

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7337721号
(P7337721)

(45)発行日 令和5年9月4日(2023.9.4)

(24)登録日 令和5年8月25日(2023.8.25)

(51)国際特許分類 F I
 G 0 3 G 5/147(2006.01) G 0 3 G 5/147 5 0 2
 G 0 3 G 5/05 (2006.01) G 0 3 G 5/05 1 0 1

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号	特願2020-14145(P2020-14145)	(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
(22)出願日	令和2年1月30日(2020.1.30)	(74)代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(65)公開番号	特開2021-120715(P2021-120715 A)	(74)代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
(43)公開日	令和3年8月19日(2021.8.19)	(74)代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
審査請求日	令和5年1月25日(2023.1.25)	(74)代理人	100136799 弁理士 本田 亜希
		(72)発明者	下澤 秀春 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	加来 賢一

最終頁に続く

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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体、及び該支持体上の感光層を有する電子写真感光体であって、
 該電子写真感光体の最表面層が、ポリロタキサン及び重合性反応基を有するモノマーを
 少なくとも有する組成物の重合物を含有し、
 該ポリロタキサンの、環状分子及び該環状分子の環の内部を貫通している鎖状分子を有し、
 該環状分子が、該鎖状分子を包接しており、該環状分子が遊離しないように該鎖状分子の
 両末端に2つのブロック基が配置されており、該環状分子が、(メタ)アクリロイル
 オキシ基を有し、

該環状分子が有する該(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により結合が形成され
 ている、
 ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】

前記電子写真感光体が、前記支持体、前記支持体上の前記感光層、及び前記感光層上の保
 護層を有し、前記最表面層が、該保護層である、請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記環状分子が、 -シクロデキストリンであり、前記鎖状分子が、ポリエチレングリ
 コールであることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

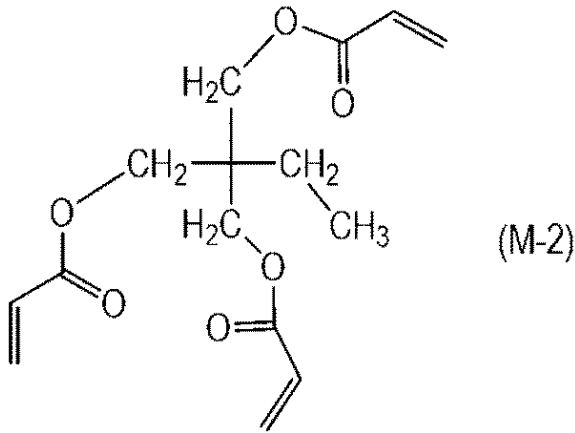
前記重合性反応基を有するモノマーが、下記構造式(M-2)で示される化合物である、

10

20

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【化 1】



10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段と、を一体に支持し、電子写真画像形成装置本体に着脱自在である、プロセスカートリッジ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、及び転写手段と、を有する電子写真画像形成装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

プロセスカートリッジ及び電子写真画像形成装置（以下、「電子写真装置」とも称す。）に搭載される電子写真感光体として、有機光導電性物質（電荷発生物質）を含有する電子写真感光体が用いられている。近年、より長寿命な電子写真装置が求められており、そのため、画質、耐摩耗性（機械的耐久性）の向上や電位変動を抑制できる電子写真感光体の提供が望まれている。

30

【0003】

電子写真装置に搭載される電子写真感光体は、画質や耐摩耗性の向上のために、これまで幅広い検討がなされてきた。その一例として、電子写真感光体の最表面層に自己修復性の樹脂を含有させることで、耐摩耗性を向上させる検討がある。

【0004】

特許文献 1 及び 2 には、最表面層にポリロタキサンを含有する電子写真感光体が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2012 - 181244 号公報
特開 2011 - 248288 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らの検討によると、特許文献 1 及び 2 に記載の電子写真感光体では、画像上の本来トナーが現像されるべきでない部分に、少量のトナーが現像されてしまう、「かぶり

50

」という現象が発生する場合があることが分かった。また、繰り返し使用による耐久試験を実施したところ、電子写真感光体の耐摩耗性が不十分である場合があることが分かった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、かぶりの発生を抑制し、耐摩耗性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明にかかる電子写真感光体は、支持体、及び該支持体上の感光層を有する電子写真感光体であって、該電子写真感光体の最表面層が、ポリロタキサン及び重合性反応基を有するモノマーを少なくとも有する組成物の重合物を含有し、該ポリロタキサンが、環状分子及び該環状分子の環の内部を貫通している鎖状分子を有し、該環状分子が、該鎖状分子を包接しており、該環状分子が遊離しないように該鎖状分子の両末端に2つのブロック基が配置されており、該環状分子が、(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、該環状分子が有する該(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により結合が形成されていることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の別の態様によれば、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真画像形成装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジが提供される。

【0010】

更に、本発明の別の態様によれば、上記電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、及び転写手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを有する電子写真画像形成装置が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、かぶりの発生を抑制し、耐摩耗性に優れた電子写真感光体を提供することができる。また、本発明の別の態様によれば、かぶりの発生を抑制し、耐摩耗性に優れた電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真画像形成装置の概略構成の一例を示す図である。

【図2】本発明の電子写真感光体の最表面層が含むポリロタキサンの概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

本発明の一態様に係る電子写真感光体(以下、「感光体」とも称す。)は、支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、該電子写真感光体の最表面層が、ポリロタキサン及び重合性反応基を有するモノマーを少なくとも有する組成物の重合物を含有し、該ポリロタキサンの鎖状分子は両末端に2つのブロック基を有し、該ポリロタキサンの環状分子が有する(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により結合されている。

【0014】

従来、感光体の耐摩耗性を向上させるための技術として、感光体の最表面層にポリロタキサンを含有させる方法が知られている。しかしながら、本発明者らが検討したところ、従来技術では画像にかぶりが発生する場合があることが分かった。また、繰り返し使用による耐久試験を実施したところ、従来技術では耐摩耗性が不十分である場合があることが分かった。

【0015】

上記従来技術で発生していた技術課題を解決するために、本発明者らは、感光体の最表

10

20

30

40

50

面層に含有するポリロタキサンの架橋方法、含有比率及び材料種の検討を重ねた。検討の結果、支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、該電子写真感光体の最表面層が、ポリロタキサン及び重合性反応基を有するモノマーを少なくとも有する組成物の重合物を含有し、該ポリロタキサンの鎖状分子は両末端に2つのブロック基を有し、該ポリロタキサンの環状分子が有する(メタ)アクリロイルオキシ基が結合されている電子写真感光体を用いることで、かぶりの発生を抑制し、耐摩耗性に優れた電子写真感光体が得られることを見出した。

【0016】

本発明者らは、このような構成で上記技術課題を解決できるメカニズムとして以下の2つを考えている。

【0017】

1つ目は、架橋構造により重合したポリロタキサン(以下、「架橋ポリロタキサン」と称する。)が有する架橋点、すなわち架橋された環状分子の可動性による効果である。ポリロタキサンの環状分子が有するアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基(以下、「(メタ)アクリロイルオキシ基」と称する。)由来の部分により結合を形成している架橋ポリロタキサンは、架橋された環状分子がポリロタキサンの鎖状分子に沿って移動可能である。そのため、感光体の最表面層に外部応力がかかると、架橋された環状分子が鎖状分子に沿って移動して応力を分散させることで、優れた応力分散性を発揮するため、感光体の耐摩耗性が向上する。特許文献2に記載される電子写真感光体のように、従来技術で使用されている、ファンデルワールス力による結合のような非共有結合でポリロタキサンが架橋されている感光体の最表面層においては、非共有結合の結合エネルギーが弱く、最表面層に外部応力がかかった際に、結合が容易に解消されてしまう。その結果、架橋された環状分子の可動性が発揮されず、最表面層へ外部応力がかかった際の応力分散性が失われてしまうため、感光体の耐摩耗性が低下してしまう。一方、共有結合でポリロタキサンが架橋している感光体の最表面層においては、共有結合の結合エネルギーは非共有結合に比べて強い。しかしながら、特許文献1に記載される電子写真感光体のように、ポリロタキサンとイソシアネート化合物とが、ウレタン結合を繰り返し形成することにより得た架橋ポリロタキサンを最表面層に含む場合、ウレタン結合同士が水素結合によって凝集してしまい、架橋された環状分子は可動性を十分に発揮できない。一方で、本発明の構成では、ポリロタキサンの環状分子が有する(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により結合を形成しているため、水素結合による凝集を抑制し、架橋された環状分子の可動性が保たれる。その結果、架橋ポリロタキサンが有する、架橋された環状分子の可動性を最大限生かすことができ、耐摩耗性の更なる向上につながる。

【0018】

2つ目は、感光体から現像剤への負電荷付与による効果である。帯電列上、アクリル樹脂はポリウレタン樹脂やポリエステル樹脂に比べて正に帯電しやすい。そのため、ポリロタキサンの環状分子が有する(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により結合を形成している本発明の感光体の最表面層では、感光体上に現像剤が現像される際に感光体から現像剤へ負電荷を付与しやすく、所望の帯電とは逆極性の正に帯電した現像剤の発生を抑制する。正に帯電した現像剤の発生を抑制することで、感光体上の非静電潜像領域への現像剤の現像を防止し、かぶりの発生が抑制されると推定している。また、上記の本発明の感光体は、架橋ポリロタキサンの架橋された環状分子の可動性が高い最表面層を有している。そのため、環状分子の高い可動性によって、(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により形成されている結合が鎖状分子上により均一に存在し、感光体から現像剤への負電荷付与が効率的に行われるものと考えている。

以上のメカニズムにより、本発明の効果を達成することが可能となると考えている。

【0019】

[電子写真感光体]

本発明の一態様に係る電子写真感光体は、支持体と、感光層と、最表面層と、を有することを特徴とする。最表面層とは、感光体が保護層を有しない積層型感光層の場合は電荷

10

20

30

40

50

輸送層が、単層型感光層の場合は単層感光層が該当する。感光体が感光層上に保護層を有する場合は、保護層が最表面層に該当する。

【0020】

本発明の一態様に係る電子写真感光体を製造する方法としては、後述する各層の塗布液を調製し、所望の層の順番に塗布して、乾燥させる方法が挙げられる。このとき、塗布液の塗布方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、インクジェット塗布、ロール塗布、ダイ塗布、ブレード塗布、カーテン塗布、ワイヤーバー塗布、リング塗布などが挙げられる。これらの中でも、効率性及び生産性の観点から、浸漬塗布が好ましい。

以下、各層について説明する。

【0021】

<支持体>

本発明において、電子写真感光体は、支持体を有する。本発明において、支持体は導電性を有する導電性支持体であることが好ましい。また、支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、シート状などが挙げられる。中でも、円筒状支持体であることが好ましい。また、支持体の表面に、陽極酸化などの電気化学的な処理や、ブラスト処理、切削処理などを施してもよい。

支持体の材質としては、金属、樹脂、ガラスなどが好ましい。

金属としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、金、ステンレスや、これらの合金などが挙げられる。中でも、アルミニウムを用いたアルミニウム製支持体であることが好ましい。

また、樹脂やガラスには、導電性材料を混合又は被覆するなどの処理によって、導電性を付与してもよい。

【0022】

<導電層>

本発明において、支持体の上に、導電層を設けてもよい。導電層を設けることで、支持体表面の傷や凹凸を隠蔽することや、支持体表面における光の反射を制御することができる。

導電層は、導電性粒子と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0023】

導電性粒子の材質としては、金属酸化物、金属、カーボンブラックなどが挙げられる。

金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化ビスマスなどが挙げられる。金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などが挙げられる。

これらの中でも、導電性粒子として、金属酸化物を用いることが好ましく、特に、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛を用いることがより好ましい。

導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、金属酸化物の表面をシランカップリング剤などで処理したり、金属酸化物にリンやアルミニウムなど元素やその酸化物をドーピングしたりしてもよい。

また、導電性粒子は、芯材粒子と、その粒子を被覆する被覆層とを有する積層構成としてもよい。芯材粒子としては、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛などが挙げられる。被覆層としては、酸化スズなどの金属酸化物が挙げられる。

また、導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、その体積平均粒子径が、1 nm以上500 nm以下であることが好ましく、3 nm以上400 nm以下であることがより好ましい。

【0024】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。

また、導電層は、シリコンオイル、樹脂粒子、酸化チタンなどの隠蔽剤などを更に含

10

20

30

40

50

有してもよい。

【0025】

導電層の平均膜厚は、1 μm以上50 μm以下であることが好ましく、3 μm以上40 μm以下であることが特に好ましい。

【0026】

導電層は、上述の各材料及び溶剤を含有する導電層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。導電層用塗布液中で導電性粒子を分散させるための分散方法としては、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

10

【0027】

<下引き層>

本発明において、支持体又は導電層の上に、下引き層を設けてもよい。下引き層を設けることで、層間の接着機能が高まり、電荷注入阻止機能を付与することができる。

【0028】

下引き層は、樹脂を含有することが好ましい。また、重合性官能基を有するモノマーを含有する組成物を重合することで硬化膜として下引き層を形成してもよい。

【0029】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリプロピレンオキシド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。

20

【0030】

重合性官能基を有するモノマーが有する重合性官能基としては、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、メチロール基、アルキル化メチロール基、エポキシ基、金属アルコキシド基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、カルボン酸無水物基、炭素-炭素二重結合基などが挙げられる。

【0031】

また、下引き層は、電気特性を高める目的で、電子輸送物質、金属酸化物、金属、導電性高分子などを更に含有してもよい。これらの中でも、電子輸送物質、金属酸化物を用いることが好ましい。

30

電子輸送物質としては、キノン化合物、イミド化合物、ベンズイミダゾール化合物、シクロペンタジエニリデン化合物、フルオレノン化合物、キサントン化合物、ベンゾフェノン化合物、シアノビニル化合物、ハロゲン化アリアル化合物、シロール化合物、含ホウ素化合物などが挙げられる。電子輸送物質として、重合性官能基を有する電子輸送物質を用い、上述の重合性官能基を有するモノマーと共重合させることで、硬化膜として下引き層を形成してもよい。

金属酸化物としては、酸化インジウムスズ、酸化スズ、酸化インジウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素などが挙げられる。金属としては、金、銀、アルミなどが挙げられる。

40

また、下引き層は、添加剤を更に含有してもよい。

【0032】

下引き層の平均膜厚は、0.1 μm以上50 μm以下であることが好ましく、0.2 μm以上40 μm以下であることがより好ましく、0.3 μm以上30 μm以下であることが特に好ましい。

【0033】

下引き層は、上述の各材料及び溶剤を含有する下引き層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥及び/又は硬化させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤と

50

しては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

【0034】

<感光層>

電子写真感光体の感光層は、主に、(1)積層型感光層と、(2)単層型感光層とに分類される。(1)積層型感光層は、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、を有する。(2)単層型感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を共に含有する感光層を有する。

【0035】

(1)積層型感光層

積層型感光層は、電荷発生層と、電荷輸送層と、を有する。

10

【0036】

(1-1)電荷発生層

電荷発生層は、電荷発生物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0037】

電荷発生物質としては、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、フタロシアニン顔料などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、フタロシアニン顔料が好ましい。フタロシアニン顔料の中でも、オキシチタニウムフタロシアニン顔料、クロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が好ましい。

電荷発生層中の電荷発生物質の含有量は、電荷発生層の全質量に対して、40質量%以上85質量%以下であることが好ましく、60質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

20

【0038】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリビニルブチラール樹脂がより好ましい。

【0039】

また、電荷発生層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの添加剤を更に含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、などが挙げられる。

30

【0040】

電荷発生層の平均膜厚は、0.1 μ m以上1 μ m以下であることが好ましく、0.15 μ m以上0.4 μ m以下であることがより好ましい。

【0041】

電荷発生層は、上述の各材料及び溶剤を含有する電荷発生層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

40

【0042】

(1-2)電荷輸送層

電荷輸送層は、電荷輸送物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0043】

電荷輸送物質としては、例えば、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物や、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物が好ましい。

電荷輸送層中の電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して、25質量%以上70質量%以下であることが好ましく、30質量%以上55質量%以下であることがよ

50

り好ましい。

【 0 0 4 4 】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂としては、特にポリアリレート樹脂が好ましい。

電荷輸送物質と樹脂との含有量比（質量比）は、4：10～20：10が好ましく、5：10～12：10がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、電荷輸送層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、滑り性付与剤、耐摩耗性向上剤などの添加剤を含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、シロキサン変性樹脂、シリコンオイル、フッ素樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

電荷輸送層の平均膜厚は、5 μm以上50 μm以下であることが好ましく、8 μm以上40 μm以下であることがより好ましく、10 μm以上30 μm以下であることが特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

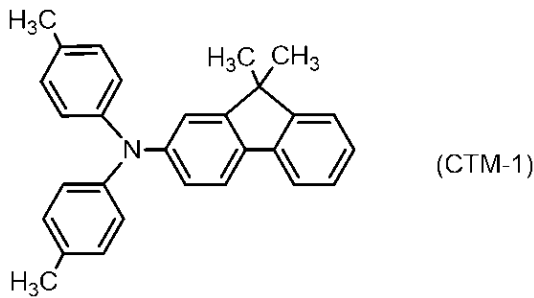
電荷輸送層は、上述の各材料及び溶剤を含有する電荷輸送層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの溶剤の中でも、エーテル系溶剤又は芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

20

【 0 0 4 8 】

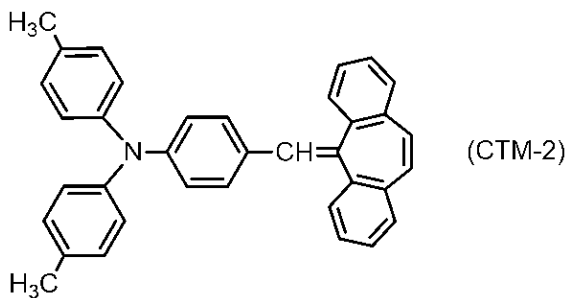
以下に、電荷輸送物質として好適に用いることのできる化合物の例として式（CTM-1）～式（CTM-10）で示される化合物を挙げる。

【化1】



30

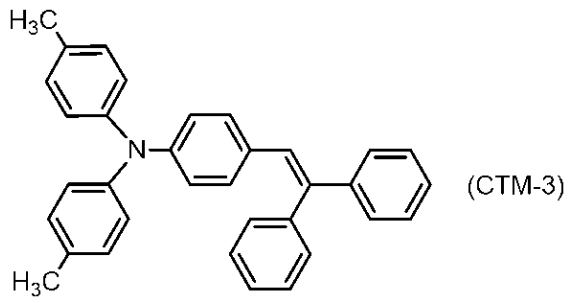
【化2】



40

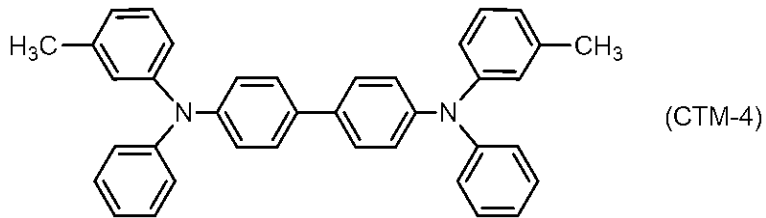
50

【化 3】



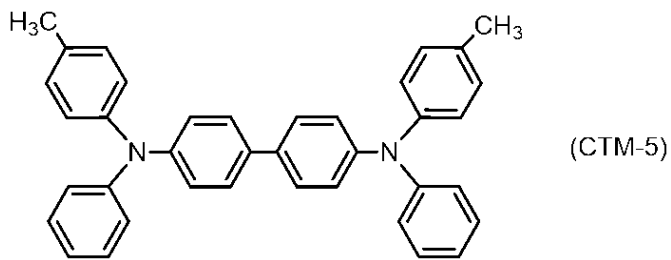
10

【化 4】



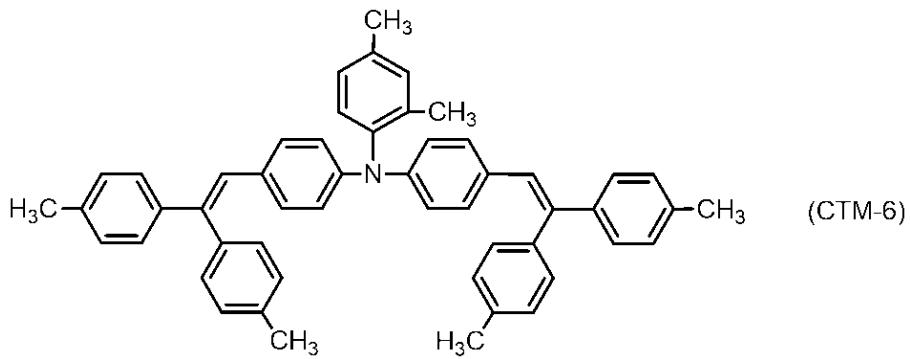
20

【化 5】



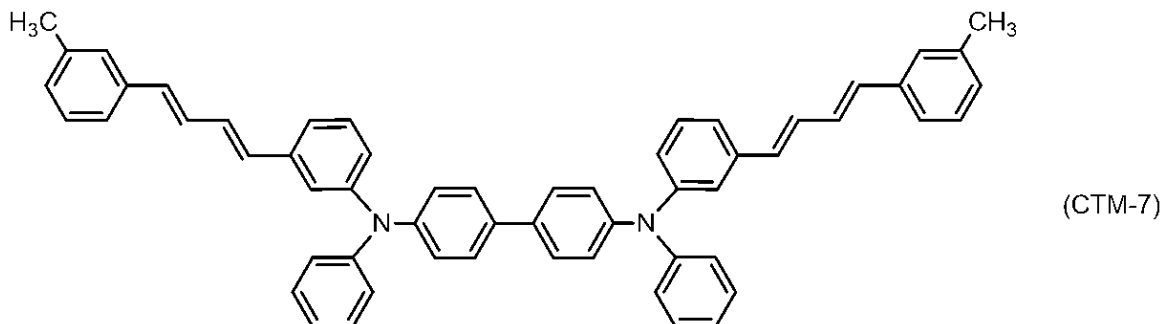
30

【化 6】



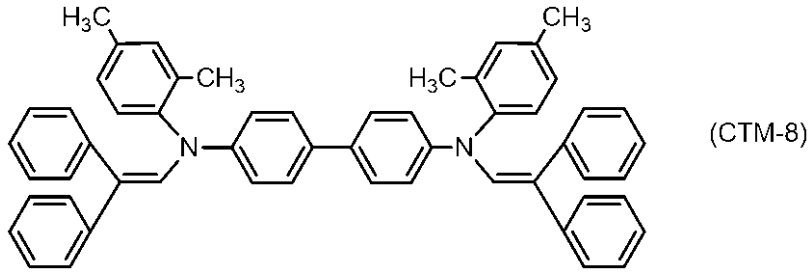
40

【化 7】

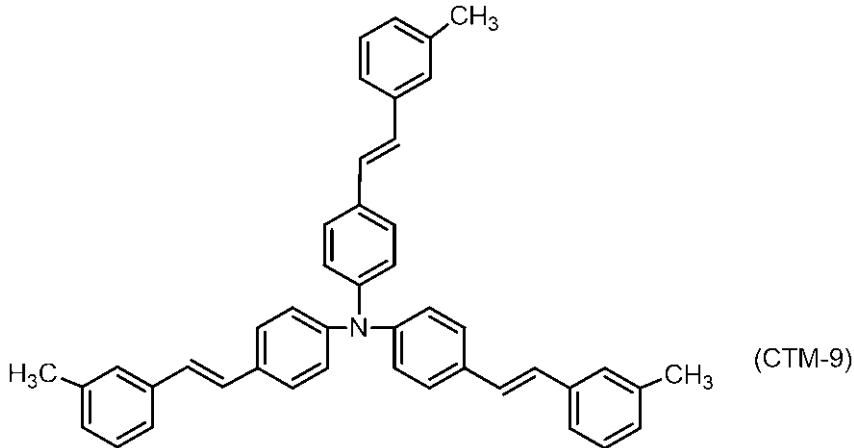


50

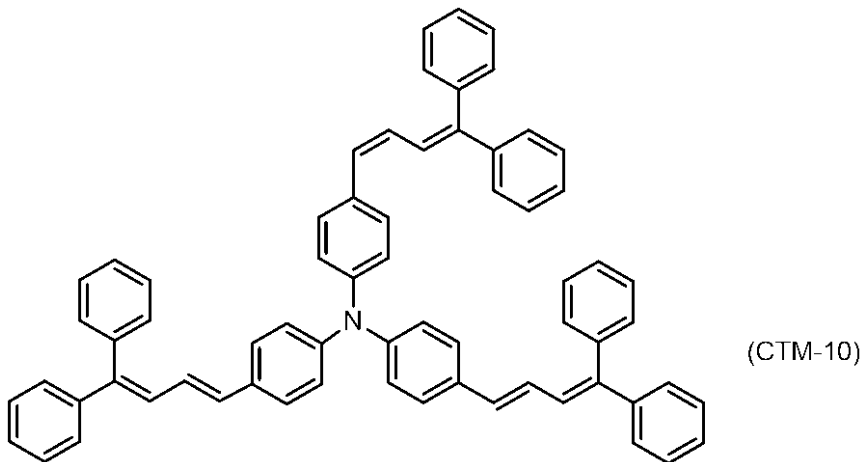
【化 8】



【化 9】



【化 10】



【0049】

(2) 単層型感光層

単層型感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂及び溶剤を含有する感光層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥させることで形成することができる。電荷発生物質、電荷輸送物質、樹脂としては、上記「(1) 積層型感光層」における材料の例示と同様である。

【0050】

< 保護層 >

本発明において、感光層の上に、保護層を設けることが好ましい。保護層を設けることで、耐久性を向上することができる。

保護層は、導電性粒子及び/又は電荷輸送物質と、樹脂とを含有することが好ましい。

【0051】

導電性粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸

10

20

30

40

50

化物の粒子が挙げられる。

電荷輸送物質としては、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物や、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物が好ましい。

【0052】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、アクリル樹脂が好ましい。

【0053】

また、保護層は、重合性官能基を有するモノマーを含有する組成物を重合することで硬化膜として形成してもよい。その際の反応としては、熱重合反応、光重合反応、放射線重合反応などが挙げられる。重合性官能基を有するモノマーが有する重合性官能基としては、アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。重合性官能基を有するモノマーとして、電荷輸送能を有する材料を用いてもよい。

【0054】

保護層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、滑り性付与剤、耐摩耗性向上剤、などの添加剤を含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、シロキサン変性樹脂、シリコーンオイル、フッ素樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。

【0055】

保護層の平均膜厚は、0.5 μm以上10 μm以下であることが好ましく、1 μm以上7 μm以下であることがより好ましい。

【0056】

保護層は、上述の各材料及び溶剤を含有する保護層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥及び/又は硬化させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、スルホキシド系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0057】

<最表面層>

本発明では、支持体上に感光層を有する電子写真感光体の最表面層に特定構造のポリロタキサンを含有することを特徴とする。最表面層は、電荷輸送層用塗布液又は保護層用塗布液に、下記に示すポリロタキサンと重合性反応基を有するモノマーとを少なくとも有する最表面層用の組成物を調製し、組成物の塗膜を形成し、乾燥及び/又は硬化させることで、ポリロタキサン及び/又は重合性反応基を有するモノマーの重合物を含有する最表面層を形成することができる。

【0058】

前記最表面層の全質量に対する、ポリロタキサンの含有量は1質量%以上40質量%以下が好ましい。この際、ポリロタキサンの含有量は、最表面層中のポリロタキサン由来の構造の含有量を表す。上記含有量にすることで、ポリロタキサンを含有することによるかぶりの発生の抑制効果及び感光体の耐摩耗性向上効果が十分に発揮される。

【0059】

以下に、本発明に係るポリロタキサンについて詳細に説明する。

<ポリロタキサン>

ポリロタキサンとは、環状分子の環の内部を鎖状分子が貫通し、環状分子が鎖状分子を包接しており、環状分子が遊離しないように鎖状分子の両末端にブロック基を配置した分子をいう。ここで、環状分子が鎖状分子を包接する(以下、「包接」と称することもある。)とは、環状分子の環の内部を鎖状分子が貫通している状態をいう。

【0060】

10

20

30

40

50

図 2 において、鎖状分子 1 4 は、環状分子 1 3 の環の内部を貫通しており、環状分子 1 3 は鎖状分子 1 4 に沿って移動可能である。また、鎖状分子 1 4 の両端部にはブロック基 1 5 が存在し、環状分子 1 3 が鎖状分子 1 4 から抜け出ることがない。

【 0 0 6 1 】

< ポリロタキサンの鎖状分子 >

ポリロタキサンの一部を構成する鎖状分子は、環状分子に包接され、共有結合を介さずに一体化することができる分子又は物質であって、鎖状のものであれば、特に限定されない。なお、本発明において、「鎖状分子」とは、高分子を含めた分子、及びその他上記の要件を満たす全ての物質をいう。

【 0 0 6 2 】

また、本発明において、「鎖状分子」の「鎖状」は、実質的に鎖状であることを意味する。即ち、環状分子が回転可能かつ鎖状分子を包接した状態で環状分子が移動可能であれば、鎖状分子は分岐鎖を有していてもよい。また、環状分子が鎖状分子を包接した状態で移動可能であれば、屈曲していても螺旋状であっても構わない。また、「鎖」の長さは、鎖状分子を包接した状態で環状分子が移動可能であれば、その長さに特に制限はない。

【 0 0 6 3 】

鎖状分子の例としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び/又はこれらの共重合体などの親水性ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、及びその他、オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などの疎水性ポリマー；及びこれらの誘導体などを挙げることができる。更に、疎水性ポリマーとして、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

鎖状分子は、その重量平均分子量が 1,000 以上、1,000,000 以下、好ましくは 3,000 以上、500,000 以下、より好ましくは 5,000 以上、300,000 以下である。

【 0 0 6 5 】

鎖状分子の両末端は、後述するブロック基との反応を容易にするため、反応基を有することが好ましい。反応基は、用いるブロック基に依存するが、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などを挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

< ポリロタキサンの環状分子 >

環状分子は、上記鎖状分子を包接可能であれば、どのような環状分子であっても用いることができる。

なお、本発明において、「環状分子」とは、環状分子を含めた種々の環状物質をいう。「環状分子」とは、実質的に環状である分子又は物質をいう。「実質的に環状である」とは、完全に閉環してはいないものをも含む意味であり、分子の一端と他端とが結合しておらず重なった螺旋構造等を有するものも含む。

【 0 0 6 7 】

環状分子としては特に制限はなく、例えば、種々のシクロデキストリン(例えば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、ジメチルシクロデキストリン、グルコシルシクロデキストリン、及びこれらの誘導体)、クラウンエー

10

20

30

40

50

テル、ベンゾクラウンエーテル、ジベンゾクラウンエーテル、及びジシクロヘキサノクラウンエーテル、並びにこれらの誘導体（例えば、2 - ヒドロキシエチル - 18 - クラウン - 6 - エーテル、2 - ヒドロキシエチル - 15 - クラウン - 5 - エーテル、ジベンゾ - 24 - クラウン - 8 - エーテルなど）を挙げることができる。

上述のシクロデキストリン及びクラウンエーテルなどは、その種類により環状分子の環の大きさが異なる。したがって、用いる鎖状分子の構造、鎖状分子の極性又はイオン性などにより、用いる環状分子を選択することができる。

【0068】

ポリロタキサンとしては、鎖状分子にポリエチレングリコール、環状分子にシクロデキストリンを用いるポリロタキサンが好ましい。ポリエチレングリコール及びシクロデキストリンは比較的入手が容易であり、シクロデキストリンがポリエチレングリコールを包接する能力に優れ、これらで形成されるポリロタキサンは機械的強度が高く、かつ本発明の効果を発現するのに適した材料である。

10

【0069】

環状分子は、その環の外側に反応基を有する。反応基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基を用いる。

【0070】

<ポリロタキサンのブロック基>

鎖状分子の両末端には、ブロック基が配置されている。ここで、ブロック基は、ポリロタキサンから環状分子が脱離しない限り、低分子量の基や高分子量の基を含む、いかなる基であってもよい。

20

ブロック基として、物理的に環状分子が鎖状分子から抜け出ないようにする嵩高い基が挙げられる。また、ブロック基として、ブロック基の持つイオン性と環状分子の持つイオン性が反発しあうことによって、電気的に環状分子が鎖状分子から抜け出ないようにするイオン性を有する基も挙げられる。

具体的には、ブロック基として、2, 4 - ジニトロフェニル基、3, 5 - ジニトロフェニル基などのジニトロフェニル基、シクロデキストリン、アダマンチル基、トリチル基、フルオレセニル基及びピレニル基、並びにこれらの誘導体を挙げることができる。

【0071】

<架橋ポリロタキサンの調製方法>

まず、環状分子及び鎖状分子を混合して環状分子の環の内部を鎖状分子が貫通した擬ポリロタキサンを調製する。擬ポリロタキサンとは、鎖状分子の両末端をブロック基で封止していないポリロタキサン構造の分子のことである。

30

【0072】

鎖状分子を貫通させる環状分子の数は、環状分子と鎖状分子の混合時間、鎖状分子の分子量等により制御することができる。なお、鎖状分子に環状分子を密に包接させすぎないことが望ましい。過度に密に包接させないことにより、鎖状分子に対する環状分子の運動性の自由度が保持され、優れた柔軟性と復元性とを兼ね備えた最表面層を得ることができる。

【0073】

次いで、上記で得られた擬ポリロタキサンから環状分子が脱離ないように鎖状分子の両末端にブロック基を配置してポリロタキサンを調製する。得られたポリロタキサンを環状分子の有する(メタ)アクリロイルオキシ基で重合することにより、(メタ)アクリロイルオキシ基由来の部分により結合が形成され架橋した架橋ポリロタキサンを得る。

40

【0074】

重合により(メタ)アクリロイルオキシ基が結合を形成する際には、必ずしも他のポリロタキサンの環状分子が有する(メタ)アクリロイルオキシ基と結合を形成する必要はなく、重合性反応基を有するモノマーや樹脂と結合を形成してもよい。(メタ)アクリロイルオキシ基が重合することにより結合を形成する手段としては、熱重合反応、光重合反応、放射線重合反応などが挙げられる。ポリロタキサンの環状分子が有する(メタ)アクリ

50

ロイルオキシ基と結合を形成する重合性反応基を有するモノマーや樹脂としては、(メタ)アクリロイルオキシ基と熱重合反応、光重合反応、放射線重合反応などにより、結合を形成するモノマーや樹脂であれば特に限定されない。中でも、重合性反応基として(メタ)アクリロイルオキシ基や(メタ)アクリロイル基を有するモノマーや樹脂が好ましく、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0075】

[プロセスカートリッジ、電子写真画像形成装置]

本発明のプロセスカートリッジは、これまで述べてきた電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とする。

10

【0076】

また、本発明の電子写真画像形成装置は、これまで述べてきた電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする。

【0077】

図1に、電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジを有する電子写真画像形成装置の概略構成の一例を示す。

円筒状の電子写真感光体1は、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。電子写真感光体1の表面は、帯電手段3により、正又は負の所定電位に帯電される。なお、図においては、ローラ型帯電部材によるローラ帯電方式を示しているが、コロナ帯電方式、近接帯電方式、注入帯電方式などの帯電方式を採用してもよい。帯電された電子写真感光体1の表面には、露光手段(不図示)から露光光4が照射され、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、現像手段5内に収容されたトナーで現像され、電子写真感光体1の表面にはトナー像が形成される。電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像は、転写手段6により、転写材7に転写される。トナー像が転写された転写材7は、定着手段8へ搬送され、トナー像の定着処理を受け、電子写真画像形成装置の外へプリントアウトされる。電子写真画像形成装置は、転写後の電子写真感光体1の表面に残ったトナーなどの付着物を除去するための、クリーニング手段9を有していてもよい。また、クリーニング手段を別途設けず、上記付着物を現像手段などで除去する、所謂、クリーナーレスシステムを用いてもよい。電子写真画像形成装置は、電子写真感光体1の表面を、前露光手段(不図示)からの前露光光10により除電処理する除電機構を有していてもよい。また、本発明のプロセスカートリッジ11を電子写真画像形成装置本体に着脱するために、ルールなどの案内手段12を設けてもよい。

20

30

【0078】

本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンター、LEDプリンター、複写機、ファクシミリ、及び、これらの複合機などに用いることができる。

【実施例】

【0079】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

40

【0080】

<合成例1：環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサンAOPR20-1の合成>

(鎖状分子両末端の活性化)

ポリエチレングリコール(以下、PEGとも表記する；重量平均分子量20000)100gを塩化メチレン500mLに溶解し、溶液をアルゴン雰囲気下に置いた。この溶液に1,1-カルボニルジイミダゾール20gを加え、アルゴン雰囲気下、室温で24時間攪拌して反応させた。

上記で得られた反応物を、高速攪拌したジエチルエーテルに注いだ。1時間静置後、沈

50

殿物を含む液を遠心分離にかけて沈殿物を取り出し、生成物 90 g を得た。

得られた生成物を塩化メチレン 500 mL に溶解し、この溶液をエチレンジアミン 500 mL に 3 時間かけて滴下し、滴下後 1 時間攪拌した。得られた反応物をロータリーエバポレーターにかけて塩化メチレンを除去し、その後、水 1 リットルに溶解し、透析チューブ（分画分子量：8000）に入れ、水中で 7 日間透析した。

得られた透析物をロータリーエバポレーターで乾燥し、更にこの乾燥物を塩化メチレン 500 mL に溶解し、1 リットルのジエチルエーテルに加えて再沈殿させた。沈殿物を含む液から、遠心分離により沈殿物を取り出し、温度 40 で 2 時間真空乾燥して、PEG の両末端に 2 - アミノカルバモイルオキシ基を導入した生成物を 68 g 得た。

【0081】

（擬ポリロタキサンの調製）

下記の化合物を、温度 80 の水 40 mL に加え、攪拌混合して溶解させた。

- ・ シクロデキストリン 3.5 g
- ・ 両末端に 2 - アミノカルバモイルオキシ基を導入した PEG（重量平均分子量 2000） 14.0 g

得られた溶液を冷却し、温度 5 で 16 時間静置した。白いペースト状の沈殿が生成したことから、擬ポリロタキサンの形成を確認し、凍結乾燥処理を行って水分を除去し、擬ポリロタキサンを調製した。

【0082】

（ポリロタキサンの調製）

上記で得られた擬ポリロタキサン 13.7 g と下記の化合物を、乾燥ジメチルホルムアミド（DMF）102.2 mL に溶解させた溶液と混合し、アルゴン封入下、温度 5 で 24 時間反応させた。

- ・ ジイソプロピルエチルアミン 2.6 mL
- ・ アダマンタン酢酸 2.9 g
- ・ 1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール 2.1 g
- ・ ベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート（BOP 試薬） 6.2 g

その後、混合物にメタノール 75 mL を加え、遠心分離を行った。更に、メタノールと DMF を等量混合した溶媒とメタノール 100 mL で各 2 回ずつ洗浄、遠心分離操作後、真空乾燥した。得られた固体を、ジメチルスルホキシド（DMSO）75 mL に溶解し、水 500 mL に滴下して沈殿を生じさせ、遠心分離を実施し、上澄みを除去した。更に、水 200 mL、メタノール 200 mL で洗浄、遠心分離後、真空乾燥し、両末端をアダマンチル基でブロックしたポリロタキサン（PR20）5.0 g を得た。

【0083】

（ポリロタキサンの修飾（i） ヒドロキシプロピル化）

上記で得られたポリロタキサン（PR20）の 5.0 g を 1 N NaOH 水溶液 70 mL に溶解し、大過剰のプロピレンオキシド 45 g を加えた。室温で 24 時間攪拌した後、塩酸で中和した。この溶液を透析チューブ（分画分子量：12,000）にて 48 時間、水道水流水下で透析した。更に、500 mL 精製水中で 3 時間の透析を 2 回行った。凍結乾燥を行い、得られた生成物（HAPR20）の収量は 4.9 g であった。

【0084】

（ポリロタキサンの修飾（ii） ポリカプロラクトン基の導入）

上記で得られた生成物（HAPR20）1.0 g を三口フラスコに入れ、窒素をゆっくり流しながら、ε - カプロラクトン 4.5 g を導入した。100、30 分間メカニカル攪拌機によって均一に攪拌した後、反応温度を 130 まで上げ、予め酢酸エチルで薄めた 2 - エチルヘキサノ酸スズ（50 wt % 溶液）0.016 g を添加し、5 時間反応させ、反応生成物（HAPR20 - g - PCL）5.5 g を得た。

【0085】

（ポリロタキサンの修飾（iii） アクリロイルオキシ基の導入）

10

20

30

40

50

上記で得られた反応生成物（H A P R 2 0 - g - P C L）5.5 g を酢酸エチル 2.5 g に溶解させ、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネートを 0.46 g 滴下し、80 で 4 時間反応させた。IR 測定により、イソシアネート基のピーク（ 2270 cm^{-1} ）が消費されたことを確認し、反応生成物（環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン、A O P R 2 0 - 1）の 70 wt % 酢酸エチル溶液を得た。

【0086】

< 合成例 2：環状分子がメタクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン M O P R 2 0 の合成 >

合成例 1 で得られた反応生成物（H A P R 2 0 - g - P C L）5.5 g を酢酸エチル 2.5 g に溶解させ、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを 0.46 g 滴下し、80 で 4 時間反応させた。IR 測定により、イソシアネート基のピーク（ 2270 cm^{-1} ）が消費されたことを確認し、反応生成物（環状分子がメタクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン、M O P R 2 0）の 70 wt % 酢酸エチル溶液を得た。

10

【0087】

< 合成例 3：環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 0 5 の合成 >

合成例 1 において、ポリエチレングリコールの重量平均分子量を 5000 に変更した。それ以外は合成例 1 と同様にして環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 0 5 を得た。

【0088】

< 合成例 4：環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 3 5 の合成 >

合成例 1 において、ポリエチレングリコールの重量平均分子量を 35000 に変更した。それ以外は合成例 1 と同様にして環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 3 5 を得た。

20

【0089】

< 合成例 5：環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 2 0 - 2 の合成 >

合成例 1 において、鎖状分子をポリエチレングリコール（重量平均分子量 20000）からポリプロピレングリコール（重量平均分子量 5000）に、環状分子を β -シクロデキストリンから γ -シクロデキストリンにそれぞれ変更した。それ以外は合成例 1 と同様にして環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 2 0 - 2 を得た。

30

【0090】

< 合成例 6：環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 2 0 - 3 の合成 >

合成例 5 において、 β -シクロデキストリンを γ -シクロデキストリンに変更した。それ以外は合成例 5 と同様にして環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 2 0 - 3 を得た。

【0091】

< 合成例 7：環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 2 0 - 4 の合成 >

40

合成例 5 において、鎖状分子をポリプロピレングリコール（重量平均分子量 5000）から両末端に水酸基を有するポリブタジエン（重量平均分子量 2800）に変更した。それ以外は合成例 5 と同様にして環状分子がアクリロイルオキシ基を有するポリロタキサン A O P R 2 0 - 4 を得た。

【0092】

〔実施例 1〕

< 電子写真感光体の製造 >

直径 24 mm、長さ 257 mm のアルミニウムシリンダー（J I S - A 3 0 0 3、アルミニウム合金）を支持体（導電性支持体）とした。

50

【0093】

次に、以下の材料を用意した。

- ・金属酸化物粒子としての酸素欠損型酸化スズ (SnO_2) で被覆されている酸化チタン (TiO_2) 粒子 (平均一次粒子径 230 nm) 214 部
- ・結着材料としてのフェノール樹脂 (フェノール樹脂のモノマー/オリゴマー) (商品名: プライオーフェン J - 325、大日本インキ化学工業 (株) 製、樹脂固形分: 60 質量%) 132 部
- ・溶剤としての 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 98 部

これらを、直径 0.8 mm のガラスビーズ 450 部を用いたサンドミルに入れ、回転数を 2000 rpm 、分散処理時間を 4.5 時間、冷却水の設定温度を 18 の条件で分散処理を行い、分散液を得た。この分散液からメッシュ (目開き: $150\text{ }\mu\text{m}$) でガラスビーズを取り除いた。得られた分散液に、表面粗し付与材としてのシリコーン樹脂粒子 (商品名: トスパール 120 、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ (株) 製、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$) を添加した。シリコーン樹脂粒子の添加量は、ガラスビーズを取り除いた後の分散液中の金属酸化物粒子と結着材料の合計質量に対して 10 質量% となるようにした。また、分散液中の金属酸化物粒子と結着材料の合計質量に対して 0.01 質量% になるように、レベリング剤としてのシリコーンオイル (商品名: SH28PA、東レ・ダウコーニング (株) 製) を分散液に添加した。次に、分散液中の金属酸化物粒子と結着材料と表面粗し付与材の合計質量 (すなわち、固形分の質量) が分散液の質量に対して 67 質量% になるように、メタノールと 1 - メトキシ - 2 - プロパノールの混合溶剤 (質量比 $1:1$) を分散液に添加した。その後、攪拌することによって、導電層用塗布液を調製した。この導電層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを 1 時間 140 で加熱することによって、膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ の導電層を形成した。

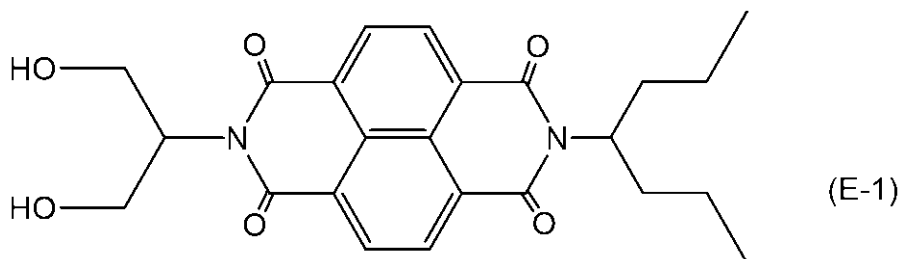
【0094】

次に、以下の材料を用意した。

- ・以下の式 (E-1) で示す電子輸送物質 3.11 部
- ・ブロックイソシアネート (商品名: SBB-70P、旭化成製) 6.49 部
- ・スチレン - アクリル樹脂 (商品名: UC-3920、東亜合成 (株) 製) 0.40 部
- ・触媒としてのヘキサ酸亜鉛 (II) (三津和化学薬品 (株) 製) 0.05 部

これらを、1 - ブタノール 48 部とアセトン 24 部の混合溶媒に溶解した。この溶液にイソプロピルアルコールに分散されたシリカスラリー (製品名: IPA-ST-UP、日産化学工業製、固形分濃度: 15 質量%、粘度: $9\text{ mPa}\cdot\text{s}$) 1.8 部を加え、 1 時間攪拌した。その後、ADVANTEC 製のテフロン (登録商標) 製フィルター (製品名: PF020) を用いて加圧ろ過した。得られた下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、これを 40 分間 170 で加熱することによって、膜厚が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

【化11】



【0095】

次に、CuK 特性 X 線回折より得られるチャートにおいて、 7.5° 及び 28.4° の位置にピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン 10 部とポリビニルブチラール樹脂 (商品名: エスレック BX-1、積水化学工業社製) 5 部を用意した。これらをシクロヘキサノン 200 部に添加し、直径 0.9 mm のガラスビーズを用いたサン

ドミル装置で6時間分散した。これにシクロヘキサノン150部と酢酸エチル350部を更に加えて希釈して電荷発生層用塗布液を得た。得られた塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、95℃で10分間乾燥することにより、膜厚が0.20μmの電荷発生層を形成した。

【0096】

なお、X線回折の測定は、次の条件で行ったものである。

[粉末X線回折測定]

使用測定機：理学電気(株)製、X線回折装置RINT-TTRII

X線管球：Cu

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法：2θ / スキャン

スキャン速度：4.0°/min

サンプリング間隔：0.02°

スタート角度(2θ)：5.0°

ストップ角度(2θ)：40.0°

アタッチメント：標準試料ホルダー

フィルター：不使用

インシデントモノクロ：使用

カウンターモノクロメーター：不使用

発散スリット：開放

発散縦制限スリット：10.00mm

散乱スリット：開放

受光スリット：開放

平板モノクロメーター：使用

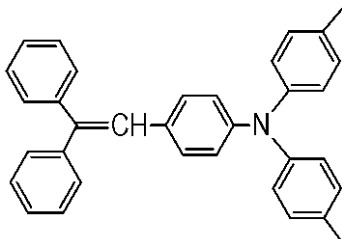
カウンター：シンチレーションカウンター

【0097】

次に、以下の材料を用意した。

- ・下記構造式(M-1)で示される化合物 9部
- ・下記構造式(M-2)で示される化合物 9部
- ・AOPR20-1の70wt%酢酸エチル溶液 1.5部
- ・シロキサ変性アクリル化合物(商品名：BYK-3550、ビックケミー・ジャパン(株)製) 0.2部
- ・下記構造式(I)で示される化合物(1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン) 1部

【化12】



(M-1)

10

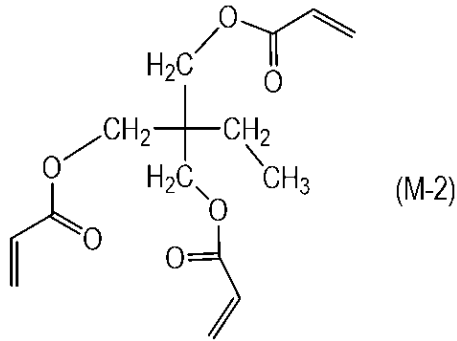
20

30

40

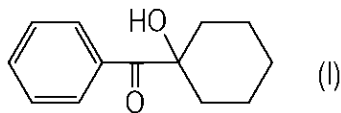
50

【化 1 3】



10

【化 1 4】



これらを、2 - プロパノール 3 6 部及びテトラヒドロフラン 4 部の混合溶剤に溶解させることによって電荷輸送層用塗布液を調製した。

この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 6 分間 50 で乾燥させた。その後、大気中において、無電極ランプ H バルブ（ヘレウス株式会社製）を用いて、ランプ強度 0.4 W/cm^2 の条件で支持体（被照射体）を 300 rpm の速度で回転させながら、紫外線を 2.0 秒間塗膜に照射した。次に、大気中において、塗膜の温度が 25 になるまで自然冷却した後、塗膜の温度が 120 になる条件で 1 時間加熱処理を行い、膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。このようにして、実施例 1 の電子写真感光体を作製した。

20

【0098】

〔実施例 2〕

実施例 1 と同様にして導電層、下引き層、電荷発生層を形成した。

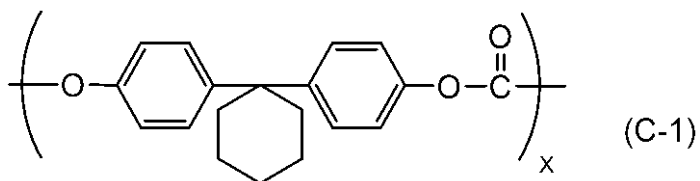
【0099】

次に、以下の材料を用意した。

- ・構造式 (CTM - 1) で示される電荷輸送物質 6 部
- ・構造式 (CTM - 4) で示される電荷輸送物質 3 部
- ・構造式 (CTM - 2) で示される電荷輸送物質 1 部
- ・ポリカーボネート（商品名：ユーピロン Z 400、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）10 部
- ・下記構造式 (C - 1) と下記構造式 (C - 2) の共重合ユニットを有するポリカーボネート樹脂 0.02 部 ($x/y = 0.95/0.05$: 粘度平均分子量 = 20000)

30

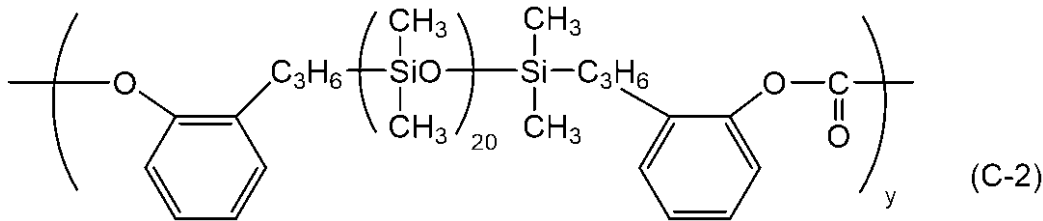
【化 1 5】



40

50

【化 1 6】



これらを、オルトキシレン 2.5 部、安息香酸メチル 2.5 部、及びジメトキシメタン 2.5 部の混合溶剤に溶解させることによって電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 30 分間 120 で乾燥させることによって、膜厚が 1.8 μm の電荷輸送層を形成した。

10

【0100】

次に以下の材料を用意した。

- ・構造式 (M-1) で示される化合物 9 部
- ・構造式 (M-2) で示される化合物 9 部
- ・AOPR20-1 の 70 wt % 酢酸エチル溶液 1.5 部
- ・シロキサン変性アクリル化合物 (商品名: BYK-3550、ビックケミー・ジャパン (株) 製) 0.2 部
- ・構造式 (I) で示される化合物 1 部

20

これらを、2-プロパノール 7.2 部及びテトラヒドロフラン 8 部の混合溶剤に溶解させることによって保護層用塗布液を調製した。

この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 6 分間 50 で乾燥させた。その後、大気中において、無電極ランプ H パルプ (ヘルス株式会社製) を用いて、ランプ強度 0.4 W/cm² の条件で支持体 (被照射体) を 300 rpm の速度で回転させながら、紫外線を 2.0 秒間塗膜に照射した。次に、大気中において、塗膜の温度が 25 になるまで自然冷却した後、塗膜の温度が 120 になる条件で 1 時間加熱処理を行い、膜厚 3 μm の保護層を形成した。このようにして、実施例 2 の電子写真感光体を作製した。

【0101】

30

〔実施例 3〕

実施例 2 と同様にして導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層を形成した。保護層用塗布液は、構造式 (I) で示される化合物 1 部を用いない以外は実施例 2 と同様にして調製した。

【0102】

この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 4 分間 35 で乾燥させた。その後、窒素雰囲気下にて、加速電圧 57 kV、ビーム電流 5.3 mA の条件で支持体 (被照射体) と電子線照射窓の距離を 25 mm とし、支持体 (被照射体) を 300 rpm の速度で回転させながら、4.8 秒間電子線を塗膜に照射した。なお、このときの電子線の吸収線量を測定したところ、20 kGy であった。その後、窒素雰囲気下にて、25 から 137 まで 10 秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った。電子線照射から、その後の加熱処理までの酸素濃度は 10 ppm 以下であった。次に、大気中において、塗膜の温度が 25 になるまで自然冷却し、塗膜の温度が 100 になる条件で 10 分間加熱処理を行い、膜厚 3 μm の保護層を形成した。このようにして、実施例 3 の電子写真感光体を作製した。

40

【0103】

〔実施例 4〕

実施例 3 において、保護層に用いたポリロタキサンを AOPR20-1 から MOPR20 に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 4 の電子写真感光体を作製した。

【0104】

50

〔実施例 5〕

実施例 4 において、保護層に用いた M O P R 2 0 の量を 1 . 5 部から 6 部に変更した。また、構造式 (M - 1) で示される化合物の量を 9 部から 6 . 5 部に変更した。それ以外は実施例 4 と同様にして、実施例 5 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 5 】

〔実施例 6〕

実施例 3 において、保護層に用いた A O P R 2 0 - 1 の量を 1 . 5 部から 0 . 3 部に、構造式 (M - 1) で示される化合物の量を 9 部から 1 0 部にそれぞれ変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 4 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 6 】

〔実施例 7〕

実施例 3 において、保護層に用いた A O P R 2 0 - 1 の量を 1 . 5 部から 1 1 . 5 部に、構造式 (M - 1) で示される化合物の量を 9 部から 3 部にそれぞれ変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 4 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 7 】

〔実施例 8〕

実施例 3 において、保護層に用いたポリロタキサンを A O P R 2 0 - 1 から A O P R 0 5 に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 8 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 8 】

〔実施例 9〕

実施例 3 において、保護層に用いたポリロタキサンを A O P R 2 0 - 1 から A O P R 3 5 に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 9 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 0 9 】

〔実施例 1 0〕

実施例 3 において、保護層に用いたポリロタキサンを A O P R 2 0 - 1 から A O P R 2 0 - 2 に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 1 0 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 0 】

〔実施例 1 1〕

実施例 3 において、保護層に用いたポリロタキサンを A O P R 2 0 - 1 から A O P R 2 0 - 3 に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 1 1 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 1 】

〔実施例 1 2〕

実施例 3 において、保護層に用いたポリロタキサンを A O P R 2 0 - 1 から A O P R 2 0 - 4 に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 1 2 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 2 】

〔実施例 1 3〕

実施例 3 において、構造式 (M - 1) で示される化合物を下記構造式 (M - 3) で示される化合物に変更した。それ以外は実施例 3 と同様にして、実施例 1 3 の電子写真感光体を作製した。

10

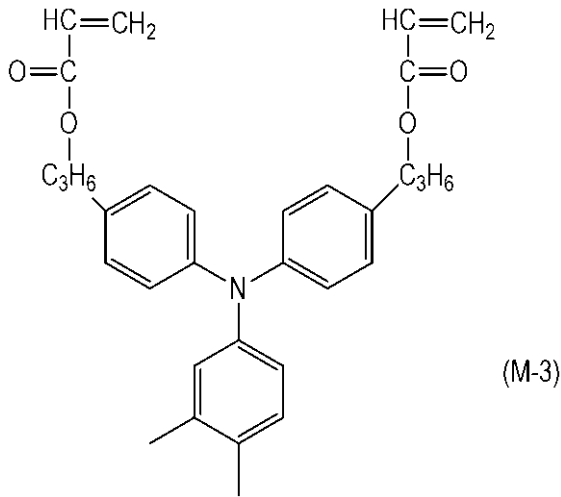
20

30

40

50

【化 1 7】



10

【 0 1 1 3】

〔実施例 1 4〕

実施例 6 において、保護層に用いた A O P R 2 0 - 1 の量を 0 . 3 部から 0 . 1 部に変更した。それ以外は実施例 6 と同様にして、実施例 1 4 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 4】

20

〔実施例 1 5〕

実施例 7 において、保護層に用いた A O P R 2 0 - 1 の量を 1 1 . 5 部から 1 3 部に構造式 (M - 2) で示される化合物の量を 9 部から 7 部にそれぞれ変更した。それ以外は実施例 7 と同様にして、実施例 1 5 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 5】

〔比較例 1〕

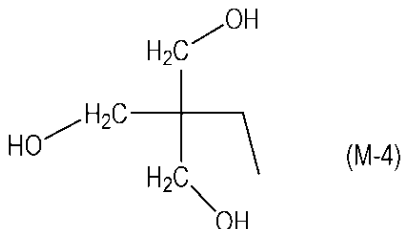
実施例 1 と同様にして導電層、下引き層、電荷発生層を形成した。

次に、以下の材料を用意した。

- ・構造式 (M - 1) で示される化合物 9 部
- ・下記構造式 (M - 4) で示される化合物 9 部
- ・ H A P R 2 0 - g - P C L の 7 0 w t % 酢酸エチル溶液 1 . 6 5 部
- ・シロキサン変性アクリル化合物 (商品名 : B Y K - 3 5 5 0 、 ビックケミー・ジャパン (株) 製) 0 . 2 部
- ・イソシアヌレート化合物デュラネート T P A - 1 0 0 1 . 9 3 部

30

【化 1 8】



40

これらを、2 - プロパノール 3 6 部及びテトラヒドロフラン 4 部の混合溶剤に溶解させることによって電荷輸送層用塗布液を調製した。

この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、1 2 0 °C で 1 時間乾燥することにより、膜厚が 1 5 μ m の電荷発生層を形成した。このようにして、比較例 1 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 6】

〔比較例 2〕

実施例 2 と同様にして導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層を形成した。

50

次に、以下の材料を用意した。

- ・構造式 (M - 1) で示される化合物 9 部
- ・構造式 (M - 4) で示される化合物 9 部
- ・H A P R 2 0 - g - P C L の 7 0 w t % 酢酸エチル溶液 1 . 6 5 部
- ・シロキサン変性アクリル化合物 (商品名: B Y K - 3 5 5 0、ビッケミー・ジャパン (株) 製) 0 . 2 部
- ・イソシアネート化合物デュラネート T P A - 1 0 0 1 . 9 3 部

これらを、2 - プロパノール 7 2 部及びテトラヒドロフラン 8 部の混合溶剤に溶解させることによって保護層用塗布液を調製した。

この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布し、1 2 0 で 1 時間乾燥することにより、膜厚が 3 μ m の保護層を形成した。このようにして、比較例 2 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 7 】

〔 比較例 3 〕

実施例 2 と同様にして導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層を形成した。

【 0 1 1 8 】

次に、以下の材料を用意した。

- ・構造式 (M - 1) で示される化合物 9 部
- ・構造式 (M - 2) で示される化合物 9 部
- ・修飾ポリロタキサン A 1 . 1 部
- ・シロキサン変性アクリル化合物 (商品名: B Y K - 3 5 5 0、ビッケミー・ジャパン (株) 製) 0 . 2 部

これらを、2 - プロパノール 7 2 部及びテトラヒドロフラン 8 部の混合溶剤に溶解させることによって保護層用塗布液を調製した。

この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 4 分間 3 5 で乾燥させた。その後、窒素雰囲気下にて、加速電圧 5 7 k V、ビーム電流 5 . 3 m A の条件で支持体 (被照射体) と電子線照射窓の距離を 2 5 m m とし、支持体 (被照射体) を 3 0 0 r p m の速度で回転させながら、4 . 8 秒間電子線を塗膜に照射した。なお、このときの電子線の吸収線量を測定したところ、2 0 k G y であった。その後、窒素雰囲気下にて、2 5 から 1 3 7 まで 1 0 秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った。電子線照射から、その後の加熱処理までの酸素濃度は 1 0 p p m 以下であった。次に、大気中において、塗膜の温度が 2 5 になるまで自然冷却し、塗膜の温度が 1 0 0 になる条件で 1 0 分間加熱処理を行い、膜厚 3 μ m の保護層を形成した。このようにして、比較例 3 の電子写真感光体を作製した。

【 0 1 1 9 】

なお、修飾ポリロタキサン A は以下の手順で合成した。ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル 2 0 g をトルエン中でヘキサメチレンジイソシアネート 6 g に結合させた後、エーテルによる再結晶で精製した。得られたイソシアネート化ポリエチレングリコールモノステアリン酸エステル 1 5 g を、ジメチルスルホキシド中に溶かしたポリロタキサン (P R 2 0) 5 0 0 m g と室温下で一晩反応させた後、エーテルによる再析出で精製し乾燥させ、修飾ポリロタキサン A を得た。

【 0 1 2 0 】

< 評価: 耐摩耗性 >

実施例 1 ~ 1 5 及び比較例 1 ~ 3 で作製した感光体を使用して、以下の条件で耐摩耗性を評価した。評価装置として、ヒューレットパッカード社製レーザービームプリンター (商品名 H P L a s e r J e t E n t e r p r i s e C o l o r M 5 5 3 d n) を用いて、電子写真感光体の回転速度を 3 5 0 m m / s e c となるように駆動系を改造した。温度 1 5 、相対湿度 1 0 % の低温低湿環境下にて、カートリッジに作製した電子写真感光体を装着し、印字率 1 % の A 4 テストパターンを用いて、1 万枚の連続通紙を行った。

膜厚測定には、キーエンス社製分光干渉変位タイプ多層膜厚測定器 (分光ユニット: S

10

20

30

40

50

I - T 8 0) を用いた。円筒状の電子写真感光体の母線方向及び周方向を 1 m m 間隔で測定し、その平均を取ることで電荷輸送層と保護層を合わせた膜厚を求めた。連続通紙前後の膜厚の差分を削れ量 (μ m) として算出した。削れ量が 0 . 2 μ m 以下で本発明の効果が得られていると判断した。

【 0 1 2 1 】

< 評価 : かぶり >

レーザービームプリンター (商品名 : H P L a s e r J e t E n t e r p r i s e C o l o r M 5 5 3 d n 、 ヒューレットパカード社製) を、電子写真感光体の帯電電位 (暗部電位) を調整できるように改造し、帯電電位 (暗部電位) を - 6 0 0 V に設定して評価装置として用いた。

10

上記で作製した電子写真感光体を評価装置のプロセカートリッジ (シアン色) に装着し、温度 2 3 、 相対湿度 5 0 % 環境下で、A 4 サイズの普通紙に対し、印字比率 1 % のテストチャートによる画像出力を行った。出力画像の白地部の反射濃度最悪値 F 1 と画像形成前の普通紙の反射平均濃度 F 0 を測定し、F 1 - F 0 の絶対値をかぶり値とした。濃度の測定には、反射濃度計 (商品名 : リフレクトメーターモデル T C - 6 D S 、 東京電色製) を用いた。数値が小さい程、かぶりの発生を抑制する効果が高いことを示す。なお、本発明においては、評価基準の A A ~ D を好ましいレベルとし、E を許容できないレベルとした。

A A : かぶり値が 1 . 0 未満であった

A : かぶり値が 1 . 0 以上 1 . 5 未満であった

20

B : かぶり値が 1 . 5 以上 2 . 0 未満であった

C : かぶり値が 2 . 0 以上 2 . 5 未満であった

D : かぶり値が 2 . 5 以上 5 . 0 未満であった

E : かぶり値が 5 . 0 以上であった。

【 0 1 2 2 】

耐摩耗性及びかぶりの発生の抑制の評価結果を以下の表 1 に示す。

【 表 1 】

表 1

	最表面層	最表面層の全質量に対する ポリロタキサンの含有量	ポリロタキサンの 環状分子	ポリロタキサンの 直鎖状分子	直鎖状分子 分子量	評価	
						削れ量 / μ m	かぶり
実施例 1	電荷輸送層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.12	A
実施例 2	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.09	AA
実施例 3	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.07	AA
実施例 4	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.13	AA
実施例 5	保護層	21%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.11	A
実施例 6	保護層	1%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.15	B
実施例 7	保護層	40%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.13	A
実施例 8	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	5,000	0.08	A
実施例 9	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	35,000	0.07	AA
実施例 10	保護層	5%	β-シクロデキストリン	ポリプロピレングリコール	5000	0.13	A
実施例 11	保護層	5%	γ-シクロデキストリン	ポリプロピレングリコール	5000	0.09	B
実施例 12	保護層	5%	β-シクロデキストリン	ポリブタジエン	2800	0.11	B
実施例 13	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.05	AA
実施例 14	保護層	0.4%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.18	B
実施例 15	保護層	47%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.17	B
比較例 1	電荷輸送層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.27	E
比較例 2	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.23	E
比較例 3	保護層	5%	α-シクロデキストリン	ポリエチレングリコール	20,000	0.28	D

30

40

【 符号の説明 】

【 0 1 2 3 】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光

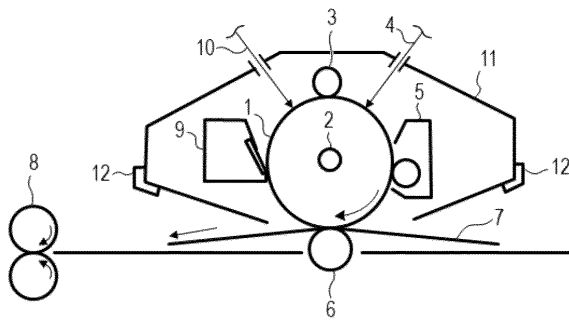
50

- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカトリッジ
- 12 案内手段
- 13 環状分子
- 14 鎖状分子
- 15 ブロック基

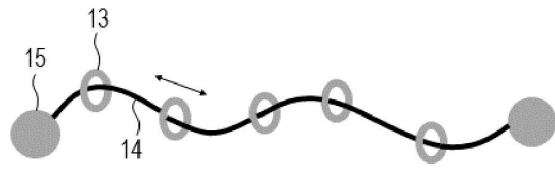
10

【図面】

【図 1】



【図 2】



20

30

40

50

フロントページの続き

- 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 西田 孟
- 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 野口 和範
- 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 晃洋
- 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 渡口 要
- 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 姉崎 隆志
- 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 辻 晴之
- 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 中澤 俊彦
- (56)参考文献 特開2012-181244(JP,A)
特開2011-248288(JP,A)
国際公開第2018/235771(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 5/147
G03G 5/05