていることが確認された。凹部の深さ  $Rdv$  は  $1.0 \mu m$  であった。形状計測結果を表 1 に示す。



## 【 0 1 6 5 】

## &lt; 感光体製造例 1 7 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 1 7 を作製した。

## 【 0 1 6 6 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 2 で使用したモールドにおいて、 $D : 5.0 \mu\text{m}$ 、 $E : 1.0 \mu\text{m}$ 、 $F : 3.0 \mu\text{m}$  とし、加工時の電子写真感光体およびモールドの温度を  $125^\circ\text{C}$  に制御し、 $2.5 \text{ MPa}$  ( $25 \text{ kg/cm}^2$ ) の圧力で加圧した以外は感光体製造例 2 と同様に加工を行って感光体 No. 1 7 を得た。

## 【 0 1 6 7 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体 No. 1 7 の表面形状をレーザー顕微鏡 ((株) キーエンス製 VK-9500) で拡大観察したところ、長軸径  $R_{pc} : 4.2 \mu\text{m}$ 、深さ  $R_{dv} : 1.0 \mu\text{m}$  のエッジを有さないディンプル形状の凹部が  $1.0 \mu\text{m}$  間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 6 8 】

## &lt; 感光体製造例 1 8 &gt;

感光体製造例 1 と同様に電子写真感光体 No. 1 8 を作製した。

## 【 0 1 6 9 】

## &lt; モールド圧接形状転写による凹部の形成 &gt;

感光体製造例 2 で使用したモールドにおいて、 $D : 2.4 \mu\text{m}$ 、 $E : 0.4 \mu\text{m}$ 、 $F : 1.0 \mu\text{m}$  とした以外は感光体製造例 2 と同様に加工を行って感光体 No. 1 8 を得た。

## 【 0 1 7 0 】

## &lt; 形成した凹部の観察 &gt;

得られた感光体の表面形状をレーザー顕微鏡 ((株) キーエンス製 VK-9500) で拡大観察したところ、長軸径  $R_{pc} : 2.4 \mu\text{m}$ 、深さ  $R_{dv} : 0.8 \mu\text{m}$  のエッジを有する円柱状の凹部が  $0.4 \mu\text{m}$  間隔で形成されていることがわかった。形状計測結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 7 1 】

## &lt; 2 &gt; 非磁性トナーの製造

## &lt; 非磁性トナー製造例 1 &gt;

イオン交換水 405 部に  $0.1 \text{ N} - \text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液 250 部を投入し  $60^\circ\text{C}$  に加温した後、 $1.07 \text{ N} - \text{CaCl}_2$  水溶液 40.0 部を徐々に添加して磷酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

一方、下記処方をアトライター (三井三池化工機 (株)) を用いて均一に分散混合し、単量体組成物を調製した。

・ スチレン	80 部
・ n - ブチルアクリレート	20 部
・ ジビニルベンゼン	0.2 部
・ 飽和ポリエステル樹脂 (プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 70^\circ\text{C}$ 、 $M_w = 41000$ 、酸価 = $15 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価 = 25)	4.0 部
・ 負帯電性荷電制御剤 (ジ-ターシャリーブチルサリチル酸の Al 化合物)	1 部
・ C. I. ピグメントブルー 15 : 3	6.0 部

## 【 0 1 7 2 】

この単量体組成物を温度  $60^\circ\text{C}$  に加温し、そこにベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス (DSC における昇温測定時の最大吸熱ピーク  $72^\circ\text{C}$ ) 12 部を添加・混合・溶解し、これに重合開始剤 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) [ $t_{1/2}$  (半減期) = 140 分、 $60^\circ\text{C}$  条件下] 3 部を溶解して、重合性単量体組成物を調製した。

10

20

30

40

50

## 【0173】

前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、温度60.5、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））を用いて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、温度60.5で6時間反応させた。その後液温を80とし更に4時間攪拌を続けた。反応終了後、温度80で更に3時間蒸留を行い、その後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて燐酸カルシウム塩を溶解し、濾過・水洗を行い、湿潤しているトナー粒子を得た。

次に、上記粒子を40にて12時間乾燥して着色粒子（トナー粒子）を得た。

## 【0174】

このトナー粒子100部と、一次粒径が12nmの疎水性シリカ微粒子（シリコーンオイル10質量%処理、BET比表面積値130m<sup>2</sup>/g）1.0部および一次粒径が110nmの疎水性シリカ微粒子（シリコーンオイル5質量%処理）1.5部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、非磁性トナー（シアントナー）1を得た。非磁性トナー1の物性を表2に示す。なお、本非磁性トナー製造例では、「トナーに含まれる無機微粉体種それぞれの個数平均粒径のうち最大の個数平均粒径(D<sub>t</sub>)」は110nmである。

## 【0175】

## &lt;非磁性トナー製造例2&gt;

C.I.ピグメントブルー15:3を6.0部用いる代わりに、C.I.ピグメントレッド122を8.0部用いたこと以外は、非磁性トナー製造例1と同様にして重合性単量体系を調製した。この重合性単量体系を製造例1と同様の水系媒体中に投入し、62、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））を用いて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、62で6時間反応させた。その後液温を80とし更に4時間攪拌を続けた。反応終了後、80で更に3時間蒸留を行い、その後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて燐酸カルシウム塩を溶解し、濾過・水洗を行い、湿潤着色粒子を得た。

次に、上記粒子を40にて12時間乾燥して着色粒子（トナー粒子）を得た。

このトナー粒子100部と、一次粒径が12nmの疎水性シリカ微粒子（ヘキサメチルジシラザン8質量%処理の後にシリコーンオイル2質量%処理、BET比表面積値130m<sup>2</sup>/g）1.0部および一次粒径が110nmの疎水性シリカ微粒子（シリコーンオイル5質量%処理）1.5部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、非磁性トナー（マゼンタトナー）2を得た。非磁性トナー2の物性を表2に示す。

## 【0176】

## &lt;非磁性トナー製造例3&gt;

C.I.ピグメントブルー15:3を6.0部用いた代わりにC.I.ピグメントイエロー17を8.0部用いたこと以外は、非磁性トナー製造例1と同様にして重合性単量体系を調製した。この重合性単量体系を製造例1と同様の水系媒体中に投入し、58、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））を用いて10,000rpmで15分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、58で6時間反応させた。その後、液温を80とし更に4時間攪拌を続けた。反応終了後、80で更に3時間蒸留を行い、その後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えて燐酸カルシウム塩を溶解し、濾過・水洗を行い、湿潤着色粒子を得た。

次に、上記粒子を40にて12時間乾燥して着色粒子（トナー粒子）を得た。

このトナー粒子100部と、ヘキサメチルジシラザンで処理したBET値が120m<sup>2</sup>/gであり、一次粒径が20nmの疎水性シリカ微粒子（ヘキサメチルジシラザン5質量%処理、BET比表面積値120m<sup>2</sup>/g）1.0部および一次粒径が110nmの疎水性シリカ微粒子（シリコーンオイル5質量%処理）1.5部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、非磁性トナー（イエロートナー）3を得た。非磁性トナー3の物性を表2に示す。

## 【0177】

## &lt; 非磁性トナー製造例 4 &gt;

スチレン / n - ブチルアクリレート共重合体

80部

(質量比 85 / 15、 $M_w = 330000$ )飽和ポリエステル樹脂 (プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 56$ 、 $M_w = 18000$ 、酸価 = 8、水酸基価 = 13)

4.5部

負荷電性制御剤 (ジターシャリーブチルサリチル酸の A1 化合物)

3部

C.I.ピグメントブルー 15:3

7部

ベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス

5部

(DSCにおける昇温測定時の最大吸熱ピーク 72 )

10

## 【0178】

上記材料をブレンダーにて混合し、110 に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミル (ホソカワミクロン (株) 製) で粗粉碎し、次いで、エアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。衝突板は衝突する方向に対して 90 度となるよう調整した。得られた微粉碎物を風力分級してトナー粒子を得た。その後バッチ式の衝撃式表面処理装置で球形化処理を行った (処理温度 40、回転式処理ブレード周速 75 m / sec、処理時間 2.5 分)。

次に、得られた球形化トナー粒子 100 部に対して、一次粒径が 12 nm の疎水性シリカ微粒子 (シリコンオイル 10 質量% 処理、BET 比表面積値 130  $m^2 / g$ ) 1.0 部および一次粒径が 110 nm の疎水性シリカ微粒子 (シリコンオイル 5 質量% 処理) 1.5 部をヘンシェルミキサー (三井三池化工機 (株)) で混合して、非磁性トナー (シアントナー) 4 を得た。非磁性トナー 4 の物性を表 2 に示す。

20

## 【0179】

## &lt; 非磁性トナー製造例 5 &gt;

非磁性トナー製造例 4 において、風力分級後のバッチ式衝撃式表面処理装置における球形化処理条件を緩和 (処理温度 40、回転式処理ブレード周速 30 m / sec、処理時間 2.0 分) した以外は、非磁性トナー製造例 4 と同様にして、非磁性トナー (シアントナー) 5 を得た。非磁性トナー 5 の物性を表 2 に示す。

## 【0180】

## &lt; 非磁性トナー製造例 6 &gt;

非磁性トナー製造例 4 において、風力分級後のバッチ式衝撃式表面処理装置における球形化処理条件をさらに緩和 (処理温度 40、回転式処理ブレード周速 25 m / sec、処理時間 1.0 分) した以外は、非磁性トナー製造例 4 と同様にして、非磁性トナー (シアントナー) 6 を得た。非磁性トナー 6 の物性を表 2 に示す。

30

## 【0181】

## &lt; 非磁性トナー製造例 7 &gt;

トナーの粗粉碎物をジェットミル (日本ニューマチック工業 (株) 製) にて微粉碎し、かつ、球形化処理を行わなかったこと以外は非磁性トナー製造例 4 と同様にして、非磁性トナー (シアントナー) 7 を得た。非磁性トナー 7 の物性を表 2 に示す。

## 【0182】

## &lt; 非磁性トナー製造例 8 &gt;

非磁性トナー製造例 1 において、乾燥後の着色粒子 (トナー粒子) を風力分級機 (エルボウジェットラボ E J - L 3、日鉄鉱業 (株) 製) で分級して粒度調整を行うことを除いては、非磁性トナー製造例 1 と同様にして非磁性トナー (シアントナー) 8 を得た、非磁性トナー 8 の物性を表 2 に示す。

40

## 【0183】

## &lt; 非磁性トナー製造例 9 &gt;

非磁性トナー製造例 4 において、ベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス 5 部を用いた代わりに、フィッシュアトロプシュワックス (DSC における昇温測定時の最大吸熱ピーク 105 ) を 5 部使用した以外は、非磁性トナー製造例 4 と同様にして、非

50

磁性トナー（シアントナー）９を得た。非磁性トナー９の物性を表２に示す。

【０１８４】

<非磁性トナー製造例１０>

非磁性トナー製造例４において、ベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス５部を用いた代わりに、ステアリン酸ステアリルを主体とするエステルワックス５部（ＤＳＣにおける昇温測定時の最大吸熱ピーク６５）を使用した以外は、非磁性トナー製造例４と同様にして、非磁性トナー（シアントナー）１０を得た。非磁性トナー１０の物性を表２に示す。

【０１８５】

<非磁性トナー製造例１１>

非磁性トナー製造例４において、ベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス５部を用いた代わりに、ポリエチレンワックス（ＤＳＣにおける昇温測定時の最大吸熱ピーク１０８）５部を使用した以外は、非磁性トナー製造例４と同様にして、非磁性トナー（シアントナー）１１を得た。非磁性トナー１１の物性を表２に示す。

【０１８６】

<非磁性トナー製造例１２>

非磁性トナー製造例４において、ベヘニン酸ベヘニルを主体とするエステルワックス５部を用いた代わりに、精製ノルマルパラフィン（ＤＳＣにおける昇温測定時の最大吸熱ピーク６０）５部を使用した以外は、非磁性トナー製造例４と同様にして、非磁性トナー（シアントナー）１２を得た。非磁性トナー１２の物性を表２に示す。

【０１８７】

<非磁性トナー製造例１３>

- ・スチレン／*n*-ブチルアクリレート共重合体 84.5部  
(質量比85/15、 $M_w = 330000$ )
- ・飽和ポリエステル樹脂（プロピレンオキサイド変性ビスフェノールＡとイソフタル酸との重縮合物、 $T_g = 56$ 、 $M_w = 18000$ 、酸価＝８、水酸基価＝１３） 2.5部
- ・負荷電性制御剤（ジターシャリーブチルサリチル酸のＡ１化合物） 3部
- ・カーボンブラック 7.0部
- ・精製ノルマルパラフィンワックス 5部

(ＤＳＣにおける昇温測定時の最大吸熱ピーク７４)

上記材料をブレンダーにて混合し、１１０に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミル（ホソカワミクロン（株）製）で粗粉碎し、次いで、エアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。衝突板は衝突する方向に対して９０度となるよう調整した。得られた微粉碎物を風力分級してトナー粒子を得た。その後、バッチ式の衝撃式表面処理装置で球形化処理を行った（処理温度４０、回転式処理ブレード周速７５ｍ／ｓｅｃ、処理時間３分）。

次に、得られた球形化トナー粒子１００部に対して、ルチル型酸化チタン微粒子（一次粒径３５ｎｍ、イソブチルシランカップリング剤１０質量％処理）１．０部、一次粒径１５ｎｍの疎水性シリカ微粒子（シリコンオイル１０質量％処理）０．７部、一次粒径１１０ｎｍの疎水性シリカ粒子（シリコンオイル５質量％処理）２．５部、をヘンシェルミキサーにより外添して非磁性トナー（ブラックトナー）１３を得た。非磁性トナー１３の物性を表２に示す。

【０１８８】

<非磁性トナー製造例１４>

カーボンブラックを７．０部用いた代わりに、Ｃ．Ｉピグメントブルー１５：３を７．０部用いたこと以外は、非磁性トナー製造例１と同様にして、非磁性トナー（シアントナー）１４を得た。非磁性トナー１４の物性を表２に示す。

【０１８９】

キャリアの製造：

10

20

30

40

50

## &lt; キャリア 1 の製造 &gt;

- ・フェノール（ヒドロキシベンゼン） 5 0 部
- ・3 7 質量 % のホルマリン水溶液 8 0 部
- ・水 5 0 部
- ・シラン系カップリング剤（K B M 4 0 3 ; 信越化学工業（株）製）で表面処理されたマ  
グネタイト微粒子 3 2 0 部
- ・シラン系カップリング剤（K B M 4 0 3 ; 信越化学工業（株）製）で表面処理された  
- F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 微粒子 8 0 部
- ・2 5 質量 % のアンモニア水 1 5 部

上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら 5 0 分間で 8 5 まで昇温し、この温度で、1 2 0 分間反応・硬化させた。その後 3 0 まで冷却し 5 0 0 部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下（6 6 5 P a = 5 m m H g ）1 6 0 で 2 4 時間乾燥して、フェノール樹脂をバインダ樹脂とする磁性キャリアコア（A）を得た。

## 【 0 1 9 0 】

得られた磁性キャリアコア（A）の表面に、- アミノプロピルトリメトキシシランの 3 質量 % メタノール溶液を塗布した。塗布中は、磁性キャリアコア（A）に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつメタノールを揮発させた。

上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリアコア（A）を 5 0 で攪拌しながら、シリコーン樹脂 S R 2 4 1 0 （東レダウコーニング（株）製）を、シリコーン樹脂固形分として 2 0 % になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、0 . 5 質量 % の樹脂被覆を行った。

以後、窒素ガスの雰囲気下で 2 時間攪拌しつつ、トルエンを揮発させた後、窒素ガスによる雰囲気下で 1 4 0 、2 時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、2 0 0 メッシュ（7 5 μ m の目開き）以上の粗粒を除去し、キャリア 1 を得た。

得られたキャリア 1 の体積平均粒径は 3 5 μ m 、真比重は 3 . 7 g / c m <sup>3</sup> であった。

## 【 0 1 9 1 】

## （実施例 1）

非磁性トナー 1 とキャリア 1 とをトナー濃度 8 % で混合して二成分系現像剤 N o . 1 を作製した。

次に、電子写真感光体 1 を、キヤノン（株）製の電子写真複写機 i R C 6 8 0 0 の改造機（負帯電型に改造）に装着し、以下のように評価を行った。

まず、温度 2 3 / 湿度 5 0 % R H 環境下で、電子写真感光体の暗部電位（V d）が - 7 0 0 V 、明部電位（V l）が - 2 0 0 V になるように電位の条件を設定し、電子写真感光体の初期電位を調整した。

次に、ポリウレタンゴム製のクリーニングブレードを、電子写真感光体表面に対して、当接角 2 6 ° 、当接圧 0 . 2 9 4 N / c m （3 0 g / c m ）となるように設定した。

その後、前述の現像剤 1 を用い、出力解像度 6 0 0 d p i として 1 ライン - 1 スペース画像を出力し、光学顕微鏡により 1 0 0 倍に拡大してライン再現性を下記の基準に従って評価した。評価結果は表 3 に示すとおりである。

A : 非常に明瞭

B : 明瞭

C : ラインが一部不明瞭

D : ライン判別が困難)

## 【 0 1 9 2 】

次に、A 4 紙サイズ単色 1 0 枚間欠の条件で 5 0 0 0 枚の耐久画像出力試験を行った。なお、テストチャートは、印字比率 5 % のものを用いて 1 0 枚間欠のうち 1 枚目のみとし、残りの 9 枚はベタ白画像とした。耐久終了後にハーフトーン画像のテスト画像を出力することで出力画像上の欠陥の検出を行い、下記の基準に従って評価した。評価結果は表 3 に示すとおりである。

- A : 良好
- B : ごく軽微な融着による画像欠陥あり
- C : 軽微な融着による画像欠陥あり
- D : 融着による画像欠陥あり
- E : 定着不良による汚れあり

転写効率の測定を行った。測定結果は表 3 に示すとおりである。

#### 【 0 1 9 3 】

耐久後のクリーニングブレードを観察し、かけやえぐれなどの欠陥の検出を行い、下記の基準に従って評価した。

- A : 良好
- B : 部分的に欠けあり
- C : 部分的にえぐれあり

#### 【 0 1 9 4 】

また、電子写真感光体の回転モーターの初期の駆動電流値 A と 5 0 0 0 0 枚耐久試験後の駆動電流値 B から、 $B / A$  の値を求め、これを相対的なトルク上昇比率とした。得られたトルク上昇率を表 3 に示す。

#### 【 0 1 9 5 】

さらに、上記と同様にして高温高湿環境下 ( 3 0 / 8 0 % R H ) における耐久試験を行い、画像流れに起因する出力画像上の欠陥を検出することによって耐久後のドット再現性の評価を下記の基準に従って行なった。評価結果は表 3 に示すとおりである。

- A : 良好
- B : 輪郭が一部不明瞭
- C : 輪郭が全体的に不明瞭 )

本実施例の画像形成方法においては、高濃度テストチャート出力時における良好なライン再現性と低濃度テストチャートにおける良好なクリーニング特性との両立が達成された。また耐久時にもトルク上昇が抑制され、その結果、耐久を通じて画像欠陥の発生はなかった。さらに、高温高湿下におけるドット再現性も良好であった。

#### 【 0 1 9 6 】

##### ( 実施例 2 )

画像出力に用いる感光体および現像剤を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に、画像出力試験を行い、評価を行なった。

本実施例の画像形成方法においては、低濃度テストチャートにおいても良好なクリーニング特性を示していたが、高濃度テストチャート出力時のライン再現性は実施例 1 に対して劣っていた。しかし、耐久時にもトルク上昇は抑制され、その結果、耐久を通じて画像欠陥の発生はなかった。また、高温高湿下におけるドット再現性も良好であった。評価結果を表 3 に示す。

#### 【 0 1 9 7 】

##### ( 実施例 3 ~ 2 2 )

画像出力に用いる感光体および現像剤を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に画像出力試験を行い、評価を行なった。

本実施例の画像形成方法においては、高濃度テストチャート出力時のライン再現性は不十分な場合が見られたものの、いずれの場合においても、低濃度テストチャートにおいても良好なクリーニング特性を示していた。評価結果を表 3 に示す。また、感光体表面形状指数  $K$  (  $K = \tan^{-1} ( (E_{pc} - E_{pch}) / E_{dv})$  ) を横軸に、トナー平均円形度を縦軸にして高濃度チャート出力時のライン再現性評価結果をプロットしたグラフを図 2 1 に示す。

#### 【 0 1 9 8 】

##### ( 比較例 1 ~ 9 )

画像出力に用いる感光体および現像剤を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に画像出力試験を行った。

本比較例の画像出力方法は、感光体に対するクリーニング特性が劣り、耐久時にもトル

10

20

30

40

50

ク上昇が増大し、その結果、耐久末期において画像不良の発生が見られた。また、高温高湿下におけるドット再現性も良好でない場合があった。評価結果を表3に示す。

【0199】

【表1】

感光体 No.	L p c ( $\mu\text{m}$ )	R p c ( $\mu\text{m}$ )	E d v ( $\mu\text{m}$ )	Sdv ( $\mu\text{m}^2$ )	E p c ( $\mu\text{m}$ )	E p c h ( $\mu\text{m}$ )	個数 (個)	面積率 (%)	K
1	6.0	6.0	1	5.90	6.00	5.9	156	43	0.0166
2	5.0	5.0	1.0	5.00	5.00	4.98	278	55	0.0040
3	1.0	1.0	0.9	0.72	1.0	0.8	6944	40	0.2187
4	0.5	0.5	0.7	0.21	0.5	0.3	27776	52	0.5566
5	0.15	0.15	0.5	0.03	0.15	0.05	308622	55	1.3160
6	8.6	8.6	0.9	5.85	8.6	6.5	48	27	0.1356
7	20.5	20.5	0.9	16.92	20.5	18.8	20	65	0.0529
8	29.2	29.2	0.9	23.40	29.2	26	10	65	0.0444
9	0.10	0.10	0.4	0.04	0.1	0.09	694400	55	0.2499
10	1.0	1.4	1.0	1.40	1.0	0.93	8264	83	0.0699
11	4.0	8.0	1.0	3.90	4	2	156	43	0.2768
12	3.1	3.1	1.5	4.65	3.1	3.01	730	55	0.0193
13	4.5	5.0	1.2	6.00	4.5	4.29	296	53	0.0385
14	3.0	4.2	0.4	1.68	2.00	1.58	918	83	0.4049
15	5.0	5.0	1.0	5.00	5.0	4.98	204	43	0.0040
16	5.0	5.0	2	10.00	5.00	4.98	278	55	0.0020
17	4.2	4.2	1.2	3.53	4.2	2.94	278	46	0.1928
18	2.4	2.4	0.8	1.84	2.4	2.3	279	58	0.0518

【0200】

【表2】

トナー No.	重量平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	トナーの 粒度分布の 標準偏差	平均 円形度	形状係数		最大吸熱ピークの 吸熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
				SF-1	SF-2	
1	6.7	1.2	0.981	115	113	72
2	6.8	1.2	0.976	120	115	72
3	6.7	1.2	0.979	117	114	72
4	7.1	2.1	0.945	150	130	72
5	7.1	2.1	0.926	155	138	72
6 (比較例)	7.2	2.2	0.921	165	144	72
7 (比較例)	7.2	2.2	0.911	171	151	72
8 (比較例)	6.7	1.2	0.996	105	104	72
9	7.1	2.1	0.944	150	131	105
10	7.1	2.1	0.945	150	129	65
11	7.1	2.1	0.944	151	131	108
12	7.1	2.1	0.946	149	129	60
13	5.6	1.7	0.958	145	127	74
14	6.2	1.9	0.950	149	128	74

【0201】

【表 3】

	感光体	トナー	初期評価	5000 枚耐久後の評価		50000 枚耐久後の評価		
	No.	No.	ライン再現	画像/ ブレードエッジ	転写効率	トリス上昇率	ドット再現性	画像/ ブレードエッジ
実施例 1	1	1	A	A/A	95%＜	1.1	A	B/A
実施例 2	2	2	B	A/A	95%＜	1.1	A	A/A
実施例 3	3	3	A	A/A	95%＜	1.2	A	B/A
実施例 4	4	4	A	A/A	95%＜	1.2	A	B/A
実施例 5	5	5	A	A/A	95%＜	1.2	B	B/B
実施例 6	10	4	B	A/A	95%＜	1.2	A	B/A
実施例 7	11	4	A	A/A	95%＜	1.1	B	A/A
実施例 8	12	13	B	A/A	95%＜	1.1	A	A/A
実施例 9	13	14	B	A/A	95%＜	1.1	A	A/A
実施例 10	14	5	B	A/A	95%＜	1.1	A	A/A
実施例 11	11	9	A	A/A	95%＜	1.1	B	A/A
実施例 12	11	10	A	A/A	95%＜	1.1	B	A/A
実施例 13	16	1	B	A/A	95%＜	1.1	A	A/A
実施例 14	17	14	A	A/A	95%＜	1.1	A	A/A
実施例 15	17	13	A	A/A	95%＜	1.2	A	B/A
実施例 16	12	13	A	A/A	95%	1.3	A	B/A
実施例 17	10	5	C	A/A	94%	1.3	A	B/A
実施例 18	12	4	C	A/A	95%	1.1	A	B/A
実施例 19	2	13	C	A/A	95%	1.1	A	B/A
実施例 20	15	4	C	A/A	95%	1.1	A	B/A
実施例 21	7	11	B	E/A	95%＜	1.1	B	E/A
実施例 22	7	12	A	A/A	95%	1.2	B	B/A
比較例 1	6	4	B	B/A	93%	1.9	B	C/B
比較例 2	7	2	A	C/B	87%	2.8	C	D/B
比較例 3	8	2	A	D/C	90%	2.3	C	D/B
比較例 4	9	4	B	B/A	94%	1.3	B	C/B
比較例 5	2	6	D	B/A	93%	1.3	B	C/B
比較例 6	2	7	D	B/A	92%	1.4	B	C/B
比較例 7	2	8	A	B/A	93%	1.3	B	C/B
比較例 8	14	7	D	B/A	93%	1.3	B	C/B
比較例 9	5	6	B	B/A	93%	1.3	C	C/B

【図面の簡単な説明】

【0202】

【図 1】独立した凹部を複数有する電子写真感光体の表面の一例を示す図である。

【図 2 A】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 2 B】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 2 C】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 2 D】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 2 E】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 2 F】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 2 G】本発明における電子写真感光体表面の凹部の開口の形状の例を示す図である。

【図 3 A】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。

【図 3 B】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。

【図 3 C】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。

【図 3 D】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。



【図 3 E】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。  
【図 3 F】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。  
【図 4 A】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。  
【図 4 B】本発明における電子写真感光体表面の凹部の断面の形状の例を示す図である。  
【図 5】本発明のマスクの配列パターンの例（部分拡大図）を示す図である。  
【図 6】本発明のレーザー加工装置の例の概略を示す図である。  
【図 7】本発明により得られた感光体最表面の凹部の配列パターンの例（部分拡大図）を示す図である。  
【図 8】本発明におけるモールドによる圧接形状転写加工装置の例の概略を示す図である。  
【図 9】本発明におけるモールドによる圧接形状転写加工装置の別の例の概略を示す図である。  
【図 10 A】本発明におけるモールドの形状の例を示す図である。  
【図 10 B】本発明におけるモールドの形状の例を示す図である。  
【図 11】フィシャースコープ H 1 0 0 V（F i s c h e r 社製）の出力チャートの概略を示す図である。  
【図 12】フィシャースコープ H 1 0 0 V（F i s c h e r 社製）の出力チャートの一例を示す図である。  
【図 13】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 14】感光体製造例 1 で使用したマスクの配列パターン（部分拡大図）を示す図である。  
【図 15 A】感光体製造例 1 により得られた感光体最表面の凹部の配列パターン（部分拡大図）を示す図である。  
【図 15 B】図 15 A の線 1 5 B - 1 5 B における断面図である。  
【図 15 C】図 15 A の線 1 5 C - 1 5 C における断面図である。  
【図 16】感光体製造例 2 で使用したモールドの形状を示す図である。  
【図 17】感光体製造例 2 により得られた感光体最表面の凹部の配列パターン（部分拡大図）を示す図である。  
【図 18】感光体製造例 3 で使用したモールドの形状を示す図である。  
【図 19】感光体製造例 3 により得られた感光体最表面の凹部の配列パターン（部分拡大図）を示す図である。  
【図 20】感光体製造例 10 で使用したモールドの形状を示す図である。  
【図 21 A】感光体製造例 11 で使用したモールドの形状を示す図である。  
【図 21 B】図 21 A の線 2 1 B - 2 1 B における断面図である。  
【図 22 A】感光体製造例 13 で使用したモールドの形状を示す図である。  
【図 22 B】図 22 A の線 2 2 B - 2 2 B における断面図である。  
【図 23】ライン再現性評価における感光体表面形状指数とトナー平均円形度の相関を示す図である。

【符号の説明】

【 0 2 0 3 】

- 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 プロセスカートリッジ

10

20

30

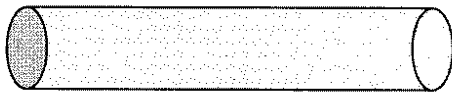
40

50

- 1 0 案内手段  
 P 転写材  
 a レーザー光遮蔽部  
 b レーザー光透過部  
 c エキシマレーザー光照射器  
 d ワーク回転用モーター  
 e ワーク移動装置  
 f 感光体ドラム  
 g 凹部非形成部  
 h 凹部形成部  
 A 加圧装置  
 B モールド  
 C 感光体

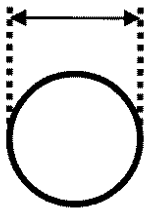
10

【図 1】

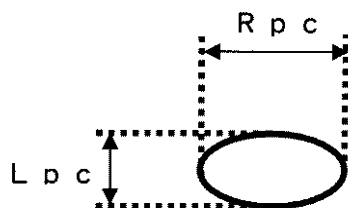


【図 2 A】

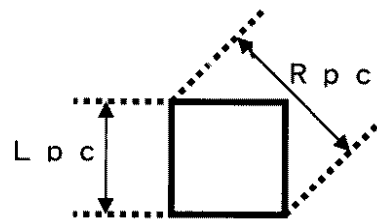
$$L_{pc} = R_{pc}$$



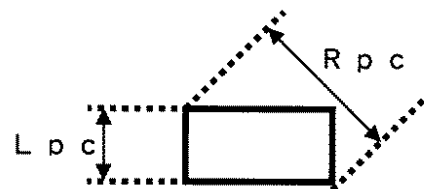
【図 2 B】



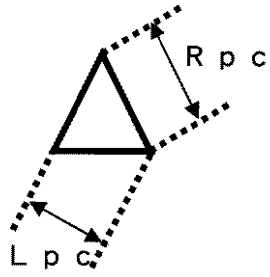
【図 2 C】



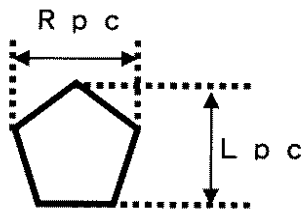
【図 2 D】



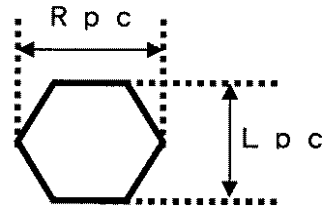
【図 2 E】



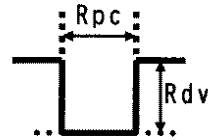
【図 2 F】



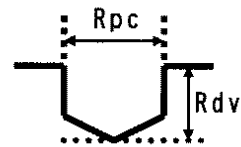
【図 2 G】



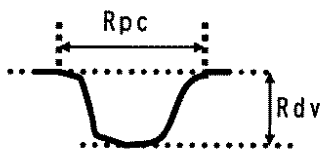
【図 3 A】



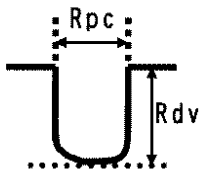
【図 3 B】



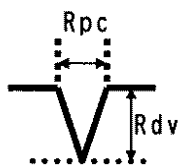
【図 3 C】



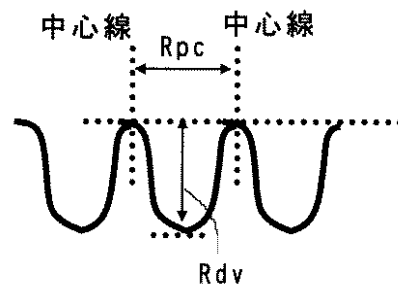
【図 3 D】



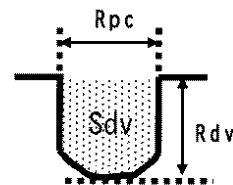
【図 3 E】



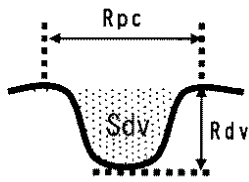
【図 3 F】



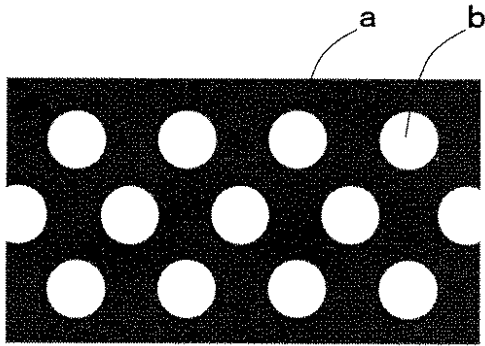
【図 4 A】



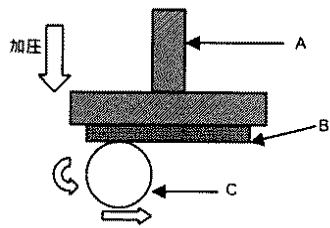
【図 4 B】



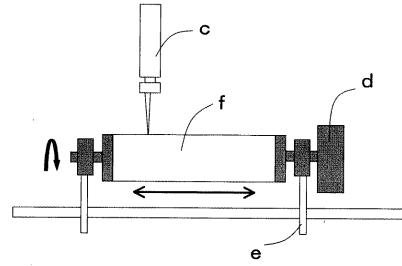
【図 5】



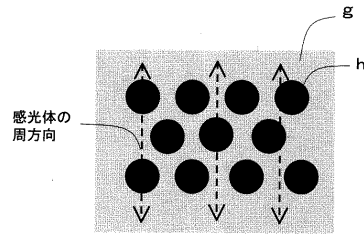
【図 9】



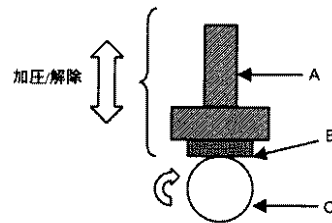
【図 6】



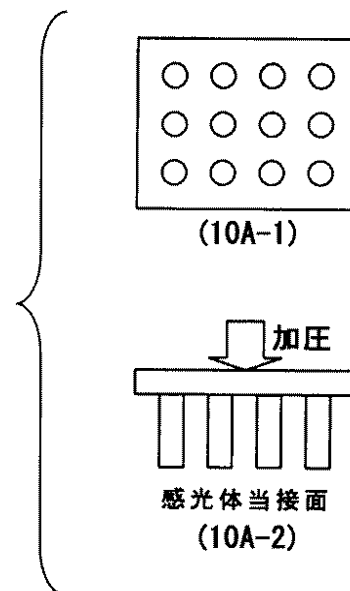
【図 7】



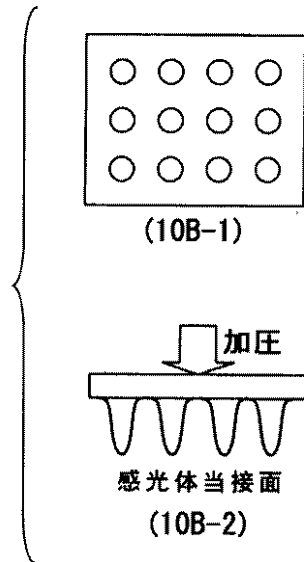
【図 8】



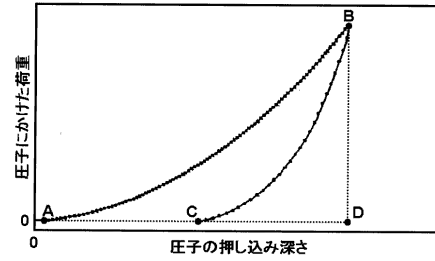
【図 10 A】



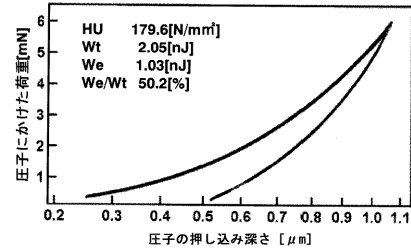
【図 10 B】



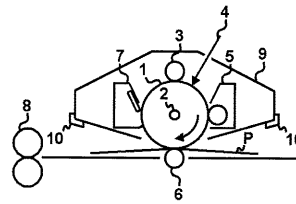
【図 11】



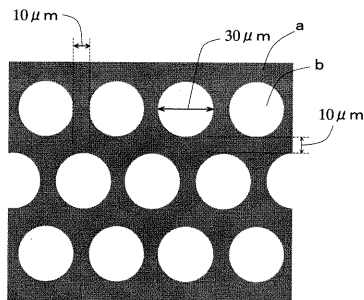
【図 12】



【図 13】



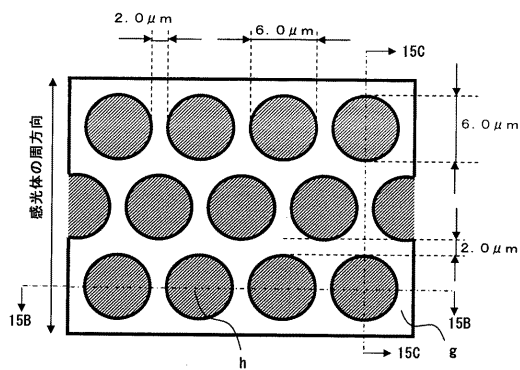
【図 14】



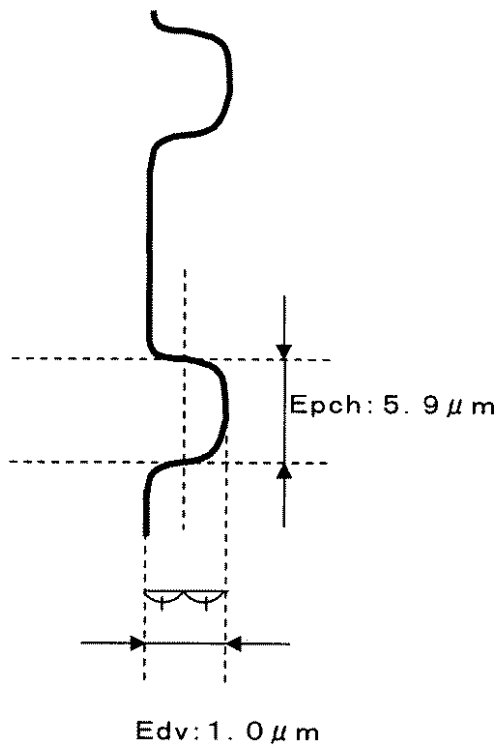
【図 15 B】



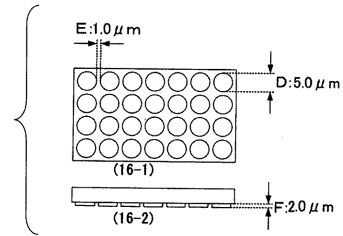
【図 15 A】



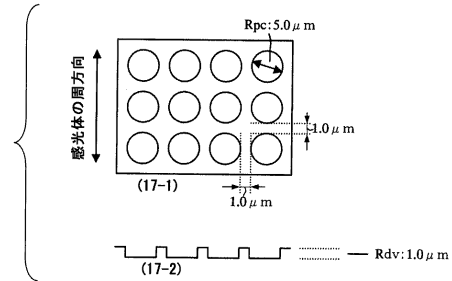
【図 15 C】



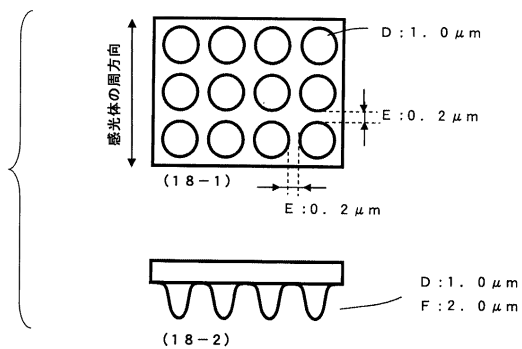
【図 16】



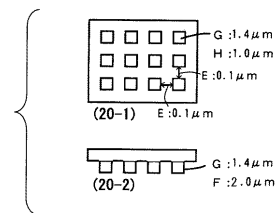
【図 17】



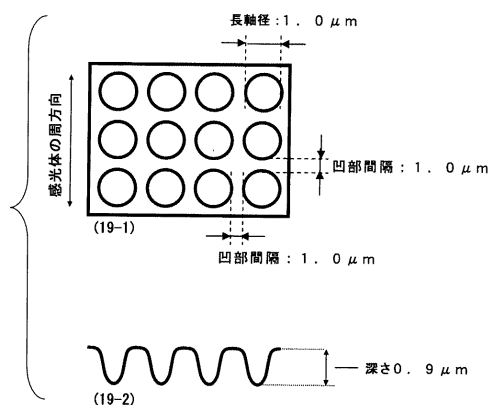
【図 18】



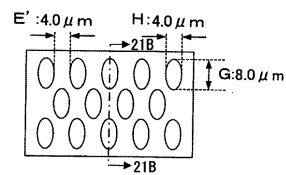
【図 20】



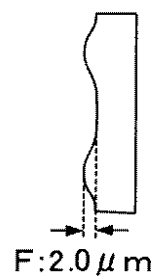
【図 19】



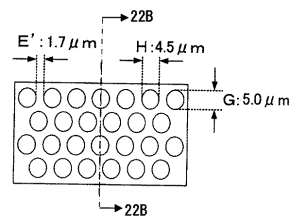
【図 21 A】



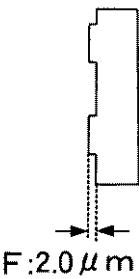
【図 21 B】



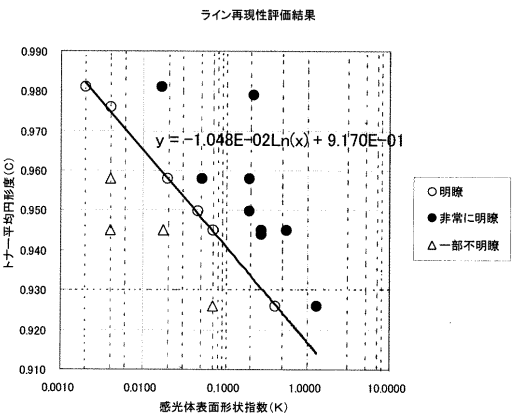
【図 2 2 A】



【図 2 2 B】



【図 2 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 21/00 3 1 8

(31)優先権主張番号 特願2006-22900(P2006-22900)

(32)優先日 平成18年1月31日(2006.1.31)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

## 早期審査対象出願

- (74)代理人 100096688  
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808  
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352  
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401  
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183  
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100120064  
弁理士 松井 孝夫
- (74)代理人 100128646  
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668  
弁理士 齋藤 正巳
- (74)代理人 100128657  
弁理士 三山 勝巳
- (72)発明者 川原 正隆  
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 植松 弘規  
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 丸山 晶夫  
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 大垣 晴信  
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 大地 敦  
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 島田 明  
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 寺本 杏一  
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 菊地 憲裕  
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 小金井 昭雄  
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 角田 隆行  
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 高松 大

(56)参考文献 特開2001-066814(JP,A)  
特開2005-345647(JP,A)  
特開2006-018206(JP,A)  
特開2001-013732(JP,A)  
特開平08-137119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G	5 / 0 0
G 0 3 G	5 / 0 4 3
G 0 3 G	9 / 0 8