

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6218519号
(P6218519)

(45) 発行日 平成29年10月25日(2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日(2017.10.6)

(51) Int. Cl.		F I	
G03G	5/147 (2006.01)	G03G	5/147 503
G03G	5/05 (2006.01)	G03G	5/05 104A
C01B	33/18 (2006.01)	G03G	5/147 504
		G03G	5/05 104B
		G03G	5/05 102

請求項の数 12 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-188430 (P2013-188430)	(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	平成25年9月11日(2013.9.11)	(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
(65) 公開番号	特開2014-95888 (P2014-95888A)	(74) 代理人	100096943 弁理士 臼井 伸一
(43) 公開日	平成26年5月22日(2014.5.22)	(74) 代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
審査請求日	平成28年8月8日(2016.8.8)	(74) 代理人	100107401 弁理士 高橋 誠一郎
(31) 優先権主張番号	特願2012-227217 (P2012-227217)	(74) 代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
(32) 優先日	平成24年10月12日(2012.10.12)	(74) 代理人	100128668 弁理士 齋藤 正巳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置、並びに化合物を吸着した粒子

(57) 【特許請求の範囲】

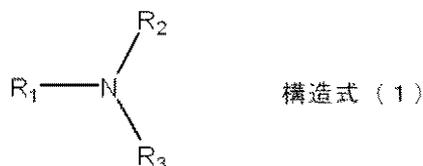
【請求項1】

導電性支持体及び該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、
該電子写真感光体の表面層が、化合物Aが吸着しているシリカ粒子を含有し、
該シリカ粒子は、体積平均粒径が0.1 μm以上4 μm以下、かつ、比表面積が400 m²/g以上1000 m²/g以下であり、

該化合物Aは、分子量が150以上550以下であり、かつ、構造式(1)で示される化合物である

ことを特徴とする電子写真感光体。

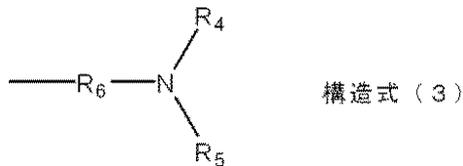
【化1】



(上記構造式(1)中、R₁~R₃は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、または構造式(3)で示される1価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

【化2】



(上記構造式(3)中、 R_4 と R_5 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R_6 は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、またはこれらを組み合わせた2価の基を示す。)

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

10

【請求項2】

導電性支持体及び該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、
 該電子写真感光体の表面層が、化合物Aが吸着しているシリカ粒子を含有し、
 該シリカ粒子は、体積平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下、かつ、比表面積が $400\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、

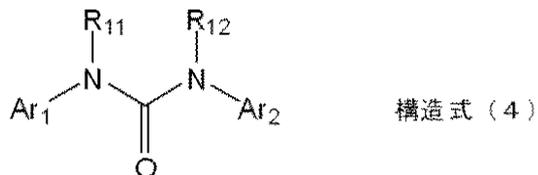
該化合物Aは、分子量150以上550以下のウレア化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】

前記ウレア化合物が、構造式(4)で示される化合物である請求項2に記載の電子写真感光体。

20

【化3】



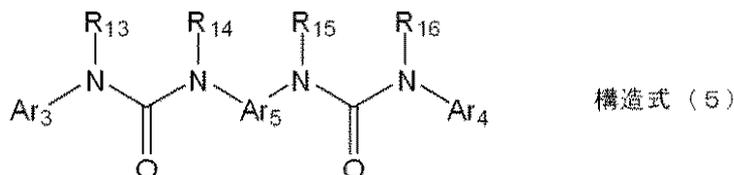
(上記構造式(4)中、 R_{11} と R_{12} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_1 と Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。)

30

【請求項4】

前記ウレア化合物が、構造式(5)で示される化合物である請求項2に記載の電子写真感光体。

【化4】



(上記構造式(5)中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 Ar_5 は、置換もしくは無置換のアリーレン基を示す。)

40

【請求項5】

前記 Ar_3 と Ar_4 が置換もしくは無置換のフェニル基であり、 Ar_5 がフェニレン基であり、 $R_{13} \sim R_{16}$ がメチル基である請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項6】

前記シリカ粒子の比表面積が $550\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1~5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記シリカ粒子が細孔を有し、かつ、平均細孔径が $5\ \text{nm}$ 以下である請求項1~6のい

50

ずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記化合物 A の吸着量が、前記シリカ粒子に前記化合物 A を吸着した粒子 100 質量部に対して、10 質量部以上 50 質量部以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 10】

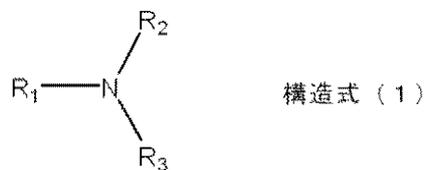
請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段、および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項 11】

分子量が 150 以上 550 以下である化合物 A を吸着しているシリカ粒子であって、該シリカ粒子は、体積平均粒径が 0.1 μm 以上 4 μm 以下、かつ、比表面積が 400 m²/g 以上 1000 m²/g 以下であり、

該化合物 A は、構造式 (1) で示される化合物、構造式 (4) で示される化合物、または、構造式 (5) で示される化合物であることを特徴とする粒子。

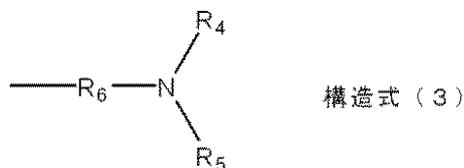
【化 5】



(上記構造式 (1) 中、R₁ ~ R₃ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、または構造式 (3) で示される 1 価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。

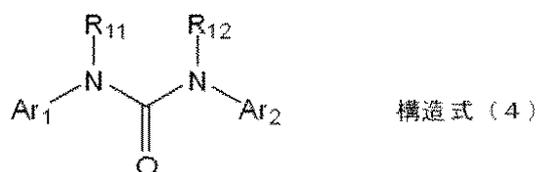
【化 6】



上記構造式 (3) 中、R₄ と R₅ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。R₆ は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリレン基、またはこれらを組み合わせた 2 価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。))

【化 7】



(上記構造式 (4) 中、R₁₁ と R₁₂ は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。Ar₁ と Ar₂ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を示す。)

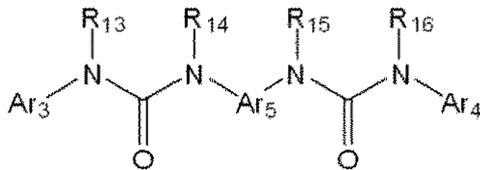
10

20

30

40

【化 8】



構造式 (5)

(上記構造式(5)中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 Ar_5 は、置換もしくは無置換のアリーレン基を示す。)

【請求項 1 2】

導電性支持体、及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体を製造する方法であって、該方法が、

シリカ粒子および分子量が150以上550以下である化合物Aを溶剤に混合し、ミリング処理して、該シリカ粒子に該化合物Aを吸着した粒子を得る工程、

該粒子を含む表面層用の塗布液を調製する工程、および

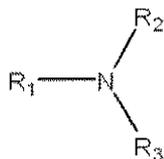
該表面層用の塗布液の塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて表面層を形成する工程、を有し、

該シリカ粒子は、体積平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下、かつ、比表面積が $400 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、

該化合物Aは、構造式(1)で示される化合物、構造式(4)で示される化合物、または、構造式(5)で示される化合物である

ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【化 9】

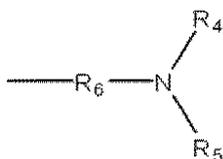


構造式 (1)

(上記構造式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、または構造式(3)で示される1価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。

【化 10】

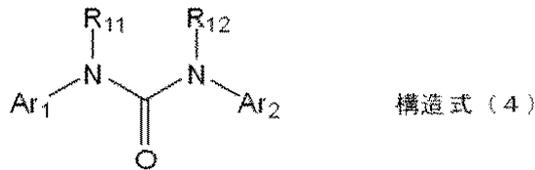


構造式 (3)

上記構造式(3)中、 R_4 と R_5 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R_6 は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、またはこれらを組み合わせた2価の基を示す。

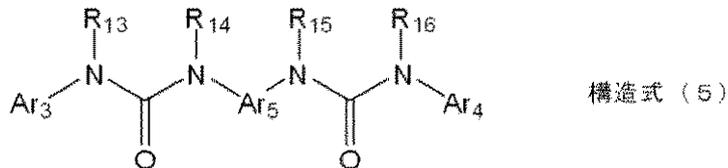
前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

【化 1 1】



(上記構造式(4)中、 R_{11} と R_{12} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_1 と Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。)

【化 1 2】



(上記構造式(5)中、 R_{13} ~ R_{16} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 Ar_5 は、置換もしくは無置換のアリール基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体及び電子写真感光体の製造方法に関する。また、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。また、化合物を吸着した粒子に関する。

【0002】

電子写真装置に搭載される電子写真感光体には、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あり、これまで幅広い検討がなされてきた。特に、電子写真感光体の長寿命化や高画質化を目的として、電子写真感光体の耐久性を向上させることが試みられている。

【0003】

電子写真感光体の寿命を改善する方法として、電荷輸送層に用いられる樹脂の高強度化、さらには硬化性保護層を導入する方法などが提案されている。しかしながら、層の耐摩耗性を向上していくと画像流れが発生するといった問題がある。この画像流れは、静電潜像がぼやけることによって、出力画像がぼやける現象である。これは、帯電によって生成される放電生成物が電子写真感光体の表面に残留して、電子写真感光体表面の構成材料を変質させることが原因であると考えられている。

【0004】

この画像流れを抑制する手段として、電子写真感光体に酸化防止剤や塩基性化合物を含有させる方法が挙げられる。特許文献1では、硬化性樹脂を含有する電子写真感光体の表面層に、特定のアミン化合物を含有させて画像流れを抑制する方法が提案されている。また、特許文献2では、画像流れの抑制に有効な物質を中空粒子に担持させる製造法が提案されている。さらに、特許文献3には、機械的耐久性と画像流れの抑制を改善するために、金属酸化物粒子と酸掃去剤(acid scavenger)を含有した保護層が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-279678号公報

【特許文献2】特開2011-118046号公報

【特許文献3】特開2010-139618号公報

【非特許文献】

【0006】

10

20

30

40

50

【非特許文献1】The Journal of American Chemical Society, 60, 309, (1938)

【非特許文献2】The Journal of American Chemical Society, 73, 373, (1951)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、特許文献1、3に記載のように第3級アミン化合物や酸化防止剤を添加すると電位安定性や画像流れの抑制効果が十分ではなく、また、硬化が十分に進まずに機械的耐久性が低下しやすい場合があることがわかった。特許文献2に記載の電子写真感光体は、画像流れの抑制に有効な物質が中空粒子の表面に存在しないため、電位安定性への影響や硬化への影響が少ない反面、画像流れに対する抑制効果が十分ではない場合があることがわかった。

10

【0008】

そこで、本発明の目的は、機械的耐久性および電位安定性に優れ、かつ、画像流れを抑制することが可能な電子写真感光体、ならびに電子写真感光体の製造方法を提供することにある。また、前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。本発明の他の目的は、化合物を吸着した粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明の一態様によれば、導電性支持体及び該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、

該電子写真感光体の表面層が、化合物Aが吸着しているシリカ粒子を含有し、

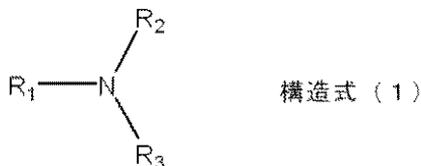
該シリカ粒子は、体積平均粒径が0.1 μm以上4 μm以下、かつ、比表面積が400 m²/g以上1000 m²/g以下であり、

該化合物Aは、分子量が150以上550以下であり、かつ、構造式(1)で示される化合物である

ことを特徴とする電子写真感光体である。

【化1】

30

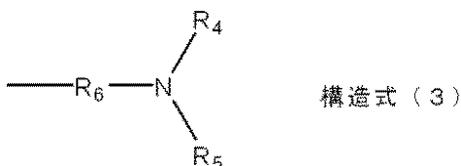


(上記構造式(1)中、R₁~R₃は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、または構造式(3)で示される1価の基を示す。)

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

40

【化2】



(上記構造式(3)中、R₄とR₅は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。R₆は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、またはこれらを組み合わせた2価の基を示す。)

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であ

50

り、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

また、本発明の別の態様によれば、導電性支持体及び該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、

該電子写真感光体の表面層が、化合物Aが吸着しているシリカ粒子を含有し、

該シリカ粒子は、体積平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下、かつ、比表面積が $400\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、

該化合物Aは、分子量150以上550以下のウレア化合物であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0010】

また、本発明の他の態様によれば、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つ的手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジである。

【0011】

また、本発明の更に他の態様によれば、上記電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段、および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置である。

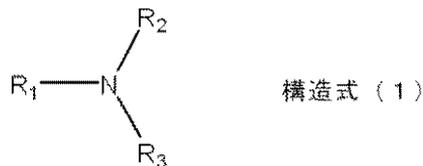
【0012】

また、本発明の他の態様によれば、分子量が150以上550以下である化合物Aを吸着しているシリカ粒子であって、

該シリカ粒子は、体積平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下、かつ、比表面積が $400\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、

該化合物Aは、構造式(1)で示される化合物、構造式(4)で示される化合物、または、構造式(5)で示される化合物であることを特徴とする粒子である。

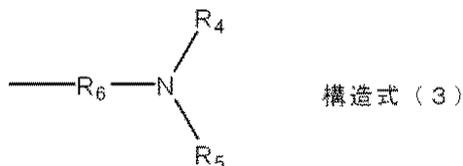
【化3】



(上記構造式(1)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、または構造式(3)で示される1価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

【化4】



上記構造式(3)中、 R_4 と R_5 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R_6 は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、またはこれらを組み合わせた2価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

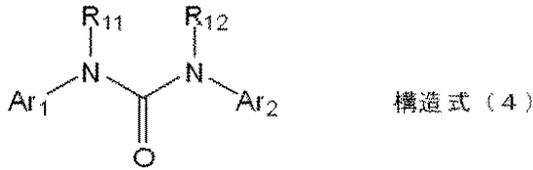
10

20

30

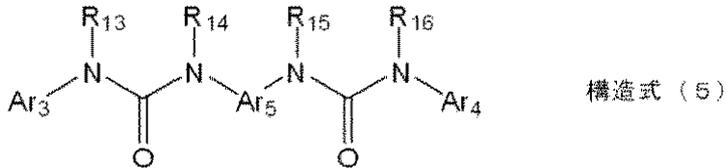
40

【化5】



(上記構造式(4)中、 R_{11} と R_{12} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_1 と Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。)

【化6】



(上記構造式(5)中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリール基を示す。 Ar_5 は、置換もしくは無置換のアリーレン基を示す。)

【0013】

また、本発明の他の態様によれば、導電性支持体、及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体を製造する方法であって、該方法が、

シリカ粒子および分子量が150以上550以下である化合物Aを溶剤に混合し、ミリング処理して、該シリカ粒子に該化合物Aを吸着した粒子を得る工程、

該粒子を含む表面層用の塗布液を調製する工程、および

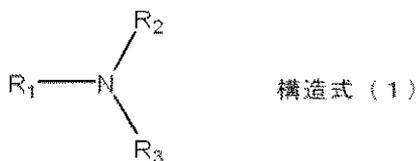
該表面層用の塗布液の塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて表面層を形成する工程、を有し、

該シリカ粒子は、体積平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下、かつ、比表面積が $400 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、

該化合物Aは、構造式(1)で示される化合物、構造式(4)で示される化合物、または、構造式(5)で示される化合物である

ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

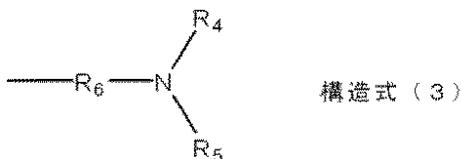
【化7】



(上記構造式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、または構造式(3)で示される1価の基を示す。

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリール基であり、前記置換アリール基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。

【化8】



上記構造式(3)中、 R_4 と R_5 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R_6 は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、またはこれらを組み合わせた2価の基を示す。

10

20

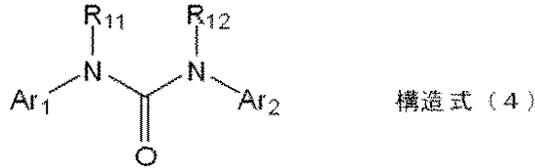
30

40

50

前記置換アルキル基の置換基は、アルコキシ基、ハロゲン原子、またはアリアル基であり、前記置換アリアル基の置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、またはハロゲン原子である。)

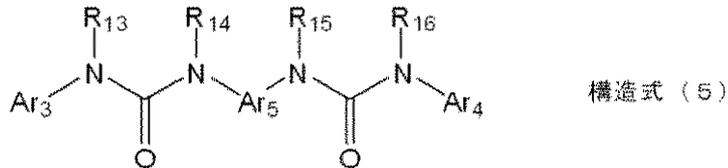
【化 9】



(上記構造式(4)中、 R_{11} と R_{12} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_1 と Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリアル基を示す。)

10

【化 10】



(上記構造式(5)中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアリアル基を示す。 Ar_5 は、置換もしくは無置換のアリール基を示す。)

20

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、電子写真感光体の表面層に上記粒子を用いることで、高速出力スピードの複写機やプリンターにて長期使用した際にも、機械的耐久性、電気的耐久性、画像流れの抑制を高い次元で満足する高性能な電子写真感光体、その製造方法を提供することができる。また、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することができる。さらに、機械的耐久性の向上、画像流れを抑制できる高機能な粒子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係る電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【図2】本発明に係る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。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に本発明について詳しく説明する。

【0017】

支持体及び該支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が、シリカ粒子に化合物Aを吸着した粒子を含有する。該シリカ粒子は、体積平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下、かつ、比表面積が $400 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000 \text{m}^2/\text{g}$ 以下である。そして、該化合物Aは、分子量が150以上550以下であり、かつ、第3級アミン化合物及びウレア化合物からなる群より選択される少なくとも1種である。

40

【0018】

本発明者らは、本発明の電子写真感光体において、機械的耐久性および電位安定性の向上と、画像流れの抑制とを両立できる理由を以下に説明する。

【0019】

電子写真感光体の表面層に酸化防止剤や塩基性化合物を含有させることにより画像流れを抑制することはこれまでに報告されている。しかしながら、単に表面層に酸化防止剤や塩基性化合物を含有させてしまうと、電子写真感光体の電位安定性と機械的耐久性が低下してしまう場合が多い。そこで、電子写真感光体の機械的耐久性を向上させる目的で、酸

50

化防止剤や塩基性化合物を硬化性樹脂と組み合わせる手法があるが、酸化防止剤や塩基性化合物は硬化反応を抑制させてしまい、その結果、電子写真感光体の機械的耐久性が低下しやすい場合がある。

【0020】

そこで本発明者は、上記範囲の体積平均粒径、かつ、上記範囲の比表面積を有することで、細孔を多く有し多孔性を示すシリカ粒子に、画像流れ抑制効果が高く、シリカ粒子への吸着力が強い上記化合物Aをシリカ粒子に吸着させた粒子を用いた。このシリカ粒子に化合物Aを吸着した粒子を表面層に含有させることで、画像流れ抑制効果を発現することを見出した。さらなる効果として、シリカ粒子に化合物Aを吸着した粒子（以下、吸着粒子とも称する）を用いることで、電子写真感光体の電位安定性を損なうこと無く、機械耐久性の向上をも付与することができたと考えている。

10

【0021】

より好ましいシリカ粒子としては、比表面積が $550\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。さらには、体積平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $760\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。シリカ粒子の比表面積が $550\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、シリカ粒子に化合物Aを吸着した粒子において、電子写真感光体の表面層中に含まれる上記化合物Aとの接触面積が増加し、画像流れ抑制効果が強くなるため、より好ましい。

【0022】

また、シリカ粒子が細孔を有し、平均細孔径が 5 nm 以下であると、上記化合物Aが吸着する量が多くなるため好ましく、さらに 1 nm 以上 5 nm 以下の平均細孔径を有するシリカ粒子であることがより好ましい。その中でも、 3 nm 以上 6 nm 以下の平均細孔径を有するシリカ粒子であることが好ましく、 3 nm 以上 5 nm 以下の平均細孔径を有するシリカ粒子であることがより好ましい。

20

【0023】

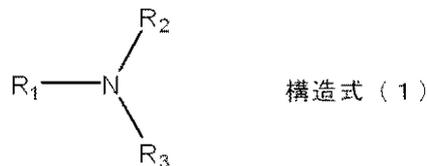
化合物Aは、分子量が 150 以上 550 以下であり、第3級アミン化合物及びウレア化合物からなる群より選択される少なくとも1種である。より好ましくは、分子量が 240 以上 448 以下である。

【0024】

分子量 150 以上 550 以下の第3級アミン化合物の中で、下記構造式(1)で示される化合物であることが電位安定性の低下が少なく、画像流れ抑制効果の点でもより好ましい。

30

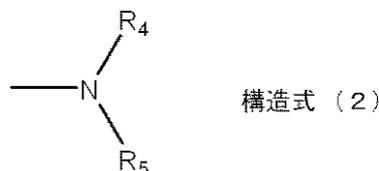
【化1】



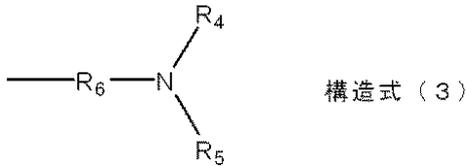
構造式(1)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、下記構造式(2)、または下記構造式(3)で示される1価の基を示す。

40

【化2】



【化3】



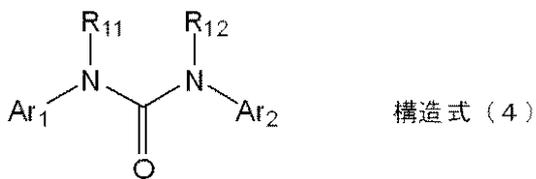
構造式 (2) および (3) 中、 R_4 と R_5 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 R_6 は、置換若しくは無置換のアルキレン基、置換若しくは無置換のアリーレン基、またはこれら (置換若しくは無置換のアルキレン基と置換若しくは無置換のアリーレン基) を組み合わせた 2 個の基を示す。

10

【0025】

また、分子量 150 以上 550 以下のウレア化合物の中で、下記構造式 (4) で示される化合物であることがより好ましい。

【化4】



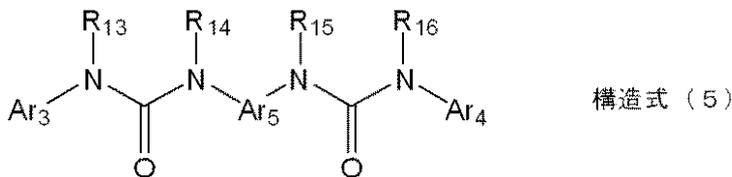
構造式 (4) 中、 R_{11} と R_{12} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_1 と Ar_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を示す。

20

【0026】

また、分子量 150 以上 550 以下のウレア化合物の中で、下記構造式 (5) で示される化合物であることがより好ましい。

【化5】



構造式 (5) 中、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を示す。 Ar_5 は、置換若しくは無置換のアリーレン基を示す。

30

【0027】

さらに、上記構造式 (5) 中の Ar_3 と Ar_4 が置換若しくは無置換のフェニル基であり、 Ar_5 がフェニレン基であり、 $R_{13} \sim R_{16}$ がメチル基であることがより好ましい。

【0028】

また、上記化合物 A の吸着量は、シリカ粒子に化合物 A を吸着した粒子 100 質量部に対して 10 質量% 以上 50 質量% 以下 (10 質量部以上 50 質量部以下) の割合で吸着していることが、機械的強度と画像流れ抑制との両立の点で好ましい。さらに好ましくは、11 質量% 以上 40 質量% 以下 (11 質量部以上 40 質量部以下) である。

40

【0029】

構造式 (1) ~ (5) 中、アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基などが挙げられる。置換基を有したアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基などのアルコキシ置換アルキル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基などのハロゲン置換アルキル基、ベンジル基、フェネチル基、*p*-メチルベンジル基などのアリール置換アルキル基などが挙げられる。

【0030】

構造式 (1) ~ (5) 中、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、フルオ

50

レニル基、ナフチレン基などが挙げられる。置換基を有したアリール基としては、トリル基、キシリル基などのアルキル置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシ置換アリール基、ジメチルアミノフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基などのアルキルアミノ置換アリール基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基などのハロゲン置換アリール基などが挙げられる。

【0031】

構造式(3)および(5)中、アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、フェナンスリレン基などが挙げられる。置換基を有したアリーレン基としては、メチルフェニレン基などのアルキル置換アリーレン基、クロロフェニレン基などのハロゲン置換アリーレン基などが挙げられる。

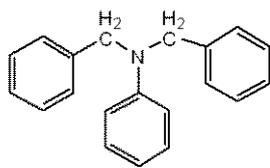
10

【0032】

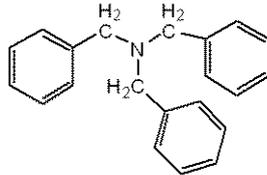
以下に、本発明で好ましく用いられる分子量150以上550以下の第3級アミン化合物、およびウレア化合物の具体例(例示化合物)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0033】

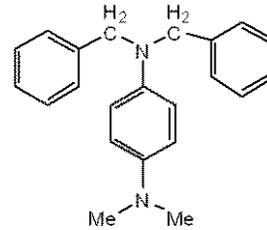
【化6】



例示化合物(1-1)

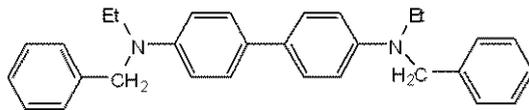


例示化合物(1-2)



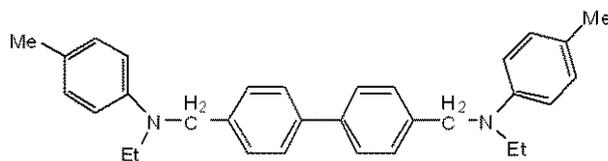
例示化合物(1-3)

20

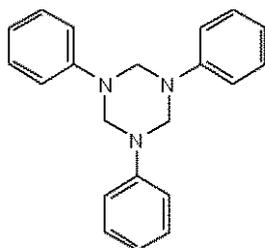


例示化合物(1-4)

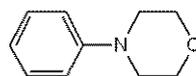
30



例示化合物(1-5)



例示化合物(1-6)

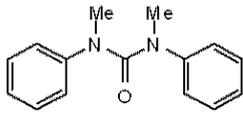


例示化合物(1-7)

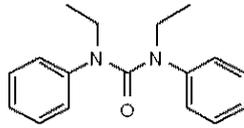
40

【0034】

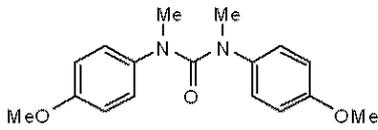
【化7】



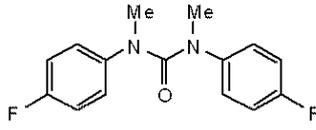
例示化合物(2-1)



例示化合物(2-2)

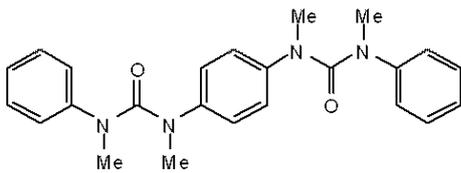


例示化合物(2-3)

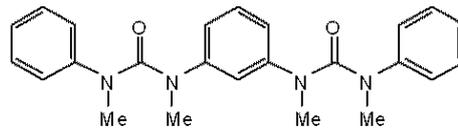


例示化合物(2-4)

10

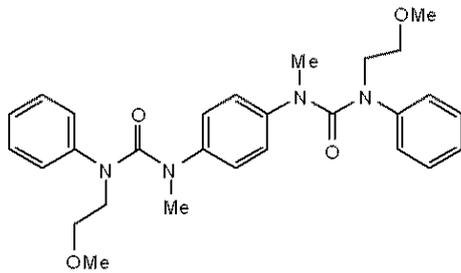


例示化合物(2-5)

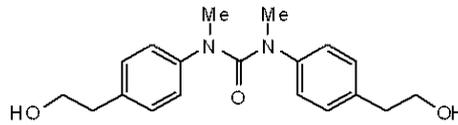


例示化合物(2-6)

20

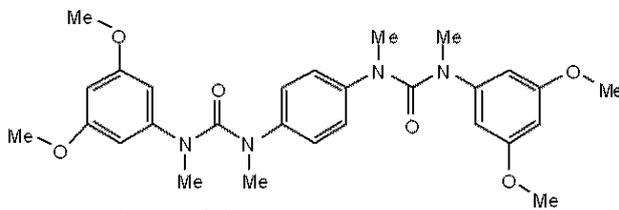


例示化合物(2-7)

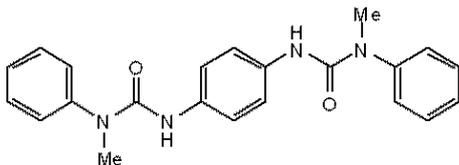


例示化合物(2-8)

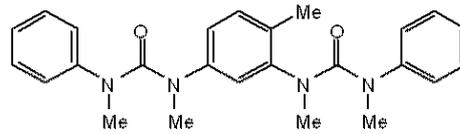
30



例示化合物(2-9)

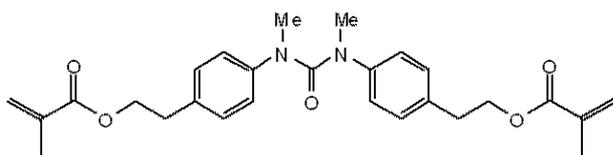


例示化合物(2-10)



例示化合物(2-11)

40



例示化合物(2-12)

【0035】

50

上記例示化合物中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示す。

【0036】

上記化合物の中でも、例示化合物(1-1)~(1-5)の第3級アミン化合物、および例示化合物(2-1)~(2-9)のウレア化合物が本発明の効果が十分得られるためより好ましい。特に例示化合物(2-5)、(2-6)が、好ましい。

【0037】

また、シリカ粒子に上記化合物Aを吸着した粒子とは、多孔性シリカ粒子に上記化合物Aを化学的(化学吸着)または物理的(物理吸着)に吸着した粒子のことである。

【0038】

シリカ粒子の体積平均粒径の測定については、まずシリカ粒子濃度が3質量%となるようにシリカ粒子をイオン交換水中に分散させ、超音波分散機で約5分間処理して測定液を調製する。次に、光散乱回折式の粒度分布測定装置(コールター社製、コールターLS-230)を用いて、体積基準平均径を測定し、この値を体積平均粒径として採用した。なお、測定に際しては、分散媒である水の屈折率を1.332、シリカの屈折率を1.458とした。

また、シリカ粒子の比表面積とは、非特許文献1に記載のBRUNAUER-EMMETT-TELLER法から確立されたASTM規格D3663-78に基づき窒素吸着によって求めた(所謂、BET法)比表面積を意味する。

また、シリカ粒子の平均細孔径とは、窒素吸着によって測定される細孔分布(Barratt-Joyner-Halenda:BJHモデル)のピークを示す値のことを示す。BJHモデルに基づく窒素の吸着-脱着等温式は、E.P.Barrett,L.G.Joyner及びP.P.Halendaによって非特許文献2に記載されている。

【0039】

体積平均粒径が0.1μm以上4μm以下、かつ、比表面積が400m²/g以上1000m²/g以下のシリカ粒子の一例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

製品名:キャリアクトG-3(富士シリシア化学(株)製、比表面積600m²/g、平均粒子径3μm、平均細孔径3nm)

製品名:キャリアクトG-6(富士シリシア化学(株)製、比表面積500m²/g、平均粒子径3μm、平均細孔径6nm)

製品名:サイリシア710(富士シリシア化学(株)製、比表面積700m²/g、平均粒子径2.8μm、平均細孔径2.5nm)

製品名:多孔性シリカ(楠本化成(株)製、比表面積760m²/g、平均粒子径4μm、メソ直径7.1nm、細孔直径1.7nm)

製品名:ナノポーラスシリカ(住友大阪セメント(株)製、比表面積970m²/g、平均粒子径0.05μm、平均細孔径3nm)。

【0040】

次に、シリカ粒子に化合物Aを吸着した粒子の製造方法について説明する。

化合物Aを体積平均粒径が0.1μm以上4μm以下、かつ、比表面積が400m²/g以上1000m²/g以下のシリカ粒子と共に溶剤中で、攪拌処理または加熱処理した後、溶剤をろ過等で分離、乾燥することにより得られる。使用する溶剤並びに上記化合物及びシリカ粒子の比率は、上記化合物の溶解性を考慮して選定される。

【0041】

シリカ粒子が化合物Aを吸着しているかどうかについて、本発明においては、得られた粒子を熱重量(TG)測定しデータを解析することにより決定した。

例えば、まず、吸着処理した粒子、吸着処理前のシリカ粒子、および吸着したい化合物Aを個別にTG測定する。そして、吸着処理した粒子で得られたTG測定結果が、吸着処理前のシリカ粒子と吸着したい化合物Aの測定結果を単に所定の比率で混合したものと解釈できる場合、この粒子は、シリカ粒子と化合物Aとの混合物、または、シリカ粒子表面に化合物Aが単に付着しているものであると判断することができる。

一方、吸着処理した粒子で得られたTG測定結果が、化合物A単独の昇華温度より高温で重量減少が生じていれば、化合物Aがシリカ粒子に吸着していると判断することができる。

【0042】

本発明のTG測定は、次の条件で行ったものである。

[TG測定]

使用測定機：セイコー電子工業（株）製、TG/DTA同時測定装置（商品名：TG/DTA220U）

雰囲気：窒素気流下（ $300\text{m}^2/\text{min}$ ）

測定範囲：35 から600

昇温スピード：10 /min

10

【0043】

電子写真感光体は、支持体及び該支持体上に形成された感光層を有する（図1（a）および（b））。感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する単層型感光層と、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とに分離した積層型（機能分離型）感光層とが挙げられる。電子写真感光体においては、積層型感光層が好ましい。また、電荷輸送層自体を積層構成とすることができる。また、電荷輸送層上に保護層を形成してもよい。

【0044】

支持体101上には、感光層105（電荷発生層102、電荷輸送層103）が形成される。電荷輸送層103上には、保護層104を設けてもよい。必要に応じて、支持体101と電荷発生層102の間に、中間層（下引き層）を設けてもよい。

20

【0045】

電子写真感光体の表面層とは、最表面に位置する層を意味する。例えば、図1（a）に示す層構成の電子写真感光体の場合、電子写真感光体の表面層は電荷輸送層103である。また、図1（b）に示す層構成の電子写真感光体の場合、電子写真感光体の表面層は保護層104である。

【0046】

電子写真感光体において、表面層は、吸着粒子を結着樹脂に分散し、必要に応じて電荷輸送物質を溶剤に加え溶解させた溶液に分散することによって得られる表面層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることによって形成することができる。または、吸着粒子を連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を溶剤に溶解させた溶液に分散することによって得られる表面層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合反応させることによって形成することもできる。本発明においては、機械的耐久性の観点から、同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する化合物を重合反応させて得られる重合体と、吸着粒子を含有する表面層が好ましい。

30

【0047】

同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する化合物は、電荷輸送物質であることが好ましい。また、多官能モノマー（同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有し、電荷輸送能を有さない化合物）を併用することで機械的強度を向上させられる場合には、電荷輸送物質としては、連鎖重合性官能基を1つだけ有する化合物を用いることができる。

40

【0048】

電荷輸送物質（電荷輸送性化合物）としては、アリーール基またはヘテロアリーール基を有するものが一般的である。例えば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアアリーールアミン誘導体、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体などが挙げられる。

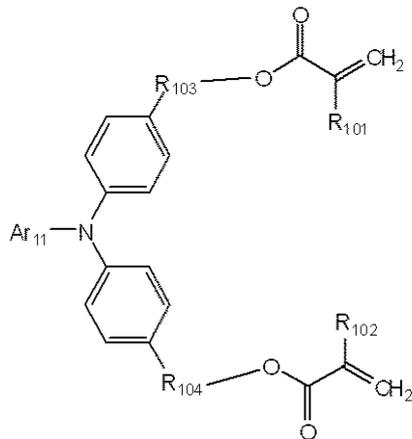
【0049】

連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質として好ましくは、特開2000-06642

50

5号公報、特開2000-206715号公報、特開2000-206716号公報に開示されている化合物である。さらに、下記構造式(6)で示される化合物であることが機械的耐久性、電氣的安定性の面で特に好ましい。

【化8】



構造式(6)

10

構造式(6)中、 Ar_{11} は、アルキル基、及び/又はアルコキシ基を有しても良いアリール基を示す。 R_{101} 、 R_{102} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 R_{103} 、 R_{104} は、それぞれ独立に、炭素数が1から4のアルキレン基を示す。アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

20

【0050】

表面層に用いられる結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アガロース樹脂、セルロース樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0051】

表面層に用いられる電荷輸送物質としては、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、チアゾール化合物、トリアリルメタン化合物などが挙げられる。

30

【0052】

表面層用塗布液に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ系溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、単独または2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0053】

電子写真感光体の表面層には、各種添加剤を添加することができる。添加剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂微粒子やフッ化カーボンなどの潤滑剤、重合反応開始剤や重合反応停止剤などの重合制御剤が挙げられる。

【0054】

次に、電子写真感光体の構成について説明する。

【0055】

〔支持体〕

電子写真感光体の支持体(導電性支持体)としては、例えば、アルミニウム、ステンレ

50

ス、ニッケルなどの金属または合金が挙げられる。また、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂の絶縁性支持体上にアルミニウム、銅などの金属あるいは、酸化インジウム、酸化スズなどの導電材料の薄膜を形成したものが挙げられる。カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子のような導電性粒子を樹脂などに含浸したものや、導電性結着樹脂を有するプラスチックを用いることもできる。支持体の形状としては、円筒状、シート状が挙げられるが、円筒状が好ましい。また、干渉縞を抑制するために、支持体はその表面を適度に荒らしておくことが好ましい。具体的には、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理を行った支持体を用いることが好ましい。

【0056】

電子写真感光体においては、支持体と、感光層または下引き層との間には、導電層を設けてもよい。導電層は、導電性粒子および樹脂を含有する導電層用塗布液を支持体上に塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることによって形成することができ、導電層中には導電性粒子を含む粉体が含有される。導電性粒子としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀、などの金属や合金の粉体や、酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体が挙げられる。また、干渉縞を抑制するために表面粗し付与粒子を含有させてもよい。

10

【0057】

導電層に用いられる樹脂としては、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、メラミン樹脂などが挙げられる。

20

【0058】

導電層用塗布液に用いられる溶剤としては、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤および芳香族炭化水素溶剤が挙げられる。導電層の膜厚は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0059】

電子写真感光体は、支持体または導電層と、感光層との間に下引き層を設けてもよい。下引き層は、樹脂を含有する下引き層用塗布液を支持体上、または導電層上に塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥または硬化させることによって形成することができる。

【0060】

下引き層に用いられる樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ-N-ビニルイミダゾール樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、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、ポリアミド樹脂、N-メトキシメチル化6ナイロン、共重合ナイロン、にかわ、ゼラチンなどが挙げられる。また、下引き層に上述の導電性粒子を含有させることもできる。

30

【0061】

下引き層用塗布液の溶剤としては、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、及び芳香族炭化水素溶剤が挙げられる。下引き層の膜厚は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\sim 20\ \mu\text{m}$ がより好ましい。また、下引き層には、半導電性粒子、電子輸送物質、あるいは電子受容性物質を含有させてもよい。

【0062】

〔感光層〕

支持体、導電層または下引き層上には、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）が形成される。

40

【0063】

電荷発生物質としては、ピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン化合物、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノ顔料、ピラントロン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、キノシアニン顔料などが挙げられる。これらの中でも、ガリウムフタロシアニンが好ましい。さらには、高感度の観点から、CuK特性X線回折におけるブラッグ角($2\ \pm 0.2^\circ$)の 7.4° および 28.2° 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結晶がより好ましい。

50

【0064】

積層型感光層において、電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニル化合物の重合体や共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルベンザール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン樹脂、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、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは単独、混合または共重合体として1種または2種以上用いることができる。

【0065】

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

10

【0066】

電荷発生層において、電荷発生物質と結着樹脂との割合は、電荷発生物質1質量部に対して、結着樹脂が0.2質量部以上2質量部以下であることが好ましい。また、分散方法としては、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルを用いた方法が挙げられる。

【0067】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、例えば、アルコール系溶剤、スルホキンド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。電荷発生層の膜厚は、0.01 μm 以上5 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以上1 μm 以下であることがより好ましい。種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。

20

【0068】

積層型感光層の電子写真感光体において、電荷発生層上には電荷輸送層が形成される。図1(a)のように電荷輸送層が表面層である場合、電荷輸送層は、電荷輸送物質、及び結着樹脂を溶剤に溶解させた溶液に、吸着粒子を分散することによって得られる電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることによって形成することができる。または、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を溶剤に溶解させた溶液に、吸着粒子を分散することによって得られる電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合反応させることによって得られる。なお、図1(b)に示すように、電荷輸送層上に保護層が形成され、保護層が表面層である場合は、電荷輸送層は、電荷輸送物質と結着樹脂を含有する電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることで形成することができる。

30

【0069】

電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質としては、上述の表面層で用いられる電荷輸送物質と同様のものが挙げられる。

【0070】

電荷輸送層に用いられる連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質は、上述の表面層で用いられる連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質と同様のものが挙げられる。連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質は、電荷輸送層用塗布液の全固形分に対して、20質量%以上99質量%以下であることが好ましい。

40

【0071】

積層型感光層において電荷輸送層に用いられる結着樹脂は、上述の表面層で用いられる結着樹脂と同様のものが挙げられる。

【0072】

電荷輸送層における電荷輸送物質の割合は、電荷輸送層の全質量に対して、電荷輸送物質が30質量%以上70質量%以下が好ましい。

【0073】

電荷輸送層における吸着粒子の割合は、電荷輸送層の全重量に対して、吸着粒子が2質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

50

【0074】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤および芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。電荷輸送層の膜厚は、5 μm 以上40 μm 以下であることが好ましい。

【0075】

本発明において、電荷輸送層上には保護層を設けてもよい。保護層は、結着樹脂と、必要に応じて電荷輸送物質とを溶剤に溶解させた溶液に、吸着粒子を分散することによって得られる保護層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を溶剤に溶解させた溶液に、吸着粒子を分散させることによって得られる保護層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合反応させることによって形成することもできる。

10

【0076】

保護層で用いられる電荷輸送物質は、上述の表面層で用いられる電荷輸送物質と同様のものが挙げられる。電荷輸送物質の割合は、保護層の全質量に対して、電荷輸送物質が30質量%以上70質量%以下が好ましい。

【0077】

保護層で用いられる結着樹脂は、上述の表面層で用いられる結着樹脂と同様のものが挙げられる。

【0078】

保護層で用いられる連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質は、上述の表面層で用いられる連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質と同様のものが挙げられる。連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質の割合は、保護層用塗布液の全固形分に対して、20質量%以上99質量%以下であることが好ましい。

20

【0079】

保護層における吸着粒子の割合は、保護層の全重量に対して、吸着粒子が5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

【0080】

保護層の膜厚は、2 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。

【0081】

上記各層の塗布液を塗布する際は、浸漬塗布法（ディッピング法）、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法などの塗布方法を用いることができる。

30

【0082】

表面層を形成する際に、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合反応させる手段としては、以下の通りである。吸着粒子、および連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を含有する表面層用塗布液の塗膜を形成し、塗膜を乾燥させ、連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合させることによって表面層を形成する。

【0083】

連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質の重合は、熱、光（紫外線など）、または放射線（電子線など）を用いて行うことができる。これらの中でも、必ずしも重合開始剤を用いる必要のない、放射線を用いた重合が好ましく、電子線を用いた重合がより好ましい。

40

【0084】

電子線を用いて重合させると、非常に高密度な3次元網目構造が形成し、良好な電位安定性が得られる。また、短時間でかつ効率的な重合反応であるがゆえに生産性も高い。さらには、電子線透過性の制御をしやすいため、厚膜時や添加剤などの遮蔽物質が表面層中に存在する時などの重合阻害の影響が小さい。ただし、連鎖重合性官能基の種類や中心骨格の種類によっては重合反応が進行しにくい場合があり、その際には影響のない範囲内で重合開始剤を添加することもできる。電子線を照射する場合、加速器としてはスキャニング型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型、パルス型及びラミナー型のいずれの形

50

式も使用することができる。

【0085】

電子線を照射する場合に、好ましい照射条件は以下の通りである。加速電圧は120KV以下が好ましく、より好ましくは80KV以下である。また電子線の吸収線量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ Gyであることが好ましく、更には $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ Gyが好ましい。

【0086】

また、電子線を用いて連鎖重合性官能基を有する電荷輸送物質を重合させる場合、酸素による重合阻害作用を取り除く目的で、不活性ガス雰囲気中で電子線を照射した後、不活性ガス雰囲気中で加熱することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。

10

【0087】

図2に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。

【0088】

図2において、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（プロセススピード）をもって回転駆動される。電子写真感光体1は、回転過程において、帯電手段（一次帯電手段）3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受ける。次いで、帯電された電子写真感光体の表面は、スリット露光やレーザービーム走査露光などの像露光手段（不図示）から出力される、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された像露光4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面には、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

20

【0089】

電子写真感光体上に形成された静電潜像は、次いで現像手段5内に收容されたトナーで正規現像または反転現像によりトナー像として顕像化される。電子写真感光体1の表面に形成担持されているトナー像は、転写手段6により転写材7に順次転写されていく。ここで、転写材7は、不図示の給紙部から電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて、電子写真感光体1と転写手段6との間に給送される。また、転写手段6には、バイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。また、転写手段は、一次転写部材、中間転写体および二次転写部材を有する中間転写方式の転写手段であってよい。

30

【0090】

トナー像の転写を受けた転写材7は、電子写真感光体の表面から分離され、定着手段8へ搬送されて、トナー像の定着処理を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として電子写真装置外へプリントアウトされる。

【0091】

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9によって電子写真感光体上に転写されずに残存した転写残りトナーなどの付着物の除去を受けて清浄面化される。転写残りトナーを現像手段などで回収することもできる。さらに必要に応じて、トナー像転写後の電子写真感光体の表面は、前露光手段（不図示）からの前露光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ではない。

40

【0092】

本発明においては、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9などの構成要素のうち、複数の要素を容器に納めてプロセスカートリッジとしてもよい。また、該プロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に装着する構成であってよい。例えば、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9からなる群より選択される少なくとも1つの手段を電子写真感光体1とともに一体に支持してプロセスカートリッジ化する。このプロセスカートリッジ11を電子写真装置本体のレールなどの案内手段12を用

50

いて電子写真装置本体に着脱自在な構成にすることができる。

【実施例】

【0093】

以下、製造例、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、例中の「部」は「質量部」を意味する。

また、実施例および比較例中の膜厚は、渦電流式膜厚計（商品名：Fischer scope、フィッシャーインスツルメント社製）を用いて、または、単位面積当たりの質量からの比重換算によって求めた。

【0094】

製造例 1

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（商品名：キャリアクト G-3、平均細孔径 3 nm 、富士シリシア化学（株）製。）10部、例示化合物（2-1）12部、および酢酸エチル60部をボールミルでミリング処理を24時間行った。静置24時間後、生成物をろ取り、ろ過器上でn-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を得た。

ここで得られた吸着粒子のTG測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-1）単独の昇華終了温度である 210 より高い 350 まで上昇し、例示化合物（2-1）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（2-1）の含有量は吸着粒子中 39 質量%であった。

【0095】

製造例 2

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（商品名：キャリアクト G-6、平均細孔径 6 nm 、富士シリシア化学（株）製。）5部、例示化合物（2-1）3部、および酢酸エチル30部をボールミルでミリング処理を24時間行った。静置24時間後、生成物をろ取り、ろ過器上でn-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を5.7部得た。

ここで得られた吸着粒子のTG測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-1）単独の昇華終了温度である 210 より高い 330 まで上昇し、例示化合物（2-1）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（2-1）の含有量は吸着粒子中 18 質量%であった。

【0096】

製造例 3

体積平均粒径 $4 \mu\text{m}$ 、比表面積が $760 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（商品名：多孔性シリカ、メソ直径 7.1 nm 、細孔直径 1.7 nm 、楠本化成（株）製。）3部、例示化合物（2-1）4部、および酢酸エチル20部をボールミルでミリング処理を24時間行った。静置24時間後、生成物をろ取り、ろ過器上でn-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を4.3部得た。

ここで得られた吸着粒子のTG測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-1）単独の昇華終了温度である 210 より高い 350 まで上昇し、例示化合物（2-1）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（2-1）の含有量は吸着粒子中 31 質量%であった。

【0097】

製造例 4

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（キャリアクト G-3）10部、例示化合物（2-5）6部、および酢酸エチル60部をボールミルでミリング処理を24時間行った。静置24時間後、生成物をろ取り、ろ過器上でn-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を得た。

ここで得られた吸着粒子のTG測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-5）単独の昇華終了温度である 340 より高い 400 まで上昇し、例示化合物（2-5）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（2-5）

10

20

30

40

50

の含有量は吸着粒子中 33 質量%であった。

【0098】

製造例 5

体積平均粒径 $4 \mu\text{m}$ 、比表面積が $760 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（商品名：多孔性シリカ、メソ直径 7.1 nm 、細孔直径 1.7 nm 、楠本化成（株）製。）3部、例示化合物（2-5）2部、および酢酸エチル 20部をボールミルでミリング処理を 24 時間行った。静置 24 時間後、生成物をろ取り、ろ過器上で *n*-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を 4.8部得た。

ここで得られた吸着粒子の TG 測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-5）単独の昇華終了温度である 340 より高い 400 まで上昇し、例示化合物（2-5）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（2-5）の含有量は吸着粒子中 37 質量%であった。

10

【0099】

製造例 6

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（キャリアクト G-3）5部、例示化合物（2-6）1部、および酢酸エチル 50部をボールミルでミリング処理を 24 時間行った。静置 24 時間後、生成物をろ取り、ろ過器上で *n*-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を得た。

ここで得られた吸着粒子の TG 測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-6）単独の昇華終了温度である 340 より高い 400 まで上昇し、例示化合物（2-6）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（2-6）の含有量は吸着粒子中 11 質量%であった。

20

【0100】

製造例 7

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（キャリアクト G-3）2部、例示化合物（1-5）1部、および酢酸エチル 20部をボールミルでミリング処理を 24 時間行った。静置 24 時間後、生成物をろ取り、ろ過器上で *n*-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を 2.4部得た。

ここで得られた吸着粒子の TG 測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（1-5）単独の昇華終了温度である 400 より高い 500 まで上昇し、例示化合物（1-5）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（1-5）の含有量は吸着粒子中 22 質量%であった。

30

【0101】

製造例 8

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（キャリアクト G-3）4部、例示化合物（1-2）12部、および酢酸エチル 20部をボールミルでミリング処理を 24 時間行った。静置 24 時間後、生成物をろ取り、ろ過器上で *n*-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を 4.3部得た。

ここで得られた吸着粒子の TG 測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（1-2）単独の昇華終了温度である 270 より高い 350 まで上昇し、例示化合物（1-2）がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物（1-2）の含有量は吸着粒子中 40 質量%であった。

40

【0102】

比較製造例 1

体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（商品名：キャリアクト G-10、平均細孔径 10 nm 、富士シリシア化学（株）製。）10部、例示化合物（2-1）12部、および酢酸エチル 60部をボールミルでミリング処理を 24 時間行った。静置 24 時間後、生成物をろ取り、ろ過器上で *n*-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を得た。

ここで得られた吸着粒子の TG 測定より、吸着粒子の重量減少は例示化合物（2-1）

50

単独の昇華終了温度である210より高い300まで上昇し、例示化合物(2-1)がシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より例示化合物(2-1)の含有量は吸着粒子中20質量%であった。

【0103】

比較製造例2

体積平均粒径3 μ m、比表面積が600m²/gのシリカ粒子(キャリアクトG-3)4部、4,4'-ビピリジル4部、および酢酸エチル20部をボールミルでミリング処理を24時間行った。静置24時間後、生成物をろ取り、ろ過器上でn-ヘキサンで洗浄後、乾燥し、吸着粒子を4.7部得た。

ここで得られた吸着粒子のTG測定より、吸着粒子の重量減少は4,4'-ビピリジル単独の昇華終了温度である200より高い330まで上昇し、4,4'-ビピリジルがシリカ粒子に吸着していると判断できる。また、重量減少量より4,4'-ビピリジルの含有量は吸着粒子中37質量%であった。

【0104】

実施例1

直径30mm、長さ357.5mm、肉厚1mmのアルミニウムシリンダーを支持体(導電性支持体)とした。

【0105】

次に、10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粒子(商品名:ECT-62、チタン工業(株)製。)50部、レゾール型フェノール樹脂(商品名:フェノライトJ-325、大日本インキ化学工業(株)製、固形分70質量%)25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部およびシリコンオイル(ポリジメチルシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000。)0.002部を、直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散処理して、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て塗膜を形成し、塗膜を140で30分間乾燥させることによって、膜厚が15 μ mの導電層を形成した。

【0106】

次に、ナイロン6-66-610-12四元ナイロン共重合体樹脂(商品名:CM8000、東レ(株)製。)2.5部、およびN-メトキシメチル化6ナイロン樹脂(商品名:トレジンEF-30T、ナガセケムテックス製。)7.5部を、メタノール100部およびブタノール90部の混合溶剤に溶解させて、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を上記導電層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を10分間100で乾燥させることによって、膜厚が0.6 μ mの下引き層を形成した。

【0107】

次に、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ ±0.2°)の7.4°および28.2°に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶(電荷発生物質)11部を用意した。それに、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBX-1、積水化学工業(株)製)5部、およびシクロヘキサノン130部を混合し、直径0.8mmのガラスビーズ300部を加えて、18の冷却水で冷却しつつ1800rpmの条件で2時間分散処理した。分散処理後、酢酸エチル300部およびシクロヘキサノン160部を加えて希釈して、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液中のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の平均粒径(メジアン)を、液相沈降法を基本原理とした堀場製作所製の遠心式粒度測定装置(商品名:CAPA700)を用いて測定したところ、0.18 μ mであった。

この電荷発生層用塗布液を上記下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を110で10分間乾燥させることによって、膜厚が0.17 μ mの電荷発生層を形成した。

【0108】

次に、下記構造式(7)で示される化合物(電荷輸送物質)5部、下記構造式(8)で示される化合物(電荷輸送物質)5部、および、ポリカーボネート樹脂(商品名:ユーピロンZ400、三菱ガス化学(株)製。)10部を、モノクロロベンゼン70部およびジ

10

20

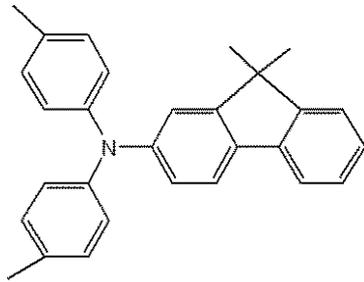
30

40

50

メトキシメタン 30 部の混合溶剤に溶解させて、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上記電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 100 で 30 分間乾燥させることによって、膜厚が 18 μm の電荷輸送層を形成した。

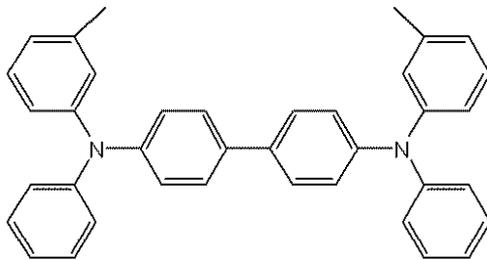
【化 9】



構造式 (7)

10

【化 10】



構造式 (8)

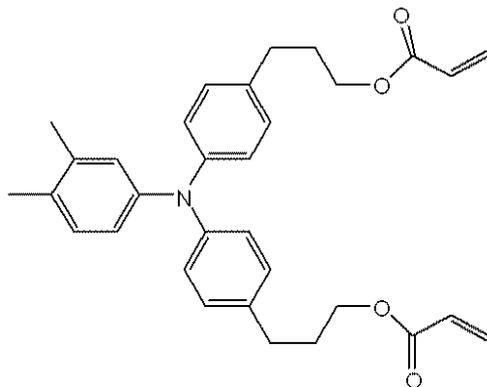
20

【0109】

次に、下記構造式 (9) で示される化合物 9 部を n - プロパノール 10 部と 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) 10 部に溶解させた。この溶液に製造例 1 で得た吸着粒子 1 部と直径 0.8 mm のガラスビーズ 20 部を加えペイントシェーカーで 2 時間分散処理し、保護層用塗布液を調製した。

30

【化 11】



構造式 (9)

40

この保護層用塗布液を上記電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 50 で 5 分間加熱処理した。その後、窒素雰囲気下にて、加速電圧 80 kV、吸収線量 $1.9 \times 10^4 \text{ Gy}$ の条件で 1.6 秒間電子線を照射した。その後、窒素雰囲気下にて、125 で 30 秒間加熱処理した。なお、電子線の照射開始時から 30 秒間の加熱処理終了時までの窒素雰囲気中の酸素濃度は 17 ppm であった。次に、大気中において、20 分間 11

50

0 で加熱処理することによって、膜厚が4.5 μmの保護層を形成した。

【0110】

このようにして、支持体、導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層および保護層を有し、保護層が表面層である電子写真感光体を製造した。

【0111】

実施例2

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例2で得た吸着粒子1部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0112】

10

実施例3

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例3で得た吸着粒子3部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0113】

実施例4

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例4で得た吸着粒子1部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0114】

20

実施例5

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例4で得た吸着粒子0.3部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0115】

実施例6

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例5で得た吸着粒子3部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0116】

30

実施例7

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例6で得た吸着粒子1部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0117】

実施例8

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例7で得た吸着粒子1部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0118】

40

実施例9

実施例1において、製造例1で得た吸着粒子1部を製造例8で得た吸着粒子1部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0119】

比較例1

実施例1において、吸着粒子を添加させずに保護層用塗布液を調製した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した

【0120】

比較例2

50

実施例 1 において、製造例 1 で得た吸着粒子 1 部を、体積平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 、比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ のシリカ粒子（商品名：キャリアクト G - 3）1 部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 2 1 】

比較例 3

実施例 1 において、製造例 1 で得た吸着粒子 1 部を、1, 1 - ジシクロヘキシル 3 - フェニルウレア 1 部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 2 2 】

比較例 4

実施例 1 において、製造例 1 で得た吸着粒子 1 部を、例示化合物（1 - 5）0.3 部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 2 3 】

比較例 5

実施例 1 において、製造例 1 で得た吸着粒子 1 部を、比較製造例 1 で得た粒子 1 部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 2 4 】

比較例 6

実施例 1 において、製造例 1 で得た吸着粒子 1 部を、比較製造例 2 で得た粒子 1 部に変更して保護層用塗布液を調製した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

【 0 1 2 5 】

（評価方法）

実施例 1 ~ 9、および比較例 1 ~ 6 の電子写真感光体の評価方法については、以下の通りである。

電子写真感光体の耐久性の評価として、表面層の膜性評価を行った。電位安定性の評価としては、電子写真感光体の明部電位の変動量を評価した。画像流れの評価としては、電子写真感光体の繰り返し通紙使用評価を行い、使用後の出力画像品位を評価した。また、機械的耐久性および電氣的耐久性の評価としては、繰り返し通紙使用評価後の電子写真感光体の表面層の摩耗量で評価した。

【 0 1 2 6 】

（表面層の膜性評価）

実施例 1 ~ 9、および比較例 1 ~ 6 の電子写真感光体の表面層表面のユニバーサル硬度および弾性変形率を、フィッシャー社製の硬度計（商品名：H100VP-HCU）を用いて測定した。四角錐で先端の対面角 136° のダイヤモンド圧子で荷重をかけて、測定対象の表面層に該ダイヤモンド圧子を押し込み、該ダイヤモンド圧子に加重をかけた状態での押し込み深さを電氣的に検出した。また、測定環境は $23 \pm 1 / 50\% \text{RH}$ とした。

【 0 1 2 7 】

ユニバーサル硬度は、その数値が大きければ機械的強度が高いという物性値である。試験荷重（最終荷重 2 mN ）をその試験荷重で生じた圧痕（圧子の幾何学的形状から計算された）の表面積で除した比率でユニバーサル硬度を決定した。

【 0 1 2 8 】

弾性変形率は、その数値が大きければ弾性大きいという物性値である。試験荷重（最終荷重 2 mN ）を減少させて荷重が 0 になるまでの押し込み深さと荷重を測定して弾性変形率を決定した。ここで得られる 2 つの数値を共に向上させることが、表面層の摩耗性及び傷などに対する機械的耐久性が向上することが明らかとなっている。

【 0 1 2 9 】

（明部電位の変動量）

10

20

30

40

50

評価装置としては、電子写真複写機GP-405（キヤノン（株）製）を用い、外部からコロナ帯電器に電源が供給できるように改造した。さらにGP-405のドラムカートリッジをコロナ帯電器が装着できるように改造し、コロナ帯電器として電子写真複写機GP-55（キヤノン（株）製）用の帯電器を装着した。このドラムカートリッジに上記電子写真感光体を装着し、改造したGP-405に装着して以下のように明部電位の変動量を評価した。なお、電子写真感光体用のヒーター（ドラムヒーター（カセットヒーター））は評価中常時OFFにした。

【0130】

電子写真感光体の表面電位の測定は、電子写真複写機本体から現像ユニットを取り外し、現像位置に電位測定用プローブ（model 6000B-8、トレック・ジャパン社製）を固定し測定を行った。その際、転写ユニットは電子写真感光体に非接触、紙は非通紙とした。

10

【0131】

帯電器の電源駆動を外部電源から供給できるように接続した。電源としては、高圧電源コントロールシステム（Model 610C、トレック社製）を用いて、放電電流量が500 μ Aになるように調整した。さらに、電子写真感光体の初期暗部電位（Vd）が約-650（V）、初期明部電位（V1）が約-200（V）になるように、定電流制御スコロトングリッド印加電圧と露光光量の条件を設定した。

【0132】

製造した電子写真感光体を複写機に装着した後、温度30、湿度80%RHの環境下で、印字率5%の画像を、A4縦サイズ紙にて1000枚通紙使用した。通紙終了後、明部電位（V1）の値を測定し、初期明部電位の値からの変化分を電位変動V1として算出した。結果を表1に示す。

20

【0133】

（繰り返し通紙使用評価）

続いて、電位変動評価が終了した電子写真感光体を再びドラムカートリッジに装着した後、印字率5%の画像を、A4縦サイズ紙にて、さらに9000枚通紙使用した後（合計1万枚通紙時）、複写機への給電を停止し、72時間休止させた。72時間後に再び複写機に給電を開始し、A4縦サイズ紙にて、格子画像（4ライン、40スペース）、アルファベットのEの文字（フォント種：Times、フォントサイズ6ポイント）が繰り返された文字画像（E文字画像）を出力した。

30

【0134】

同様にして、さらに4万枚（合計5万枚通紙時）、5万枚（合計10万枚通紙時）通紙使用した後、複写機への給電を停止し、72時間休止させた。それぞれ、72時間後に再び複写機に給電を開始し、A4縦サイズ紙にて、格子画像・E文字画像を出力した。

【0135】

得られた画像について、目視にて観察し、以下の評価ランクに従って評価した。本発明において、ランク5、4および3が本発明の効果が得られているレベルであり、その中でもランク5は優れているレベルであると判断した。一方、ランク1、2は本発明の効果が得られていないレベルと判断した。評価結果を表1に示す。

40

【0136】

- ランク5：格子画像、E文字画像、共に画像欠陥はみられない
- ランク4：格子画像が一部かすんでいるが、E文字画像の画像欠陥はみられない
- ランク3：格子画像が一部かすんでおり、E文字画像が一部薄くなる
- ランク2：格子画像が部分的に消失しており、E文字画像が全面薄くなる
- ランク1：格子画像が全面消失しており、E文字画像が全面薄くなる。

【0137】

また、合計10万枚通紙後の表面層の摩耗量（ μ m）を評価した。評価結果を表1に示す。

【0138】

50

【表 1】

表1

	表面層の膜性評価		1,000枚 通紙後の 明部電位 変動量 (V)	繰り返し通紙使用評価			
	ユニバー サル硬度 (N/mm ²)	弾性変形率 (%)		1万枚 通紙後の 画像ランク	5万枚 通紙後の 画像ランク	10万枚 通紙後の 画像ランク	10万枚 通紙後 摩耗量 (μ m)
実施例1	216	56	25	5	4	3	0.2
実施例2	209	55	35	4	4	3	0.2
実施例3	457	70	30	5	4	3	0.1
実施例4	264	59	25	5	5	4	0.2
実施例5	214	54	25	5	4	4	0.3
実施例6	607	71	30	5	5	4	0.1
実施例7	220	57	30	5	5	4	0.2
実施例8	218	53	40	3	3	3	0.3
実施例9	213	53	25	5	4	4	0.3
比較例1	190	53	25	2	1	1	0.5
比較例2	155	55	180	1	-	-	1万枚で画像不良 の為、評価終了
比較例3	175	47	90	2	1	-	5万枚で画像不良 の為、評価終了
比較例4	190	50	75	2	2	1	0.6
比較例5	200	55	110	3	1	-	5万枚で画像不良 の為、評価終了
比較例6	196	54	85	2	1	-	5万枚で画像不良 の為、評価終了

10

20

【0139】

実施例10

電荷輸送層用塗布液を以下のように調製し、さらに保護層を設けなかった以外は、実施例1と同様にして、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造した。

実施例1で調製した電荷輸送層用塗布液12部に、製造例4で得た吸着粒子0.6部と直径0.8mmのガラスビーズ20部を加えペイントシェーカーで2時間分散処理して電荷輸送層用塗布液を調製した。

30

【0140】

比較例7

実施例1において、保護層を設けなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0141】

(評価方法)

実施例10、および比較例7の電子写真感光体の評価方法については、以下の通りである。電子写真感光体の耐久性の評価および電位安定性の評価を行った。各評価方法は、上述の通りである。画像流れの評価としては、下記に示す通りに5万枚の繰り返し通紙使用評価を行い、使用後の画像品位を評価した。また、機械的耐久性および電気的耐久性の評価としては、繰り返し通紙使用評価後の表面層である電荷輸送層の摩耗量で評価した。結果を表2に示す。

40

【0142】

(5万枚の繰り返し通紙使用評価)

上述の通り、電位変動評価が終了した電子写真感光体を再びドラムカートリッジに装着した後、印字率5%の画像を、A4縦サイズ紙にて、さらに9000枚通紙使用した後(合計1万枚通紙時)、複写機への給電を停止し、72時間休止させた。72時間後に再び複写機に給電を開始し、A4縦サイズ紙にて、上述と同様の格子画像・E文字画像を出力した。

【0143】

50

同様にして、さらに4万枚（合計5万枚通紙時）通紙使用した後、複写機への給電を停止し、72時間休止させた。それぞれ、72時間後に再び複写機に給電を開始し、A4縦サイズ紙にて、格子画像・E文字画像を出力した。

【0144】

得られた画像について、目視にて観察し、上記の評価ランクに従って、ランク1から5に評価した。評価基準は、上述の通りである。結果を表2に示す。

また、合計5万枚通紙後の電荷輸送層の摩耗量（ μm ）を評価した。評価結果を表2に示す。

【0145】

【表2】

10

表2

	表面層の膜性評価		1,000枚 通紙後の 明部電位 変動量 (V)	繰り返し通紙使用評価		
	ユニバー サル硬度 (N/mm ²)	弾性変形率 (%)		1万枚 通紙後の 画像ランク	5万枚 通紙後の 画像ランク	5万枚 通紙後の 摩耗量 (μm)
実施例10	150	57	25	5	5	6
比較例7	141	54	20	2	1	10

【符号の説明】

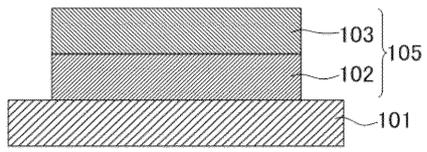
20

【0146】

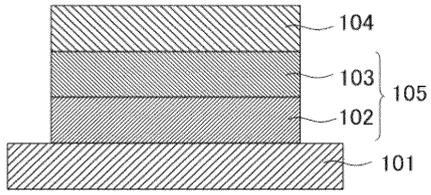
- 101 支持体
- 102 電荷発生層
- 103 電荷輸送層
- 104 保護層
- 105 感光層
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 像露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ
- 12 案内手段

30

【図1】

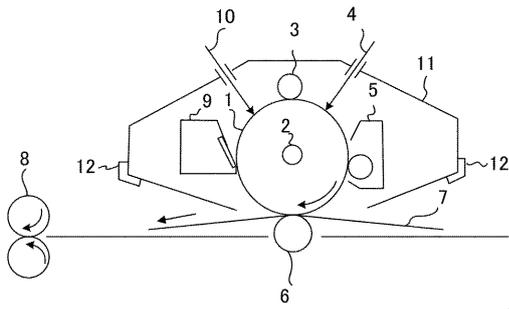


(a)



(b)

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 33/18 C

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(72)発明者 田中 正人

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 野中 正樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2011-118311(JP,A)
特開2002-037926(JP,A)
特開2007-322653(JP,A)
特開2000-292958(JP,A)
特開2000-010321(JP,A)
特開2011-133853(JP,A)
特開昭58-065438(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0331431(US,A1)
国際公開第2011/008484(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 5 / 0 5 - 5 / 1 4 7

C 0 1 B 3 3 / 1 8