

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-247474

(P2012-247474A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

| | | |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
| G03G 5/147 (2006.01) | G03G 5/147 503 | 2H068 |
| | G03G 5/147 502 | |
| | G03G 5/147 504 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2011-116676 (P2011-116676) | (71) 出願人 | 303000372 |
| (22) 出願日 | 平成23年5月25日 (2011.5.25) | | コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 |
| | | (72) 発明者 | 長田 守夫 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 前田 誠亮 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号コニカミノルタビジネステクノロジー株式会社内 |
| | | Fターム(参考) | 2H068 AA03 AA04 AA08 BA01 BA03 BB07 BB08 CA29 CA33 CA37 EA14 FA03 FA11 |

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】耐摩耗性に優れ、感光体周期による濃度差が発生せず、耐摩耗性と画像特性の安定性が両立する電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層して成る電子写真感光体において、該保護層がラジカル重合性化合物の反応物と金属酸化物微粒子を含有しており、該保護層の塗布に用いられる溶媒がアルコール類とケトン類から選ばれる少なくとも1種であって、該保護層に含まれる溶媒量の合計が、20ppm以上75ppm以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層して成る電子写真感光体において、該保護層がラジカル重合性化合物の反応物と金属酸化物微粒子を含有しており、該保護層の塗布に用いられる溶媒がアルコール類とケトン類から選ばれる少なくとも1種であって、該保護層に含有される溶媒量の合計が、20ppm以上75ppm以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記保護層の塗布に用いられる溶媒がアルコール類1種及びケトン類1種からなる混合溶媒であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

10

【請求項 3】

前記金属酸化物微粒子が、アルミナ微粒子、酸化スズ微粒子、酸化チタン微粒子から選択される少なくとも何れか1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記金属酸化物微粒子が表面処理剤で処理したものであって、該表面処理剤が、アクリロイル基、メタクリロイル基の少なくとも何れかを含有する化合物であることを特徴とする請求項1から請求項3の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記ラジカル重合性化合物が、構造中にアクリロイル基、またはメタクリロイル基の少なくとも何れかを有する重合性単量体、または重合性オリゴマーであることを特徴とする請求項1から請求項4の何れか1項に記載の電子写真感光体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体に関し、更に詳しくは電子写真方式を利用した画像形成装置に用いられる電子写真感光体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真感光体は有機光導電性物質を含有する有機感光体が広く用いられている。有機感光体は可視光から赤外光まで各種露光光源に対応した材料を開発しやすいこと、環境汚染のない材料を選択できること、製造コストが安いことなどが無機系の感光体に対して有利な点である。

30

【0003】

一方、電子写真感光体（以下感光体とも言う）は帯電、露光、現像、転写、クリーニング等により、電気的あるいは機械的な外力を直接受けているため、画像形成が繰り返行われても帯電安定性、電位保持性など安定して維持する耐久性が求められている。

【0004】

特に近年デジタル化の流れの中で、高精細、高画質の画像への要求が高まり、溶解懸濁トナーや乳化重合凝集トナーなどの重合法による小粒径のトナーが主流になっており、これらの小粒径のトナーは感光体表面への付着力が大きく、感光体表面に付着した転写残トナーなどの残留トナーの除去が不十分となりやすい。ゴムブレードを用いたクリーニング方式では、トナーがブレードを通過する「トナーすり抜け」やブレードが反転する「ブレード捲れ」、あるいは感光体とブレードの擦過音の発生、いわゆる「ブレード鳴き」と言った現象が発生しやすい。上記「トナーすり抜け」を解決するためにはブレードの感光体への当接圧力を高くする必要があるが、繰り返し使用することにより、有機感光体の表面が摩耗し耐久性が不足するという問題が発生する。また帯電時に発生するオゾンや窒素酸化物による劣化に対しても十分な耐久性を有することが求められている。

40

【0005】

このような経緯から感光体表面に保護層（以下表面層ともいう）を設けて機械的強度を

50

向上させる技術が提案されている。

【0006】

具体的には、感光体保護層に一般に硬化性化合物と呼ばれる重合性化合物を使用し、塗布した後硬化反応を行うことで、クリーニングブレード等の摩擦による表面の摩耗や傷の発生に対して耐久性の高い感光体を作製する技術が提案されている（例えば特許文献1、特許文献2参照）。

【0007】

更にシリカなどの無機微粒子を保護層に分散させ、機械的強度を向上させる技術が提案されている（例えば特許文献3、特許文献4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平11-288121号公報

【特許文献2】特開2009-69241号公報

【特許文献3】特開2002-333733号公報

【特許文献4】特開2010-107962号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

近年、電子写真方式の画像形成装置は、軽印刷分野への利用が急拡大しており、電子写真感光体には更なる高耐久化、高画質化が要請されている。しかし、これら従来技術では耐久性、画質において十分満足出来る電子写真感光体を得ることが出来ず、電子写真感光体にはなお一層の高耐久、高画質化技術が望まれていた。

【0010】

電子写真感光体（以下簡単に感光体ともいう）の耐久性を向上するために、感光層表面に耐摩耗性の高い保護層を設けることが有効である。この保護層として、ラジカル重合性化合物と、アクリロイル基、メタクリロイル基などの反応性の有機基を有する表面処理剤で処理した金属酸化物微粒子との反応生成物を含有する硬化型の保護層を感光層の上に設けることが有効である。

【0011】

しかし、保護層の硬度が高すぎると保護層の剛直性が增大して脆くなり、保護層の減耗が進行しやすくなってしまふ。この剛直性は、保護層の形成に用いる溶媒の保護層中における含有量にも関連し、含有溶媒量が少ないと、剛直性が高くなり摩耗が進行しやすくなる。また、含有溶媒量が多いと、剛直性は低下するが、電子写真の画像形成プロセスにおいて、露光によって生じた正孔（ホール）が保護層中に含有される溶媒にトラップされやすく、電荷移動がスムーズに行われなため画像のムラが発生する。特に印刷された同濃度の画像の中で感光体周期による濃度差が発生してしまうという問題が生じる。このように耐摩耗性向上と画像安定性の両立は極めて困難であった。

【0012】

本発明は上記課題を解決するために成されたもので、耐摩耗性に優れ、感光体周期による濃度差が発生せず、耐摩耗性と画像特性の安定性が両立する電子写真感光体を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の上記課題は以下の構成とすることによって解決される。

1. 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層して成る電子写真感光体において、該保護層がラジカル重合性化合物の反応物と金属酸化物微粒子を含有しており、該保護層の塗布に用いられる溶媒がアルコール類とケトン類から選ばれる少なくとも1種であって、該保護層に含有される溶媒量の合計が、20ppm以上75ppm以下であることを特徴とする電子写真感光体。

10

20

30

40

50

2. 前記保護層の塗布に用いられる溶媒がアルコール類1種及びケトン類1種からなる混合溶媒であることを特徴とする前記1に記載の電子写真感光体。

3. 前記金属酸化物微粒子が、アルミナ微粒子、酸化スズ微粒子、酸化チタン微粒子から選択される少なくとも何れか1種であることを特徴とする前記1または前記2に記載の電子写真感光体。

4. 前記金属酸化物微粒子が表面処理剤で処理したものであって、該表面処理剤が、アクリロイル基、メタクリロイル基の少なくとも何れかを含有する化合物であることを特徴とする前記1から前記3の何れか1項に記載の電子写真感光体。

5. 前記ラジカル重合性化合物が、構造中にアクリロイル基、またはメタクリロイル基の少なくとも何れかを有する重合性単量体、または重合性オリゴマーであることを特徴とする前記1から前記4の何れか1項に記載の電子写真感光体。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明は上記の構成を採ることによって、耐摩耗性が高く画像安定性の優れた高耐久感光体を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係わる感光体の層構成の一例を示す模式図である。

【図2】本発明に係わる感光体を用いる画像形成装置の一例を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0016】

以下本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

本発明の感光体は耐摩耗性の向上を目的に、導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層を順次積層した構成のものである。この保護層は、少なくともラジカル重合性化合物の反応生成物と金属酸化物微粒子を含有する。金属酸化物微粒子は、アクリロイル基、メタクリロイル基を有するラジカル重合性表面処理剤で表面処理されていることが好ましく、これにより、ラジカル重合性化合物と金属酸化物微粒子の表面処理剤が架橋反応を行い、保護層の硬度を更に上げることが出来る。この保護層は塗布によって形成され、塗布に用いる溶媒としてはアルコール類及びケトン類から選択される。保護層は塗布した後、乾燥し、その後、熱、あるいは光により硬化処理を行う。この時、保護層の塗布に用いたアルコール及びケトン類の合計の溶媒量が、保護層中20ppm以上75ppm以下であると感光体の耐摩耗性と画像特性の両方を満足することを見出したものである。

30

【0018】

保護層中に含有される溶媒量（以下含有溶媒量とも言う）が上記範囲であると耐摩耗性と画像特性の両方が良好になる理由は以下の理由によるものと考えられる。

【0019】

即ち、保護層中の含有溶媒量が少ないと保護層の剛直性が高くなり、保護層が脆くなってしまう。このため繰り返し使用に伴う摩擦により、保護層の減耗が進み、耐久性が低下してしまう。含有溶媒量が多いと保護層はある程度柔軟性を保つため耐摩耗性が向上する。しかし、一方、含有溶媒が正孔（ホール）のトラップとして働くため、含有溶媒量が多いと電位特性の変化が大きくなり、それが感光体の周期により、画像濃度の変動となって顕在化する。即ち、同じ濃度の画像を印刷した時に感光体の周期に従って、画像濃度の差として現われるものと考えられる。即ち、感光体の一周目と二周目で画像濃度差が現われてしまう。

40

【0020】

本発明においては、保護層中の含有溶媒量を上記範囲に管理することで、感光体の周期によって現われる画像濃度差と保護層の耐摩耗性とを両立させることが出来ることを見出し、画像特性と耐摩耗性とに優れた高耐久感光体を得ることが出来たものである。

50

【0021】

溶媒量

本発明においては、感光体の保護層は、アルコール類およびケトン類から選択される少なくとも1種の溶媒によって塗布形成される。また、保護層の塗布に用いられる溶媒は、アルコール類1種とケトン類1種の混合溶媒が好ましい。これらのアルコール、ケトンなどの溶媒量が保護層中20ppm以上75ppm以下である。保護層中の溶媒量が40ppm以上60ppm以下であるとさらに好ましい。溶媒量がこの範囲であると感光体の耐摩耗性と画像特性が安定する。即ち、20ppm以下では保護層の剛直性が高くなりすぎ耐摩耗性が劣ってしまう。また75ppm以上では、トラップされる正孔が増え、電位特性の変化量が多くなり、その結果、感光体周期の画像濃度差が大きくなる。

10

【0022】

(溶媒量の測定法)

保護層中に含有される溶媒量は、電荷輸送層と保護層とをガスクロマトグラフ質量分析計で分析することによって測定することが出来る。本発明における保護層中の溶媒量は以下のようにして測定した値である。

【0023】

(試料)

感光体の電荷輸送層及び表面層をカッターナイフ等により剥離し、剥離した膜0.1gを容積20mlのサンプル瓶に入れ、130、30分の加熱を行い、ヘッドスペース(HS)法にて測定する。

20

【0024】

(HS-GC/MS測定条件)

測定器：ガスクロマトグラフ分析計GC/HP6890及びMS/HP5973(アジレント・テクノロジー社製)

GCカラム：DB-624(内径：0.25mm、長さ：30m、膜厚：1.40μm、部品番号122-1334(アジレント・テクノロジー社製))

GCカラムオープン温度：40(2min)-10/min-100-20/min-230(5min)、()内は当該温度での保持時間を表す。

【0025】

スキャン質量範囲：m/z 20-100

30

HS条件：130、30min

キャリアガス：高純度He(99.99質量%)、流量1.2ml/min、スプリット比20:1

(検量線の作成)

標準物質によって検量線を作成し、定量を行った。

【0026】

保護層の構成

(ラジカル重合性化合物)

本発明の保護層に使用可能なラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性反応基として、アクリロイル基、メタクリロイル基の少なくとも何れかを有する重合性モノマーまたは重合性オリゴマーである。

40

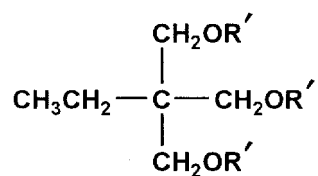
【0027】

これらの重合性モノマー、重合性オリゴマーとしては、例えば以下の化合物を例示することが出来るが、本発明に使用可能な重合性モノマー、重合性オリゴマーはこれらに限定されるものではない。

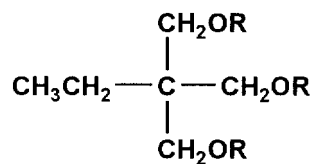
【0028】

【化 1】

M1

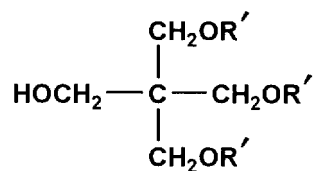


M2

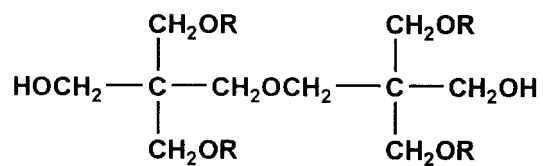


10

M3

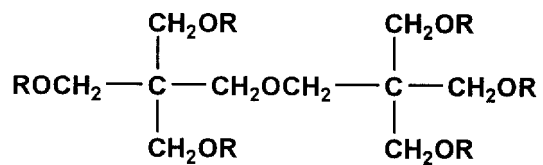


M4



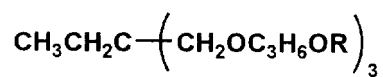
20

M5

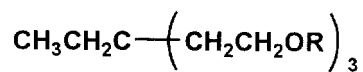


30

M6



M7

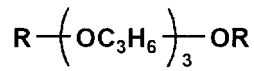


40

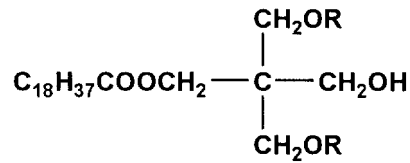
【 0 0 2 9 】

【化2】

M8

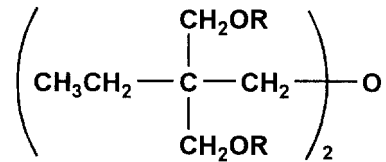


M9

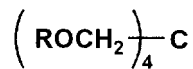


10

M10

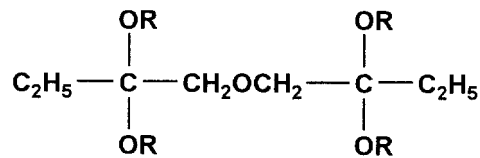


M11

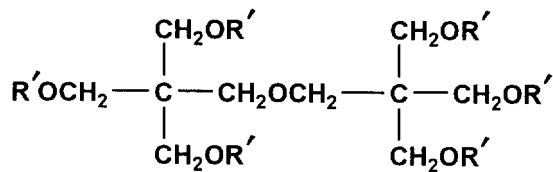


20

M12

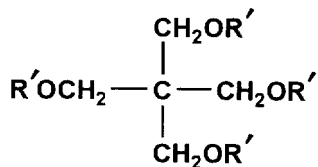


M13



30

M14



40

【0030】

上記のラジカル重合性化合物は公知であり、また市販品として入手出来る。

【0031】

本発明のラジカル重合性化合物としては、上記の重合性化合物の他、下記のラジカル重合性化合物を挙げる事が出来る。

【0032】

【化5】



10

【0036】

上記のラジカル重合性化合物は、公知の合成方法、即ち、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトールまたはペンタペンタエリスリトール等を出発原料とし、これらとアクリル酸、またはメタクリル酸とエステル反応を行うことによって容易に合成することが出来る。

【0037】

(金属酸化物微粒子)

本発明の保護層に用いられる金属酸化物微粒子としては、遷移金属も含めた金属酸化物粒子であればよく、例えば、シリカ(酸化ケイ素)、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、アルミナ(酸化アルミニウム)、酸化スズ、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化錫、二酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウム等の金属酸化物微粒子が例示されるが、中でも、アルミナ(Al_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)、二酸化チタン(TiO_2)の微粒子が好ましく、アルミナ、酸化スズが更に好ましい。

20

【0038】

上記金属酸化物微粒子の数平均一次粒径は1~300nmの範囲が好ましい。特に好ましくは3~100nmである。

【0039】

上記金属酸化物微粒子の数平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡(日本電子製)により10000倍の拡大写真を撮影し、ランダムに300個の粒子をスキャナーにより取り込んだ写真画像(凝集粒子は除いた)を自動画像処理解析装置「LUZEX AP」((株)ニレコ製)ソフトウェアバージョン Ver. 1.32を使用して数平均一次粒径を算出した。

30

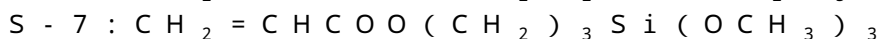
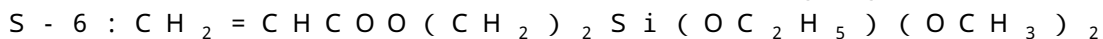
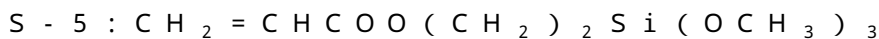
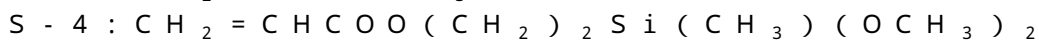
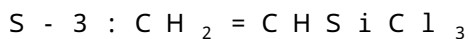
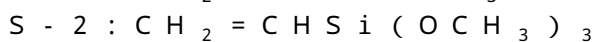
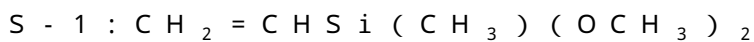
【0040】

(表面処理剤)

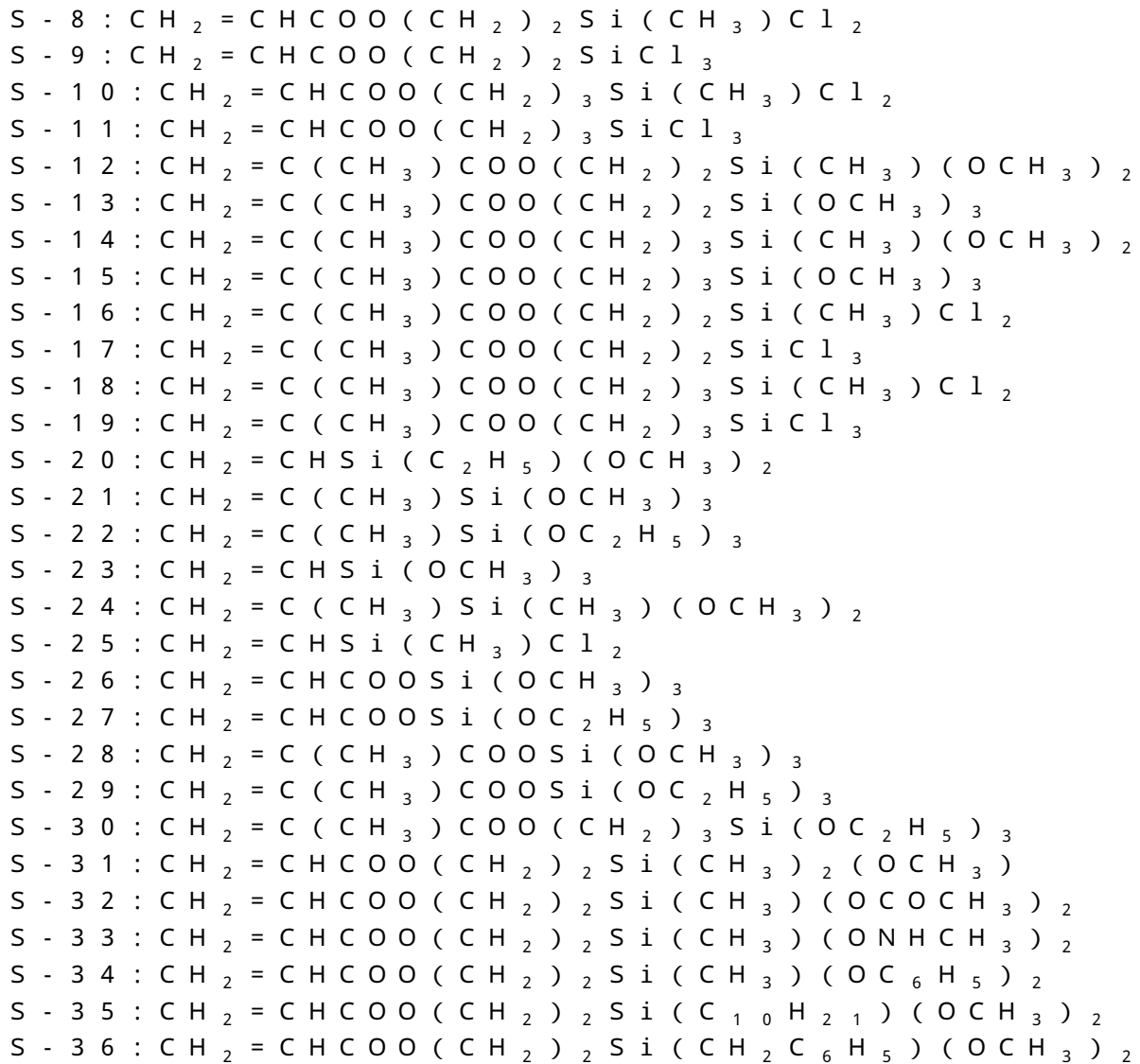
本発明の表面処理金属酸化物微粒子は、ラジカル重合性反応基を有する表面処理剤で表面処理されたものであることが好ましい。ラジカル重合性反応基を有する表面処理剤としては、金属酸化物微粒子の表面に存在する水酸基等と反応性を有するラジカル重合性表面処理剤(以下重合性表面処理剤ともいう)であって、ビニル基、アクリロイル基などのラジカル重合性反応基を有するシランカップリング剤であればよく、このような反応性を有するラジカル重合性表面処理剤としては、下記に記すような公知の化合物が例示される。

40

【0041】



50



10

20

30

又、表面処理剤としては、前記S - 1からS - 36以外でも、ラジカル重合可能な反応性有機基を有するシラン化合物を用いてもよい。これらの表面処理剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0042】

(表面処理金属酸化物粒子の作製)

表面処理するに際して、粒子100質量部に対し、重合性表面処理剤とフッ素含有表面処理剤の合計で0.1~100質量部、溶媒50~5000質量部を用いて湿式メディア分散型装置を使用して処理することが好ましい。また、乾式でも処理することができる。

【0043】

以下に、均一に表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子を製造する表面処理方法について説明する。

40

【0044】

即ち、金属酸化物粒子と表面処理剤とを含むスラリー(固体粒子の懸濁液)を湿式粉碎することにより、金属酸化物粒子を微細化すると同時に粒子の表面処理が進行する。その後、溶媒を除去して粉体化することで均一に表面処理剤により表面処理された金属酸化物粒子を得ることができる。

【0045】

本発明において用いられる表面処理装置である湿式メディア分散型装置とは、容器内にメディアとしてビーズを充填し、さらに回転軸と垂直に取り付けられた攪拌ディスクを高速回転させることにより、金属酸化物の凝集粒子を砕いて粉碎・分散する工程を有する装置であり、その構成としては、金属酸化物粒子に表面処理を行う際に金属酸化物粒子を十

50

分に分散させ、かつ表面処理できる形式であれば問題なく、たとえば、縦型・横型、連続式・回分式など、種々の様式が採用できる。具体的にはサンドミル、ウルトラビスコムル、パールミル、グレンミル、ダイノミル、アジテータミル、ダイナミックミル等が使用できる。これらの分散型装置は、ボール、ビーズ等の粉碎媒体（メディア）を使用して衝撃圧壊、摩擦、剪断、ズリ応力等により微粉碎、分散が行われる。

【0046】

上記湿式メディア分散型装置で用いるビーズとしては、ガラス、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、スチール、フリント石などを原材料としたボールが使用可能であるが、特にジルコニア製やジルコン製のものが好ましい。また、ビーズの大きさとしては、通常、直径1～2mm程度のものを使用するが、本発明では0.1～1.0mm程度のものを用いるのが好ましい。

10

【0047】

湿式メディア分散型装置に使用するディスクや容器内壁には、ステンレス製、ナイロン製、セラミック製など種々の素材のものが使用できるが、本発明では特にジルコニアまたはシリコンカーバイドといったセラミック製のディスクや容器内壁が好ましい。

【0048】

以上のような湿式処理により、表面処理剤による表面処理により、反応性アクリロイル基、反応性メタクリロイル基と反応可能な反応性有機基を有する金属酸化物粒子を得ることができる。

【0049】

さらに、本発明にかかわる保護層は、反応して得られた化合物とともに公知の樹脂を併用して形成することができる。

20

【0050】

公知の樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アルキド樹脂等を挙げることができる。

【0051】

本発明にかかわる保護層には、これらの他に必要に応じて重合開始剤、滑剤粒子等を含ませて形成してもよい。

【0052】

（重合開始剤）

本発明では、重合性化合物を硬化反応させて保護層が形成されるが、電子線開裂反応を利用する方法やラジカル重合開始剤の存在下で光や熱を利用する方法等により硬化反応を行うことができる。ラジカル重合開始剤を用いて硬化反応を行う場合、重合開始剤として光重合開始剤、熱重合開始剤のいずれも使用することができる。また、光、熱の両方の開始剤を併用することもできる。

30

【0053】

本発明で使用出来る重合開始剤としては、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルアゾビスバレロニリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)、ジ-tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、過酸化プロモメチルベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物等の熱重合開始剤が挙げられる。

40

【0054】

また、光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1(イルガキュアー369: BASFジャパン社製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカ

50

ルボニル)オキシム等のアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾイルフェニールエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4-ベンゾイルベンゼン等のベンゾフェノン系光重合開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン系光重合開始剤が挙げられる。

【0055】

その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(イルガキュア-819: BASFジャパン社製)、ビス(2,4-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10-フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物が挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4-ジメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

【0056】

本発明に用いられる重合開始剤としては光重合開始剤が好ましく、アルキルフェノン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物が好ましく、更に好ましくは - ヒドロキシアセトフェノン構造、或いはアシルフォスフィンオキサイド構造を有する開始剤が好ましい。

【0057】

これらの重合開始剤は1種または2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、重合性化合物100質量部に対し0.1~40質量部、好ましくは0.5~20質量部である。

【0058】

(滑剤粒子)

また、保護層に各種の滑剤粒子を含有させることも可能である。例えば、フッ素原子含有樹脂微粒子を加えることができる。フッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化塩化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂、及びこれらの共重合体の中から1種あるいは2種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に四フッ化エチレン樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

【0059】

(溶媒)

保護層の形成に使用される溶媒としては、アルコール類、ケトン類から選択されるもので、アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノール、ベンジルアルコールが好ましく用いられる。ケトン類としては、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に好ましい溶媒の組み合わせとしてsec-ブタノールとメチルイソプロピルケトンが挙げられる。

【0060】

(保護層の形成)

保護層は、ラジカル重合性化合物、表面処理金属酸化物微粒子、必要に応じて公知の樹

10

20

30

40

50

脂、重合開始剤、滑剤粒子、酸化防止剤等を添加して調製した塗布液を、公知の方法により感光層表面に塗布し、自然乾燥または熱乾燥を行い、その後硬化処理して作製することができる。保護層の膜厚は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0061】

本発明では、保護層の硬化は、塗布膜に活性線を照射してラジカルを発生して重合し、かつ分子間及び分子内で架橋反応による架橋結合を形成して硬化し、硬化樹脂を生成することが好ましい。活性線としては、紫外線、可視光などの光や電子線が好ましく、使い易さ等の見地から紫外線が特に好ましい。

【0062】

紫外線光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、フラッシュ（パルス）キセノン、紫外線LED等を用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は、通常 $1 \sim 20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 15 \text{mJ}/\text{cm}^2$ である。光源の出力電圧は、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{kW}$ であり、特に好ましくは、 $0.5 \sim 3 \text{kW}$ である。

【0063】

電子線源としては、電子線照射装置に格別の制限はなく、一般にはこのような電子線照射用の電子線加速機として、比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式のものが有効に用いられる。電子線照射の際の加速電圧は、 $100 \sim 300 \text{kV}$ であることが好ましい。吸収線量としては $0.005 \text{Gy} \sim 100 \text{kGy}$ ($0.5 \sim 10 \text{Mrad}$)であることが好ましい。

【0064】

活性線の照射時間は、活性線の必要照射量が得られる時間であり、具体的には $0.1 \text{秒} \sim 10 \text{分}$ が好ましく、硬化効率または作業効率の観点から $1 \text{秒} \sim 5 \text{分}$ がより好ましいとされる。

【0065】

本発明では、活性線の照射前後、及び、活性線を照射中に保護層を乾燥処理することができ、乾燥を行うタイミングは活性線の照射条件と組み合わせて適宜選択することができる。保護層の乾燥条件は、塗布液に使用する溶媒の種類や保護層の膜厚などにより適宜選択することが可能である。また、乾燥温度は、室温 ~ 180 が好ましく、 $80 \sim 140$ が特に好ましい。また、乾燥時間は、 $1 \text{分} \sim 200 \text{分}$ が好ましく、 $5 \text{分} \sim 100 \text{分}$ が特に好ましい。本発明においては、上記乾燥条件で保護層を乾燥することにより、保護層に含有される溶媒量を 20ppm から 75ppm の範囲に制御することが出来る。

【0066】

感光体の構成

（感光体の層構成）

本発明の感光体は、導電性支持体の上に、感光層、保護層を形成してなるものである。感光層は、その層構成を特に制限するものではなく、保護層を含めた具体的な層構成として、たとえば以下に示すものがある。

- (1) 導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層、及び、保護層を順次積層した層構成
- (2) 導電性支持体上に、電荷輸送材料と電荷発生材料とを含有する単層、及び、保護層を順次積層した層構成
- (3) 導電性支持体上に、中間層、電荷発生層、電荷輸送層、及び、保護層を順次積層した層構成
- (4) 導電性支持体上に、中間層、電荷輸送材料と電荷発生材料とを含有する単層、及び、保護層を順次積層した層構成

本発明の感光体は、上記(1)～(4)いずれの層構成のものでもよく、これらの中でも、導電性支持体上に、中間層、電荷発生層、電荷輸送層、保護層を順次設けて作製された層構成のものが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0067】

図1は、本発明の感光体の層構成の一例を示す模式図である。

【0068】

図1において、1は導電性支持体、2は感光層、3は中間層、4は電荷発生層、5は電荷輸送層、6は保護層、7は表面処理金属酸化物微粒子を示す。

【0069】

次に、本発明の感光体を構成する導電性支持体、中間層、感光層（電荷発生層、電荷輸送層）について、及び、感光層を構成する部材について説明する。

【0070】

（導電性支持体）

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

【0071】

（中間層）

本発明では、導電性支持体と感光層の間にバリア機能と接着機能を有する中間層を設けることができる。中間層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアミド、ポリウレタン及びゼラチン等のバインダー樹脂を公知の溶媒に溶解させて浸漬塗布等により形成させることができる。前記バインダー樹脂の中でもアルコール可溶性のポリアミド樹脂が好ましい。

【0072】

また、中間層には抵抗調整の目的で各種導電性微粒子や金属酸化物粒子を含有させることができる。例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス等の各種金属酸化物粒子。スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズ及び酸化ジルコニウムなどの超微粒子を用いることができる。これら金属酸化物粒子を1種類もしくは2種類以上混合して用いることができる。2種類以上混合して用いる場合には、固溶体または融着の形態をとってもよい。このような金属酸化物粒子は、数平均一次粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のものがより好ましい。

【0073】

中間層の形成に使用可能な溶媒としては、前述した導電性微粒子や金属酸化物粒子等の無機微粒子を良好に分散させ、ポリアミド樹脂をはじめとするバインダー樹脂を溶解するものが好ましい。具体的には、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*sec*-ブタノール等の炭素数2~4のアルコール類が、バインダー樹脂として好ましいとされるポリアミド樹脂に対して良好な溶解性と塗布性能を発現させることから好ましい。また、保存性や無機微粒子の分散性を向上させるために、前記溶媒に対して以下の様な助溶剤を併用することができる。好ましい効果が得られる助溶媒としては、たとえば、メタノール、ベンジルアルコール、トルエン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0074】

塗布液形成時のバインダー樹脂濃度は、中間層の膜厚や塗布方式に合わせて適宜選択することができる。また、無機微粒子等を分散させたとき、バインダー樹脂に対する無機微粒子の混合割合は、バインダー樹脂100質量部に対して無機微粒子を20~400質量部とすることが好ましく、50~200質量部とすることがより好ましい。

【0075】

無機微粒子の分散手段は、超音波分散機、ボールミル、サンドグラインダー、及び、ホモミキサー等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0076】

また、中間層の乾燥方法は、溶媒の種類や形成する膜厚に応じて公知の乾燥方法を適宜選択することができ、特に熱乾燥が好ましい。

【0077】

中間層の膜厚は、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0078】

(感光層)

前述した様に、本発明の感光体を構成する感光層は、電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に付与した単層構造の他に、電荷発生層(CGL)と電荷輸送層(CTL)に感光層の機能を分離させた層構成のものがより好ましい。この様に、機能分離型の層構成とすることにより、繰り返し使用に伴う残留電位の上昇を小さく制御できる他、各種の電子写真特性を目的に合わせて制御し易いメリットがある。負帯電性感光体は中間層の上に電荷発生層(CGL)、その上に電荷輸送層(CTL)を設ける構成をとり、正帯電性感光体は中間層の上に電荷輸送層(CTL)、その上に電荷発生層(CGL)を設ける構成をとる。好ましい感光層の層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体である。

10

【0079】

以下に、感光層の具体例として機能分離型の負帯電感光体の感光層の各層について説明する。

【0080】

(電荷発生層)

本発明で形成される電荷発生層は、電荷発生物質とバインダー樹脂を含有するもので、電荷発生物質をバインダー樹脂溶液中に分散させてなる塗布液を塗布して形成されたものが好ましい。

20

【0081】

電荷発生物質は、スーダンレッドやダイアンプルー等のアゾ原料、ピレンキノンやアントアントロン等のキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インジゴ及びチオインジゴ等のインジゴ顔料、フタロシアニン顔料等があり、これらに限定されるものではない。これらの電荷発生物質は単独もしくは公知のバインダー樹脂中に分散させる形態で使用することができる。

【0082】

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

30

【0083】

電荷発生層の形成は、バインダー樹脂を溶媒で溶解した溶液中に分散機を用いて電荷発生物質を分散して塗布液を調製し、塗布液を塗布機で一定の膜厚に塗布し、塗布膜を乾燥して作製することが好ましい。

40

【0084】

電荷発生層に使用するバインダー樹脂を溶解し塗布するための溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ピリジン及びジエチルアミン等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0085】

電荷発生物質の分散手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドグラインダー及

50

びホモキサナー等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0086】

バインダー樹脂に対する電荷発生物質の混合割合は、バインダー樹脂100質量部に対して電荷発生物質1～600質量部が好ましく、50～500部がより好ましい。電荷発生層の膜厚は、電荷発生物質の特性、バインダー樹脂の特性及び混合割合等により異なるが0.01～5μmが好ましく、0.05～3μmがより好ましい。なお、電荷発生層用の塗布液は塗布前に異物や凝集物を濾過することで画像欠陥の発生を防ぐことができる。前記顔料を真空蒸着することによって形成することもできる。

【0087】

(電荷輸送層)

本発明で形成される電荷輸送層は、少なくとも層内に電荷輸送物質とバインダー樹脂を含有するものであり、電荷輸送物質をバインダー樹脂溶液中に溶解、塗布して形成される。

10

【0088】

電荷輸送物質は、公知の化合物を用いることが可能で、たとえば、以下の様なものが挙げられる。すなわち、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン及びポリ-9-ビニルアントラセン等。これらの化合物を単独あるいは2種類以上混合して使用することができる。

20

【0089】

また、電荷輸送層用のバインダー樹脂は公知の樹脂を用いることが可能で、たとえば、以下の様なものがある。すなわち、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられる。これらの中でもポリカーボネート樹脂が好ましく、さらに、ビスフェノールA(BPA)、ビスフェノールZ(BPZ)、ジメチルBPA、BPA-ジメチルBPA共重合体等のタイプのポリカーボネート樹脂が耐クラック性、耐磨耗性、帯電特性の観点から好ましいものである。

30

【0090】

電荷輸送層は塗布法に代表される公知の方法で形成することが可能であり、たとえば、塗布法では、バインダー樹脂と電荷輸送物質を溶解して塗布液を調製し、塗布液を一定の膜厚で塗布後、乾燥処理することにより所望の電荷輸送層を形成することができる。

【0091】

上記バインダー樹脂と電荷輸送物質を溶解する溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン等が挙げられる。なお、電荷輸送層形成用の塗布液を作製する際に使用する溶媒は上記のものに限定されるものではない。

40

【0092】

バインダー樹脂と電荷輸送物質の混合比率は、バインダー樹脂100質量部に対して電荷輸送物質を10～500質量部とすることが好ましく、20～100質量部とすることがより好ましい。

【0093】

電荷輸送層の厚さは、電荷輸送物質やバインダー樹脂の特性、及び、これらの混合比等により異なるが、5～40μmが好ましく、10～30μmがより好ましい。

50

【 0 0 9 4 】

電荷輸送層中には、公知の酸化防止剤を添加することが可能で、例えば特開 2 0 0 0 - 3 0 5 2 9 1 号公報記載の酸化防止剤が使用できる。

【 0 0 9 5 】

(感光体の塗布方法)

本発明の感光体を構成する中間層、電荷発生層、電荷輸送層、保護層等の各層は公知の塗布方法により形成することができる。具体的には、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、円形量規制型塗布法等が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

円形量規制型塗布方法については、特開昭 5 8 - 1 8 9 0 6 1 号公報に記載されている。

10

【 0 0 9 7 】

画像形成装置

本発明に係る画像形成装置について説明する。

【 0 0 9 8 】

本発明の効果を実現する画像形成装置は、

- (1) 少なくとも本発明の保護層を有する電子写真感光体、
- (2) 前述した電子写真感光体表面を帯電する帯電手段、
- (3) 帯電手段により帯電された電子写真感光体表面に像露光を行い潜像形成を行う露光手段、
- (4) 露光手段により形成された潜像を顕像化してトナー画像を形成する現像手段、
- (5) 現像手段により電子写真感光体表面に形成されたトナー画像を用紙等の転写媒体あるいは転写ベルト上に転写する転写手段、を有するものである。

20

【 0 0 9 9 】

尚、電子写真感光体を帯電させる帯電手段では非接触帯電装置を用いることが好ましい。非接触帯電装置としては、コロナ帯電装置、コロトロン帯電装置、スコロトロン帯電装置を挙げることができる。

【 0 1 0 0 】

図 2 は、本発明の実施形態のひとつを示すカラー画像形成装置の一例を説明する断面構成図である。

30

【 0 1 0 1 】

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

【 0 1 0 2 】

イエロー色の画像を形成する画像形成部10Yは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1Yの周囲に配置された帯電手段(帯電工程)2Y、露光手段(露光工程)3Y、現像手段(現像工程)4Y、一次転写手段(一次転写工程)としての一次転写ローラ5Y、クリーニング手段6Yを有する。マゼンタ色の画像を形成する画像形成部10Mは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1M、帯電手段2M、露光手段3M、現像手段4M、一次転写手段としての一次転写ローラ5M、クリーニング手段6Mを有する。シアン色の画像を形成する画像形成部10Cは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1C、帯電手段2C、露光手段3C、現像手段4C、一次転写手段としての一次転写ローラ5C、クリーニング手段6Cを有する。黒色画像を形成する画像形成部10Bkは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1Bk、帯電手段2Bk、露光手段3Bk、現像手段4Bk、一次転写手段としての一次転写ローラ5Bk、クリーニング手段6Bkを有する。

40

【 0 1 0 3 】

50

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

【0104】

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

【0105】

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

【0106】

帯電手段2Yは、感光体ドラム1Yに対して一様な電位を与える手段であって、本実施の形態においては、感光体ドラム1Yにコロナ放電型の帯電器2Yが用いられている。

【0107】

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

【0108】

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

【0109】

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

【0110】

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

【0111】

一方、二次転写手段としての二次転写ローラ5 bにより転写材Pにカラー画像を転写した後、転写材Pを曲率分離した無端ベルト状中間転写体7 0は、クリーニング手段6 bにより残留トナーが除去される。

【0 1 1 2】

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

【0 1 1 3】

二次転写ローラ5 bは、ここを転写材Pが通過して二次転写が行われる時にのみ、無端ベルト状中間転写体7 0に当接する。

10

【0 1 1 4】

また、装置本体Aから筐体8を支持レール8 2 L、8 2 Rを介して引き出し可能にしてある。

【0 1 1 5】

筐体8は、画像形成部1 0 Y、1 0 M、1 0 C、1 0 B kと、無端ベルト状中間転写体ユニット7とから成る。

【0 1 1 6】

画像形成部1 0 Y、1 0 M、1 0 C、1 0 B kは、垂直方向に縦列配置されている。感光体1 Y、1 M、1 C、1 B kの図示左側方には無端ベルト状中間転写体ユニット7が配置されている。無端ベルト状中間転写体ユニット7は、ローラ7 1、7 2、7 3、7 4を巻回して回動可能な無端ベルト状中間転写体7 0、一次転写ローラ5 Y、5 M、5 C、5 B k、及びクリーニング手段6 bとから成る。

20

【実施例】

【0 1 1 7】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 1 1 8】

表面処理金属酸化物微粒子の作製

(表面処理金属酸化物微粒子1の作製)

金属酸化物微粒子として数平均一次粒径2 0 nmの「酸化スズ」1 0 0質量部、重合性表面処理剤として「例示化合物S - 1 2」3 0質量部メチルエチルケトン1 0 0 0質量部を湿式サンドミル(径0 . 5 mmのアルミナビーズ)に入れ、3 0 にて6時間混合、その後、メチルエチルケトンとアルミナビーズを濾別し、6 0 にて乾燥し「表面処理金属酸化物微粒子1」を調製した。

30

【0 1 1 9】

(表面処理金属酸化物微粒子2の作製)

表面処理金属酸化物微粒子1の作製において、金属酸化物微粒子として数平均一次粒径3 0 nmの「アルミナ」1 0 0質量部を用いた他は同様にして、「表面処理金属酸化物微粒子2」を作製した。

40

【0 1 2 0】

(表面処理金属酸化物微粒子3の作製)

表面処理金属酸化物微粒子1の作製において、金属酸化物微粒子として数平均一次粒径3 0 nmの「二酸化チタン」を用いた他は同様にして「表面処理金属酸化物微粒子3」を作製した。

【0 1 2 1】

(表面処理金属酸化物微粒子4の作製)

表面処理金属酸化物微粒子1の作製において、重合性表面処理剤として「例示化合物1 5」を用いた他は同様にして「表面処理金属酸化物微粒子4」を作製した。

【0 1 2 2】

感光体1の作製

50

(導電性支持体の準備)

円筒形アルミニウム支持体の表面を切削加工し、表面粗さ $R_z = 1.5 (\mu m)$ の導電性支持体を準備した。

【0123】

(中間層の形成)

下記組成の分散液を同じ混合溶媒にて2倍に希釈し、一夜静置後に濾過(フィルター; 日本ボール社製リジメッシュ $5 \mu m$ フィルター使用)し、中間層塗布液を作製した。

【0124】

ポリアミド樹脂 CM8000 (東レ社製) 1 質量部

酸化チタン SMT500SAS (テイカ社製) 3 質量部 10

メタノール 10 質量部

分散機としてサンドミルを用いて、バッチ式で10時間の分散を行った。

【0125】

上記塗布液を前記導電性支持体上に、乾燥膜厚 $2 \mu m$ となるよう浸漬塗布法で塗布、乾燥して「中間層」を形成した。

【0126】

(電荷発生層の形成)

下記組成を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。

【0127】

電荷発生物質: チタニルフタロシアニン顔料 (Cu-K 特性X線回折スペクトル測定で、少なくとも 27.3° の位置に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料) 20 質量部

ポリビニルブチラル樹脂 (#6000-C: 電気化学工業社製) 10 質量部

酢酸 t-ブチル 700 質量部

4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン 300 質量部

この電荷発生層塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布法で塗布、乾燥して、乾燥膜厚 $0.3 \mu m$ の「電荷発生層」を形成した。

【0128】

(電荷輸送層の形成)

下記組成を混合、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。

【0129】

電荷輸送物質 (4,4'-ジメチル-4-(フェニルスチリル)トリフェニルアミン) 225 質量部

バインダー: ポリカーボネート (Z300: 三菱ガス化学社製) 300 質量部

酸化防止剤 (Irganox 1010: BASF ジャパン社製) 6 質量部

THF 1600 質量部

トルエン 400 質量部

シリコーンオイル (KF-54: 信越化学社製) 1 質量部

この電荷輸送層塗布液を前記電荷発生層の上に円形量規制型塗布機を用いて塗布し、乾燥して乾燥膜厚 $20 \mu m$ の「電荷輸送層」を形成した。

【0130】

(保護層の形成)

下記組成を溶解、分散して表面層塗布液を調製した。

【0131】

表面処理金属酸化物微粒子 1 100 質量部

重合性化合物 (例示化合物 M1) 100 質量部

重合開始剤 (イルガキュアー 819: BASF ジャパン社製) 7.5 質量部

sec-ブチルアルコール 360 質量部

メチルイソプロピルケトン 90 質量部 50

この表面層塗布液を上記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置を用いて塗布し、表面層を形成した。形成した表面層を乾燥後、メタルハライドランプを用いて窒素気流下、光源から感光体表面までの距離を100mmに設置し、ランプ出力4kWで紫外線を1分間照射して、乾燥膜厚3.5 μ mの「表面層」を形成し、「感光体1」を作製した。

【0132】

こうして作製した感光体1の電荷輸送層及び保護層を剥離した。剥離した膜のうち0.1gについて、前述したように、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/HP6890及びMS/HP5973:アジレント・テクノロジー社製)による分析を行った。GCカラムは、DB-624(内径:0.25mm、長さ:30m、膜厚:1.40 μ m)を用いて、GCカラムオープン温度を40で2分保持し、10/分の速度で100まで昇温後、20/分で230まで昇温し5分保持して測定した。この時の、スキャン質量範囲m/zは20-100であり、HS条件は、130、30minで行った。

10

【0133】

キャリアガスは高純度He(99.99質量%)を用い、流量1.2ml/min、スプリット比20:1、HSは130、30分の加熱を行い、ヘッドスペース法により気相が含むアルコール及びケトンの合計濃度を溶媒量として測定したところ、アルコール及びケトンの合計での溶媒量は47ppmであった。検量線は標準試料を用いた測定により作製した。

【0134】

感光体2~20の作製

感光体1において、表面層塗布液の溶媒種及び量の変更、乾燥膜厚の量の変更、保護層塗布後の照射前後の乾燥条件を変更するなどし、溶媒量を変化させ、感光体2~20を作製した。各感光体1~20の組成、膜厚、乾燥条件、含有溶媒量を下記表1に記載する。ここで感光体1~16は本発明の感光体、感光体17~20は比較用の感光体とした。

20

【0135】

【表 1】

| 感光体 No. | 保護層塗布溶媒 | | | 表面処理 金属酸化物 微粒子 | | 重合性 化合物 | | 保護層 膜厚 (μm) | 乾燥条件 | | | 含有溶媒量 | | | 備考 |
|------------|-----------|-----|------|----------------------|-----|------------|-----|--------------------------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------|---------------------|-----|
| | アルコール類 | | ケトン類 | No. | 添加量 | 種類 | 添加量 | | 光照射前 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 時間 (min) | 光照射後 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 時間 (min) | アルコール (a) (ppm) | ケトン (b) (ppm) | |
| | 溶媒種 | 添加量 | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 42 | 5 | 47 | 本発明 |
| 2 | sec-ブタノール | 450 | - | - | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 50 | 0 | 50 | 本発明 |
| 3 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 30 | - | 35 | 4 | 39 | 本発明 |
| 4 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 28 | 3 | 31 | 本発明 |
| 5 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 59 | 6 | 65 | 本発明 |
| 6 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 60 | 8 | 68 | 本発明 |
| 7 | 1-プロパノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 47 | 3 | 50 | 本発明 |
| 8 | sec-ブタノール | 360 | B | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 53 | 8 | 61 | 本発明 |
| 9 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 2 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 39 | 5 | 44 | 本発明 |
| 10 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 3 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 39 | 5 | 44 | 本発明 |
| 11 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 200 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 37 | 5 | 42 | 本発明 |
| 12 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 4 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 37 | 4 | 41 | 本発明 |
| 13 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M2 | 100 | 25 | 6 | - | 40 | 6 | 46 | 本発明 |
| 14 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M18 | 100 | 25 | 6 | - | 42 | 6 | 48 | 本発明 |
| 15 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 40 | 10 | - | 19 | 2 | 21 | 本発明 |
| 16 | 1-プロパノール | 450 | B | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 67 | 7 | 74 | 本発明 |
| 17 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 50 | 6 | - | 11 | 1 | 12 | 比較用 |
| 18 | sec-ブタノール | 360 | A | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | 100 | 14 | 2 | 16 | 比較用 |
| 19 | sec-ブタノール | 540 | - | - | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 1 | - | 85 | 0 | 85 | 比較用 |
| 20 | 1-プロパノール | 360 | B | 90 | 1 | 100 | M1 | 100 | 25 | 6 | - | 72 | 8 | 80 | 比較用 |

※ 添加量の単位は質量部

A : メチルイソプロピルケトン

B : メチルイソブチルケトン

以上のようにして作製した感光体について、以下のようにして評価を行った。

【0137】

(感光体表面の耐摩耗性)

本発明の電子写真感光体をコニカミノルタビジネステクノロジーズ社製「bizhub PRO C6500」(波長780nmのレーザ露光・反転現像・中間転写体のタンデム方式カラー複合機)に搭載し、(30、85%RH)でイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(Bk)各色印字面積率5%のA4版画像をA4版中性紙に100万枚の画出しを行い、初期膜厚と100万枚後の膜厚さで評価した。感光層の膜厚は均一膜厚部分(感光体の両端は膜厚が不均一になりやすいので、少なくとも両端3cmは除く)をランダムに10ヶ所測定し、その平均値を感光層の膜厚とする。膜厚測定器は渦電流方式の膜厚測定器EDDY560C(HELMUT FISCHER GMBT E CO社製)を用いて行い、実写試験前後の感光層膜厚の差を膜厚減耗量とする。

10

【0138】

具体的には下記 値にて評価した。

【0139】

値 = { (深さ方向の膜厚減耗量 [μm]) / ドラムの総回転数 } \times 100000
すなわち、 値が小さいほど、耐摩耗性を有する。

【0140】

(濃度段差)

上記複合機でA3中性紙全面にハーフトーン画像(マクベス濃度計で平均相対反射濃度0.4)を複写し、A3紙面(縦297mm \times 横420mm)の隅から横方向180mmの位置で縦方向の端から33mm間隔の計8点をそれぞれa1、a2~a8とし、隅から横方向195mmの位置で縦方向の端から33mm間隔の計8点を同様にb1、b2~b8とした時に、マクベス濃度計にて各点の反射濃度を測定した。これらのa1とb1の測定値の差、a2とb2の測定値の差と順に計8つの組み合わせの測定値の差を評価した。

20

【0141】

- : 測定値の差の最大値が0.01未満(良好)
- : 測定値の差の最大値が0.01以上0.02未満(実用上問題なし)
- : 測定値の差の最大値が0.02以上0.04未満(実用化可能)
- x: 測定値の差の最大値が0.04以上(実用上問題あり)

30

【0142】

【表 2】

| 感光体 No. | 評価結果 | | 備 考 |
|------------|--------------------|------|-----|
| | 耐摩耗性 α 値 | 濃度段差 | |
| 1 | 0.12 | ◎ | 本発明 |
| 2 | 0.11 | ○ | 本発明 |
| 3 | 0.14 | ◎ | 本発明 |
| 4 | 0.16 | ◎ | 本発明 |
| 5 | 0.07 | ○ | 本発明 |
| 6 | 0.06 | ○ | 本発明 |
| 7 | 0.11 | ○ | 本発明 |
| 8 | 0.08 | ○ | 本発明 |
| 9 | 0.13 | ◎ | 本発明 |
| 10 | 0.13 | ◎ | 本発明 |
| 11 | 0.15 | ◎ | 本発明 |
| 12 | 0.13 | ◎ | 本発明 |
| 13 | 0.12 | ◎ | 本発明 |
| 14 | 0.12 | ◎ | 本発明 |
| 15 | 0.19 | ◎ | 本発明 |
| 16 | 0.05 | △ | 本発明 |
| 17 | 0.21 | ◎ | 比較用 |
| 18 | 0.20 | ◎ | 比較用 |
| 19 | 0.02 | × | 比較用 |
| 20 | 0.03 | × | 比較用 |

10

20

30

【 0 1 4 3 】

表 2 の結果から明らかなように本発明の感光体 1 ~ 16 は比較用の感光体 17 ~ 20 に比べて、耐摩耗性、濃度段差の両特性において極めて優れた感光体であることが分かる。

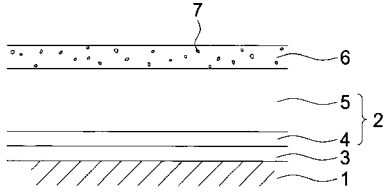
【符号の説明】

【 0 1 4 4 】

- 1 導電性支持体
 - 2 感光層
 - 3 中間層
 - 4 電荷発生層
 - 5 電荷輸送層
 - 6 保護層
 - 7 表面処理金属酸化物微粒子
- 1 Y、1 M、1 C、1 B k 感光体ドラム
 2 Y、2 M、2 C、2 B k 帯電手段
 3 Y、3 M、3 C、3 B k 像露光手段
 4 Y、4 M、4 C、4 B k 現像手段
 6 Y、6 M、6 C、6 B k クリーニング手段
 10 Y、10 M、10 C、10 B k 画像形成ユニット

40

【 図 1 】



【 図 2 】

