

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6061639号
(P6061639)

(45) 発行日 平成29年1月18日(2017.1.18)

(24) 登録日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl.

G03G 5/14 (2006.01)

F 1

G03G 5/14 101D
G03G 5/14 101E
G03G 5/14 101F

請求項の数 7 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-254808 (P2012-254808)	(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24年11月21日 (2012.11.21)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2013-137526 (P2013-137526A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成25年7月11日 (2013.7.11)	(72) 発明者	村上 舞 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
審査請求日	平成27年11月19日 (2015.11.19)	(72) 発明者	加来 賢一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-262128 (P2011-262128)		
(32) 優先日	平成23年11月30日 (2011.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

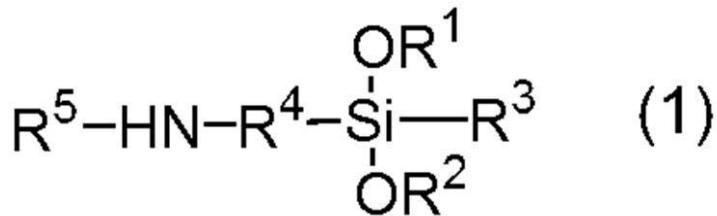
金属表面を有する導電性支持体と、該導電性支持体の該金属表面と隣接する下引き層と、感光層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、

該下引き層が、式(1)で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子と、イソシアネート基を有する化合物とポリビニルアセタール樹脂との重合物であるウレタン樹脂と、を含有し、

該下引き層の、温度23 濕度50%RH環境で24時間保管後に同環境下で測定される弾性変形率が、温度50 濕度90%RH環境で24時間保管後に同環境下で測定される弾性変形率以上であり、

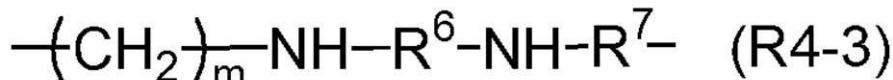
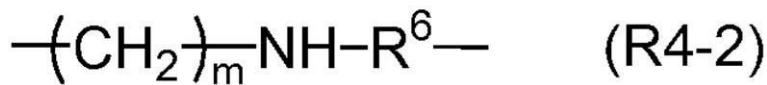
該金属酸化物粒子の質量に対する該式(1)で示される化合物の質量の割合(質量%)をAとし、前記金属酸化物粒子の比表面積(m²/g)をBとしたときに、表面処理量A/Bが0.010以上0.050以下であり、かつ、Bが14m²/g以上25m²/g以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



(式(1)中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す。R⁴は、下記式(R4-1)、(R4-2)及び(R4-3)から選択されるいづれかである。R⁵は、水素原子、フェニル基、または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【化2】



(式(R4-1)、(R4-2)及び(R4-3)中、mは1から3の整数である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基を示す。)

【請求項1】

前記式(1)におけるR⁵が、水素原子である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項2】

前記下引き層が、さらに、ヒドロキシ基を有するベンゾフェノン化合物、および、ヒドロキシ基を有するアントラキノン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有する請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記弹性変形率が、前記導電性支持体上に前記下引き層を形成したサンプルを、温度23湿度50%RH環境下、又は、温度50湿度90%RH環境下で24時間保管した後、該サンプルにおける該下引き層側の表面を、保管環境と同環境下でISO 14577で規定されるユニバーサル硬さ試験に基づき測定した値である請求項1から3のいづれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

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

前記イソシアネート基を有する化合物、前記ポリビニルアセタール樹脂、および前記式(1)で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子を含有する下引き層用塗布液を調製する工程、

該下引き層用塗布液の塗膜を形成する工程、および

該塗膜を加熱乾燥させることにより前記下引き層を形成する工程を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項5】

請求項1から4のいづれか1項に記載の電子写真感光体を製造する電子写真感光体と、

10

20

30

40

50

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

【請求項7】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。 10

【背景技術】

【0002】

有機電子写真感光体（以下、電子写真感光体と称する）は、近年の複写機、レーザービームプリンター等の急速な普及により広く市場で用いられるようになっている。電子写真感光体として、金属酸化物粒子を含有する下引き層と、該下引き層上に形成された感光層とを有する電子写真感光体が用いられている。

【0003】

下引き層は、温度や湿度などの環境依存性を抑制する観点から、結着樹脂としては、アルコール可溶性樹脂よりも、熱硬化性樹脂を用いることが好ましいとされている。 20

【0004】

また下引き層に含有させる金属酸化物粒子は、電子写真感光体の電子写真特性、環境依存性を向上させる目的から、シランカップリング剤で表面処理を行うことが知られている。

【0005】

シランカップリング剤は、ケイ素に1～3つの加水分解性基が結合した構造を有するが、中でも、ケイ素に3つの加水分解性基が結合したシランカップリング剤が、よく電子写真感光体に使用されている。非特許文献1には、加水分解性官能基の数の違いによるシランカップリング剤の処理効果と耐水性が記載されている。この文献では、3-メタクリロキシ基と、加水分解性基としてクロロ基を1～3つ有するシランカップリング剤において、その処理効果は、加水分解性基を3つ有するシランカップリング剤がもっとも優れることが示されている。 30

【0006】

特許文献1には、下引き層に結着樹脂、および置換もしくは無置換のアミノ基を有するカップリング剤（-NH-基を有するシランカップリング剤）で表面処理された金属酸化物粒子を含有させる技術が開示されている。しかしながら、特許文献1では結着樹脂としてポリアミド樹脂が用いられているが、ポリアミド樹脂は吸水性が高いため、環境変動によって電位変動が生じやすく、特に、高温高湿環境下や低温低湿環境下での電位変動が顕著になりやすい。

【0007】

そこで、特許文献2には、電子写真感光体の下引き層に、熱硬化性樹脂としてウレタン樹脂、具体的にはイソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂とが重合したウレタン樹脂と、アミノ基を有するカップリング剤（-NH-基を有するシランカップリング剤）で処理した金属酸化物粒子とを含有する技術が開示されている。そして、これにより、電子写真感光体の繰り返し使用、および環境変動による残留電位の上昇を抑制する効果が得られると開示されている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-96916号公報 50

【特許文献 2】特開 2004-191868 号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】「歯科材料・器械」Vol. 11 No. 6 916-921 (1992)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、-NH-基を有するシランカップリング剤を用いると金属酸化物粒子に水分が付着しやすい。そして、特許文献 2 に開示された技術では、下引き層に熱硬化性樹脂（ウレタン樹脂）と、-NH-基を有するシランカップリング剤を用いることにより、高温高湿環境下において導電性支持体の金属表面と下引き層との間における剥がれが生じやすくなるという課題があることが、本発明者らの検討によって明らかとなった。すなわち、高温高湿環境下で、あるいはそのような環境に長期間置かれていた電子写真感光体を繰り返し使用すると、導電性支持体の金属表面と下引き層との間で剥がれが発生しやすい。さらに、この剥がれによって電位変動が顕著になりやすいことが明らかとなった。

【0011】

本発明の目的は、上記課題に鑑みてなされたものであり、式(1)で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子と、ウレタン樹脂とを含有する下引き層を有する電子写真感光体において、高温高湿環境下での導電性支持体の金属表面と下引き層との剥がれが抑制され、かつ、電位変動が抑制された電子写真感光体、ならびに、該電子写真感光体の製造方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、そのような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にある。

【課題を解決するための手段】

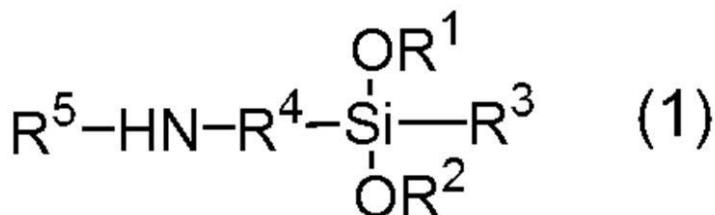
【0012】

本発明者らが検討した結果、下引き層の弾性変形率の湿度依存性をコントロールすることによって、高温高湿環境における上述の剥がれを抑制できることを見出した。

【0013】

すなわち、本発明は、金属表面を有する導電性支持体と、該導電性支持体の該金属表面と隣接する下引き層と、感光層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、該下引き層が、式(1)で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子と、イソシアネート基を有する化合物とポリビニルアセタール樹脂との重合物であるウレタン樹脂と、を含有し、該下引き層の、温度 23 湿度 50% RH 環境で 24 時間保管後に同環境下で測定される弾性変形率が、温度 50 湿度 90% RH 環境で 24 時間保管後に同環境下で測定される弾性変形率以上であり、該金属酸化物粒子の質量に対する該式(1)で示される化合物の質量の割合（質量%）を A とし、前記金属酸化物粒子の比表面積 (m² / g) を B としたときに、表面処理量 A / B が 0.010 以上 0.050 以下であり、かつ、B が 14 m² / g 以上 25 m² / g 以下であることを特徴とする電子写真感光体に関する。

【化 1】



（式(1)中、R¹、R² 及び R³ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。R⁴ は、下記式 (R4-1)、(R4-2) 及び (R4-3) から選択されるいずれかである。R⁵ は、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。）

10

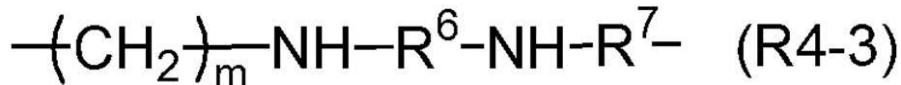
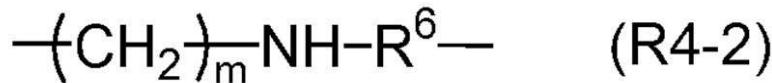
20

30

40

50

【化2】



(式(R4-1)、(R4-2)及び(R4-3)中、mは1から3の整数である。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキレン基を示す。)

【0019】

また、本発明は、前記電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法であって、前記イソシアネート基を有する化合物、前記ポリビニルアセタール樹脂、および前記式(1)で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子を含有する下引き層用塗布液を調製する工程、該下引き層用塗布液の塗膜を形成する工程、および該塗膜を加熱乾燥させることにより前記下引き層を形成する工程を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法に関する。 10

【0021】

また、本発明は、前記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジに関する。 20

【0022】

また、本発明は、前記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置に関する。 30

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、-NH-基を有するシランカップリング剤(アミノシランカップリング剤)、金属酸化物粒子、およびウレタン樹脂を含有する下引き層を有する電子写真感光体において、高温高湿環境下での導電性支持体の金属表面と下引き層との剥がれが抑制され、かつ、電位変動が抑制された電子写真感光体を提供することができる。また、本発明によれば、電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、前記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、および電子写真装置を提供することができる。 30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成の例を示す図である。 40

【図2】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。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明の電子写真感光体は、例えば図1に示すように、導電性支持体、該導電性支持体の直上に設けられた下引き層、および該下引き層上に設けられた感光層を有する。図1中、101は導電性支持体であり、102は下引き層であり、103は感光層である。また、導電性支持体は金属表面を有する。

【0026】

50

そして、本発明の電子写真感光体は、-NH-基を有するシランカップリング剤、金属酸化物粒子、およびウレタン樹脂を含有する該下引き層において、該ウレタン樹脂は、イソシアネート化合物（イソシアネート基を有する化合物とも称する）とポリビニルアセタール樹脂とが重合したものであり、

該下引き層の表面のユニバーサル硬さ試験における弾性変形率（ w_e / w_t 値）が下記式（X）を満たすことを特徴とする。

温度 23 湿度 50% RH 環境で 24 時間保管後に同環境下で測定される w_e / w_t 値

温度 50 湿度 90% RH 環境下で 24 時間保管後に測定される w_e / w_t 値 · · ·

（X）

【0027】

10

上記材料構成を含有する下引き層において、下引き層の弾性変形率を上記式（X）を満たすように上記材料構成をコントロールすることにより、高温高湿環境下における導電性支持体の金属表面と下引き層との剥がれを抑制し、かつ、電位変動の抑制することができる。

【0028】

この剥がれが発生する要因の 1 つとして、ウレタン樹脂の重合（イソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂との重合）に伴う界面応力がある。イソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂を重合（硬化）させると、樹脂の重合収縮が生じる。そして、金属表面を有する導電性支持体上に下引き層を形成する際に、この樹脂の重合収縮は、導電性支持体との接着力、及び樹脂内部の架橋構造により抑え込まれる。結果として、導電性支持体上の下引き層の樹脂は、無理やり引き伸ばされた状態になるため、導電性支持体と下引き層との界面に界面応力が発生し、導電性支持体と下引き層との間で剥がれが生じやすくなる。

20

【0029】

本発明者らは、上述の本発明の構成により、高温高湿環境下における導電性支持体の金属表面と下引き層との剥がれが抑制される理由を次のように推測している。

【0030】

本発明者らは、特に水分が多く存在する高温高湿環境下において剥がれが顕著になることを見出した。これは、下引き層形成後に、金属表面を有する導電性支持体と下引き層との界面、及び下引き層内部に水分が入り込んできた場合、導電性支持体表面の金属と下引き層のウレタン樹脂との接着力よりも、導電性支持体表面の金属と水分との接着力の方が強いことにより、徐々に導電性支持体の金属表面に対するウレタン樹脂の接着力が低下するためである。さらに、吸湿性を有する-NH-基を有するシランカップリング剤を用いることで、下引き層に水が入り込みやすく、さらに剥がれの発生が顕著になることが本発明者らの検討で分かった。つまり、高温高湿環境下における導電性支持体の金属表面と下引き層との剥がれは、主として下引き層を形成させる際に生じる上記の界面応力に起因するものであり、下引き層内部、および導電性支持体と下引き層との界面に水分が入り込むことにより剥がれが促進されるものであると考えられる。

30

【0031】

本発明者らは、環境変化による下引き層の表面のユニバーサル硬さ試験における弾性変形率の変化の傾向（増減傾向）が、導電性支持体と下引き層との界面の剥がれやすさの程度に関連していることを見出した。弾性変形率は、弾性変形状態（物体に荷重を加えて変形させた後、除荷したらまた元の姿に完全に戻る状態）と塑性変形状態（除荷しても元の姿に戻らずゆがんだままの状態）の両方の状態の領域において、全エネルギー（弾性変形エネルギー + 塑性変形エネルギー）に対する弾性変形エネルギーの割合を示している。弾性変形状態では、応力と変形は比例の関係にあり、変形が大きくなるのに応じて応力が増加する。その後、塑性変形状態になると比例関係が無くなり、応力の上昇があまりなくても、変形が大きくなっていく。したがって、同じ荷重を加えたときに、弾性変形率が低いほど、弾性変形状態の領域が少なくなり、そのため応力も低くなる。つまり、弾性変形率が低いと、応力（界面応力）も低くなることを示すものである。

40

50

【0032】

上記式(X)は、高温高湿時(温度50 湿度90%RH環境下)に、常温常湿時(温度23 湿度50%RH環境下)と比べると下引き層の弾性変形率が下がることを表すものであり、下引き層の界面応力も低下する。そして、常温常湿時と比べて高温高湿時に下引き層の界面応力が低下することにより、剥がれにくくなるという特徴を有していることを示している。一方、上記式(X)を満たさない場合は、常温常湿時と比べて高温高湿時の下引き層の弾性変形率が上昇する場合であり、高温高湿時の下引き層の界面応力が増大することを意味する。界面応力の増大によって、剥がれが生じやすくなる。したがって、下引き層の弾性変形率の湿度に依存した変化が、上記式(X)を満たさない場合には、高温高湿時に導電性支持体と下引き層との界面応力が上昇することにより剥がれが発生しやすく、式(X)を満たす場合には、高温高湿時に導電性支持体と下引き層との界面応力が低下するため、剥がれが発生しにくくなると考えられる。10

【0033】

なお、下引き層の弾性変形率の測定は、たとえばフィッシャー社製の硬度計(商品名: H100VP-HCU)を用いて行うことができる。なお、ユニバーサル硬さ試験(マルテンス硬さ試験)は、ISO 14577 (JIS Z 2255:2003)で規定された測定法である。導電性支持体上に下引き層を形成したサンプルを用意し、温度23 湿度50%RH環境下で24時間保管し、まず、そのままの環境下で測定を行う。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、測定対象の下引き層にダイヤモンド圧子を押し込み、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気的に検出して読み取ることで、弾性変形率を算出できる。ダイヤモンド圧子にかける荷重は10mN、保持時間を10sとして測定する。以上の操作により温度23 湿度50%RH環境下の弾性変形率が得られる。また、そのサンプルを温度50 湿度90%RH環境下で24時間保管した後、同様の測定を行うことで温度50 湿度90%RH環境下静置後の弾性変形率が得られる。20

【0034】

次に、上述の環境変化に依存した弾性変形率の変化を表す上記式(X)を満足するような下引き層の好ましい構成を以下に示す。

【0035】

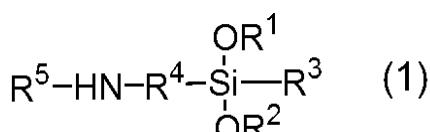
本発明の下引き層は、-NH-基を有するシランカップリング剤、金属酸化物粒子、およびイソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂とが重合してなるウレタン樹脂を含有する。30

【0036】

-NH-基を有するシランカップリング剤としては、上記式(X)を満足するために下記式(1)で示される化合物(シランカップリング剤)が好ましい。

【0037】

【化3】

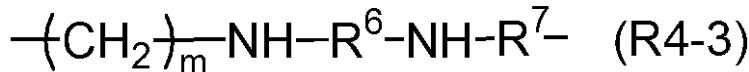
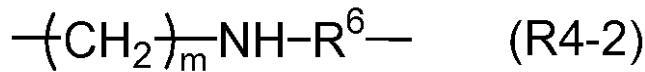


【0038】

式(1)中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1~3のアルキル基を示す。R⁴は、下記式(R4-1)、(R4-2)および(R4-3)のいずれかで示される2価の基を示す。R⁵は、水素原子、フェニル基、または炭素数1~3のアルキル基を示す。40

【0039】

【化4】



10

【0040】

式(R4-1)、(R4-2)および(R4-3)中、mは1から3の整数である。R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキレン基を示す。

【0041】

前記式(1)で示されるシランカップリング剤としては、たとえば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルメチルジエトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも特に、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランが、導電性支持体と下引き層の剥がれ抑制、および電位変動抑制の効果の両立の観点から好ましい。

20

【0042】

前記式(1)で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子を含有する下引き層は、下引き層の表面のユニバーサル硬さ試験における弾性変形率が上記式(X)を満たす。

【0043】

一方、特許文献1に開示されている、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシランで表面処理された金属酸化物粒子を含有する下引き層は、下引き層のユニバーサル硬さ試験における弾性変形率が、上記式(X)を満足しない。つまり、温度23 湿度50%RH環境下で測定される弾性変形率(w_e/w_t値)よりも、温度50 湿度90%RH環境下で保管後に温度23 湿度50%RH環境下で測定される弾性変形率(w_e/w_t値)の方が大きくなり、上記式(X)とは不等号が逆になる。

30

【0044】

本発明者らは、下引き層に前記式(1)で示される化合物を用いることによって、下引き層の表面の弾性変形率が上記式(X)を満たす理由を以下のように推測している。

【0045】

前記式(1)で示される化合物で金属酸化物粒子を表面処理すると、シランカップリング剤の分子は線状あるいは環状に結合していき、比較的弾性の高い分子層(シラン分子層)を形成し、弾性が高いシラン分子層同士が絡みあうように金属酸化物粒子間に存在することになると考えられる。そして、高温高湿時に下引き層に水分が入り込むと、その水分は、絡みあつた弾性が高いシラン分子層にある-NH-基に補足され、シラン分子層の絡み合いによる弾性を低下させるように働くと考えられる。つまり、前記式(1)で示される化合物を用いた場合、高温高湿になり、剥がれの要因となる水分が下引き層に入り込むことに伴って、シラン分子層は自らの弾性を低下させ、下引き層の応力を緩和する(下引き層の弾性変形率を低下させる)ように働き、導電性支持体と下引き層の剥がれの発生を抑制すると考えられる。

40

【0046】

一方で、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシランで形成されたシラン分子層は、互いに絡み合わず

50

に独立して存在し、比較的弾性の低い分子層（シラン分子層）を形成すると考えられる。そのため、高温高湿時に下引き層に水分が入り込んで、シラン分子層は下引き層の応力を緩和するようには働くが、導電性支持体と下引き層の剥がれの発生は抑制されないものと考えられる。

【0047】

下引き層に用いられるウレタン樹脂は、イソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂とが重合したウレタン樹脂である。

【0048】

本発明のウレタン樹脂に関して、イソシアネート化合物とは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物のことである。イソシアネート化合物としては、2,4トリレンジイソシアネート、2,6トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体などが挙げられる。また、イソシアネートは、ブロック化（安定化）したものが好ましい。ブロック化イソシアネートとしては、上記のイソシアネートをオキシムでブロック安定化したものが挙げられる。オキシムの例としては、ホルムアルデヒドオキシム、アセトアルドオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシムが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0049】

下引き層で用いる金属酸化物粒子は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムを含有する粒子が好ましい。高温高湿環境下で繰り返し使用における電位変動を抑制する効果の観点から、より好ましくは酸化亜鉛を含有する粒子である。

【0050】

本発明において、金属酸化物粒子の好ましい比表面積は、 $14\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積がこの範囲内であると、金属酸化物粒子の粒径が適度な大きさになり、高温高湿環境下での繰り返し使用における電位変動の抑制効果に優れる。

【0051】

なお、金属酸化物粒子の比表面積の測定は、たとえば島津製作所 Tri star 3000を用いて行うことができる。測定用ガラスセル中に金属酸化物粒子 200 mg を入れ、このセルを 150°C で30分真空乾燥して前処理を行った後、セルを上記の装置に装着して比表面積値の測定を行う。

【0052】

また、本発明における金属酸化物粒子は、金属酸化物の種類の異なる、または比表面積の異なる金属酸化物粒子を2種類以上混合して用いることもできる。また、上述の-NH-基を有するシランカップリング剤とは別に、他のシランカップリング剤で表面処理した金属酸化物粒子をさらに下引き層に含有させてもよい。他のシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0053】

前記式(1)で示される化合物の表面処理量は、以下のようであることが好ましい。金属酸化物粒子の質量に対する前記式(1)で示されるシランカップリング剤の質量の割合(質量%)をAとし、金属酸化物粒子の比表面積(m^2/g)をBとしたとき、A/Bで定義される表面処理量が下記式(2)を満足する。

$$0.010 \quad A/B \quad 0.050 \cdots \quad (2)$$

【0054】

A/Bの値を上記範囲内にすることにより、高温高湿環境下での導電性支持体と下引き層

10

20

30

40

50

との剥がれと、繰り返し使用時の電位変動をさらに抑制する。

【0055】

表面処理された金属酸化物粒子とウレタン樹脂の含有量の比率は、表面処理された金属酸化物粒子：ウレタン樹脂が2：1～4：1（質量比）であることが好ましい。

【0056】

次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。本発明の電子写真感光体の製造方法は、導電性支持体の金属表面の直上に下引き層、および該下引き層上に感光層を形成する方法である。そして、下引き層は、イソシアネート化合物、ポリビニルアセタール樹脂、および前記式（1）で示される化合物で表面処理された金属酸化物粒子を含有する下引き層用塗布液の塗膜を加熱乾燥させる工程により形成される。

10

【0057】

または、イソシアネート化合物、ポリビニルアセタール樹脂、前記式（1）で示される化合物、および金属酸化物粒子を混合し、分散させた下引き層用塗布液の塗膜を加熱乾燥させる工程により下引き層が形成される。この場合、各材料を混合する順序は特に限定されず、金属酸化物粒子、イソシアネート化合物、およびポリビニルアセタール樹脂を前分散した後に式（1）で示される化合物を添加してもよい。また、イソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂をあらかじめ混合させた溶液を用いてもよい。

【0058】

金属酸化物粒子をシランカップリング剤で表面処理する方法は、公知の方法であればどのような方法でもよい。たとえば、乾式法や湿式法が挙げられる。乾式法は、金属酸化物粒子をヘンシェルミキサーのような高速攪拌可能なミキサーの中で攪拌しながら、シランカップリング剤を含有するアルコール水溶液、有機溶媒溶液、または水溶液を添加し、均一に分散させた後に乾燥を行うものである。また、湿式法は、金属酸化物粒子とシランカップリング剤を溶剤中で攪拌、またはガラスピーブ等を用いてサンドミル等を用いて分散するものであり、分散後、ろ過、または減圧留去により溶剤除去が行われる。溶剤の除去後は、さらに100℃以上で焼き付けを行うことが好ましい。

20

【0059】

次に、本発明の電子写真感光体の構成について述べる。本発明による電子写真感光体は、金属表面を有する導電性支持体と、該導電性支持体の金属表面の直上に形成された下引き層、及び、該下引き層上に形成された感光層を有する。

30

【0060】

感光層は、電荷発生層物質と電荷輸送物質とを单一の層に含有する単層型感光層と、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とに分離した積層型（機能分離型）感光層とが挙げられる。本発明においては、積層型（機能分離型）感光層が好ましい。また、積層型感光層の中でも、電荷発生層および電荷輸送層をこの順に積層するものが好ましい。また、感光層上に更に保護層を設けてもよい。

【0061】

下引き層は複数の層で構成されてもよく、金属表面と接する下引き層と感光層との間に第2の下引き層を有してもよい。

【0062】

〔導電性支持体〕

導電性支持体は金属表面を有するものである。たとえば、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅、亜鉛、及び導電性の金属酸化物が挙げられる。また、樹脂支持体上に導電性金属酸化物が分散された膜を表面に有する支持体でもよい。導電性支持体の形状としては円筒状、ベルト状、シート状等が挙げられ、特に円筒状のアルミニウムが好ましい。アルミニウムやアルミニウム合金性の支持体の場合は、ED管、EI管や、これらを切削、電解複合研磨（電解作用を有する電極と電解質溶液による電解および研磨作用を有する砥石による研磨）、湿式または乾式ホーニング処理したものを用いることができる。

40

【0063】

〔下引き層〕

50

導電性支持体の金属表面の直上に形成された下引き層は、-NH-基を有するシランカップリング剤、金属酸化物粒子、およびイソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂とが重合してなるウレタン樹脂を含有する。

【0064】

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

【0065】

下引き層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、脂肪族ハロゲン化炭化水素系、及び芳香族炭化水素系などの有機溶剤が挙げられる。例えば、メチラール、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセロソルブ、メトキシプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、ジオキサンが挙げられる。また、これらの下引き層用塗布液に用いる溶剤は、単独、あるいは2種以上のものを混合して用いることができる。

【0066】

下引き層用塗布液を分散させる方法としては、ホモジナイザー、超音波分散機、ペイントシェイカー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、振動ミル、アトライター、液衝突型高速分散機等の方法を用いることができる。

【0067】

また、下引き層には、下引き層の表面粗さの調整、または下引き層のひび割れ軽減などを目的として、有機樹脂粒子や、レベリング剤をさらに含有させてもよい。有機樹脂粒子としては、シリコーン粒子等の疎水性有機樹脂粒子や、架橋ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子等の親水性有機樹脂粒子を用いることができる。特に、PMMA粒子を用いると、下引き層の上に形成する電荷発生層との密着性が改善し、感光体の繰り返し使用時の電位変動を抑制することができる。

【0068】

下引き層を形成する際の乾燥方法としては、加熱乾燥、送風乾燥が用いられ、加熱温度は樹脂の重合(硬化)温度を考慮の上、100～200で加熱される。

【0069】

下引き層の膜厚は、0.5μm以上40μm以下が好ましく、10μm以上30μm以下であることがより好ましい。

【0070】

〔感光層〕

下引き層上には感光層が形成される。本発明に用いられる電荷発生物質としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクワリリウム色素、ビリリウム塩、チアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、シアニン顔料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、キサンテン色素、キノンイミン色素、スチリル色素などが挙げられる。これらの中でも、フタロシアニン顔料、アゾ顔料が好ましく、フタロシアニン顔料がより好ましい。フタロシアニン顔料の中でも、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが特に好ましい。これらの電荷発生物質は、1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0071】

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

10

20

30

40

50

に対して電荷発生物質が0.3質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0072】

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

【0073】

分散方法としては、ホモジナイザー、超音波、ペイントシェイカー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いた方法が挙げられる。

【0074】

電荷発生物質用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。電荷発生物質の膜厚は、0.01μm以上5μm以下であることが好ましく、0.1μm以上2.5μm以下であることがより好ましい。

【0075】

また、電荷発生物質には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、増粘剤などを必要に応じて添加することもできる。

【0076】

本発明で用いられる電荷輸送物質としては、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物、エナミン系化合物及びブタジエン系化合物等が挙げられる。これら電荷輸送物質は、1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0077】

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

【0078】

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

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得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、これを乾燥することによって形成することができる。

【0079】

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

【0080】

電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、などを必要に応じて添加することもできる。電荷輸送層の膜厚は5μm以上40μm以下であることが好ましく、10μm以上30μm以下であることがより好ましい。

【0081】

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

【0082】

保護層は、樹脂を有機溶剤によって溶解して得られる保護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。

10

20

30

40

50

【0083】

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

【0084】

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

10

【0085】

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

【0086】

保護層の膜厚は、0.5 μm 以上 20 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上 10 μm 以下であることがより好ましい。

20

【0087】

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

【0088】

〔電子写真装置〕

図 2 に、本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す。

【0089】

30

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

【0090】

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

40

【0091】

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

【0092】

50

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段（クリーニングブレードなど）7によって転写残りの現像剤（転写残トナー）の除去を受けて清浄面化される。次いで、前露光手段（不図示）からの前露光光（不図示）により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、図2に示すように、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0093】

本発明において、上記の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、転写手段6、およびクリーニング手段7などの構成要素の中から複数のものを選択し、これらを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に支持して構成してもよい。そして、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。図2では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5、およびクリーニング手段7とを一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段10を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ9としている。

【0094】

露光光4は、例えば、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光である。あるいは、露光光4は、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号にしたがって行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動または液晶シャッターアレイの駆動などにより照射される光である。

【実施例】

【0095】

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。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。また、実施例4、5、7、8、13、15、16は何れも「参考例」である。

【0096】

（実施例1）

酸化亜鉛粒子（比表面積：19m²/g、粉体抵抗：4.7×10⁶·cm）100部をトルエン500部と攪拌混合し、これに、-NH-基を有するシランカップリング剤（化合物名：N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、商品名：KBM602、信越化学工業（株）製）0.75部を添加し、6時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去して、140°で6時間加熱乾燥し、表面処理された酸化亜鉛粒子を得た。

【0097】

次に、前記表面処理された酸化亜鉛粒子81部、ブロック化イソシアネート化合物（商品名：スミジュール3175、住友バイエルウレタン社製）15部、およびポリビニルアセタール樹脂としてポリビニルブチラール樹脂（商品名：BM-1、積水化学工業（株）製）15部をメチルエチルケトン71.5部と1-ブタノール71.5部の混合溶液に混合し、直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で23±3雰囲気下で3時間分散した。分散後、シリコーンオイル（商品名：SH28PA、東レダウコーニングシリコーン社製）0.01部、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子（商品名：TECHPOLYMER SSX-102、積水化成品工業（株）製、平均一次粒径2.5μm）を5.6部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。

【0098】

得られた下引き層用塗布液を、マイヤーバーを用いてアルミシート上に塗布し、得られた塗膜を160°で30分間乾燥して、膜厚18μmの下引き層を形成した。これを下引き層シートサンプル（A-1）とし、後述のユニバーサル硬さ試験、および膜剥がれ試験に用いた。

【0099】

また、以下の方法により電子写真感光体（B-1）を作製した。

【0100】

10

20

30

40

50

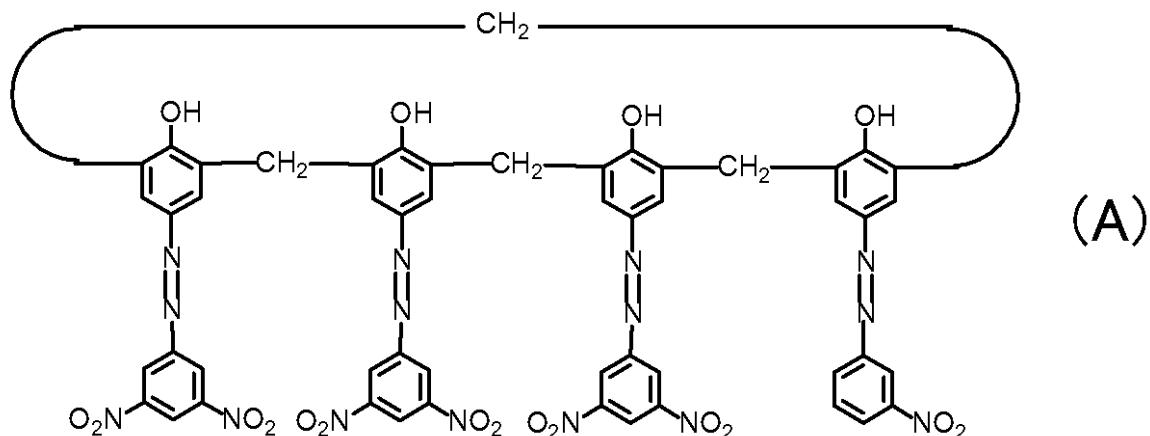
得られた下引き層用塗布液を、アルミニウムシリンダー（E D管）（昭和電工（株）製、直径30mm、長さ357.5mm）上に浸漬塗布し、得られた塗膜を160で35分間加熱乾燥させて、膜厚18μmの下引き層を形成した。なお、-NH-基を有するシランカップリング剤（KBM602）で表面処理された酸化亜鉛粒子において、KBM602の質量の割合は、酸化亜鉛粒子の質量に対して0.75質量%であった。従って、酸化亜鉛粒子の表面処理量（A/B）は、 $A/B = 0.75 / 19 = 0.039$ となる。

【0101】

次に、Cu K 特性X線回折におけるプラグ角 $2 \pm 0.2^\circ$ の 7.4° および 28.1° 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）10部、および下記構造式（A）で示される化合物0.1部を、シクロヘキサン10部にポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレック BX-1、積水化学工業（株）製）5部を溶解させた液に加えた。これを直径0.8mmのガラスピーブを用いたサンドミル装置で 23 ± 3 の雰囲気下で3時間分散した。分散後、シクロヘキサン100部と酢酸エチル450部を加えて希釈し、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を上記下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を100で10分間乾燥させることにより、膜厚が0.18μmの電荷発生層を形成した。

【0102】

【化5】

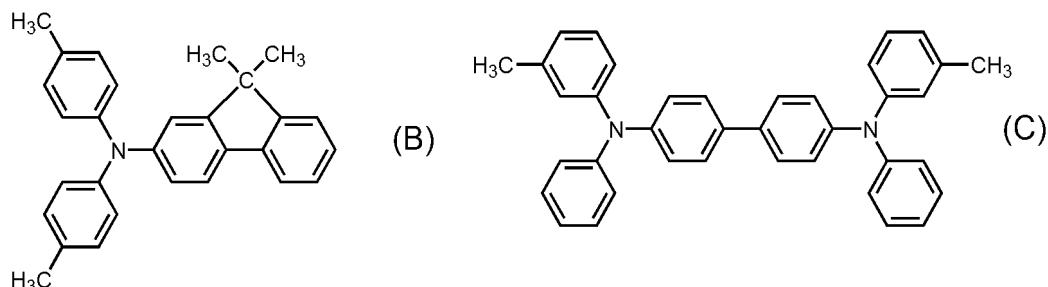


【0103】

次に、下記構造式（B）で示される化合物50部（電荷輸送物質）、下記構造式（C）で示される化合物50部（電荷輸送物質）、およびポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンZ400、三菱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650部とジメトキシメタン150部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を上記電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を30分間110で乾燥させることによって、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。

【0104】

【化6】



【0105】

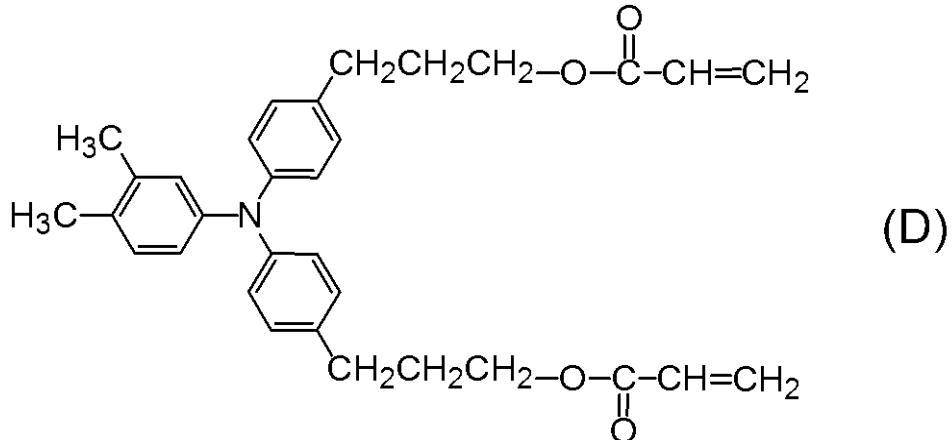
次に、下記構造式（D）で示される化合物36部、及びポリテトラフルオロエチレン

50

樹脂微粉末（ルブロン L - 2、ダイキン工業（株）製）4 部を n - プロピルアルコール 60 部に混合した後に超高压分散機に入れ、分散処理することによって、保護層用塗布液（第二電荷輸送層用塗布液）を調整した。

【 0 1 0 6 】

【化 7】



10

【 0 1 0 7 】

この保護層用塗布液を上記電荷輸送層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を5分間50℃で乾燥させた。乾燥後、窒素雰囲気下にて、加速電圧60KV、吸収線量8000Gyの条件で1.6秒間電子線を塗膜に照射した。その後、窒素雰囲気下にて、塗膜の温度が130℃になる条件で1分間加熱処理を行った。なお、電子線の照射から1分間の加熱処理までの酸素濃度は20ppmであった。次に、大気中において、塗膜が110℃になる条件で1時間加熱処理を行い、膜厚5μmである保護層を形成した。このようにして、導電性支持体上に下引き層、電荷発生層、電荷輸送層および保護層を有する電子写真感光体B-1を製造した。

20

〔 0 1 0 8 〕

(実施例2)

実施例 1において、下引き層用塗布液に、1, 2-ジヒドロキシアントラキノン（アリザリン、東京化成工業社製）0.8部を添加したこと以外は、実施例 1と同様にして下引き層塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-2）、電子写真感光体（B-2）を製造した。

30

[0 1 0 9]

(实施例 3 ~ 5)

実施例 1 において、酸化亜鉛粒子の質量に対するシランカップリング剤の質量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして下引き層塗布液を調製し、下引き層シートサンプル (A - 3) ~ (A - 5)、電子写真感光体 (B - 3) ~ (B - 5) を製造した。

[0 1 1 0]

(実施例 6)

実施例 1において下引き層用塗布液の調製方法を以下のように変更した。実施例 1で用いた酸化亜鉛粒子 81 部、ブラック化イソシアネート化合物（商品名：スミジュール 3175、住友バイエルウレタン社製）15 部、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：BM-1、積水化学工業（株）製）15 部をメチルエチルケトン 42.5 部と 1-ブタノール 42.5 部に溶解させた混合溶液 100 部、メチルエチルケトン 29 部、および 1-ブタノール 29 部を直徑 0.8 mm のカラスピーブを用いたサンドミル装置で混合した。

40

【 0 1 1 1 】

上記混合溶液に、シランカップリング剤N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.75部を混合し、直径0.8mmのガラスピーブを用いてサンドミル装置で3時間分散した。分散後、シリコーンオイルSH28PA0.01部、

ポリメタクリル酸メチル粒子（平均一次粒径 2.5 μm ）を 5.6 部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を得た。得られた下引き層用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にして下引き層シートサンプル（A-6）、電子写真感光体（B-6）を製造した。

【0112】

（実施例 7、8）

実施例 6 において、酸化亜鉛粒子の質量に対するシランカップリング剤の質量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 6 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-7）～（A-8）、電子写真感光体（B-7）～（B-8）を製造した。

【0113】

10

（実施例 9）

実施例 1 において、-NH- 基を有するシランカップリング剤を 3-アミノプロピルジエトキジメチルシラン（東京化成工業社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-9）、電子写真感光体（B-9）を製造した。

【0114】

（実施例 10～12）

実施例 1 において、金属酸化物粒子として酸化亜鉛粒子の比表面積を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-10）～（A-12）、電子写真感光体（B-10）～（B-12）を製造した。実施例 10 の酸化亜鉛粒子は、比表面積が $16 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、紛体抵抗が $4.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ であり、実施例 11 の酸化亜鉛粒子は、比表面積が $22 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、紛体抵抗が $2.3 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ であり、実施例 12 の酸化亜鉛粒子は、比表面積が $19 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、紛体抵抗が $4.7 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ である。

20

【0115】

（実施例 13）

実施例 1 において、酸化亜鉛粒子の種類を（商品名：MZ-300、比表面積：30 m^2 / g 、ティカ社製）に変更し、-NH- 基を有するシランカップリング剤の含有量を 1.2 部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-13）、電子写真感光体（B-13）を製造した。

30

【0116】

（実施例 14）

実施例 1 において、-NH- 基を有するシランカップリング剤を（フェニルアミノメチル）メチルジメトキシシラン（アツマックス社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-14）、電子写真感光体（B-14）を製造した。

【0117】

（実施例 15、16）

実施例 14 において、酸化亜鉛粒子の質量に対するシランカップリング剤の質量を表 1、2 に示すように変更した以外は、実施例 14 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-15）～（A-16）、電子写真感光体（B-15）～（B-16）を製造した。

40

【0118】

（実施例 17）

実施例 1 において、ポリメタクリル酸メチル粒子 5.6 部から、シリコーン樹脂粒子（商品名：トスパール 145、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、平均一次粒径 4.5 μm ）3.4 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-17）、電子写真感光体（B-17）を製造した。

【0119】

50

(実施例 18)

実施例 1において、酸化亜鉛粒子から、酸化チタン粒子（比表面積：21 m² / g、粉体抵抗：6.0 × 10⁵ · cm）に変更した以外は、実施例 1と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-18）、電子写真感光体（B-18）を製造した。

【0120】

(実施例 19)

実施例 2において、1,2-ジヒドロキシアントラキノンから、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン（東京化成工業社製）0.65部に変更した以外は、実施例 2と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（A-19）、電子写真感光体（B-19）を製造した。 10

【0121】

(実施例 20)

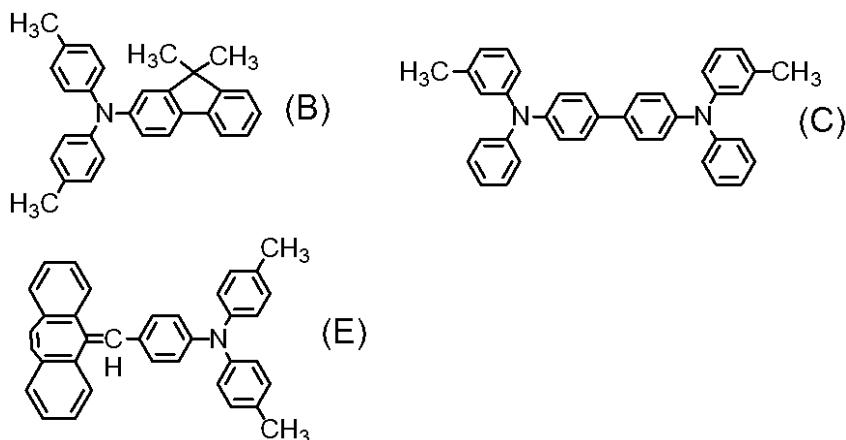
実施例 1に記載の方法で得られた下引き層用塗布液を用いて、アルミニウムシリンダー（ED管）上に、実施例 1と同様にして下引き層、電荷発生層を形成した。

【0122】

次に、下記構造式（B）で示される化合物60部（電荷輸送物質）、下記構造式（C）で示される化合物30部（電荷輸送物質）、下記構造式（E）で示される化合物10部、ポリカーボネート樹脂（商品名：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、ビスフェノールZ型のポリカーボネート）100部、下記構造式（F）で示される構造単位を有するポリカーボネート（粘度平均分子量M_v：20000）0.02部を、クロロベンゼン600部およびジメトキシメタン200部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を前記電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を30分間100°で乾燥させることによって、膜厚21 μmの電荷輸送層を形成した。 20

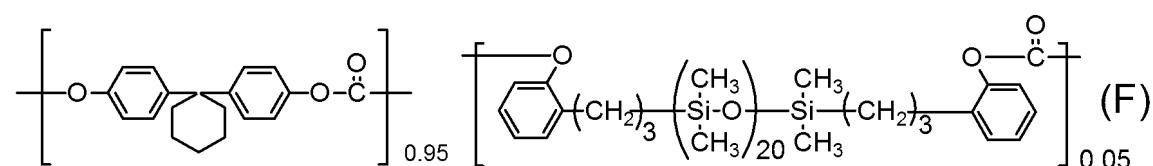
【0123】

【化8】



【0124】

【化9】



【0125】

次に、以下の手順にしたがって、電荷輸送層上に保護層用塗布液を塗布した。

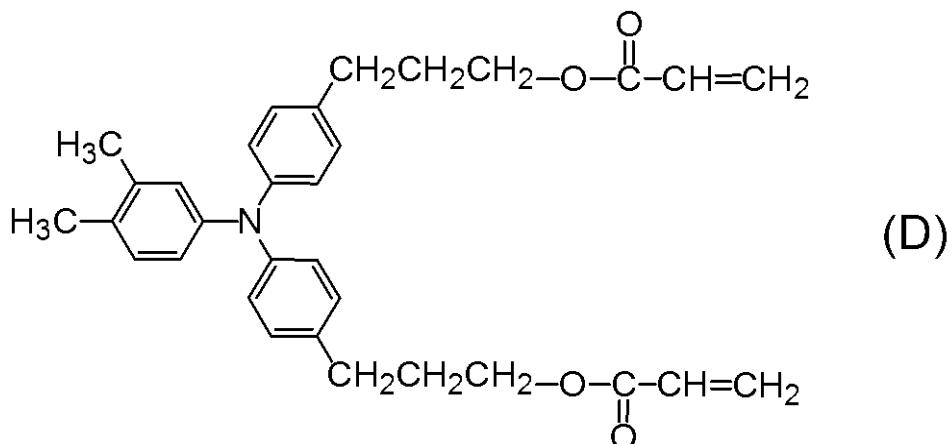
フッ素原子含有樹脂（商品名：GF-300、東亞合成（株）社製）1.5部を、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロヘキサン（商品名：ゼオローラH、日本 50

ゼオン(株)社製)45部及び1-プロパノール45部の混合溶剤に溶解した。その後、フッ化エチレン樹脂粉体(商品名:ルブロンL-2、ダイキン工業(株)製)30部を加えた液を、高圧分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110EH、米Microfluidics(株)製)に通し、分散液を得た。その後、下記式(D)で示される正孔輸送性化合物70部、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロヘキサン30部及び1-プロパノール30部を前記分散液に加え、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、保護層用塗布液を調製した。

[0 1 2 6]

【化 1 0 】

10



20

[0 1 2 7]

この保護層用塗布液を上記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例1と同様の条件で、膜厚5μmである保護層を形成した。このようにして、導電性支持体上に下引き層、電荷発生層、電荷輸送層および保護層を有する電子写真感光体B-20を製造した。

[0 1 2 8]

(比較例 1)

実施例4において、-NH-基を有するシランカップリング剤をN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM603、信越化学工業(株)製)に変更した以外は、実施例4と同様にして下引き層塗布液を調製し、下引き層シートサンプル(C-1)、電子写真感光体(D-1)を製造した。

30

[0 1 2 9]

(比較例 2)

実施例 1において、-NH-基を有するシランカップリング剤をN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM573、信越化学工業（株）製）に変更した以外は、実施例 1と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（C-2）、電子写真感光体（D-2）を製造した。

[0 1 3 0]

(比較例 3)

1

比較例 2 において、酸化亜鉛粒子の質量に対するシランカップリング剤の質量を 0.75 部に変更した以外は、比較例 2 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル (C-3)、電子写真感光体 (D-3) を製造した。

[0 1 3 1]

(比較例 4)

実施例 1 において、シランカップリング剤を - NH - 基を有さないシランカップリング剤（化合物名：3 - グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、東京化成工業社製）とした以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シリコンサンプル（C - 4）、電子写真感光体（D - 4）を製造した。

[0 1 3 2]

50

(比較例 5)

実施例 1 において、-NH- 基を有するシランカップリング剤を 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM903、信越化学工業（株）製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして下引き層用塗布液を調製し、下引き層シートサンプル（C-5）、電子写真感光体（D-5）を製造した。

【0133】

(比較例 6)

実施例 1 において下引き層用塗布液の調製方法を以下のように変更した。まず、特開 2002-156772 号公報に記載されているようにポリウレタン樹脂 A を得た。すなわち、ビスヒドロキシエチルテレフタラートに - カプロラクトンを開環重合して得られる数平均分子量 800 のポリオール樹脂 228 部、1,4-ブタンジオール 8.1 部、トリメチロールプロパン 4.0 g、シクロヘキサン 1012.8 部、ジブチルスズジオクトエート 0.034 部を均一に混合溶解した。その後、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート化合物 97.5 部を溶融して滴下し、70°で 12 時間反応し、ポリウレタン樹脂 A を得た（固体分 25%、重量平均分子量 30000）。

【0134】

次に、実施例 1 の表面処理された酸化亜鉛粒子 81 部、ジフェニルメタンジイソシアネート化合物 15 部、上記ポリウレタン樹脂 A 60 部を、シクロヘキサン 27 部およびメチルエチルケトン 71 部の混合溶剤に加えて、直径 0.8 mm のガラスビーズを用いてサンドミル装置で混合した。分散後、シリコーンオイル SH28PA0.01 部、ポリメタクリル酸メチル樹脂粒子（平均一次粒径 2.5 μm）を 5.6 部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を得た。得られた下引き層用塗布液を用いて、実施例 1 と同様にして下引き層シートサンプル（C-6）、電子写真感光体（D-6）を製造した。

【0135】

本発明の評価方法を以下に示す。

【0136】

(1) ユニバーサル硬さ試験

本発明において、ユニバーサル硬さ試験は、ISO 14577 (JIS Z 2255 : 2003) で規定された測定法にしたがって行った。製造した下引き層シートサンプル（A-1）～（A-19）、及び（C-1）～（C-6）について、硬度計（商品名：H100VP-HCU、フィッシャー社製）を使用して弾性変形率（We / Wt）を測定した。上述の下引き層シートサンプルを温度 23°、湿度 50% RH 環境下で 24 時間保管し、まず、そのままの環境下で測定を行う。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、測定対象の下引き層にダイヤモンド圧子を押し込み、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気的に検出して読み取ることで、弾性変形率（We / Wt 値）を算出した。ダイヤモンド圧子にかける荷重は 10 mN、保持時間は 10 s として測定した。

【0137】

以上の操作により温度 23°、湿度 50% RH 環境下の弾性変形率を算出した。また、上述の下引き層シートサンプルを温度 50°、湿度 90% RH 環境下で 24 時間保管した後、濡れている下引き層表面を自然乾燥させるため、温度 23°、湿度 50% RH 環境下で 1 時間静置し、同様の測定を行うことで温度 50°、湿度 90% RH 環境下静置後の弾性変形率を算出した。結果を表 1、2 に示す。なお、温度 50°、湿度 90% RH 環境下で 24 時間保管した後において、温度 23°、湿度 50% RH 環境下で 5 分間～1 時間の間で保管時間の差をつけても、弾性変形率は変化しなかった。

【0138】

【表1】

(表1)

	金属酸化物	比表面積(B)	シランカップリング剤	質量比A(質量%)	シランカップリング剤添加	A/B	23°C/50%のwe/wt値	50°C/90%保管後のwe/wt値
実施例1	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	28	25
実施例2	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	27	24
実施例3	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.30	粒子に処理	0.016	26	25
実施例4	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	1.10	粒子に処理	0.058	28	25
実施例5	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.15	粒子に処理	0.008	25	25
実施例6	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.75	分散時	0.039	27	24
実施例7	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	1.10	分散時	0.058	28	26
実施例8	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.15	分散時	0.008	25	25
実施例9	ZnO	19	3-アミノプロピル-メチルジエトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	28	25
実施例10	ZnO	16	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.047	27	24
実施例11	ZnO	22	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.034	27	24
実施例12	ZnO	24	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.031	26	23
実施例13	ZnO	30	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン	1.20	粒子に処理	0.040	25	22

10

20

【0139】

30

【表2】

(表2)

	金属酸化物	比表面積(B)	シランカップリング剤	質量比A(質量%)	シランカップリング剤添加	A/B	23°C/50%のwe/wt値	50°C/90%保管後のwe/wt値
実施例14	ZnO	19	(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	28	24
実施例15	ZnO	19	(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン	1.10	粒子に処理	0.058	29	26
実施例16	ZnO	19	(フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン	0.15	粒子に処理	0.008	26	26
実施例17	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	27	24
実施例18	TiO ₂	21	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.036	20	18
実施例19	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	28	24
実施例20	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	28	25
比較例1	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン	1.10	粒子に処理	0.058	20	24
比較例2	ZnO	19	(フェニルアミノプロピル)トリメトキシシラン	1.10	粒子に処理	0.058	20	24
比較例3	ZnO	19	(フェニルアミノプロピル)トリメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	20	22
比較例4	ZnO	19	3-グリジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	26	25
比較例5	ZnO	19	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	21	25
比較例6	ZnO	19	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	0.75	粒子に処理	0.039	28	27

【0140】

表1、2中、「金属酸化物」は、金属酸化物粒子の種類を示す。「23 / 50%のwe / wt値」は、温度23 湿度50%RH環境で24時間保管後に同環境下で測定される弾性変形率(we / wt)を示す。「50 / 90%保管後のwe / wt値」は、温度50 湿度90%RH環境下で24時間保管後に測定されるwe / wt値を示す。

【0141】

(2) 膜剥がれ試験

製造した下引き層シートサンプル(A-1)~(A-19)、及び(C-1)~(C-6)を温度50 湿度90%RHの高温高湿環境下で72時間静置した。この下引き層シートサンプルを取り出した。その後、以下の膜剥がれ試験に用いるテープがしっかりと接着するように濡れている下引き層シート表面を乾燥させるため、温度23 湿度50%RHの常温常湿環境下で静置し、24時間後に膜剥がれ試験を行った。

【0142】

膜剥がれ試験は、JIS-K5400に基づき、碁盤目テープ法により行った。特に指定のない項目についてはJISの規定に従う。測定手順を次に示す。

【0143】

1: 下引き層シートサンプルを固定し、クロスカットガイドを用いて、膜に2mm間隔でアルミシートに達する切り傷を入れ、碁盤目上の切り傷を付ける。ます目の数が100の格子パターンを形成した。

2: 切り傷を付けるときのカッターナイフは常に新しいものを用い、塗面に対して35~45度の範囲の一定の角度に保つようにする。また、切り傷は、塗膜を貫通してアルミシートに達するように、切り傷1本につき約0.5秒間かけて等速で引く。

10

20

30

40

50

3：カットした塗膜面にセロハン粘着テープをはりつけ、消しゴムでこすって塗膜にテープを付着させた後、テープを付着させてから1～2分後に、テープの一方の端を持って塗面に直角に保ち、テープを瞬間にひきはがす。

4：塗面とテープを観察し、剥離された碁盤目数を求め、剥がれ面積の割合を算出する。膜剥がれ試験は上記下引き層シートサンプルをJIS記載の方法により碁盤目試験を行い、100個のうち残留した碁盤目の数をカウントした。膜が残存している碁盤目の比率をカウントした。接着率(%) = 剥がれなかった数(マス) / 全体の数(100マス)で算出される。評価結果を表3に示す。

【0144】

(3) 繰り返し使用時の電位変動評価

10

評価装置としては、キヤノン(株)製の電子写真複写機GP-40の改造機を用いた。GP-40改造機は、光源を光量が可変可能な778nmの半導体レーザーに、前露光を赤色LEDに、及びモーターをプロセススピードが可変可能なモーターにそれぞれ変更したものである。プロセススピードは471mm/secに設定した。この評価装置のドラムカートリッジに製造した電子写真感光体(B-1)～(B-20)、及び(D-1)～(D-6)をそれぞれ装着した。

【0145】

温度23 湿度50%RHの常温常湿環境下で上述の電子写真感光体を装着したドラムカートリッジ、および評価装置を1日間静置した。その後、同環境下で帯電電位(繰り返し使用前の初期暗部電位)(VDa)を-750Vに、繰り返し使用前の初期明部電位(VLa)を-200Vとなるように調整した。前露光は、-750Vの帯電電位(VDa)を-200V(VLa)に減衰するLED光量の3倍の光量になるように前露光の光量を調整した。

20

【0146】

電子写真感光体の表面電位は、評価装置から現像用カートリッジを抜き取り、そこに電位プローブ(商品名: model 6000 B-8、トレック社製)を固定し、表面電位計(model 344:トレック社製)を使用して測定した。電位測定装置は、現像用カートリッジの現像位置に電位測定プローブを配置することで構成されており、電子写真感光体に対する電位測定プローブの位置は、電子写真感光体の軸方向の中央、電子写真感光体の表面からのギャップを3mmとした。

30

【0147】

次に、評価について説明する。なお、各電子写真感光体において初期に設定した帯電条件および露光条件のもとで評価を行った。電子写真感光体を装着した現像用カートリッジを上記評価装置に取り付け、常温常湿環境下で連続7500回転の感光体の繰り返し使用行った。7500回転の繰り返し使用後、5分間放置し、現像用カートリッジを電位測定装置に付け替え、常温常湿環境下での繰り返し使用後における暗部電位(VDb)及び明部電位(VLb)を測定した。繰り返し使用後における明部電位と初期明部電位との差を明部電位変動量($VL = |VLb| - |VLa|$)、繰り返し使用後における暗部電位と初期暗部電位との差を暗部電位変動量($VD = |VDb| - |VDa|$)として求めた。評価結果を表3に示す。

40

【0148】

さらに、未使用的電子写真感光体(B-1)～(B-20)、及び(D-1)～(D-6)をドラムカートリッジに電子写真感光体をそれぞれ装着し、温度50 湿度90%RHの高温高湿環境下で24時間静置した。取り出した後、温度23 湿度50%RHの常温常湿環境下でさらに24時間静置した後、電子写真感光体を装着した現像用カートリッジを上記評価装置に取り付け、常温常湿環境下で連続7500回転の感光体の繰り返し使用を行った。なお、各電子写真感光体において初期に設定した帯電条件および露光条件のもとで評価を行った。7500回転の繰り返し使用後、5分間放置し、現像用カートリッジを電位測定装置に付け替え、高温高湿環境下での繰り返し使用後における暗部電位(VDb)及び明部電位(VLb)を測定した。繰り返し使用後における明部電位と初期明

50

部電位との差を明部電位変動量 ($\Delta V_L = |V_{Lb}| - |V_{La}|$)、繰り返し使用後における暗部電位と初期暗部電位との差を暗部電位変動量 ($\Delta V_D = |V_{Db}| - |V_{Da}|$) として求めた。評価結果を表 3 に示す。

【0149】

【表3】

(表3)

	50°C/90% 保管後の 接着率	23°C/50%の 電位変動量		50°C/90%の保管後 の電位変動量	
		ΔV_D	ΔV_L	ΔV_D	ΔV_L
実施例1	100%	-5	+4	-4	+7
実施例2	100%	-6	+3	-5	+9
実施例3	100%	-10	+1	-11	+7
実施例4	96%	-6	+8	-12	+14
実施例5	95%	-16	-3	-13	+22
実施例6	100%	-6	+4	-3	+10
実施例7	95%	-7	+7	-13	+13
実施例8	95%	-17	-4	-11	+20
実施例9	100%	-7	+8	-5	+10
実施例10	100%	-8	+5	-8	+9
実施例11	100%	-6	+7	-10	+10
実施例12	100%	-5	+7	-9	+11
実施例13	100%	-5	+12	-10	+20
実施例14	100%	-4	+15	-12	+16
実施例15	97%	-6	+18	-13	+22
実施例16	95%	-19	-5	-15	+25
実施例17	100%	-6	+5	-5	+7
実施例18	93%	-18	+15	-19	+28
実施例19	100%	-5	+5	-4	+6
実施例20	100%	-4	+4	-3	+6
比較例1	0%	-8	+8	-30	+50
比較例2	4%	-9	+19	-36	+66
比較例3	6%	-11	+15	-32	+55
比較例4	100%	-11	+8	-22	+43
比較例5	0%	-10	+11	-25	+53
比較例6	71%	-13	+30	-27	+88

10

20

30

【0150】

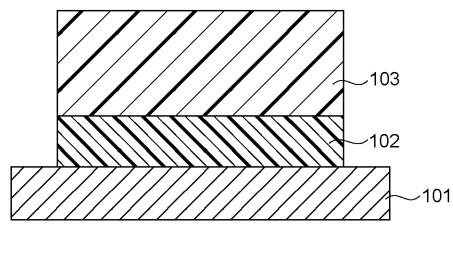
表 3 中、「50 / 90% 保管後の接着率」は、温度 50 湿度 90% RH の高温高湿環境下静置後の導電性支持体の金属表面と下引き層との接着率を示す。

【0151】

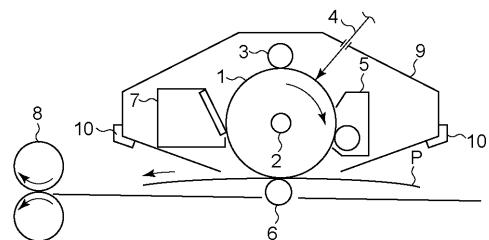
表 3 に示されるように、-NH- 基を有するシランカップリング剤、金属酸化物粒子、およびウレタン樹脂を下引き層に含有し、上記式 (X) を満たす実施例 1 ~ 20 の電子写真感光体は、高温高湿環境下の導電性支持体と下引き層の剥がれの抑制、および繰り返し使用時の電位変動の抑制効果が優れている。一方、-NH- 基を有するシランカップリング剤、金属酸化物粒子、およびウレタン樹脂を下引き層に含有するが、上記式 (X) を満たさない比較例 1 ~ 3、5 は、高温高湿環境下の導電性支持体と下引き層の剥がれが発生し、繰り返し使用時の電位変動の抑制が十分ではない。比較例 4 の -NH- 基を有さないシランカップリング剤を用いると、導電性支持体と下引き層の剥がれの抑制は良好であるが、繰り返し使用時の電位変動の抑制が十分ではない。また、比較例 6 のウレタン樹脂は、イソシアネート化合物とポリビニルアセタール樹脂とが重合したものでなく、比較例 1 ~ 3、5 よりも導電性支持体と下引き層の剥がれの抑制は良好であるものの、実施例ほどの剥がれの抑制効果は得られておらず、また、繰り返し使用時の電位変動が大きくなっている。

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 北村 航
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 石塚 由香
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 時光 亮一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 長坂 秀昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 村上 健
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2011-059518 (JP, A)
特開平03-013960 (JP, A)
特開2006-259141 (JP, A)
特開2008-046420 (JP, A)
特開2005-309358 (JP, A)
特開2004-226751 (JP, A)
特開2003-186219 (JP, A)
特開2009-098484 (JP, A)
特開2012-073353 (JP, A)
特開2012-203242 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 5 / 14