

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7208423号
(P7208423)

(45)発行日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(24)登録日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(51)国際特許分類 F I
G 0 3 G 5/14 (2006.01) G 0 3 G 5/14 1 0 1 E

請求項の数 7 (全26頁)

(21)出願番号	特願2022-15359(P2022-15359)	(73)特許権者	000001007
(22)出願日	令和4年2月3日(2022.2.3)		キヤノン株式会社
(62)分割の表示	特願2018-32596(P2018-32596)の 分割		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
原出願日	平成30年2月26日(2018.2.26)	(74)代理人	100126240
(65)公開番号	特開2022-51825(P2022-51825A)		弁理士 阿部 琢磨
(43)公開日	令和4年4月1日(2022.4.1)	(74)代理人	100124442
審査請求日	令和4年3月4日(2022.3.4)		弁理士 黒岩 創吾
(31)優先権主張番号	特願2017-37735(P2017-37735)	(72)発明者	姉崎 隆志
(32)優先日	平成29年2月28日(2017.2.28)		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
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(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
		(72)発明者	佐藤 太一
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ 最終頁に続く

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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と、導電層と、感光層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、
該導電層が、結着材料及び粒子を含有し、
該粒子が、
アナターゼ型二酸化チタンを含有する芯材と、
該芯材の表面上で成長させてなる、ニオブ又はタンタルがドーブされている酸化チタ
ンを含有する被覆層と、
を有する、
ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】

前記導電層の全体積に占める、前記粒子の含有量が、20体積%以上50体積%以下で
ある、請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記被覆層において、前記ニオブ又は前記タンタルの、前記酸化チタンに対するドーブ
量が、前記被覆層の全質量に対して、0.5質量%以上10.0質量%以下である、請求
項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記芯材の平均直径が、前記被覆層の平均層厚に対して、5倍以上20倍以下である、
請求項1～3の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記粒子が、

アナターゼ型二酸化チタンを含有する芯材と、

該芯材の表面上で成長させてなる、ニオブがドーブされている酸化チタンを含有する被覆層と、

を有する、

請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 の何れか 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。

10

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体、並びに、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有する、ことを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

20

【0002】

電子写真プロセスに用いられる電子写真感光体において、支持体と感光層との間に金属酸化物粒子を含有する導電層を設けることが知られている（特許文献 1 及び 2）。この導電層を設けることで、画像形成時の残留電位の上昇が生じにくく、暗部電位や明部電位の変動が生じにくい。特許文献 1 には、ニオブ又はタンタルがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化スズ粒子を含有する導電層を有する電子写真感光体が記載されている。特許文献 2 には、ニオブを含有する酸化チタン顔料を含有する中間層を有する電子写真感光体が記載されている。

【0003】

また、近年、電子写真プロセスにおける出力画像の高精細化への要求が高まっており、電子写真感光体においても、出力画像の精細性の向上への寄与が期待されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2014-160224 号公報

特開 2005-17470 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討によると、特許文献 1 に記載の電子写真感光体では、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動の抑制が改善するものの、出力画像の精細性に改善の余地があった。また、特許文献 2 に記載の電子写真感光体では、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動の抑制に改善の余地があった。

40

【0006】

したがって、本発明の目的は、出力画像の精細性と、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動の抑制効果を両立できる電子写真感光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、支持体と、導電層と、感光層と、をこの順に有する電子写真感光体で

50

あって、

該導電層が、結着材料及び粒子を含有し、

該粒子が、

アナターゼ型二酸化チタンを含有する芯材と、

該芯材の表面上で成長させてなる、ニオブ又はタンタルがドーブされている酸化チタンを含有する被覆層と、

を有する、

ことを特徴とする電子写真感光体である。

【0008】

また、本発明は、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である。

【0009】

また、本発明は、上記電子写真感光体、並びに、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有する、ことを特徴とする電子写真装置である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、出力画像の精細性と、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動の抑制効果を両立できる電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

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

【図2】導電層の体積抵抗率の測定方法を説明するための上面図である。

【図3】導電層の体積抵抗率の測定方法を説明するための断面図である。

【図4】露光1ドットにつき3ドット間隔を設けて露光した画像パターンを説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

【0013】

電子写真感光体の感光層に入射した像露光光は、感光層の下層（像露光光が感光層を透過した先に存在している層）や支持体との界面で反射され、また、感光層の下層の内部で散乱され得ることが知られている。本発明者らが検討したところ、特許文献1に記載の電子写真感光体では、上述の反射や散乱により、感光層への像露光光の照射範囲が実質的に広がることで潜像の精細性が低下し、結果として出力画像の精細性が低下するという技術課題が発生することが分かった。この技術課題は、像露光光が重ならない程度に十分に離れた位置に微小なドット画像を形成する際に顕著に表われる。

【0014】

また、本発明者らが検討したところ、特許文献2に記載の電子写真感光体では、適切な電気抵抗を有する導電層が形成できないために、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動が発生することが分かった。

【0015】

上記従来技術で発生していた技術課題を解決するために、本発明者らは導電層に用いる金属酸化物粒子に関して検討を行った。上記検討の結果、金属酸化物粒子として、酸化チタンを含有する芯材と、該芯材を被覆し、かつ、ニオブ又はタンタルがドーブされている酸化チタンを含有する被覆層と、を有するものを用いることで、従来技術で発生していた技術課題を解決できることが分かった。

【0016】

本発明の酸化チタン粒子は、酸化チタンを含有する芯材が、ニオブ又はタンタルがドーブ

10

20

30

40

50

されている酸化チタンを含有する被覆層を有することを特徴としている。そのような被覆層を有さない酸化チタンを含有する粒子を用いた場合、粒子自身の粉体抵抗値の高さゆえに、導電層の膜抵抗が高くなってしまう。また、特許文献2には、酸化チタン粒子自身にニオブ元素を含有させる構成が開示されている（本発明のような被覆層は有していない）。本発明者らの検討の結果、そのような粒子では、例えニオブ元素を含有していたとしても、導電層の膜抵抗は十分に低くはならず、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動を十分に抑制できないことが分かった。

【0017】

これに対して、本発明における特定の粒子を用いることで、導電層の膜抵抗が十分に低くなり、その結果、繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動の抑制効果を高いレベルで達成することが可能となった。

10

【0018】

また、本発明は、粒子の芯材と被覆層が共に酸化チタンを含有している。酸化チタンは、従来技術で用いられていた酸化スズと比較して、より高い屈折率を有している。より高い屈折率を有する材料からなる粒子を導電層に用いることで、感光体へ入射する像露光光は、感光層を通過した後、導電層の層内に侵入しにくくなり、導電層の感光層側の界面近傍で反射又は散乱されやすくなる。導電層において、導電層の感光層側の界面から離れた位置で散乱されれば散乱されるほど、感光層への像露光光の照射範囲が実質的に広がり、潜像の精細性が低下し、結果として出力画像の精細性が低下すると考えられる。これに対し、本発明における特定の粒子を用いることで、潜像の精細性が低下しにくくなり、出力画像の精細性を向上させることが可能となった。

20

【0019】

更に、本発明者らは、本発明における被覆層を有さない酸化チタン粒子のみを用いた場合と、それと同サイズの、本発明における被覆層を有する酸化チタン粒子を用いた場合とを比較した結果、出力画像の精細性がより向上することを見出した。これは、本発明における酸化チタン粒子が、異なる屈折率を有する被覆層と芯材の積層構成となっているために、見かけ上の屈折率が変化したことが原因であると推定している。

【0020】

以上のメカニズムのように、各構成が相乗的に効果を及ぼし合うことによって、本発明の効果を達成することが可能となる。

30

【0021】

〔電子写真感光体〕

本発明の電子写真感光体は、支持体と、導電層と、感光層とをこの順に有することを特徴とする。

【0022】

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

40

【0023】

<支持体>

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

【0024】

支持体の材質としては、金属、樹脂、ガラスなどが好ましい。金属としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、金、ステンレスや、これらの合金などが挙げられる。中でも、ア

50

ルミニウムを用いたアルミニウム製支持体であることが好ましい。また、樹脂やガラスには、導電性材料を混合又は被覆するなどの処理によって、導電性を付与してもよい。

【0025】

<導電層>

本発明において、導電層は、支持体の上に形成され、結着材料、及び、酸化チタンを含有する芯材と、該芯材を被覆し、かつ、ニオブ又はタンタルがドーブされている酸化チタンを含有する被覆層と、を有する粒子を含有する。

【0026】

本発明において、粒子の芯材は、球体状、多面体状、楕円体状、薄片状、針状といった種々の形状のものを用いることができる。これらの中でも、黒ポチなどの画像欠陥が少ないという観点から、球体状、多面体状、楕円体状の芯材を用いることが好ましい。更に、芯材は、球体状又は球体状に近い多面体状であることがより好ましい。

10

【0027】

本発明において、粒子の芯材は、アナターゼ型酸化チタン又はルチル型酸化チタンを含有することが好ましい。更には、芯材は、アナターゼ型酸化チタンを含有することがより好ましく、アナターゼ型酸化チタンから構成されることが特に好ましい。アナターゼ型酸化チタンを用いることで、暗部電位や明部電位の変動がより生じにくくなる。

【0028】

本発明において、粒子の平均一次粒径は、50 nm以上500 nm以下であることが好ましい。粒子の平均一次粒径が50 nm以上であれば、導電層用塗布液を調製した後に粒子の再凝集が起こりにくくなる。もし、粒子の再凝集が起こると、導電層用塗布液の安定性が低下したり、形成される導電層の表面にクラックが発生したりしやすくなる。粒子の平均一次粒径が50 nm以下であれば、導電層の表面が荒れにくくなる。もし、導電層の表面が荒れると、感光層への局所的な電荷注入が起こりやすくなり、出力画像の白地における黒点（黒ポチ）が目立ちやすくなる。更に、本発明において、粒子の平均一次粒径は、100 nm以上400 nm以下であることがより好ましい。

20

【0029】

本発明において、粒子の平均一次粒径 D_1 (μm) は、走査型電子顕微鏡を用いて、以下のようにして求めた。日立製作所製の走査型電子顕微鏡S-4800を用いて測定対象の粒子を観察し、観察して得られた画像から、粒子100個の個々の粒径を測定し、それらの算術平均を算出して平均一次粒径 D_1 とした。個々の粒径は、一次粒子の最長辺を a とし、最短辺を b としたときの $(a+b)/2$ とした。尚、針状の金属酸化物粒子又は薄片状の金属酸化物粒子においては、長軸径と短軸径のそれぞれについて平均粒径を算出した。

30

【0030】

本発明において、被覆層における、ニオブ又はタンタルの、酸化チタンに対するドーブ量が、被覆層の全質量に対して、0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。該ドーブ量が0.5質量%未満であると、暗部電位や明部電位の変動を抑制する効果が十分に得られない場合がある。また、該ドーブ量が10.0質量%より大きいと、電子写真感光体にリークが発生しやすくなる場合がある。更に、該ドーブ量は、被覆層の全質量に対して、1.0質量%以上7.0質量%以下であることがより好ましい。

40

【0031】

また、本発明において、芯材の平均直径が、被覆層の平均層厚に対して、1倍以上50倍以下であることが好ましく、5倍以上20倍以下であることがより好ましい。このような範囲内であることにより、潜像の精細性が更に良好となるまた、被覆層の平均層厚は、5 nm以上であることがより好ましい。

【0032】

本発明において、粒子の表面をシランカップリング剤などで処理してもよい。

【0033】

本発明において、導電層の全体積に占める、粒子の含有量が、20体積%以上50体積%以下であることが好ましい。粒子の含有量が、20体積%未満であると、粒子同士の距離

50

が遠くなり、導電層の体積抵抗率が高くなりやすくなる場合がある。粒子の含有量が、50体積%より大きいと、粒子同士の距離は近くなり、粒子同士が接した部分が生じる場合がある。そういった粒子同士が接した部分は、局所的に導電層の体積抵抗率が低くなるため、電子写真感光体にリークが発生しやすくなる場合がある。更に、導電層の全体積に占める、粒子の含有量が、30体積%以上45体積%以下であることがより好ましい。

【0034】

本発明の導電層は、上記粒子以外に、別の導電性粒子を含有してもよい。別の導電性粒子の材質としては、金属酸化物、金属、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0035】

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

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

【0036】

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

【0037】

本発明の酸化チタン以外の導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、その体積平均粒径が、1nm以上500nm以下であることが好ましく、3nm以上400nm以下であることがより好ましい。

【0038】

結着材料としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。本発明の結着材料としては、熱硬化性のフェノール樹脂又は熱硬化性のポリウレタン樹脂が好ましい。導電層の結着材料として硬化性樹脂を用いる場合、導電層用塗布液に含有させる結着材料は、該硬化性樹脂のモノマー及び／又はオリゴマーとなる。

【0039】

また、導電層は、シリコーンオイル、樹脂粒子などを更に含有してもよい。

【0040】

導電層の平均膜厚は、0.5μm以上50μm以下であることが好ましく、1μm以上40μm以下であることがより好ましく、5μm以上35μm以下であることが特に好ましい。

【0041】

本発明において、導電層の体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電層の体積抵抗率が $5.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であれば、画像形成時に電荷の流れが滞りにくくなり、残留電位が上昇しにくくなり、暗部電位や明部電位の変動がより生じにくくなる。一方、導電層の体積抵抗率が $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であれば、電子写真感光体の帯電時に導電層中を流れる電荷の量が多くなりすぎにくく、リークが発生しにくくなる。更には、導電層の体積抵抗率は、 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

【0042】

図2及び図3を用いて、電子写真感光体の導電層の体積抵抗率を測定する方法を説明する。図2は、導電層の体積抵抗率の測定方法を説明するための上面図であり、図3は、導電層の体積抵抗率の測定方法を説明するための断面図である。

【0043】

導電層の体積抵抗率は、常温常湿（温度23℃／相対湿度50％）環境下において測定する。導電層202の表面に銅製テープ203（住友スリーエム製、型番No. 1181）を貼り、これを導電層202の表面側の電極とする。また、支持体201を導電層202の裏面側の電極とする。銅製テープ203と支持体201との間に電圧を印加するための電源206、及び、銅製テープ203と支持体201との間を流れる電流を測定するための電流測定機器207をそれぞれ設置する。また、銅製テープ203に電圧を印加するため、銅製テープ203の上に銅線204を載せ、銅線204が銅製テープ203から外れないように銅線204の上から銅製テープ203と同様の銅製テープ205を貼り、銅製テープ203に銅線204を固定する。銅製テープ203には、銅線204を用いて電圧を印加する。

10

【0044】

銅製テープ203と支持体201との間に電圧を印加しないときのバックグラウンド電流値を I_0 （A）とし、直流電圧（直流成分）のみの電圧を-1V印加したときの電流値を I （A）とし、導電層202の膜厚 d （cm）、導電層202の表面側の電極（銅製テープ203）の面積を S （ cm^2 ）とすると、数式 $[\rho = 1 / (I - I_0) \times S / d]$ で算出される値を導電層202の体積抵抗率 ρ （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）とする。

この測定では、絶対値で 1×10^{-6} A以下という微小な電流量を測定するため、電流測定機器207としては、微小電流の測定が可能な機器を用いて行うことが好ましい。そのような機器としては、例えば、横河ヒューレットパッカード製のpAメーター4140Bなどが挙げられる。尚、導電層の体積抵抗率は、支持体上に導電層のみを形成した状態で測定しても、電子写真感光体から導電層上の各層（感光層など）を剥離して支持体上に導電層のみを残した状態で測定しても、同様の値を示す。

20

【0045】

本発明において、粒子の粉体としての体積抵抗率（粉体抵抗率）は、 $1.0 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。粉体抵抗率がこの範囲内であると、上述の好ましい体積抵抗率の範囲となる導電層を得ることが容易となる。更には、粒子の粉体抵抗率は、 $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。尚、本発明において、粒子の粉体抵抗率は、常温常湿（温度23℃／相対湿度50％）環境下において測定する。本発明においては、測定装置として、三菱化学製の抵抗率計ロレスタGPを用いた。測定対象の本発明の粒子は、 $500 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で固めて、ペレット状の測定用サンプルにし、印加電圧は100Vとした。

30

【0046】

導電層は、上述の各材料及び溶剤を含有する導電層用塗布液を調製し、この塗膜を形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。導電層用塗布液中で金属酸化物粒子を分散させるための分散方法としては、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。分散により調製した導電層塗布液に対しては、導電層用塗布液として不必要なものを除去するための濾過を行ってもよい。

【0047】

<下引き層>

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

【0048】

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

【0049】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンオキ

50

シド樹脂、ポリプロピレンオキシド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。

【0050】

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

【0051】

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

10

【0052】

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

【0053】

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

20

【0054】

また、下引き層は、添加剤を更に含有してもよい。

【0055】

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

【0056】

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

30

【0057】

<感光層>

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

【0058】

40

(1) 積層型感光層

積層型感光層は、電荷発生層と、電荷輸送層と、を有する。

【0059】

(1-1) 電荷発生層

電荷発生層は、電荷発生物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0060】

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

50

【0061】

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

【0062】

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

10

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

20

【0066】

(1-2) 電荷輸送層

電荷輸送層は、電荷輸送物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0067】

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

30

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

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

40

【0071】

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

【0072】

電荷輸送層の平均膜厚は、5 μm 以上50 μm 以下であることが好ましく、8 μm 以上40 μm 以下であることがより好ましく、9 μm 以上30 μm 以下であることが特に好まし

50

い。

【0073】

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

【0074】

(2) 単層型感光層

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

【0075】

<保護層>

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

【0076】

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

【0077】

導電性粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物の粒子が挙げられる。

【0078】

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

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

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

【0082】

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

【0083】

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

10

20

30

40

50

溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0084】

〔プロセスカートリッジ、電子写真装置〕

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

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

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

【実施例】

【0089】

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

【0090】

〔金属酸化物粒子の製造〕

（金属酸化物粒子1）

芯材のアナターゼ型二酸化チタンは公知の硫酸法で製造することができる。即ち、硫酸チタン、硫酸チタニルを含む溶液を加熱して加水分解させメタチタン酸スラリーを作製し、該メタチタン酸スラリーを脱水焼成して得られる。また、当該アナターゼ型酸化チタンに含まれるニオブは、硫酸チタニル製造に使用する原料のイルメナイト鉱石等に由来するが、硫酸チタニル水溶液を加水分解して得た含水二酸化チタンスラリーに、硫酸ニオブ等のニオブ化合物を添加することでニオブ含有量を調整することができる。本発明では、当該方法によりニオブ含有量を調整したアナターゼ型二酸化チタンを使用した。

【0091】

平均一次粒径150nm、ニオブ含有量0.20wt%の、略球形状のアナターゼ型二酸化チタンを芯材として用いた。この芯材100gを水に分散させ、1Lの水懸濁液とし、

10

20

30

40

50

60℃に加温した。五塩化ニオブ（NbCl₅）3gを11.4モル/L塩酸100mLに溶解させたニオブ溶液とTiとして33.7gを含む硫酸チタン溶液600mLを混合したチタンニオブ酸液と10.7モル/L水酸化ナトリウム溶液とを懸濁液のpHが2～3となるように3時間かけて同時に滴下（並行添加）した。滴下終了後、懸濁液をろ過、洗浄し、110℃で8時間乾燥した。この乾燥物を大気雰囲気中、800℃にて1時間の加熱処理を行い、酸化チタンを含有する芯材と、ニオブがドーブされている酸化チタンを含有する被覆層と、を有する金属酸化物粒子1の粉末を得た。

【0092】

（金属酸化物粒子2～9、12～16）

金属酸化物粒子1の製造において、用いる芯材の平均一次粒径及び被覆時の条件を変更した以外は金属酸化物粒子1と同様にして、表1に示すように金属酸化物粒子2～9、12～16の粉末を得た。

10

【0093】

（金属酸化物粒子10）

金属酸化物粒子1の製造において、ニオブ含有量が0.20wt%の略球形状のルチル型二酸化チタンを芯材として用いた以外は金属酸化物粒子1と同様にして、金属酸化物粒子10の粉末を得た。

【0094】

（金属酸化物粒子11）

金属酸化物粒子1の製造において、長軸径300nm、短軸径20nmの針状のアナターゼ型二酸化チタンを芯材として用いた以外は金属酸化物粒子1と同様にして、金属酸化物粒子11の粉末を得た。

20

【0095】

（金属酸化物粒子17）

金属酸化物粒子1の製造において、ニオブ含有量が0.05wt%の略球形状のアナターゼ型二酸化チタンを芯材として用いた以外は金属酸化物粒子1と同様にして、金属酸化物粒子17の粉末を得た。

【0096】

（金属酸化物粒子18）

得られた金属酸化物粒子1の粉末100部をトルエン500部と攪拌混合し、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、信越化学工業製）の1.25部を添加し、2時間攪拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、温度120℃で3時間焼き付けを行い、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18を得た。

30

【0097】

（金属酸化物粒子C1）

金属酸化物粒子1の製造において、芯材として用いた略球形状のアナターゼ型二酸化チタンに対して、被覆の操作を行わないことで、金属酸化物粒子C1の粉末を得た。このとき粒子のニオブのドーブ量は、粒子の全質量に対して0.2質量%であった。

【0098】

40

【表 1】

金属酸化物粒子の特徴

金属酸化物粒子No.	芯材	被覆層		粒子全体	
	芯材の結晶型	被覆層のドーパ種	被覆層の全質量に対するドーパ量(質量%)	粉体抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	平均一次粒径D1(nm)
金属酸化物粒子1	アナターゼ型	ニオブ	5.0	8×10^3	170
金属酸化物粒子2	アナターゼ型	ニオブ	5.0	5×10^3	180
金属酸化物粒子3	アナターゼ型	ニオブ	5.0	2×10^3	190
金属酸化物粒子4	アナターゼ型	ニオブ	5.0	1×10^4	158
金属酸化物粒子5	アナターゼ型	ニオブ	5.0	1×10^5	155
金属酸化物粒子6	アナターゼ型	ニオブ	0.5	4×10^4	170
金属酸化物粒子7	アナターゼ型	ニオブ	0.1	2×10^5	170
金属酸化物粒子8	アナターゼ型	ニオブ	10.0	2×10^3	170
金属酸化物粒子9	アナターゼ型	ニオブ	15.0	5×10^2	170
金属酸化物粒子10	アナターゼ型	ニオブ	5.0	1×10^4	170
金属酸化物粒子11	アナターゼ型	ニオブ	5.0	1×10^3	長軸径340 短軸径30
金属酸化物粒子12	アナターゼ型	ニオブ	5.0	7×10^3	220
金属酸化物粒子13	アナターゼ型	ニオブ	5.0	5×10^3	320
金属酸化物粒子14	アナターゼ型	ニオブ	5.0	9×10^3	110
金属酸化物粒子15	アナターゼ型	ニオブ	5.0	2×10^4	60
金属酸化物粒子16	アナターゼ型	タンタル	5.0	9×10^3	170
金属酸化物粒子17	アナターゼ型	ニオブ	5.0	8×10^3	170
金属酸化物粒子18	アナターゼ型	ニオブ	5.0	4×10^5	170
金属酸化物粒子01	アナターゼ型	—	—	1×10^8	150

【0099】

[導電層用塗布液の調製]

(導電層用塗布液1)

結着材料としてのとしてのブチラール樹脂（商品名：BM-1、積水化学工業製）15部、及び、ブロック化イソシアネート樹脂（商品名：TPA-B80E、80%溶液、旭化成製）15部を、メチルエチルケトン45部／1-ブタノール85部の混合溶剤に溶解させて溶液を得た。この溶液に金属酸化物粒子1を70部加え、これを分散媒体として平均粒径1.0mmのガラスビーズ120部を用いた縦型サンドミルに入れ、分散液温度23±3℃、回転数1500rpm（周速5.5m/s）の条件で4時間分散処理を行い、分散液を得た。この分散液からメッシュでガラスビーズを取り除いた。ガラスビーズを取り除いた後の分散液に、レベリング剤としてシリコンオイル（商品名：SH28 PAINT ADDITIVE、東レ・ダウコーニング製）0.01部、及び、表面粗さ付与材として架橋型のポリメチルメタクリレート（PMMA）粒子（商品名：テクポリマーSSX-102、積水化成工業製、平均一次粒径：2.5μm、密度：1.2g/cm³）5部を添加して攪拌し、PTFE濾紙（商品名：PF060、アドバンテック東洋製）を用いて加圧ろ過することによって、導電層用塗布液1を調製した。

【0100】

(導電層用塗布液2～23、25、26及びC1)

導電層用塗布液1の調製の際に用いた金属酸化物粒子の種類、量（部数）を、それぞれ表2に示すようにした以外は、導電層用塗布液1の調製と同様の操作で、導電層用塗布液2～23、25、26及びC1を調製した。尚、導電層用塗布液23の調製の際には、さらに分散処理の条件を回転数：2000rpm、分散処理時間：10時間に変更した。

【0101】

(導電層用塗布液C2)

導電層用塗布液1の調製の際に用いた金属酸化物粒子を、特開2005-17470号公報実施例、感光体1の中間層に用いたニオブ元素を0.5質量%含有したアナターゼ酸化チタンA1（一次粒径35nm、フッ化エチルトリメトキシシランにて表面処理を行ったもの）に変更した以外は、導電層用塗布液1の調製と同様の操作で、導電層用塗布液C2を調製した。

【0102】

(導電層用塗布液C3)

導電層用塗布液1の調製の際に用いた金属酸化物粒子を、特開2010-30886号公報実施例21に記載のアンチモンドープ酸化スズを被覆した薄片状酸化スズ粒子(試料U)に変更した以外は、導電層用塗布液1の調製と同様の操作で、導電層用塗布液C3を調製した。

【0103】

(導電層用塗布液24)

結着材料としてのフェノール樹脂(フェノール樹脂のモノマー/オリゴマー)(商品名: プライオーフェンJ-325、DIC製、樹脂固形分: 60%、硬化後の密度: 1.3 g/cm^2) 80部を、溶剤としての1-メトキシ-2-プロパノール60部に溶解させて溶液を得た。

【0104】

この溶液に金属酸化物粒子1を100部加え、これを分散媒体として平均粒径 1.0 mm のガラスビーズ200部を用いた縦型サンドミルに入れ、分散液温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、回転数 1500 rpm (周速 5.5 m/s)の条件で4時間分散処理を行い、分散液を得た。この分散液からメッシュでガラスビーズを取り除いた。ガラスビーズを取り除いた後の分散液に、レベリング剤としてシリコンオイル(商品名: SH28 PAINT ADDITIVE、東レ・ダウコーニング製)0.015部、及び、表面粗さ付与材としてシリコン樹脂粒子(商品名: トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製、平均一次粒径: $2 \mu\text{m}$ 、密度: 1.3 g/cm^2) 15部を添加して攪拌し、PTFE濾紙(商品名: PF060、アドバンテック東洋製)を用いて加圧ろ過することによって、導電層用塗布液24を調製した。

【0105】

(導電層用塗布液27~30及びC4)

導電層用塗布液24の調製の際に用いた金属酸化物粒子の種類、量(部数)を、それぞれ表2に示すようにした以外は、導電層用塗布液24の調製と同様の操作で、導電層用塗布液27~30及びC4を調製した。尚、導電層用塗布液29の調製の際には、さらに分散処理の条件を回転数: 1000 rpm 、分散処理時間: 2時間に変更した。

【0106】

(導電層用塗布液C5)

導電層用塗布液24の調製の際に用いた金属酸化物粒子を、特開2005-17470号公報実施例、感光体1の中間層に用いたニオブ元素を0.5質量%含有したアナターゼ酸化チタンA1(一次粒径 35 nm 、フッ化エチルトリメトキシシランにて表面処理を行ったもの)に変更した以外は、導電層用塗布液24の調製と同様の操作で、導電層用塗布液C5を調製した。

【0107】

(導電層用塗布液C6)

導電層用塗布液24の調製の際に用いた金属酸化物粒子を、特開2010-30886号公報実施例21に記載のアンチモンドープ酸化スズを被覆した薄片状酸化スズ粒子(試料U)に変更した以外は、導電層用塗布液24の調製と同様の操作で、導電層用塗布液C6を調製した。

【0108】

10

20

30

40

50

【表 2】

導電層用塗布液の調製条件

導電層用 塗布液No.	金属酸化物粒子 No.	粒子の使用量 (部)
導電層用塗布液1	金属酸化物1	70
導電層用塗布液2	金属酸化物2	70
導電層用塗布液3	金属酸化物3	70
導電層用塗布液4	金属酸化物4	70
導電層用塗布液5	金属酸化物5	70
導電層用塗布液6	金属酸化物6	70
導電層用塗布液7	金属酸化物7	70
導電層用塗布液8	金属酸化物8	70
導電層用塗布液9	金属酸化物9	70
導電層用塗布液10	金属酸化物1	45
導電層用塗布液11	金属酸化物1	26
導電層用塗布液12	金属酸化物1	18
導電層用塗布液13	金属酸化物1	85
導電層用塗布液14	金属酸化物1	105
導電層用塗布液15	金属酸化物1	115
導電層用塗布液16	金属酸化物10	70
導電層用塗布液17	金属酸化物11	70
導電層用塗布液18	金属酸化物12	70
導電層用塗布液19	金属酸化物13	70
導電層用塗布液20	金属酸化物14	70
導電層用塗布液21	金属酸化物15	70
導電層用塗布液22	金属酸化物16	70
導電層用塗布液23	金属酸化物1	70
導電層用塗布液24	金属酸化物1	100
導電層用塗布液25	金属酸化物17	70
導電層用塗布液26	金属酸化物18	70
導電層用塗布液27	金属酸化物1	80
導電層用塗布液28	金属酸化物1	120
導電層用塗布液29	金属酸化物1	100
導電層用塗布液30	金属酸化物16	100
導電層用塗布液C1	金属酸化物C1	70
導電層用塗布液C2	(本文中に記載)	70
導電層用塗布液C3	(本文中に記載)	70
導電層用塗布液C4	金属酸化物C4	100
導電層用塗布液C5	(本文中に記載)	100
導電層用塗布液C8	(本文中に記載)	100

10

20

【0109】

<電子写真感光体の製造>

(電子写真感光体1)

押し出し工程及び引き抜き工程を含む製造方法により製造された、長さ257mm、直径24mmのアルミニウムシリンダー（JIS-A3003、アルミニウム合金）を支持体とした。

【0110】

常温常湿（23℃／50％RH）環境下で、導電層用塗布液1を支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を30分間170℃で乾燥及び熱硬化させることによって、膜厚が20μmの導電層を形成した。導電層の体積抵抗率を前述の方法で測定したところ、 $8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0111】

次に、N-メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンEF-30T、ナガセケムテックス製）4.5部及び共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランCM8000、東レ製）1.5部を、メタノール65部／n-ブタノール30部の混合溶剤に溶解させることによって下引き層用塗布液1を調製した。この下引き層用塗布液1を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を6分間70℃で乾燥させることによって、膜厚が0.85μmの下引き層を形成した。

【0112】

次に、CuKα特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.5°、9.9°、16.3°、18.6°、25.1°及び28.3°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、ポリビニルブチラール

30

40

50

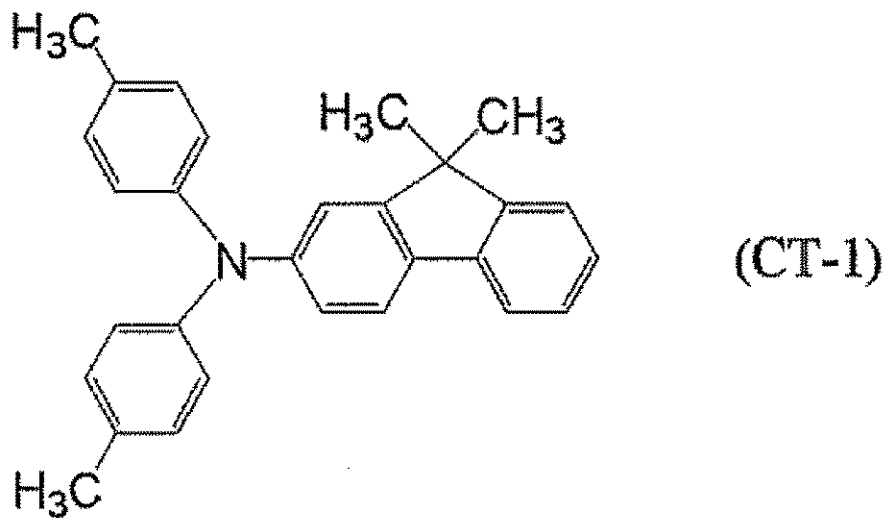
(商品名：エスレックＢＸ－１、積水化学工業製) ５部及びシクロヘキサノン２５０部を、直径０．８mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、分散処理時間：３時間の条件で分散処理を行い、次に、酢酸エチル２５０部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を１０分間１００℃で乾燥させることによって、膜厚が０．１５μmの電荷発生層を形成した。

【０１１３】

次に、下記式（ＣＴ－１）で示されるアミン化合物（電荷輸送物質）６．０部と、下記式（ＣＴ－２）で示されるアミン化合物（電荷輸送物質）２．０部と、ビスフェノールＺ型のポリカーボネート（商品名：Ｚ４００、三菱エンジニアリングプラスチックス製）１０部、並びに、下記式（Ｂ－１）で示される繰り返し構造単位及び下記式（Ｂ－２）で示される繰り返し構造単位を有し、下記式（Ｂ－３）で示される末端構造を有するシロキサン変性ポリカーボネート（（Ｂ－１）：（Ｂ－２）＝９５：５（モル比））０．３６部と、をｎ－ブチレン６０部／ジメトキシメタン４０部／安息香酸メチル２．７部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を３０分間１２５℃で乾燥させることによって、膜厚が１２．０μmの電荷輸送層を形成した。

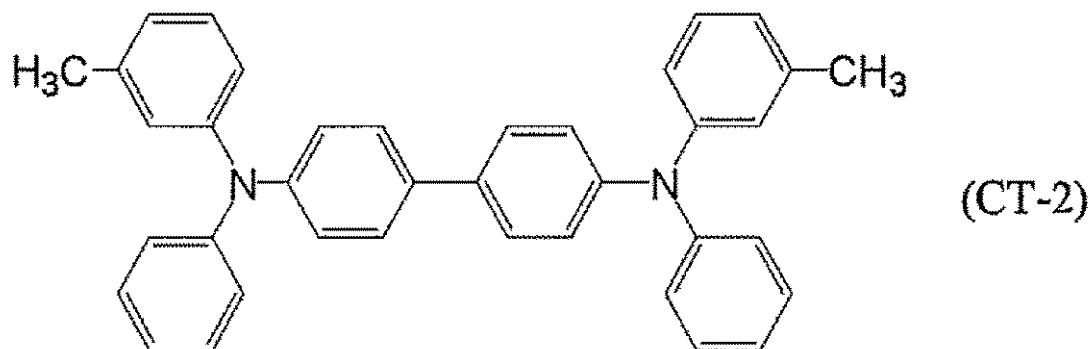
【０１１４】

【化１】



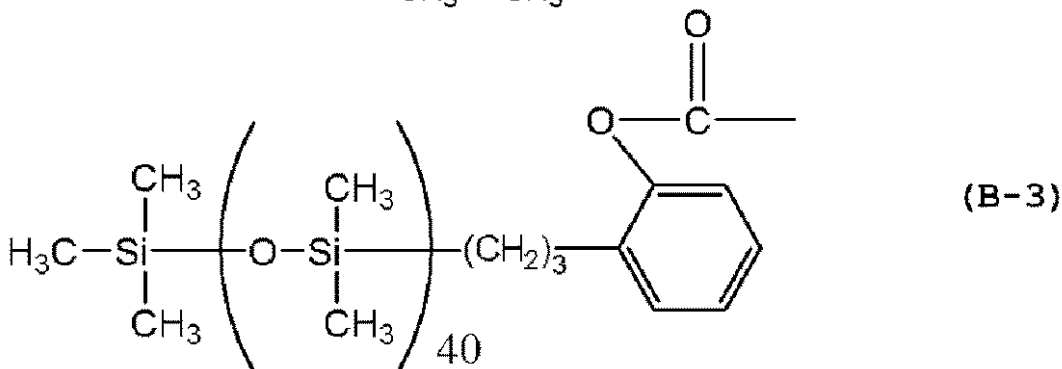
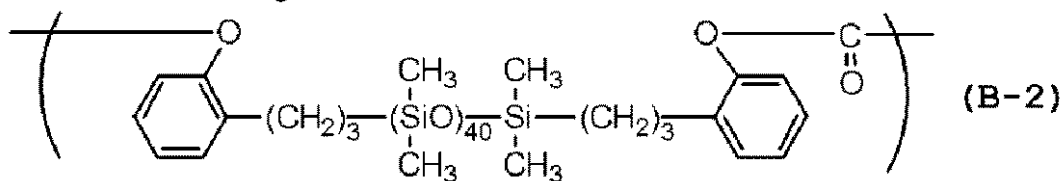
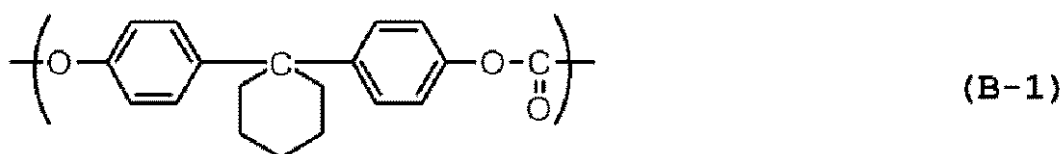
【０１１５】

【化２】



【0116】

【化3】



【0117】

以上のようにして、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体1を製造した。

【0118】

(電子写真感光体2～27、29、30及びC1～C3)

電子写真感光体の製造の際に用いた導電層用塗布液を、導電層用塗布液1から、それぞれ導電層用塗布液2～23、25、26及びC1～C3に変更した。更に、導電層の膜厚を表3に示すように変更した以外は、電子写真感光体1の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体2～27、29、30及びC1～C3を製造した。導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

【0119】

(電子写真感光体28)

電子写真感光体の製造の際に用いた導電層用塗布液を、導電層用塗布液1から導電層用塗布液24に変更した。また、塗膜の乾燥及び熱硬化の温度を150℃に変更した。更に、導電層の膜厚を表3に示すように変更した以外は、電子写真感光体1の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体28を製造した。導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

【0120】

(電子写真感光体31～36)

電子写真感光体の製造の際に用いた導電層用塗布液を、導電層用塗布液1から、それぞれ導電層用塗布液24、27～30に変更した。更に、導電層の膜厚を表3に示すように変更した以外は、電子写真感光体28の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体31～36を製造した。導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

【0121】

(電子写真感光体37)

電子写真感光体の電荷輸送層の製造を、以下のように変更した以外は、電子写真感光体28の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体37を製造した。

【0122】

式(C-1)で示されるジカルボン酸ハライド41.3g、式(C-2)で示されるカル

10

20

30

40

50

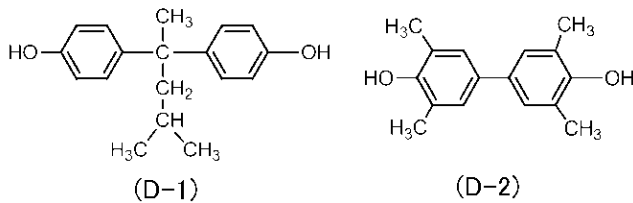
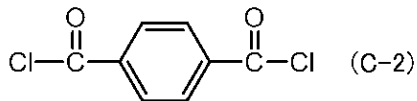
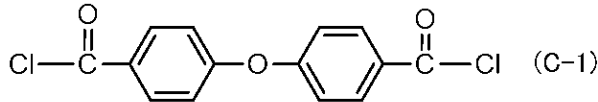
ボン酸ハライド 12.2 g をジクロロメタンに溶解させ、酸ハロゲン化物溶液を調製した。

【0123】

また、別途、式 (D-1) で示されるジオール 2.4 g、式 (D-2) で示されるジオール 2.7 g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、重合触媒としてトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して攪拌し、ジオール化合物溶液を調製した。

【0124】

【化4】



【0125】

次に、上記酸ハロゲン化物溶液を上記ジオール化合物溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を 25℃以下に保ち、攪拌しながら、3 時間行った。

【0126】

重合反応中に重合調整剤として、p-ターシャルブチルフェノールを加えた。その後、酢酸の添加により重合反応を終了させ、水相が中性になるまで水での洗浄を繰り返した。

【0127】

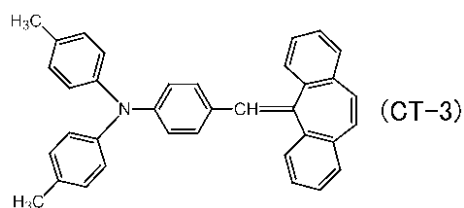
洗浄後、ジクロロメタン溶液を攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させ、この重合物を真空乾燥させてポリエステル樹脂 A 7.2 g を得た。

【0128】

得られたポリエステル樹脂 A は、式 (C-1) で示される構造と式 (C-2) で示される構造をモル比 70 : 30 で有し、式 (D-1) で示される構造と式 (D-2) で示される構造をモル比 50 : 50 で有するポリエステル樹脂であった。また、得られたポリエステル樹脂 A の重量平均分子量は 85,000 であった。式 (CT-1) で示されるアミン化合物 (電荷輸送物質) 5 部と、式 (CT-3) で示されるアミン化合物 (電荷輸送物質) 2 部と、上記ポリエステル樹脂 A 10 部とを、o-キシレン 2.5 部 / ジメトキシメタン 4.5 部 / 安息香酸メチル 2.5 部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 30 分間 125℃で乾燥させることによって、膜厚が 12.0 μm の電荷輸送層を形成した。

【0129】

【化5】



【0130】

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。

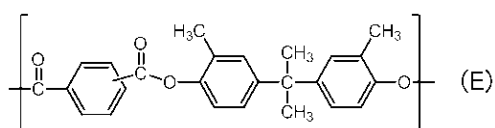
【0131】

(電子写真感光体38)

電子写真感光体の電荷輸送層の製造を、以下のように変更した以外は、電子写真感光体28の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体38を製造した。式(C T-1)で示されるアミン化合物(電荷輸送物質)7.2部と、式(C T-3)で示されるアミン化合物(電荷輸送物質)0.8部と、下記式(E)で示されるポリエステル樹脂10部、並びに、下記式(B-1)で示される繰り返し構造単位及び式(B-2)で示される繰り返し構造単位を有し、式(B-3)で示される末端構造を有するシロキサン変性ポリカーボネート((B-1):(B-2)=95:5(モル比))0.36部と、を α -キシレン60部/ジメトキシメタン40部/安息香酸メチル2.7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。なお、式(E)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂において、テレフタル酸骨格とイソフタル酸骨格のモル比(テレフタル酸骨格:イソフタル酸骨格)は5/5である。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を30分間125℃で乾燥させることによって、膜厚が12.0 μm の電荷輸送層を形成した。

【0132】

【化6】



【0133】

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

【0134】

(電子写真感光体39)

電子写真感光体28の製造において、電荷輸送層に用いたシロキサン変性ポリカーボネート0.36部を、シリコン化合物(商品名:GS-101、東亜合成製)0.18部に変更した以外は、電子写真感光体28の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体39を製造した。

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

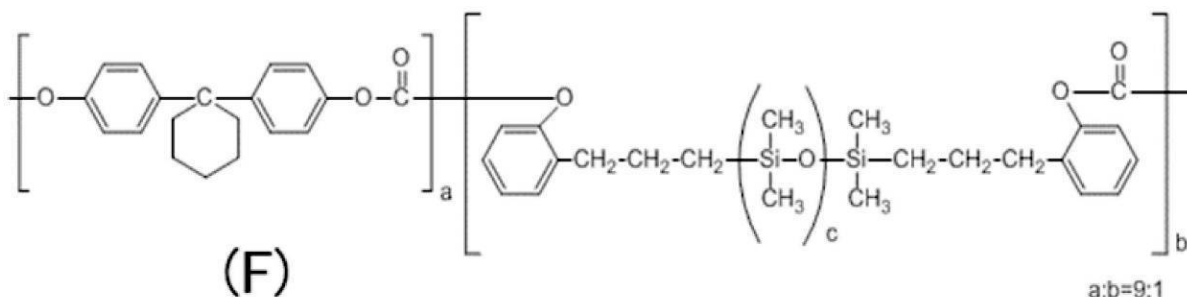
【0135】

(電子写真感光体40)

電子写真感光体28の製造において、電荷輸送層に用いたシロキサン変性ポリカーボネート0.36部を、下記式(F)で示されるシロキサン変性ポリカーボネート0.54部に変更した以外は、電子写真感光体28の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体40を製造した。

【0136】

【化7】



【0137】

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体1と同様にして測定した。結果を表3に示す。

【0138】

(電子写真感光体 4 1)

電子写真感光体の下引き層の製造を、以下のように変更した以外は、電子写真感光体 4 0 の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 4 1 を製造した。

【0139】

平均一次粒子径 5 0 n m のルチル型酸化チタン粒子 1 0 0 部をトルエン 5 0 0 部と攪拌混合し、ビニルトリメトキシシラン 3 部を添加し、8 時間攪拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、1 2 0 °C で 3 時間焼き付けを行い、ビニルトリメトキシシランで表面処理されたルチル型酸化チタン粒子を得た。

【0140】

N-メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジン E F-3 0 T、ナガセケムテックス製）4 . 5 部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミラン C M 8 0 0 0、東レ製）1 . 5 部、上記手順で得たビニルトリメトキシシランで表面処理されたルチル型酸化チタン粒子 1 8 部、メタノール 6 5 部、n-ブタノール 3 0 部に、直径 1 m m のガラスビーズ 1 2 0 部を加え、6 時間ペイントシェーカーを用いて分散処理を行い、分散液を得た。この分散液からメッシュでガラスビーズを取り除き、P T F E 濾紙（商品名：P F 0 6 0、アドバンテック東洋製）を用いて加圧ろ過することによって、下引き層用塗布液 2 を調整した。この下引き層用塗布液 2 を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 1 0 分間 1 0 0 °C で乾燥させることによって、膜厚が 2 . 0 μ m の下引き層を形成した。

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。

【0141】

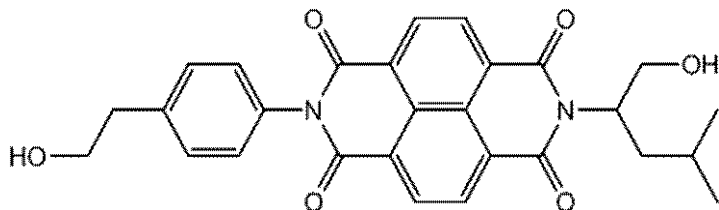
(電子写真感光体 4 2)

電子写真感光体の下引き層の製造を、以下のように変更した以外は、電子写真感光体 4 0 の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 4 2 を製造した。

電荷輸送物質として、下記式で示される化合物 8 . 5 部、

【0142】

【化 8】



【0143】

ブロックされたイソシアネート化合物（商品名：S B N-7 0 D、旭化成ケミカルズ製）1 5 部、樹脂として、ポリビニルアルコール樹脂（商品名：K S-5 Z、積水化学工業製）0 . 9 7 部、触媒としてヘキサン酸亜鉛（I I）（商品名：ヘキサン酸亜鉛（I I）、三津和化学薬品製）0 . 1 5 部とを、1-メトキシ-2-プロパノール 8 8 部とテトラヒドロフラン 8 8 部の混合溶媒に溶解した。この溶液にイソプロピルアルコールに分散された平均一次粒子径が 9-1 5 n m のシリカスラリー（商品名：I P A-S T-U P、日産化学工業製、固形分濃度：1 5 質量%、粘度：9 m P a · s）を、ナイロンスクリーンメッシュシート（商品名：N-N o . 1 5 0 T、東京スクリーン製）を通し 1 . 8 部加え、1 時間攪拌し、P T F E 濾紙（商品名：P F 0 2 0、アドバンテック東洋製）を用いて加圧ろ過することによって、下引き層用塗布液 3 を調製した。

【0144】

この下引き層用塗布液 3 を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 2 0 分間 1 7 0 °C で加熱し、硬化（重合）させることによって、膜厚が 0 . 7 μ m の下引き層を形成した。

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。

【0145】

(電子写真感光体 4 3)

電子写真感光体の製造において、下引き層を有さなかった以外は、電子写真感光体 1 の製

造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 4 3 を製造した。
導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。

【0146】

(電子写真感光体 4 4)

電子写真感光体の製造において、下引き層を有さなかった以外は、電子写真感光体 2 8 の製造と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 4 4 を製造した。

導電層の体積抵抗率は、電子写真感光体 1 と同様にして測定した。結果を表 3 に示す。

【0147】

<実施例 1 ～ 4 4 及び比較例 1 ～ 6 >

(電子写真感光体の導電層の分析)

上記で製造した電子写真感光体から、5 mm 四方に切断した片を 5 つ切り出し、その後、それぞれの片の電荷輸送層及び電荷発生層をクロロベンゼン、メチルエチルケトン及びメタノールで剥ぎ取り、導電層を露出させた。このようにして、観察用サンプル片を各電子写真感光体につき 5 つずつ用意した。

【0148】

まず、各電子写真感光体について、それぞれ 1 つのサンプル片を用いて、集束イオンビーム加工観察装置（商品名：F B - 2 0 0 0 A、日立ハイテクマニファクチャ&サービス製）を用い、F I B - μ サンプリング法により、導電層を厚み：150 nm に薄片化し、電界放出型電子顕微鏡（H R T E M）（商品名：J E M - 2 1 0 0 F、日本電子製）及びエネルギー分散形 X 線分析装置（E D X）（商品名：J E D - 2 3 0 0 T、日本電子製）を用い、導電層の組成分析を行った。尚、E D X の測定条件は、加速電圧：200 k V、ビーム径：1.0 nm である。

【0149】

その結果、電子写真感光体 1 ～ 2 5、2 7 ～ 3 0 の導電層には、ニオブがドーブされている酸化チタンの被覆層で被覆されている酸化チタン芯材を含有する粒子が含有されていることが確認された。また、電子写真感光体 2 6 の導電層には、タンタルがドーブされている酸化チタンの被覆層で被覆されている酸化チタン芯材を含有する粒子が含有されていることが確認された。電子写真感光体 C 1 の導電層には、被覆層で被覆されていない酸化チタン粒子が含有されていることが確認された。電子写真感光体 C 2 の導電層には、被覆層で被覆されておらず、ニオブを含有する酸化チタン粒子が含有されていることが確認された。電子写真感光体 C 3 の導電層には、ニオブがドーブされている酸化スズの被覆層で被覆されている酸化スズ粒子が含有されていることが確認された。

【0150】

また、得られた E D X 像から、粒子 100 個の個々の粒子に関し、芯材の直径と被覆層の層厚を求め、それらの算術平均から芯材の平均直径 D_c 及び被覆層の平均層厚 T_c を算出した。

【0151】

次に、各電子写真感光体について、それぞれ残りの 4 つのサンプル片を用いて、F I B - S E M の S l i c e & V i e w で導電層の $2 \mu m \times 2 \mu m \times 2 \mu m$ の 3 次元化を行った。F I B - S E M の S l i c e & V i e w のコントラストの違いから、導電層の全体積に占める、粒子の含有量を算出した。本実施例においては、S l i c e & V i e w の条件は以下のようにした。

分析用試料加工：F I B 法

加工及び観察装置：S I I / Z e i s s 製 N V i s i o n 4 0

スライス間隔：10 nm

観察条件：

加速電圧：1.0 k V

試料傾斜：54°

W D : 5 mm

検出器：B S E 検出器

アパーチャー：60 μm 、high current
ABC：ON

画像解像度：1.25 nm/pixel

解析領域は縦2 μm ×横2 μm で行い、断面ごとの情報を積算し、縦2 μm ×横2 μm ×厚み2 μm ($V_T = 8 \mu\text{m}^3$) 当たりの体積Vを求める。また、測定環境は、温度：23℃、圧力： $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ である。尚、加工及び観察装置としては、F E I製のStrata 400S（試料傾斜：52°）を用いることもできる。また、断面ごとの情報は、特定した本発明の酸化チタン粒子又は比較例に用いた導電材粒子の面積を画像解析して得た。画像解析は、画像処理ソフト：Media Cybernetics製、Image-Pro Plusを用いて行った。

【0152】

得られた情報を基に、4つのサンプル片のそれぞれにおいて、2 μm ×2 μm ×2 μm の体積（単位体積：8 μm^3 ）中の本発明の酸化チタン粒子又は比較例に用いた導電材粒子の体積（ $V [\mu\text{m}^3]$ ）を求めた。そして、 $((V [\mu\text{m}^3] / 8 [\mu\text{m}^3]) \times 100)$ を算出した。4つのサンプル片における $((V [\mu\text{m}^3] / 8 [\mu\text{m}^3]) \times 100)$ の値の平均値を、導電層の全体積に対する導電層中の本発明の酸化チタン粒子又は比較例に用いた導電材粒子の含有量【体積%】とした。結果を表3に示す。

【0153】

【表3】

電子写真感光体の製造条件

実施例 No.	電子写真 感光体No.	導電層用 塗布液No.	膜厚 (μm)	導電層の全体積 に占める、 粒子の含有量 (体積%)	導電層		被覆層の 平均厚 Tc (nm)	Dc/Tc	導電層の 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
					芯材の 平均直径 Dc (nm)	導電層の全体積 に占める、 粒子の含有量 (体積%)			
実施例1	電子写真感光体1	導電層用塗布液1	20	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例2	電子写真感光体2	導電層用塗布液2	20	40	150	30	5	6×10^9	
実施例3	電子写真感光体3	導電層用塗布液3	20	40	150	40	3.8	5×10^9	
実施例4	電子写真感光体4	導電層用塗布液4	20	40	150	7.5	20	3×10^{10}	
実施例5	電子写真感光体5	導電層用塗布液5	20	40	150	5	30	1×10^{11}	
実施例6	電子写真感光体6	導電層用塗布液6	20	40	150	20	7.5	8×10^{10}	
実施例7	電子写真感光体7	導電層用塗布液7	20	40	150	20	7.5	5×10^{11}	
実施例8	電子写真感光体8	導電層用塗布液8	20	40	150	20	7.5	4×10^9	
実施例9	電子写真感光体9	導電層用塗布液9	20	40	150	20	7.5	1×10^9	
実施例10	電子写真感光体10	導電層用塗布液10	20	30	150	20	7.5	4×10^{10}	
実施例11	電子写真感光体11	導電層用塗布液11	20	20	150	20	7.5	5×10^{11}	
実施例12	電子写真感光体12	導電層用塗布液12	20	15	150	20	7.5	1×10^{12}	
実施例13	電子写真感光体13	導電層用塗布液13	20	45	150	20	7.5	5×10^9	
実施例14	電子写真感光体14	導電層用塗布液14	20	50	150	20	7.5	1×10^9	
実施例15	電子写真感光体15	導電層用塗布液15	20	53	150	20	7.5	8×10^8	
実施例16	電子写真感光体16	導電層用塗布液16	20	40	150	20	7.5	1×10^{10}	
実施例17	電子写真感光体17	導電層用塗布液17	20	40	長軸径300 短軸径20	長軸径20 短軸径5	長軸径15 短軸径4.0	7×10^8	
実施例18	電子写真感光体18	導電層用塗布液1	30	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例19	電子写真感光体19	導電層用塗布液1	10	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例20	電子写真感光体20	導電層用塗布液1	1	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例21	電子写真感光体21	導電層用塗布液1	20	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例22	電子写真感光体22	導電層用塗布液18	20	40	200	20	10	7×10^9	
実施例23	電子写真感光体23	導電層用塗布液19	20	40	300	20	15	5×10^9	
実施例24	電子写真感光体24	導電層用塗布液20	20	40	100	10	10	9×10^9	
実施例25	電子写真感光体25	導電層用塗布液21	20	40	50	10	5	1×10^{10}	
実施例26	電子写真感光体26	導電層用塗布液22	20	40	150	20	7.5	2×10^{10}	
実施例27	電子写真感光体27	導電層用塗布液23	20	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例28	電子写真感光体28	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例29	電子写真感光体29	導電層用塗布液25	20	40	150	20	7.5	8×10^9	
実施例30	電子写真感光体30	導電層用塗布液26	20	40	150	20	7.5	5×10^{10}	
実施例31	電子写真感光体31	導電層用塗布液24	30	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例32	電子写真感光体32	導電層用塗布液24	10	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例33	電子写真感光体33	導電層用塗布液27	20	30	150	20	7.5	1×10^{11}	
実施例34	電子写真感光体34	導電層用塗布液28	20	39	150	20	7.5	2×10^{10}	
実施例35	電子写真感光体35	導電層用塗布液29	20	35	150	20	7.5	1×10^9	
実施例36	電子写真感光体36	導電層用塗布液30	20	35	150	20	7.5	9×10^{10}	
実施例37	電子写真感光体37	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例38	電子写真感光体38	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例39	電子写真感光体39	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例40	電子写真感光体40	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例41	電子写真感光体41	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例42	電子写真感光体42	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例43	電子写真感光体43	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
実施例44	電子写真感光体44	導電層用塗布液24	20	35	150	20	7.5	7×10^{10}	
比較例1	電子写真感光体C1	導電層用塗布液C1	20	40	150	—	—	1×10^{14}	
比較例2	電子写真感光体C2	導電層用塗布液C2	20	40	180	—	—	5×10^{13}	
比較例3	電子写真感光体C3	導電層用塗布液C3	20	40	長軸径200 短軸径10	長軸径20 短軸径2	長軸径10 短軸径5	2×10^9	
比較例4	電子写真感光体C4	導電層用塗布液C4	20	35	150	—	—	1×10^{14}	
比較例5	電子写真感光体C5	導電層用塗布液C5	20	35	180	—	—	7×10^{13}	
比較例6	電子写真感光体C6	導電層用塗布液C6	20	35	長軸径200 短軸径10	長軸径20 短軸径2	長軸径10 短軸径5	7×10^9	

10

20

30

40

50

【0154】

〔評価〕

（繰り返し使用時の暗部電位や明部電位の変動の抑制効果の評価）

上記で製造した電子写真感光体をそれぞれヒューレットパッカード製のレーザービームプリンターColor LaserJet Enterprise M552に装着して、温度23℃／相対湿度50％の環境下にて通紙耐久試験を行った。通紙耐久試験では、印字率2％の文字画像をレター紙に1枚ずつ出力する間欠モードでプリント操作を行い、5,000枚の画像出力を行った。そして、通紙耐久試験開始時並びに5,000枚画像出力終了に、帯電電位（暗部電位）と露光時の電位（明部電位）を測定した。電位測定は、白ベタ画像と黒ベタ画像を各1枚ずつ用いて行った。初期（通紙耐久試験開始時）の暗部電位を V_d 、初期（通紙耐久試験開始時）の明部電位を V_l 、5,000枚画像出力終了後の暗部電位を V_d' 、5,000枚画像出力終了後の明部電位を V_l' とした。そして、5,000枚画像出力終了後の暗部電位 V_d' と初期の暗部電位 V_d との差である暗部電位変動量 $\Delta V_d (= |V_d| - |V_d'|)$ と、5000枚画像出力終了後の明部電位 V_l' と初期の明部電位 V_l との差である明部電位変動量 $\Delta V_l (= |V_l'| - |V_l|)$ とをそれぞれ求めた。結果を表4に示す。

10

【0155】

（出力画像の精細性の評価）

評価用の電子写真装置として、ヒューレットパッカード製のレーザービームプリンターColor LaserJet Enterprise M552の改造機を用いた。改造点として、帯電条件とレーザー露光量は可変で作動するようにした。上記で製造した電子写真感光体をそれぞれ、ブラック色用のプロセスカートリッジに装着して、ブラック色用のプロセスカートリッジのステーションに取り付け、他の色（シアン、マゼンタ、イエロー）用のプロセスカートリッジをレーザービームプリンター本体に装着しなくても作動するようにした。画像の出力に際しては、ブラック色用のプロセスカートリッジのみをレーザービームプリンター本体に取り付け、ブラクトナーのみによる単色画像を出力した。また、暗部電位 V_d が-600V、明部電位 V_l が-250Vとなるようにレーザー強度を調整し、帯電部材に印加する現像バイアス V_{dc} が-450Vとなるように調整した。

20

【0156】

出力画像の精細性は、温度23℃／相対湿度50％の環境下にて、露光1ドットにつき3ドット間隔を設けて露光した画像パターン（孤立ドットパターン）を出力した際の、出力画像の濃度によって評価した。孤立ドットパターンの潜像が電子写真感光体上に明瞭に形成されれば、孤立ドットパターンの画像が紙上に明瞭に出力され、結果として高い画像濃度の出力物が得られる。また、孤立ドットパターンの潜像が電子写真感光体上に明瞭に形成されなければ、孤立ドットパターンの画像が紙上に明瞭に出力されず、結果として低い画像濃度の出力物が得られる。よって、得られた出力画像の濃度の高低から、出力画像の精細性を評価することができる。

30

【0157】

出力画像の濃度は、出力画像において、露光した画像パターンを形成した部分の白色度と、露光した画像パターンを形成していない部分（白地部分）の白色度の差から算出した。尚、出力画像の濃度は、東京電色製の白色光度計TC-6DS/Aを用い、アンバーフィルターを用いて測定した。本発明においては、得られた出力画像の濃度が8.0％以上である場合、出力画像の精細性が高いと判断した。結果を表4に示す。

40

【0158】

50

【表 4】

評価結果

実施例No.	繰り返し使用時の電位変動抑制効果		出力画像の精細性
	ΔV_d (V)	ΔV_i (V)	出力画像の濃度 (%)
実施例1	10	10	11.0
実施例2	8	8	11.0
実施例3	8	8	10.0
実施例4	15	20	11.0
実施例5	40	50	10.5
実施例6	20	25	11.0
実施例7	40	80	11.0
実施例8	5	5	10.5
実施例9	5	5	10.0
実施例10	20	20	11.0
実施例11	30	40	10.5
実施例12	60	80	10.0
実施例13	15	15	11.2
実施例14	20	20	11.4
実施例15	30	30	11.5
実施例16	20	20	11.0
実施例17	3	3	9.0
実施例18	12	16	11.5
実施例19	8	8	10.5
実施例20	4	4	9.5
実施例21	4	4	11.0
実施例22	10	10	11.0
実施例23	10	10	11.0
実施例24	10	12	10.0
実施例25	14	14	9.8
実施例26	10	10	11.0
実施例27	30	30	11.0
実施例28	15	15	11.0
実施例29	10	10	11.0
実施例30	25	25	11.0
実施例31	17	20	11.5
実施例32	14	13	10.5
実施例33	20	20	10.8
実施例34	10	10	11.1
実施例35	5	5	11.0
実施例36	18	18	11.0
実施例37	30	30	11.0
実施例38	30	30	11.0
実施例39	30	30	11.0
実施例40	30	30	11.0
実施例41	30	30	11.0
実施例42	30	30	11.0
実施例43	110	35	11.0
実施例44	120	40	11.0
比較例1	200	250	8.0
比較例2	150	200	8.0
比較例3	5	5	7.0
比較例4	200	250	8.0
比較例5	150	200	8.0
比較例6	7	8	7.0

【符号の説明】

【0 1 5 9】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 案内手段

10

20

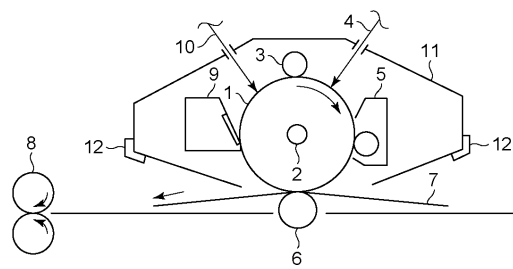
30

40

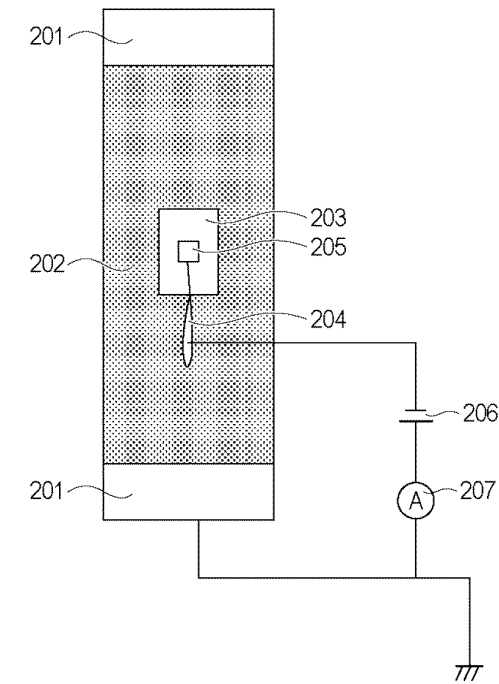
50

【図面】

【図 1】



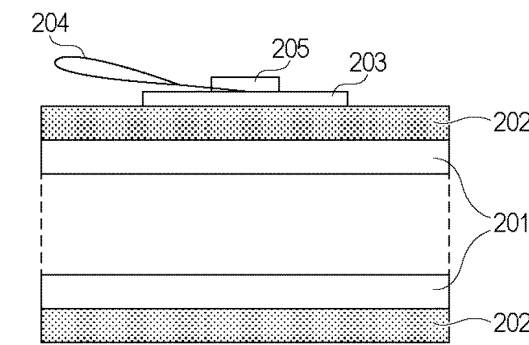
【図 2】



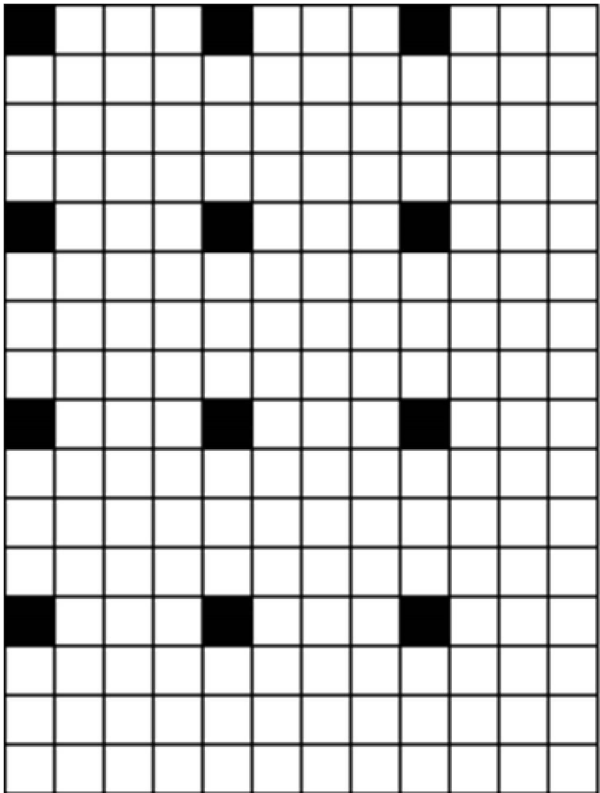
10

20

【図 3】



【図 4】



30

40

50

フロントページの続き

ヤノン株式会社内
(72)発明者 久野 純平
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 藤井 淳史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
審査官 中澤 俊彦
(56)参考文献 特開2005-077459 (JP, A)
特開2005-010591 (JP, A)
特開2016-148845 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 5/14