

(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2010-49279

(P2010-49279A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1	2 H O 6 8
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 2 B	
	G03G 5/14 1 O 2	
	G03G 5/14 1 O 1 F	
	G03G 5/14 1 O 1 D	
審査請求 有 請求項の数 31 O L (全 74 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-266942 (P2009-266942)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成21年11月25日 (2009.11.25)		株式会社リコー
(62) 分割の表示	特願2004-330043 (P2004-330043) の分割		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
原出願日	平成16年11月15日 (2004.11.15)	(74) 代理人	100116713
(31) 優先権主張番号	特願2003-400972 (P2003-400972)		弁理士 酒井 正己
(32) 優先日	平成15年12月1日 (2003.12.1)	(74) 代理人	100094709
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	田元 望
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	新美 達也
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置、画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】画質安定性に優れ、高耐久化を実現できる電子写真感光体を提供することにある。

【解決手段】導電性支持体上に少なくとも下引き層、感光層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該下引き層は無機顔料を含有している層と無機顔料を含有していない層の少なくとも2層からなり、無機顔料を含有していない層が、導電性支持体上に直接形成され、その上に無機顔料を含有する層が積層されており、無機顔料を含有していない層がN-メトキシメチル化ナイロンを含有し、無機顔料を含有している層の膜厚が、1～10 μmであり、かつ該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されてなる電子写真感光体。

【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下引き層、感光層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該下引き層は無機顔料を含有している層と無機顔料を含有していない層の少なくとも2層からなり、無機顔料を含有していない層が、導電性支持体上に直接形成され、その上に無機顔料を含有する層が積層されており、無機顔料を含有していない層がN-メトキシメチル化ナイロンを含有し、無機顔料を含有している層の膜厚が、1～10 μm であり、かつ該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されることを特徴とする電子写真感光体。

10

【請求項 2】

前記感光層が、電荷発生層と電荷輸送層とを順次積層した積層構成からなることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記N-メトキシメチル化ナイロンが加熱により架橋されていることを特徴とする請求項 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記下引き層のうち、無機顔料を含有していない層の膜厚が、2.0 μm 未満であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記下引き層のうち、無機顔料を含有している層には、無機顔料として金属酸化物が含有されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

20

【請求項 6】

前記金属酸化物が、酸化チタンであることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記無機顔料が、平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合物であり、最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径をD1、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径をD2としたとき、 $0.2 < (D2 / D1) \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

30

【請求項 8】

前記D2が、0.2 μm 未満であることを特徴とする請求項 7 に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合比が、最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の含有量をT1、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の含有量をT2としたとき、重量比で $0.2 \leq T2 / (T1 + T2) \leq 0.8$ の関係を満たすことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

前記下引き層のうち、無機顔料を含有している層には、バインダー樹脂として熱硬化型樹脂を含むことを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の電子写真感光体。

40

【請求項 11】

前記熱硬化型樹脂が、アルキッド樹脂及びメラミン樹脂からなることを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】

前記アルキッド樹脂とメラミン樹脂との重量比が、1/1～4/1の範囲内であることを特徴とする請求項 11 に記載の電子写真感光体。

【請求項 13】

前記無機顔料を含有している層に含まれる無機顔料とバインダー樹脂との容積比が、1/1～3/1の範囲内であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の電子写

50

真感光体。

【請求項 14】

前記下引き層のうち、無機顔料を含有している層の膜厚が、無機顔料を含有していない層の膜厚よりも大きいことを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 15】

前記架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 16】

前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーの官能基が、アクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の電子写真感光体。

10

【請求項 17】

前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーにおける官能基数に対する分子量の割合（分子量／官能基数）が、250 以下であることを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 18】

前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の官能基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の電子写真感光体。

20

【請求項 19】

前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送構造が、トリアリールアミン構造であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の電子写真感光体。

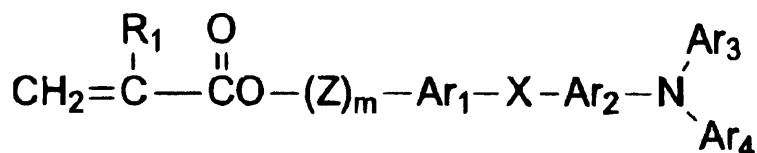
【請求項 20】

前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式（1）又は（2）で表される化合物の少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1～19 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化 1】

30

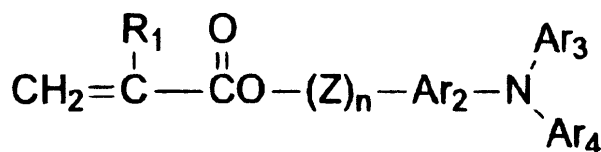
一般式（1）



【化 2】

一般式（2）

40



（式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ （ R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基）、ハロゲン化カルボニ

50

ル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい) を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 Z は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル 2 価基、アルキレンオキシカルボニル 2 価基を表わす。 m 、 n は 0 ～ 3 の整数を表わす。)

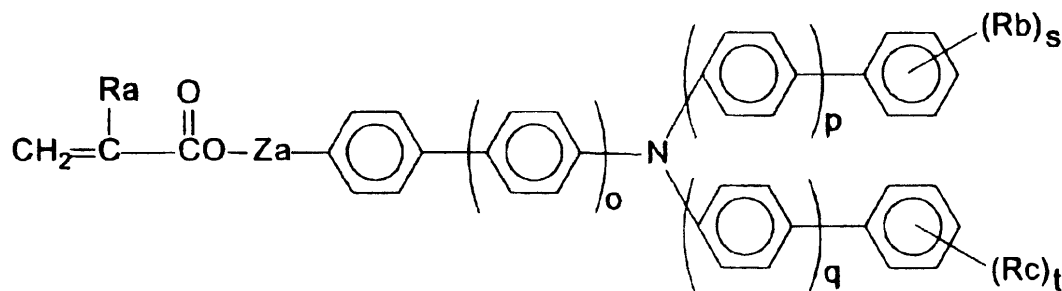
【請求項 21】

10

前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物の少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化 3】

一般式 (3)

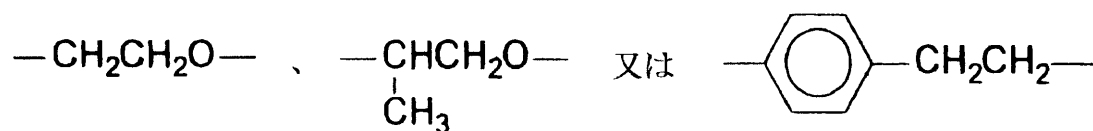


20

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ 0 又は 1 の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は 0 ～ 3 の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、

【化 4】

30



を表わす。)

【請求項 22】

40

前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合が、架橋型電荷輸送層全量に対し 30 ～ 70 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 23】

前記架橋型電荷輸送層に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の成分割合が、架橋型電荷輸送層全量に対し 30 ～ 70 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 22 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 24】

前記架橋型電荷輸送層の硬化が加熱又は光エネルギー照射手段によって行われたことを特徴とする請求項 1 ～ 23 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 25】

請求項 1 ～ 27 のいずれかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露

50

光、現像、転写を繰り返し行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 26】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、該電子写真感光体が請求項 1～24 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 27】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする請求項 26 に記載の画像形成装置。

【請求項 28】

前記画像形成装置に用いられる帯電手段に、交流重畳電圧を印加することを特徴とする請求項 26 又は 27 に記載の画像形成装置。

【請求項 29】

少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、画像形成時における感光体の線速が 250 mm/sec 以上であることを特徴とする請求項 26～28 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 30】

前記画像形成装置が、少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも 1 つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジを搭載し、該画像形成装置用プロセスカートリッジが装置本体と着脱自在であることを特徴とする請求項 26～29 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 31】

少なくとも電子写真感光体を備えた画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が請求項 1～24 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも無機顔料を含有している層と無機顔料を含有していない層の少なくとも 2 層からなる下引き層、感光層及び電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することによる架橋型電荷輸送層が積層してなる電子写真感光体、これを用いた画像形成装置ならびに画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましく、特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行うレーザープリンタやデジタル複写機は、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。急速に普及しているこれらのレーザープリンタやデジタル複写機は、今後高画質化と同時にさらなる高速化あるいは小型化が要求されている。さらに、最近ではフルカラープリントが可能なフルカラーレーザープリンタやフルカラーデジタル複写機の需要も急激に高くなっている。フルカラープリントを行う場合には少なくとも 4 色のトナー画像を重ね合わせる必要があることから、特に装置の高速化並びに小型化がより一層重要な課題とされている。

【0003】

装置の高速化及び小型化を実現するためには、それらに用いられる電子写真感光体の感度を向上させるとともに感光体の小径化が必要となる。特に、フルカラー化と高速化を両立させる上で有効なタンデム方式の場合には、少なくとも 4 本の感光体が装置に内包されるため、感光体の小径化の要求度は非常に高い。しかし、感光体の小径化が進むに従い、感光体はより過酷な状況で使用されることになるため、従来の感光体ではその交換速度が大幅に早まることになり、特に高速機においてはより一層深刻な問題となる。従って、装置の高速化並びに小型化を実現するためには、同時に用いられる感光体の大幅な高耐久化

10

20

30

40

50

が必要不可欠である。

【0004】

感光体の高耐久化に対しては、画像品質の安定性を高め、特に地汚れの発生を抑制させる必要がある。地汚れとは、白地領域に微小な斑点が無数に現像されてしまう画像欠陥の一種である。地汚れ発生のメカニズムとしては、感光体に帯電を施した際に、導電性支持体側に誘起されるそれとは逆極性の電荷が局所的にリークし、感光層さらには感光体の表面へ注入され、その部分が現像されやすくなることに起因すると考えられる。この場合、感光体の初期においては、地汚れは顕在化されていなくても、繰り返し使用による感光体の疲労（帯電低下）や感光層の摩耗による電界強度の増加によって、地汚れは顕在化しやすくなるため、感光体の寿命を決める大きな因子の一つとなっている。

10

【0005】

感光体の高耐久化を実現するためには、上記地汚れを抑制させる必要があり、そのためには導電性支持体からの電荷の注入を抑制することが重要である。これらの従来技術としては、導電性支持体と感光層の間に下引き層や中間層を設ける技術が提案されてきた。

例えば、特許文献1には硝酸セルロース系樹脂中間層が、特許文献2にはナイロン系樹脂中間層が、特許文献3にはマレイン酸系樹脂中間層が、特許文献4にはポリビニルアルコール樹脂中間層がそれぞれ開示されている。

【0006】

しかしながら、これらの樹脂単独（単層）の中間層は電気抵抗が高いため、残留電位が上昇し、ネガ・ポジ現像においては画像濃度低下や階調性の低下を引き起こす。また、これらの中間層は、不純物等に起因するイオン伝導性を示すことから、低温低湿下では中間層の電気抵抗が特に高くなり、残留電位の環境依存性が大きくなる。それを軽減するためには、中間層を薄膜化する必要があり、地汚れと残留電位との両立が非常に困難であった。

20

【0007】

これらの問題点を解消するため、中間層の電気抵抗を制御する技術として、導電性添加物を中間層に分散させる方法が提案されている。

例えば、特許文献5にはカーボン又はカルコゲン系物質を硬化性樹脂に分散した中間層が、特許文献6には四級アンモニウム塩を添加してイソシアネート系硬化剤を用いた熱重合体中間層が、特許文献7には抵抗調節剤を添加した樹脂中間層が、特許文献8には有機金属化合物を添加した樹脂中間層が開示されている。しかしながら、これら樹脂中間層単体では、近年のレーザー光のようなコヒーレント光を使用した画像形成装置においては、光干渉縞が画像に現れる、所謂モアレ発生するという問題点を有している。

30

【0008】

このモアレの発生を抑制し、中間層の電気抵抗を同時に制御する目的で、中間層にフィラーを含有した感光体が提案されている。

例えば、特許文献9にはアルミニウム又はスズの酸化物を分散した樹脂中間層が、特許文献10には導電性粒子を分散した樹脂中間層が、特許文献11にはマグネタイトを分散した中間層が、特許文献12には酸化チタンと酸化スズを分散した樹脂中間層が、特許文献13～18には、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等のホウ化物、窒化物、フッ化物、酸化物の粉体を分散した樹脂の中間層が開示されている。

40

【0009】

これらにおけるようなフィラーを分散させた中間層は、モアレの抑制に対しては有効であるものの、残留電位を低減させるにはフィラー含有量を高める必要があり、それにより地汚れ抑制効果は不十分となり、地汚れと残留電位との両立は達成されていなかった。さらに、導電性支持体との接着性が低下し、支持体と中間層の間において剥離を生じやすくなるという問題も発生し、感光体の高耐久化に対し多くの課題を有していた。

【0010】

このような問題点を解決するために、中間層を積層化する考え方が提案されている。積層化の構成は2つのタイプに大別され、1つは導電性支持体上にフィラーを分散した樹脂

50

層およびフィラーを含有しない樹脂層を順に積層したものであり（図1（a）参照）、もう1つは導電性支持体上にフィラーを含有しない樹脂層およびフィラーを分散した樹脂層を順に設けたものである（図1（b）参照）。

【0011】

前者の構成を詳しく述べると、導電性支持体の欠陥を隠蔽するため、導電性支持体上に抵抗の低いフィラーを分散した導電性の層を設け、その上に前記樹脂層を積層したものである。これらは例えば特許文献19～27等に記載されている。

一方、後者の構成としては、導電性支持体上に正孔ブロッキング性の樹脂単独層を設け、その上に抵抗の低いフィラーもしくは電子伝導性のフィラーを分散した樹脂層を設けたものである。これらは、例えば、特許文献28、29等に記載されている。

10

【0012】

また、下引き層にN-アルコキシ（メトキシ）メチル化ナイロンを含有させた下引き層あるいは中間層を用いた方法が開示されている。例えば、特許文献30には下引き層にアルコキシメチル化度が5～30%のアルコキシメチル化共重合ナイロンを含有させる方法が、特許文献31には、中間層に無機顔料とバインダー樹脂として架橋したN-アルコキシメチル化ポリアミドを含有させる方法が、特許文献32には下引き層がN-アルコキシメチル化ナイロン樹脂よりなり、樹脂中に含有される不純物Na、Ca及びP原子の元素濃度が各々10ppm以下とする方法が、特許文献33には中間層にλ-アミノ- α -ウリン酸を主成分とするN-アルコキシメチル化ポリアミド共重合体を含有させる方法が、特許文献34には中間層にある構造を有する単位成分を有するポリアミド樹脂を含有させる方法が開示されている。

20

【0013】

このように、下引き層もしくは中間層を積層したり、N-アルコキシメチル化ナイロンを下引き層もしくは中間層に含有させる方法は公知であり、導電性支持体からの電荷の注入を抑制し地汚れ抑制効果を高める手段としては有効である。しかしながら、感光体の摩耗が進むに伴い電界強度が増加すると地汚れは顕著に増加し、高電界強度においても下引き層もしくは中間層の電荷ブロック機能を高めようとすると、著しい残留電位上昇が引き起こされ、下引き層もしくは中間層により導電性支持体からの電荷の注入を抑制するだけでは、感光体の繰り返し使用における地汚れの抑制効果は十分ではなく、感光体の高耐久化は実現されていなかった。

30

【0014】

また、感光体の耐摩耗性を高めるだけでは、経時の電界強度の影響は低減されるものの、導電性支持体からの電荷の注入による影響は、感光体の疲労による帯電低下によっても助長されるため、その効果としては十分でない。従って、感光体の繰り返し使用における地汚れの発生を抑制し、感光体の高耐久化を実現するためには、導電性支持体からの電荷注入を抑制し、かつ感光体の繰り返し使用による摩耗を軽減させることが必要である。

【0015】

感光層の耐摩耗性を改良する従来技術としては、(i) 架橋型電荷輸送層に硬化性バインダーを用いたもの（例えば、特許文献35参照）、(ii) 高分子型電荷輸送物質を用いたもの（例えば、特許文献36参照）、(iii) 架橋型電荷輸送層に無機フィラーを分散させたもの（例えば、特許文献37参照）等が挙げられる。

40

【0016】

このように、感光体の耐摩耗性を高めることにより電界強度の経時変動を少なくできることから、地汚れの抑制に対しては高い効果が得られる。しかし、これらの技術の中で、(i) の硬化性バインダーを用いたものは、電荷輸送物質との相溶性が悪いためや重合開始剤、未反応残基などの不純物により残留電位が上昇し画像濃度低下が発生し易い傾向がある。

【0017】

また、(ii) の高分子型電荷輸送物質を用いたものは、ある程度の耐摩耗性向上が可能であるものの、有機感光体に求められている耐久性を十二分に満足させるまでには至って

50

いない。また、高分子型電荷輸送物質は材料の重合、精製が難しく高純度なものが得にくいため材料間の電気的特性が安定しにくい。更に塗工液が高粘度となる等の製造上の問題を起こす場合もある。

【0018】

(iii) の無機フィラーを分散させたものは、通常の低分子電荷輸送物質を不活性高分子に分散させた感光体に比べ高い耐摩耗性が発揮されるが、無機フィラー表面に存在する電荷トラップにより残留電位が上昇し、画像濃度低下が発生し易い傾向にある。また、感光体表面の無機フィラーとバインダー樹脂の凹凸が大きい場合には、クリーニング不良が発生し、トナーフィルミングや画像流れの原因となることがある。

【0019】

これら (i)、(ii)、(iii) の技術では、地汚れ抑制に有効な場合があっても、残留電位やクリーニング性等に不具合があり、それによって生じる画像欠陥の影響から、耐久性を十二分に満足するには至っていない。

更に、(i) の耐摩耗性と耐傷性を改良するために多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させた感光体も知られている（特許文献38参照）。しかし、この感光体においては、感光層上に設けた保護層にこの多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させる旨の記載があるものの、この保護層においては電荷輸送物質を含有せしめてもよいことが記載されているのみで具体的な記載はなく、しかも、単に架橋型電荷輸送層に低分子の電荷輸送物を含有させた場合には、上記硬化物との相溶性の問題があり、これにより、低分子電荷輸送物質の析出、白濁現象が起こり、露光部電位の上昇により画像濃度が低下するばかりでなく機械強度も低下してしまうことがあった。さらに、この感光体は、具体的には高分子バインダーを含有した状態でモノマーを反応させるため、3次元網目構造が十分に進行せず、架橋結合密度が希薄となるため飛躍的な耐摩耗性を発揮できるまでには至っていない。

【0020】

これらに換わる感光層の耐摩耗技術として、炭素-炭素二重結合を有するモノマーと、炭素-炭素二重結合を有する電荷輸送物質及びバインダー樹脂からなる塗工液を用いて形成した電荷輸送層を設けることが知られている（例えば、特許文献39参照）。このバインダー樹脂は電荷発生層と架橋型電荷輸送層の接着性を向上させ、さらに厚膜硬化時の膜の内部応力を緩和させる役割を果たしていると考えられ、炭素-炭素二重結合を有し、上記電荷輸送物質に対して反応性を有するものと、上記二重結合を有せず反応性を有しないものに大別される。

【0021】

この感光体は耐摩耗性と良好な電気的特性を両立しており注目されるが、バインダー樹脂として反応性を有しないものを使用した場合においては、バインダー樹脂と、上記モノマーと電荷輸送物質との反応により生成した硬化物との相溶性が悪く、架橋型電荷輸送層中で層分離が生じ、傷やトナー中の外添剤及び紙粉の固着の原因となることがある。

【0022】

また、上記したように、3次元網目構造が十分に進行せず、架橋結合密度が希薄となるため飛躍的な耐摩耗性を発揮できるまでには至っていない。加えて、この感光体において使用される上記モノマーとして具体的に記載されているものは2官能性のものであり、これらの点で耐摩耗性としては未だ満足するには至らなかった。また、反応性を有するバインダー樹脂を使用した場合においても、硬化物の分子量は増大するものの分子間架橋結合数は少なく、上記電荷輸送物質の結合量と架橋密度との両立は難しく、電気特性及び耐摩耗性も充分とはいえないものであった。

【0023】

また、同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を硬化した化合物を含有する感光層も知られている（例えば、特許文献40参照）。この感光層は架橋結合密度を高められるため高い硬度を有するが、嵩高い正孔輸送性化合物が二つ以上の連鎖重合性官能基を有するため硬化物中に歪みが発生し内部応力が高くなり、架橋表面

層が長期間の使用においてクラックや剥がれが発生しやすい場合がある。これら従来技術における電荷輸送性構造を化学結合させた架橋感光層を有する感光体においても、現状では十分な総合特性を有しているとは言えない。

【0024】

このように、感光体の耐摩耗性を高める従来技術は多数開示されており、それは地汚れの抑制に対し有効であることは知られているが、一方では残留電位上昇が起こりやすくなったり、湿度によって画像流れを引き起こしやすくなったり、感光体表面がリフェイスされにくくなることによりフィルミングが発生しやすくなるなど、地汚れは抑制できても解像度や階調性の低下、画像流れ、異物付着などの画像欠陥の発生を誘発し、画質安定性が大幅に低下するため、実際のところ感光体の高耐久化は実現されていなかった。

10

【0025】

地汚れの発生を完全に抑制するためには、導電性支持体からの電荷の注入を抑制するだけでなく、繰り返し使用による感光層の膜厚減少を抑制しないことには達成されない。また、感光体の高耐久化は、上記地汚れの発生を抑制し、かつ残留電位の経時安定性が高く、しかも耐摩耗性を高めたことによるフィルミング、異物付着、画像流れ等の画質劣化の副作用を低減し、繰り返し使用によっても高画質を長期に渡って維持できることによって初めて達成される。しかし、従来技術においては、それらをすべて両立させることは実現されておらず、感光体の高耐久化は未だ達成されていないのが実情であった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0026】

本発明の目的は、画質安定性に優れ、高耐久化を実現できる電子写真感光体を提供することにある。具体的には、導電性支持体からの電荷注入によって発生する地汚れを抑制し、かつ長期繰り返し使用による静電疲労、さらには摩耗による電界強度の増加によって促進される地汚れの増加を抑えるだけでなく、残留電位の上昇や帯電低下、耐摩耗性を向上させたことによるフィルミング、異物付着、画像流れ等の画像欠陥の発生を最小限に抑えることによって飛躍的な高耐久性及び高安定性を有する電子写真感光体を提供することにある。

【0027】

また、本発明の目的は、上記感光体を用い、繰り返し画像形成を行っても地汚れ等の異常画像発生が少なく安定かつ高耐久な画像形成装置を提供することにある。具体的には、繰り返し使用によって起こる地汚れや濃度低下といったネガ・ポジ現像システムにおける最大の課題を解決し、高耐久かつ高安定な高速の画像形成装置を提供することにある。更には、上記感光体を用い、高耐久、高安定でかつ取扱いが良好な画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0028】

本発明者らは、上記課題に対し鋭意検討を行った結果、導電性支持体上に無機顔料を含有している層と無機顔料を含有していない層の少なくとも2層を積層した下引き層であって、無機顔料を含有していない層が、導電性支持体上に直接形成され、その上に無機顔料を含有する層が積層されており、無機顔料を含有していない層がN-メトキシメチル化ナイロンを含有し、無機顔料を含有している層の膜厚が、1~10 μ mである下引き層、感光層、及び少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化した架橋型電荷輸送層を積層することにより、残留電位上昇の副作用がなく、繰り返し使用における地汚れ耐久性を飛躍的に向上できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

40

すなわち、本発明は以下の構成により達成される。

【0029】

(1) 導電性支持体上に少なくとも下引き層、感光層及び架橋型電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体において、該下引き層は無機顔料を含有している層と無機顔料を含有し

50

ていない層の少なくとも2層からなり、無機顔料を含有していない層が、導電性支持体上に直接形成され、その上に無機顔料を含有する層が積層されており、無機顔料を含有していない層がN-メトキシメチル化ナイロンを含有し、無機顔料を含有している層の膜厚が、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ該架橋型電荷輸送層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されることを特徴とする電子写真感光体。

(2) 前記感光層が、電荷発生層と電荷輸送層とを順次積層した積層構成からなることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真感光体。

(3) 前記N-メトキシメチル化ナイロンが加熱により架橋されていることを特徴とする上記(2)に記載の電子写真感光体。

(4) 前記下引き層のうち、無機顔料を含有していない層の膜厚が、 $2.0 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(5) 前記下引き層のうち、無機顔料を含有している層には、無機顔料として金属酸化物が含有されていることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(6) 前記金属酸化物が、酸化チタンであることを特徴とする(5)に記載の電子写真感光体。

(7) 前記無機顔料が、平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合物であり、最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を D_1 、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径を D_2 としたとき、 $0.2 < (D_2 / D_1) \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(8) 前記 D_2 が、 $0.2 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする(7)に記載の電子写真感光体。

(9) 前記平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料の混合比が、最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の含有量を T_1 、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の含有量を T_2 としたとき、重量で $0.2 \leq T_2 / (T_1 + T_2) \leq 0.8$ の関係を満たすことを特徴とする(7)または(8)に記載の電子写真感光体。

(10) 前記下引き層のうち、無機顔料を含有している層には、バインダー樹脂として熱硬化型樹脂を含むことを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0030】

(11) 前記熱硬化型樹脂が、アルキッド樹脂及びメラミン樹脂からなることを特徴とする(10)に記載の電子写真感光体。

(12) 前記アルキッド樹脂とメラミン樹脂との重量比が、 $1 / 1 \sim 4 / 1$ の範囲内であることを特徴とする(11)に記載の電子写真感光体。

(13) 前記無機顔料を含有している層に含まれる無機顔料とバインダー樹脂との容積比が、 $1 / 1 \sim 3 / 1$ の範囲内であることを特徴とする(1)～(12)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(14) 前記下引き層のうち、無機顔料を含有している層の膜厚が、無機顔料を含有していない層の膜厚よりも大きいことを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(15) 前記架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性であることを特徴とする上記(1)～(14)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(16) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの官能基が、アクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする上記(1)～(15)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(17) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーにおける官能基数に対する分子量の割合(分子量／官能基数)が、250以下であることを特徴とする上記(1)～(16)のいずれかに記載の電子写真感光体。

10

20

30

40

50

(18) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の官能基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする上記(1)～(17)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(19) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の電荷輸送構造が、トリアリールアミン構造であることを特徴とする上記(1)～(18)のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0031】

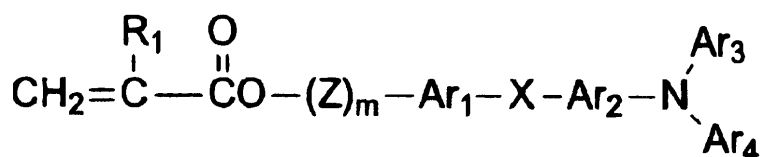
(20) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物の少なくとも一種以上であることを特徴とする上記(1)～(19)のいずれかに記載の電子写真感光体。

10

【0032】

【化1】

一般式(1)

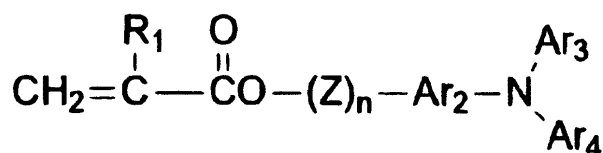


20

【0033】

【化2】

一般式(2)



30

【0034】

(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 Z は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 m 、 n は0～3の整数を表わす。)

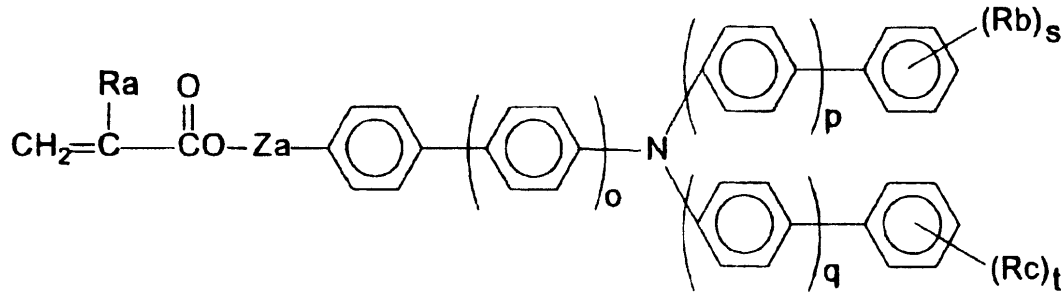
40

(21) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が、下記一般式(3)で表される化合物の少なくとも一種以上であることを特徴とする上記(1)～(20)のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0035】

【化 3】

一般式 (3)



10

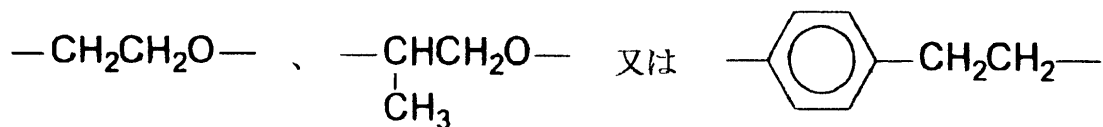
【0036】

(式中、 o 、 p 、 q はそれぞれ0又は1の整数、 Ra は水素原子、メチル基を表わし、 Rb 、 Rc は水素原子以外の置換基で炭素数1～6のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。 s 、 t は0～3の整数を表わす。 Za は単結合、メチレン基、エチレン基、下記構造式の基を表す。)

【0037】

【化 4】

20



(22) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合が、架橋型電荷輸送層全量に対し30～70重量%であることを特徴とする上記(1)～(2)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(23) 前記架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の成分割合が、架橋型電荷輸送層全量に対し30～70重量%であることを特徴とする上記(1)～(22)のいずれかに記載の電子写真感光体。

30

(24) 前記架橋型電荷輸送層の硬化が加熱又は光エネルギー照射手段によって行われたことを特徴とする上記(1)～(23)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(25) (1)乃至(24)のいずれかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行うことを特徴とする画像形成方法。

(26) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、該電子写真感光体が上記(1)～(24)のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

(27) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素を複数配列したことを特徴とする上記(26)に記載の画像形成装置。

40

【0038】

(28) 前記画像形成装置に用いられる帯電手段に、交流重畳電圧を印加することを特徴とする(26)又は(27)に記載の画像形成装置。

(29) 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、画像形成時における感光体の線速が250mm/sec以上であることを特徴とする上記(26)～(28)のいずれかに記載の画像形成装置。

(30) 前記画像形成装置が、少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも1つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジを搭載し、該画像形成装置用プロセスカートリッジが装置本体

50

と着脱自在であることを特徴とする上記（２９）～（２９）のいずれかに記載の画像形成装置。

（３１）少なくとも電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段、クリーニング手段から選ばれる少なくとも１つの手段とが一体となった画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が上記（１）～（２４）のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【００３９】

本発明によれば、無機顔料を含有する層と無機顔料を含有しない層の少なくとも２層を積層した下引き層を有し、無機顔料を含有していない層が、導電性支持体上に直接形成され、その上に無機顔料を含有する層が積層されており、無機顔料を含有していない層がN-メトキシメチル化ナイロンを含有し、無機顔料を含有している層の膜厚が、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、感光体の表面に少なくとも電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成される架橋型電荷輸送層を有することによって、長期繰り返し使用においても地汚れの発生を抑制することが可能となり、また露光部電位の経時変動が非常に少なく、画像流れやフィルミング等の画像欠陥の発生をも抑制でき、高画質画像を長期に渡って安定に出力可能な電子写真感光体が提供される。

また、上記感光体を用いることによって、繰り返し画像形成を行っても地汚れの発生が少なく、画像流れ等の副作用も少なく、長期に渡って高画質画像を安定に出力可能な画像形成装置が提供される。また、このように感光体の高耐久化並びに高安定化が実現されたことにより、画像形成装置の小型化及び高速化が可能となり、特にタンデム方式の画像形成装置や高速の画像形成装置に対し有効に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【００４０】

【図１】本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す断面図である。

【図２】本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【図３】本発明の画像形成装置による画像形成プロセスを説明するための概略図である。

【図４】本発明の画像形成装置を説明するための概略図である。

【図５】本発明のプロセスカートリッジの構成の一例を示す図である。

【図６】本発明のタンデム方式のフルカラー電子写真装置の構成の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００４１】

本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明する。

図２（a）は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体上に、無機顔料を含有しない層と無機顔料を含有する層の少なくとも２層の下引き層、感光層、さらに少なくとも電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成される架橋型電荷輸送層が積層された構成をとっている。

図２（b）は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体上に、無機顔料を含有しない層と無機顔料を含有する層の少なくとも２層の下引き層、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層、さらに少なくとも電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成される架橋型電荷輸送層が順に積層された構成をとっている。

【００４２】

導電性支持体としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム

合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体として用いることができる。

【0043】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したのも、本発明の導電性支持体として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。

【0044】

また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0045】

更に、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン（登録商標）などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体として良好に用いることができる。

【0046】

次に、下引き層について述べる。本発明における下引き層は、無機顔料を含有していない層と無機顔料を含有している層の少なくとも2層の下引き層が積層された構成となっている。下引き層の役割は、感光体の帯電時に導電性支持体に誘起される逆極性の電荷の注入を抑制したり、モアレを防止したり、素管の欠陥を隠蔽したり、感光層の接着性を高めるなど多くの役割を有している。通常の下引き層が一層の場合には、導電性支持体からの電荷注入を抑制すると残留電位が上昇する傾向を示し、逆に残留電位を低減させようとすると地汚れは悪化する。このようなトレードオフの関係を複数の下引き層を形成することによって機能分離した結果、残留電位に大きな影響を与えずに地汚れ抑制効果が顕著に向上できる。

【0047】

まず、本発明の下引き層のうち、導電性支持体からの電荷注入の抑制を主目的とする無機顔料を含有しない下引き層について説明する。電荷の注入を抑制する層としては、酸化アルミ層に代表される陽極酸化被膜、SiO₂に代表される無機系の絶縁層、特開平3-191361号公報に記載されるような金属酸化物のガラス質ネットワークから形成される層、特開平3-141363号公報に記載されるようなポリフォスファゼンからなる層、特開平3-101737号公報に記載されるようなアミノシラン反応生成物からなる層、この他には絶縁性のバインダー樹脂からなる層、硬化性のバインダー樹脂からなる層等が挙げられる。中でも湿式塗工法で形成可能な絶縁性のバインダー樹脂あるいは硬化性のバインダー樹脂から構成される層が良好に使用できる。さらに、これらの下引き層は、その上に無機顔料を含有する下引き層あるいは感光層等が積層されるため、これらを湿式塗工法で設ける場合には、塗工溶媒に対し不溶性を有し塗膜が侵されない材料あるいは構成からなることが肝要である。

【0048】

本発明において、無機顔料を含有しない下引き層に用いられる樹脂としては、従来公知

のどのような樹脂を用いてもよいが、電荷の注入を抑制させる必要があるため、特に絶縁性を有するバインダー樹脂が用いられる。バインダー樹脂の一例としては、ポリアミド、ポリエステル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂例えば、活性水素（ $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-NH$ 基等の水素）を複数個含有する化合物とイソシアネート基を複数個含有する化合物及び／又はエポキシ基を複数個含有する化合物とを熱重合させた熱硬化性樹脂等も使用できる。

【0049】

この場合活性水素を複数個含有する化合物としては、例えばポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ヒドロキシエチルメタアクリレート基等の活性水素を含有するアクリル系樹脂等があげられる。イソシアネート基を複数個含有する化合物としては、たとえば、トリ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、ジフェニルメタンジイソシアネート等とこれらのプレポリマー等が挙げられ、エポキシ基を複数有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等があげられる。また、オイルフリーアルキド樹脂とアミノ樹脂、例えば、ブチル化メラミン樹脂等を熱重合させた熱硬化性樹脂、さらにまた、不飽和結合を有するポリウレタン、不飽和ポリエステル等の不飽和結合を有する樹脂と、チオキサントン系化合物、メチルベンジルフォルメート等の光重合開始剤との組合せ等の光硬化性樹脂もバインダー樹脂として使用できる。

【0050】

本発明においては、これらの樹脂の中でもポリアミドが好ましく、その中でも特にN-メトキシメチル化ナイロンが最も好ましい。ポリアミド樹脂は、電荷の注入を抑制する効果が高い上に残留電位に与える影響が比較的少ない。また、これらのポリアミド樹脂は、アルコール可溶性の樹脂であって、ケトン系溶媒には不溶性を示し、また浸漬塗工においても均一な薄膜を形成することができ、塗工性に優れている。特に、この下引き層は薄膜にする必要がある上、膜厚の均一性が要求されるため、塗工性は画質安定性において重要な意味を持っている。

【0051】

しかし、一般にアルコール可溶性のポリアミド系樹脂は湿度依存性が大きく、それにより低湿環境下では抵抗が高くなり残留電位上昇が、高湿環境下では抵抗が低くなり、帯電低下が引き起こされ、環境依存性が大きいことが大きな課題であった。ポリアミド樹脂の中でもN-メトキシメチル化ナイロンは、環境依存性が大幅に低減され、画像形成装置の使用環境が変化しても常に安定した画質を維持することが可能であるため、最も好適に用いられる。加えて、N-メトキシメチル化ナイロンを用いた場合には残留電位の膜厚依存性が小さく、そのため残留電位への影響を低減し、かつ高い地汚れ抑制効果を得ることが可能となる。

【0052】

N-メトキシメチル化ナイロンにおけるアルコキシメチル基の置換率は、特に限定されるものではないが、15mol%以上であることが好ましい。アルコキシメチル基の置換率がこれより低い場合には、湿度依存性が増加したり、アルコール溶液とした場合に白濁したりする傾向が見られ、塗工液の経時安定性がやや低下する場合がある。

【0053】

本発明においては、N-メトキシメチル化ナイロンを単独で使用することも可能であるが、場合によっては架橋剤や酸触媒を添加することも可能である。架橋剤としては従来公知のメラミン樹脂、イソシアネート樹脂等市販されている材料を、触媒としては酸性触媒が用いられ、酒石酸等の汎用触媒を用いることが可能である。但し、酸触媒の添加によって下引き層の絶縁性が低下し、地汚れ抑制効果が低減される恐れがあるため、添加量はごく微量にする必要がある。添加量としては樹脂に対して5wt%以下が好ましい。また、場合によっては他のバインダー樹脂を混合させることも可能である。混合可能なバインダー樹脂としては、アルコール可溶性を示すポリアミド樹脂が用いられ、液の経時安定性が

高まる場合がある。

【0054】

また、導電性高分子や、帯電極性に合わせてアクセプター性の樹脂あるいは低分子化合物、その他各種添加剤を加えることも可能であり、残留電位の低減に対し有効となる場合がある。但し、上層を浸漬塗工によって積層させる場合には、それらの添加剤が溶け出す恐れがあるため、添加量は最小限に留める必要がある。

【0055】

塗工溶媒としては、一般の有機溶剤を使用できるが、ポリアミド系樹脂の場合にはアルコール可溶性であることによりアルコール系溶媒、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等もしくはそれらの混合溶媒が用いられる。

10

【0056】

上記下引き層は、従来公知の浸漬塗工法、スプレーコート、リングコート、ビードコート、ノズルコート法などにより塗布される。塗布後は、加熱乾燥することによって膜形成が完了されるが、硬化させる場合には必要に応じて加熱あるいは光照射等の硬化処理を行うこともできる。

【0057】

上記下引き層の膜厚は、0.1 μm 以上2.0 μm 未満、好ましくは0.3 μm 以上1.0 μm 以下が適当である。この下引き層の膜厚がそれ以上に厚くなると、帯電と露光の繰返しによって、残留電位の上昇が発生しやすくなり、また、膜厚が薄すぎると地汚れ抑制効果が乏しくなる。

20

【0058】

次に、本発明の下引き層のうち、無機顔料を含有する下引き層について説明する。無機顔料を含有する下引き層は、主にモアレ防止を目的とするが、導電性支持体からの電荷注入防止や疲労による残留電位上昇や暗減衰の低減、並びに感光層との接着性を高める機能をも有する。

【0059】

前述のモアレとは、レーザー光のようなコヒーレント光による書き込みを行う際に感光層内部での光干渉によってモアレと呼ばれる干渉縞が画像に形成される画像欠陥の一種である。基本的に、入射されたレーザー光をこの下引き層によって光散乱させることによりモアレ発生を防止するため、屈折率の大きな材料を含有させる必要がある。モアレを防止する上では、バインダー樹脂に無機顔料を分散させた構成が最も有効である。使用される無機顔料としては、白色の顔料が有効に使用され、金属酸化物、例えば、酸化チタン、フッ化カルシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化錫などが良好に用いられる。

30

【0060】

また、本下引き層には、感光体表面に帯電される電荷と同極性の電荷を、感光層から導電性支持体側へ移動できる機能を有することが残留電位低減の観点から好ましく、無機顔料はその役割をも果たしている。例えば、負帯電型の感光体の場合、下引き層は電子伝導性を有することによって残留電位を大幅に低減できる。これらの無機顔料としては、前述の金属酸化物が有効に用いられるが、抵抗の低い無機顔料を用いたり、バインダー樹脂に対する無機顔料の添加比率を増加させたりすることによって残留電位を低減させる効果が高くなる反面、地汚れ抑制効果が低下する恐れもある。従って、感光体における下引き層の層構成や膜厚によってそれらを使い分けたり、添加量を調整したりすることによって、地汚れ抑制と残留電位低減の両立を図ることが必要である。

40

上記無機顔料の中でも、残留電位の発生を抑えるには酸化錫等の導電性顔料が有効であるが、地汚れの影響が増大する恐れがある。残留電位と地汚れに対する影響を最小限にし、かつモアレ防止効果に優れる顔料としては、酸化チタンが最も好適である。

本発明に用いられる無機顔料は、残留電位上昇を軽減する上で、高純度の方が好ましい。純度としては99.0%以上が好ましく、99.5%以上がより好ましい。本発明の無機顔料の平均一次粒径としては、0.01 μm ~0.8 μm が好ましく、0.05 μm ~

50

0.5 μm がより好ましい。但し、平均一次粒径が0.1 μm 以下の無機顔料のみを用いた場合には、地肌汚れの低減に対し有効であるが、モアレ防止効果が低下する傾向があり、一方、平均一次粒径が0.4 μm よりも大きな金属酸化物のみを用いた場合には、モアレ防止効果に優れるものの、地肌汚れの抑制効果がやや低減する傾向が見られる。この場合、異なる平均一次粒径を有する無機顔料を混合して用いることによって、地肌汚れの低減とモアレの低減を両立できる場合があり、また残留電位の低減にも効果が見られる場合があり有効である。

本発明においては、平均一次粒径の異なる2種以上の無機顔料を混合させる場合、最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径をD1、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径をD2としたとき、 $0.2 < (D2 / D1) \leq 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。これにより、モアレ防止効果と地汚れ抑制効果を両立することが可能となる。また、この場合、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の平均一次粒径D2は、0.2 μm 未満であることが好ましい。これにより、地汚れ抑制効果が十分に発揮される。

また、これらの平均一次粒径が異なる2種以上の無機顔料の混合比は、最も大きな平均一次粒径を有する無機顔料の含有量をT1、最も小さな平均一次粒径を有する無機顔料の含有量をT2としたとき、重量で $0.2 \leq T2 / (T1 + T2) \leq 0.8$ の関係を満たすことが好ましい。これよりも小さい場合には、地汚れ抑制効果が低下する恐れがあり、これよりも大きいとモアレ防止効果が低下する恐れがある。

【0061】

これらの無機顔料を含有する下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、ポリアミド、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂、アルキッド樹脂及びメラミン樹脂からなるアルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、硬化型樹脂は、硬化されていることによって下引き層の上に感光層が塗工される際に有機溶剤による溶出の影響が極めて少ないことから、最も好ましく用いられる。上記硬化型樹脂の中でも、残留電位や環境安定性の面から、アルキッド-メラミン樹脂が好適である。

【0062】

但し、この場合、主剤と硬化剤の比率が適当でないと、熱硬化による体積収縮が大きくなり、塗膜欠陥が発生しやすくなったり、残留電位が上昇したりする恐れがある。特に、下引き層の塗膜欠陥は、電荷のリークを引き起こし、黒斑点や地汚れの発生を促すことから、注意が必要である。また、硬化剤の含有比率が増加するに伴い、残留電位上昇が大きくなる傾向が見られる。本発明において、下引き層の樹脂としてアルキッド-メラミン樹脂を用いた場合には、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の含有比率は重量比で1/1乃至4/1の範囲内であることが好ましい。これにより、塗膜欠陥の発生もなく、また残留電位上昇の影響を軽減することが可能となる。

【0063】

無機顔料とバインダー樹脂の含有比率は、用いる無機顔料種や層構成、また無機顔料を含有しない下引き層の膜厚によって調整する必要があるが、地汚れと残留電位の両立を図る上で、無機顔料とバインダー樹脂の容積比として1/1乃至3/1の範囲が好ましい。両者の容積比が1/1未満である場合には、モアレ防止能が低下するだけでなく、繰り返し使用における残留電位の上昇が増大する恐れがある。一方、容積比が3/1以上の領域ではバインダー樹脂における結着能が低下するだけでなく、塗膜表面性が悪化し、上層の成膜性に悪影響を与える場合がある。この影響は感光層が積層タイプで構成され、上層に電荷発生層のような薄層を形成する場合には、電荷発生層の膜厚の均一性が低下することにより局所的な帯電低下が起こり、地汚れ抑制効果が低下する恐れがある。更に、両者の容積比が3/1以上の場合には、無機顔料表面のバインダー樹脂による被覆率が低下し、電荷発生物質と直接接触することで、地汚れに対して悪影響を与える場合がある。

【0064】

無機顔料を含有する下引き層の膜厚は、用いる無機顔料種や層構成、無機顔料を含有しない下引き層の膜厚によって調整する必要があるが、無機顔料に酸化チタンを用いた場合には地汚れと残留電位との両立を図る上で、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 6 \mu\text{m}$ が適当である。膜厚が $1 \mu\text{m}$ 未満ではモアレ防止効果が低下したり、疲労による帯電低下が増加する場合があります、必要以上に厚くなると残留電位の上昇を引き起こす恐れがある。また、無機顔料に導電性の金属酸化物を用いた場合には、膜厚を厚くしても残留電位の影響は少なく、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ が適当である。また、本発明においては、無機顔料を含有する下引き層の膜厚は、無機顔料を含有しない下引き層よりも厚いことが好ましい。これにより、疲労による帯電低下の抑制が可能となり地汚れ抑制に有効となる。

10

【0065】

無機顔料は、溶剤及びバインダー樹脂と共に従来公知の方法、例えばボールミル、サンドミル、アトライター等により分散することにより塗工液を得ることができる。バインダー樹脂は分散前に添加しても分散後に樹脂溶液として添加しても良い。また、必要に応じて硬化（架橋）に必要な薬剤、溶剤、添加剤、硬化促進剤等を加えることも可能であり有効である。これらの塗工液を用い、従来公知の方法、例えば浸漬塗工法、スプレーコート、リングコート、ビードコート、ノズルコート法などを用いて導電性基体上に形成される。塗布後は乾燥や加熱、必要に応じて光照射等の硬化処理により乾燥あるいは硬化させることにより作製できる。

【0066】

本発明においては、地汚れ抑制、疲労による残留電位及び暗減衰の低減、モアレ防止、感光層の接着性等を両立するために、下引き層を機能分離し少なくとも二層を積層した構成を採用している。この場合、無機顔料を含有する下引き層が、無機顔料を含有しない下引き層の上層に形成されるか下層に形成されるかによって二つの層構成が考えられる。

20

【0067】

前者の無機顔料を含有する下引き層が、導電性支持体上に形成された無機顔料を含有しない下引き層と感光層との間に形成される層構成では、高い地汚れ抑制効果を発揮しつつ、残留電位上昇や疲労による帯電劣化の影響が非常に少なく、静電安定性に優れている。また、感光層との接着性も向上し、感光体の高耐久化において有効性が高い。この場合、無機顔料としては前述の金属酸化物の中でも酸化チタンが有効に使用できる。

30

【0068】

一方、後者の無機顔料を含有する下引き層が、導電性支持体と無機顔料を含有しない下引き層との間に形成される場合には、地汚れの抑制効果はむしろ若干高まる傾向が見られるが、疲労による残留電位上昇や帯電劣化の影響が増加する。それを抑制するためには、無機顔料のバインダー樹脂に対する添加比率を大幅に高めるか、導電性の無機顔料を添加することによって可能となる。これに用いられる無機顔料としては、残留電位の点から酸化錫等の導電性顔料が好ましい。本発明においては、地汚れ抑制に対し大きな効果を有し、かつ疲労による残留電位や帯電性の経時安定性を両立でき、さらに導電性支持体の欠陥の隠蔽性や感光層の接着性に優れていることから、前者の構成が適しており、これにより本発明の効果をより高めることが可能となる。

40

【0069】

次に感光層について説明する。感光層は電荷発生物質と電荷輸送物質を含む単層構成の感光層でも構わないが、前述のように電荷発生層と電荷輸送層で構成される積層型の方が感度、耐久性、地汚れ抑制において優れた特性を示し、本発明においては良好に使用される。

【0070】

電荷発生層は、電荷発生物質を主成分とする層である。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。無機系材料には、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレンーテルル、セレンーテルルーハロゲン、セレンーヒ素化合物、硫化カドミウム、硫化カドミウムーセレン、アモルファス・シリコン等が挙げられる。アモルファス

50

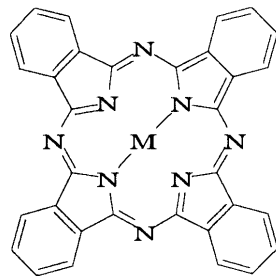
・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーブしたものが良好に用いられる。

【0071】

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることが出来る。例えば、ジスアゾ顔料、非対称ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭53-95033号公報に記載）、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料（特開昭53-133445号公報に記載）、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料（特開昭53-132347号公報に記載）、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料（特開昭54-21728号公報に記載）、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料（特開昭54-22834号公報に記載）、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭54-12742号公報に記載）、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料（特開昭54-17733号公報に記載）、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭54-2129号公報に記載）、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭54-14967号公報に記載）等のアゾ系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、また下記式で表される金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料等が挙げられる

【0072】

【化5】



一般式(N)

【0073】

式中M（中心金属）は、金属及び無金属（水素）の元素を表す。ここであげられるM（中心金属）は、H、Li、Be、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Np、Am等の単体、もしくは酸化物、塩化物、フッ化物、水酸化物、臭化物などの2種以上の元素からなる。中心金属は、これらの元素に限定されるものではない。

【0074】

本発明におけるフタロシアニン骨格を有する電荷発生物質とは、少なくとも一般式（N）の基本骨格を有していればよく、2量体、3量体など多量体構造を持つもの、さらに高次の高分子構造を持つものでもかまわない。また基本骨格に様々な置換基があるものでもかまわない。これらの様々なフタロシアニンのうち、中心金属にTiOを有するオキソチタニウムフタロシアニン、無金属フタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン等は感光体特性上特に好ましい。

【0075】

またこれらのフタロシアニンは、様々な結晶系を持つことが知られており、例えばオキソチタニウムフタロシアニンの場合、 α 、 β 、 γ 、 m 、Y型等、銅フタロシアニンの場合

、 α 、 β 、 γ 等の結晶多系を有している。同じ中心金属を持つフタロシアニンにおいても、結晶系が変わることにより種々の特性も変化する。これらの種々の結晶系を有するフタロシアニン系顔料を用いた感光体の特性もそれに伴って変化することが報告されている（電子写真学会誌 第29巻 第4号(1990)）。このことから、フタロシアニンの結晶系の選択は感光体特性上非常に重要であり、その中でもY型オキソチタニウムフタロシアニンは特に高感度化に対し有効かつ有用である。なお、これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0076】

必要に応じて電荷発生層に用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。電荷発生層35で用いられる結着樹脂の量は電荷発生物質100重量部に対し、0～500重量部、好ましくは0～200重量部が適当である。また、必要に応じて、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のレベリング剤や増感剤、分散剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0077】

ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。また、電荷発生層の形成用塗工液は、電荷発生物質、溶媒及びバインダー樹脂を主成分とするが、その中には、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコーンオイル等のいかなる添加剤が含まれていても良い。

【0078】

電荷発生層は、電荷発生物質を必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。バインダー樹脂の添加は、分散前あるいは分散後どちらでも構わない。

【0079】

塗工液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビードコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層35の膜厚は、0.01～5 μm 程度が適当であり、好ましくは0.05～2 μm である。

【0080】

電荷輸送層は、電荷輸送物質およびバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0081】

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0082】

正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-γ-カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、α-フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

10

【0083】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、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、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

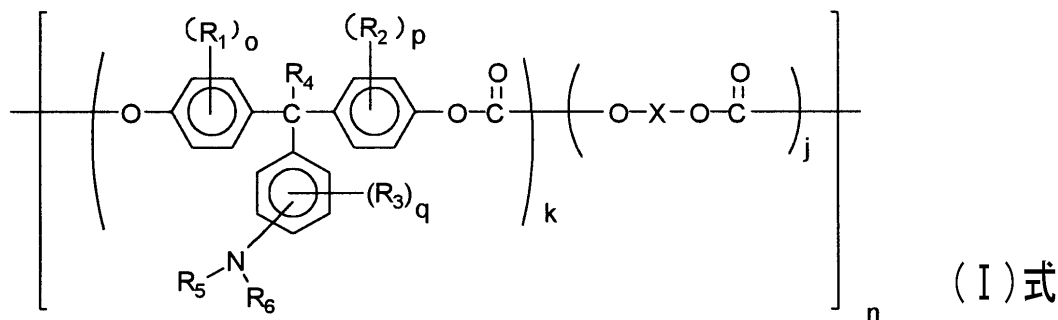
20

【0084】

また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を併せ持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、式(I)~(X)式で表わされる高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示す。

【0085】

【化6】



30

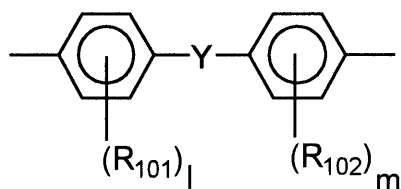
【0086】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0~4の整数、 k 、 j は組成を表し、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表し5~5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表される2価基を表す。尚、(I)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

40

【0087】

【化 7】

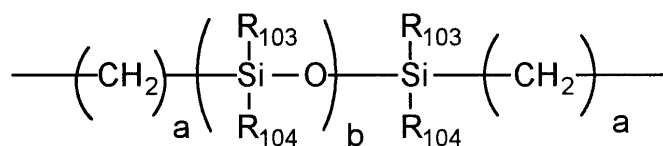


【0088】

R_{101} 、 R_{102} は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。 l 、 m は 0～4 の整数、 Y は単結合、炭素原子数 1～12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ （式中 Z は脂肪族の 2 価基を表す。）または、

【0089】

【化 8】

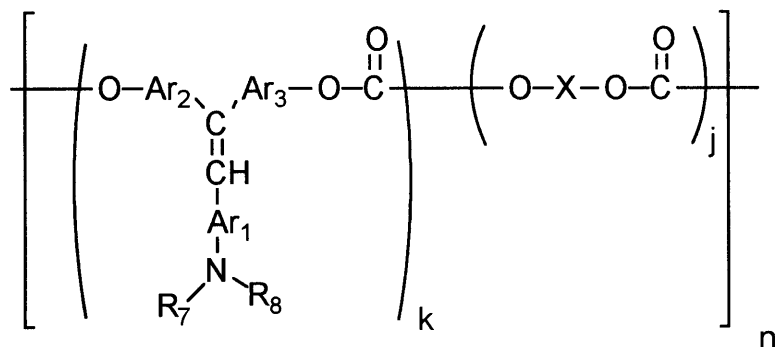


【0090】

（ a は 1～20 の整数、 b は 1～2000 の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す）を表す。ここで、 R_{101} と R_{102} 、 R_{103} と R_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

【0091】

【化 9】



(II)式

【0092】

式中、 R_7 、 R_8 は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I) 式の場合と同じである。尚、(II) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0093】

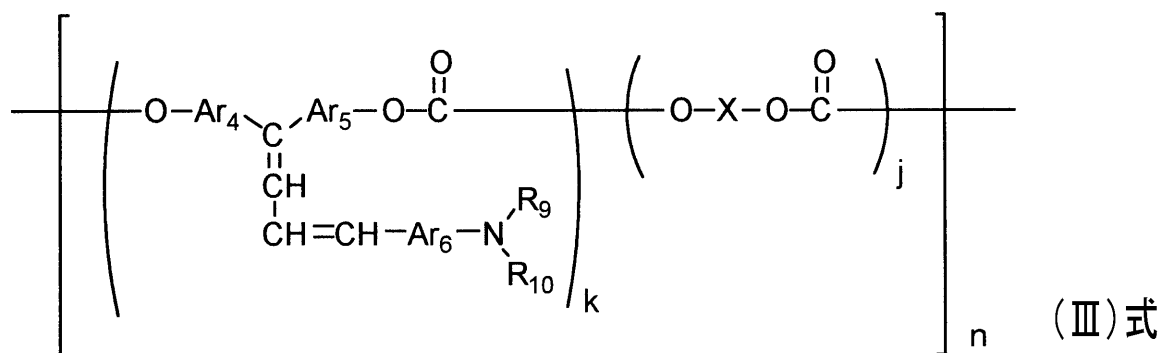
10

20

30

40

【化 1 0】



10

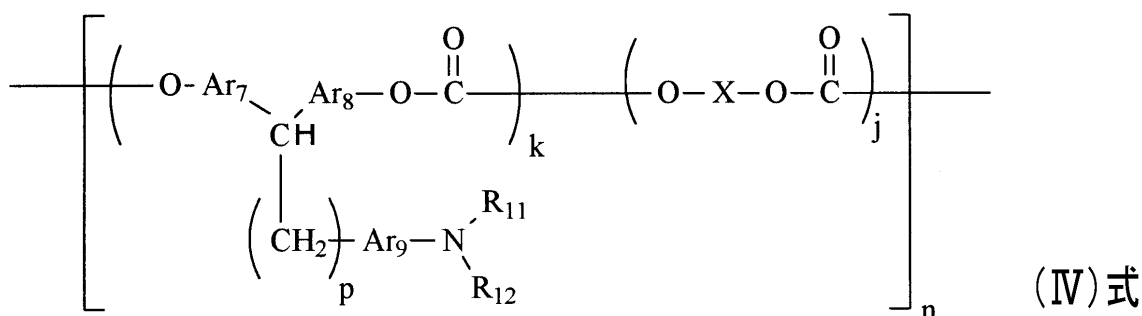
【0094】

式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(III)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0095】

【化 1 1】

20



30

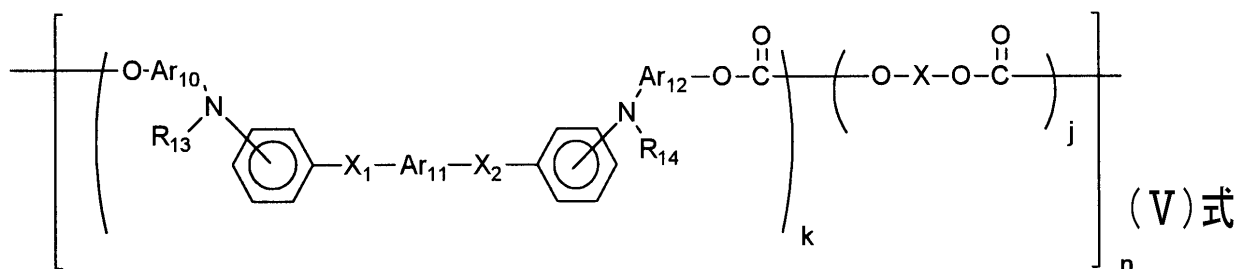
【0096】

式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 p は1～5の整数を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(IV)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0097】

【化 1 2】

40



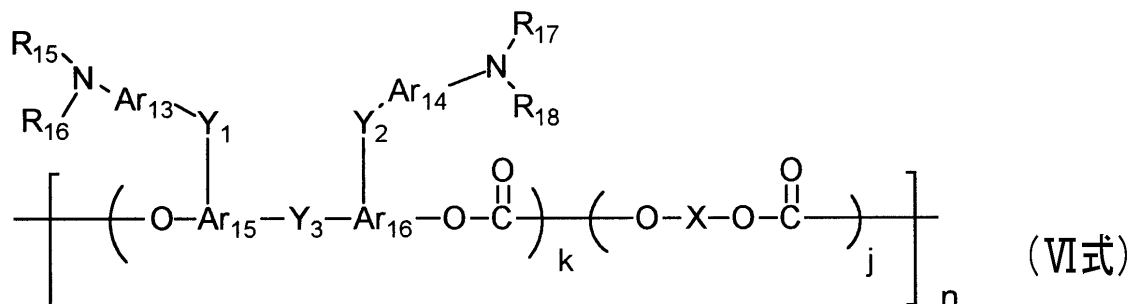
【0098】

50

式中、 R_{13} 、 R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} は同一又は異なるアリレン基、 X_1 、 X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(V)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0099】

【化13】



10

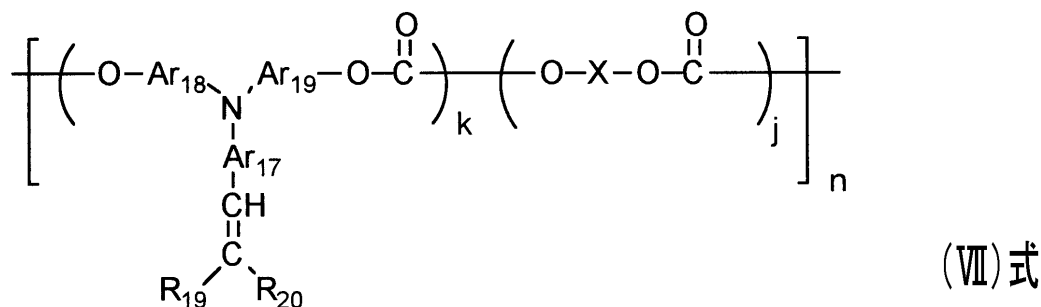
【0100】

式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、(VI)式の場合と同じである。尚、(VI)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

20

【0101】

【化14】



30

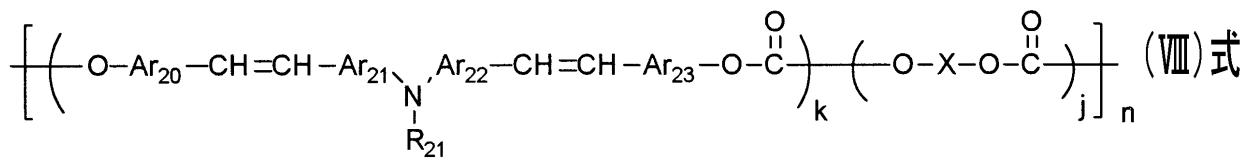
【0102】

式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一又は異なるアリレン基を表す。 X 、 k 、 j および n は、(I)式の場合と同じである。尚、(VII)式は2つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

40

【0103】

【化 1 5】



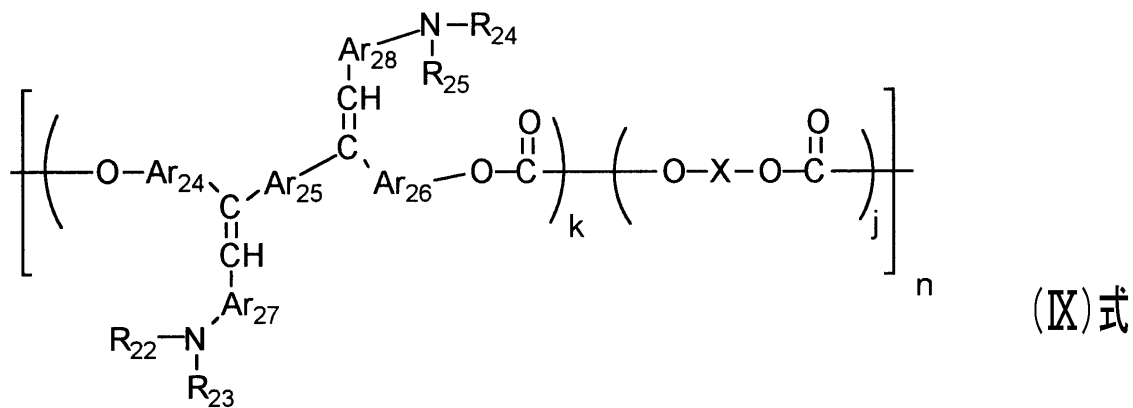
【0 1 0 4】

式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j および n は、(I) 式の場合と同じである。尚、(VIII) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

10

【0 1 0 5】

【化 1 6】



20

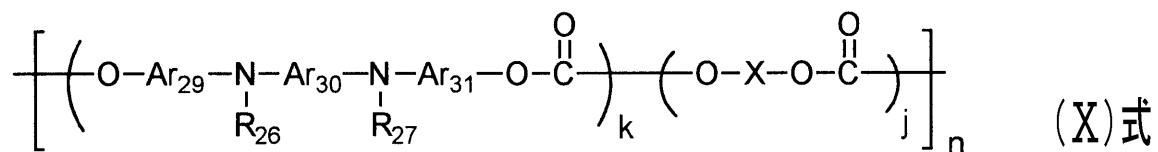
【0 1 0 6】

式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j および n は、(I) 式の場合と同じである。尚、(IX) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

30

【0 1 0 7】

【化 1 7】



40

【0 1 0 8】

式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、j および n は、(I) 式の場合と同じである。尚、(X) 式は 2 つの共重合種が交互共重合体の形で記載されているが、ランダム共重合体でも構わない。

【0 1 0 9】

電荷輸送物質の量はバインダー樹脂 100 重量部に対し、20～300 重量部、好ましくは 40～150 重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は 5～100 μm 、好ましくは 10～40 μm 程度とすることが好ましい。

【0 1 1 0】

50

ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。中でも、環境への負荷低減等の意図から、非ハロゲン系溶媒の使用は望ましく、具体的にはテトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体が地汚れ抑制効果の面でも良好に用いられる。

【0111】

本発明において電荷輸送層中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、バインダー樹脂に対して0～30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量はバインダー樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

10

【0112】

これまでは、感光層が積層構成の場合について述べたが、本発明においては感光層が単層構成でも構わない。感光層を単層構成とするためには、少なくとも上述の電荷発生物質とバインダー樹脂を含有する単一層を設けることで感光層は構成され、バインダー樹脂としては電荷発生層や電荷輸送層の説明に挙げられた材料が良好に使用することができる。

20

【0113】

また、単層感光層には電荷輸送物質を併用することで、高い光感度、高い電荷輸送性、低い残留電位が発現され、良好に使用できる。この際、使用する電荷輸送物質は、感光体表面に帯電させる極性に応じて、正孔輸送物質、電子輸送物質の何れかが選択される。更に、上述した高分子電荷輸送物質もバインダー樹脂と電荷輸送物質の機能を併せ持つため、単層感光層には良好に使用される。

【0114】

本発明の電子写真感光体には、感光体の耐摩耗性を高めることを主目的とした架橋型電荷輸送層が感光体の最表面に積層される。これにより、繰り返し使用による電界強度の増加を抑制することが可能となり、地汚れの抑制に有効となる。また、残留電位上昇が少なく、感光体表面の耐傷性も高く、フィルミング等も発生しにくいことから画像欠陥の発生を低減させる効果も有しており、高耐久化を実現する上で有効かつ有用である。

30

【0115】

架橋型電荷輸送層は、感光体の繰り返し使用によって起こる摩耗の影響を軽減し、地汚れの経時安定性を高め、さらに静電安定性や画質安定性を高めることによって経時安定性と耐久性を両立させることを目的として形成されるものである。

【0116】

感光体表面に形成される傷や表面に付着する異物（トナー、トナーの外添剤、キャリア、紙粉等）は、感光体のクリーニング性を低下させ、画質安定性を顕著に低下させる。したがって、感光体の高耐久化を実現させるためには、耐摩耗性を高めるだけでなく、感光体表面の傷やフィルミングの影響を最小限にすることが重要であり、そのためには高硬度、高弾性でかつ平滑な表面層を形成させることが好ましい。

40

【0117】

本発明の表面に形成される架橋型電荷輸送層は、3官能以上のラジカル重合性モノマーを硬化した架橋構造を有するため3次元の網目構造が発達し、架橋密度が非常に高い高硬度且つ高弾性な表面層が得られ、かつ均一で平滑性も高く、高い耐摩耗性、耐傷性が達成される。この様に感光体表面の架橋密度すなわち単位体積あたりの架橋結合数を増加させることが重要であるが、硬化反応において瞬時に多数の結合を形成させるため体積収縮による内部応力が発生する。この内部応力は架橋型電荷輸送層の膜厚が厚くなるほど増加するため電荷輸送層全層を硬化させると、クラックや膜剥がれが発生しやすくなる。この現象は初期的に現れなくても、電子写真プロセス上で繰り返し使用され帯電、現像、転写、

50

クリーニングのハザード及び熱変動の影響を受けることにより、経時で発生しやすくなることもある。

【0118】

この問題を解決する方法としては、(1)架橋層及び架橋構造に高分子成分を導入する、(2)1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーを多量に用いる、(3)柔軟性基を有する多官能モノマーを用いる、などの硬化樹脂層を柔らかくする方向性が挙げられるが、いずれも架橋層の架橋密度が希薄となり、飛躍的な耐摩耗性が達成されない。これに対し、本発明の感光体は、電荷輸送層上に3次元の網目構造が発達した架橋密度の高い架橋型電荷輸送層を1 μm 以上、10 μm 以下の膜厚で設けることで、上記のクラックや膜剥がれが発生せず、且つ非常に高い耐摩耗性が達成される。かかる架橋型電荷輸送層の膜厚を2 μm 以上、8 μm 以下の膜厚にすることにより、さらに上記問題に対する余裕度が向上することに加え、更なる耐摩耗性向上に繋がる高架橋密度化の材料選択が可能となる。

10

【0119】

本発明の感光体がクラックや膜剥がれを抑制できる理由としては、架橋型電荷輸送層を薄膜化できるため内部応力が大きくなりえないこと、下層に電荷輸送層を有するため表面の架橋型電荷輸送層の内部応力を緩和できることなどによる。このため架橋型電荷輸送層に高分子材料を多量に含有させる必要がなく、この時生ずる、高分子材料とラジカル重合性組成物（ラジカル重合性モノマーや電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物）の反応より生じた硬化物との不相溶が原因の傷やトナーフィリングも起こりにくい。

20

【0120】

さらに、電荷輸送層全層にわたる厚膜を光エネルギー照射により硬化する場合、電荷輸送性構造による吸収から内部への光透過が制限され、硬化反応が十分に進行しない現象が起こることがある。本発明の架橋型電荷輸送層においては、10 μm 以下の薄膜であると特に内部まで均一に硬化反応が進行し、表面と同様に内部でも高い耐摩耗性が維持される傾向にある。また、本発明の架橋型電荷輸送層の形成においては、上記3官能性ラジカル重合性モノマーに加え、さらに1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有しており、これが上記3官能以上のラジカル重合性モノマー硬化時に架橋結合中に取り込まれる。

【0121】

これに対し、官能基を有しない低分子電荷輸送物質を架橋表面層中に含有させた場合、その相溶性の低さから低分子電荷輸送物質の析出や白濁現象が起こり、架橋表面層の機械的強度も低下する。一方、2官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定され架橋密度はより高まるが、電荷輸送性構造が非常に嵩高いため硬化樹脂構造の歪みが非常に大きくなり、架橋型電荷輸送層の内部応力が高まる原因となる。

30

【0122】

更に、本発明の感光体は良好な電気的特性を有し、このため繰り返し安定性に優れており高耐久化並びに高安定化が実現される。これは架橋型電荷輸送層の構成材料として1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用い、架橋結合間にペンダント状に固定化したことに起因する。上記のように官能基を有しない電荷輸送物質は析出、白濁現象が起こり、感度の低下、残留電位の上昇等繰り返し使用における電気的特性の劣化が著しい。2官能以上の電荷輸送性化合物を主成分として用いた場合は複数の結合で架橋構造中に固定されるため、電荷輸送時の中間体構造（カチオンラジカル）が安定して保てず、電荷のトラップによる感度の低下、残留電位の上昇が起こりやすい。これらの電気的特性の劣化は、画像濃度低下、文字細り等の画像として現れる。さらに、本発明の感光体においては、下層の電荷輸送層として従来感光体の電荷トラップの少ない高移動度な設計が適応可能で、架橋型電荷輸送層の電気的副作用を最小限に抑えることができる。

40

【0123】

更に、本発明の上記架橋型電荷輸送層形成において、架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性にすることにより、特にその飛躍的な耐摩耗性が発揮される。本発明の架橋型電

50

荷輸送層は電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成され、層全体としては3次元の網目構造が発達し高い架橋密度を有するが、上記成分以外の含有物（例えば、1または2官能モノマー、高分子バインダー、酸化防止剤、レベリング剤、可塑剤などの添加剤及び下層からの溶解混入成分）や硬化条件により、局部的に架橋密度が希薄になったり、高密度に架橋した微小な硬化物の集合体として形成されることがある。

【0124】

このような架橋型電荷輸送層は、硬化物間の結合力は弱く有機溶剤に対し溶解性を示し、且つ電子写真プロセス中で繰り返し使用されるなかで、局部的な摩耗や微小な硬化物単位での脱離が発生しやすくなる。本発明のように架橋型電荷輸送層を有機溶剤に対し不溶性にせしめることにより、本来の3次元の網目構造が発達し高い架橋度を有することに加え、連鎖反応が広い範囲で進行し硬化物が高分子量化するため、飛躍的な耐摩耗性の向上が達成される。

10

【0125】

次に、本発明の架橋型電荷輸送層塗布液の構成材料について説明する。本発明に用いられる電荷輸送性を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しておらず、且つラジカル重合性官能基を3個以上有するモノマーを指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素2重結合を有し、ラジカル重合可能な基であれば何れでもよい。これらラジカル重合性官能基としては、例えば、下記に示す1-置換エチレン官能基、1, 1-置換エチレン官能基等が挙げられる。

20

【0126】

(1) 1-置換エチレン官能基

1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。



(ただし、式中、 X_1 は、置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CON}(\text{R}_{10})-$ 基(R_{10} は、水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表す。)、または $-\text{S}-$ 基を表す。)

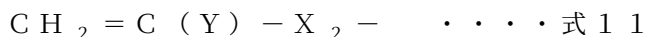
30

これらの置換基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1, 3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。

【0127】

(2) 1, 1-置換エチレン官能基

1, 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表される官能基が挙げられる。



(ただし、式中、 Y は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基、 $-\text{COOR}_{11}$ 基(R_{11} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、または $-\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$ (R_{12} および R_{13} は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等のアラルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表し、互いに同一または異なってもよい。)、また、 X_2 は上記式10の X_1 と同一の置換基及び単結合、アルキレン基を表す。ただし、 Y 、 X_2 の少

40

50

なくとも何れか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、及び芳香族環である。)

これらの置換基を具体的に例示すると、 α -塩化アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、 α -シアノエチレン基、 α -シアノアクリロイルオキシ基、 α -シアノフェニレン基、メタクリロイルアミノ基等が挙げられる。

【0128】

なお、これらX、Yについての置換基にさらに置換される置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらのラジカル重合性官能基の中では、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用であり、3個以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物は、例えば水酸基がその分子中に3個以上ある化合物とアクリル酸(塩)、アクリル酸ハライド、アクリル酸エステルを用い、エステル反応あるいはエステル交換反応させることにより得ることができる。また、3個以上のメタクリロイルオキシ基を有する化合物も同様にして得ることができる。また、ラジカル重合性官能基を3個以上有する単量体中のラジカル重合性官能基は、同一でも異なっても良い。

【0129】

電荷輸送性構造を有しない3官能以上の具体的なラジカル重合性モノマーとしては、以下のものが例示されるが、これらの化合物に限定されるものではない。

すなわち、本発明において使用する上記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシ変性(以後EO変性)トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシ変性(以後PO変性)トリアクリレート、トリメチロールプロパンカプロラクトン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETTA)、グリセロールトリアクリレート、グリセロールエピクロロヒドリン変性(以後ECH変性)トリアクリレート、グリセロールEO変性トリアクリレート、グリセロールPO変性トリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリレート(DTMP TA)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、リン酸EO変性トリアクリレート、2, 2, 5, 5, -テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられ、これらは、単独又は2種類以上を併用しても差し支えない。

【0130】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとしては、架橋型電荷輸送層中に緻密な架橋結合を形成するために、該モノマー中の官能基数に対する分子量の割合(分子量/官能基数)は250以下が望ましい。また、この割合が250より大きい場合、架橋型電荷輸送層は柔らかく耐摩耗性が幾分低下するため、上記例示したモノマー等中、EO、PO、カプロラクトン等の変性基を有するモノマーにおいては、極端に長い変性基を有するものを単独で使用することは好ましくはない。

【0131】

また、架橋型電荷輸送層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合は、架橋型電荷輸送層全量に対し20~80重量%、好ましくは30~70重量%である。モノマー成分が20重量%未満では架橋型電荷輸送層の3次元架橋結合密度が少なく、従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた場合に比べ飛躍的な耐

摩耗性向上が達成されない。また、80重量%以上では電荷輸送性化合物の含有量が低下し、電気的特性の劣化が生じる。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の架橋型電荷輸送層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30～70重量%の範囲が最も好ましい。

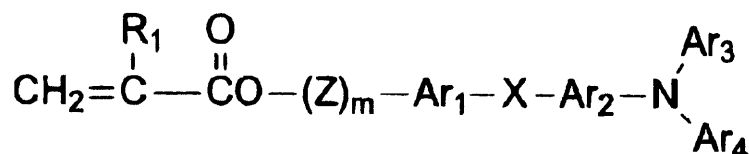
【0132】

本発明の架橋型電荷輸送層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つ1個のラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基としては、先のラジカル重合性モノマーで示したものが挙げられ、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。また、電荷輸送性構造としてはトリアリールアミン構造が高い効果を有し、中でも下記一般式(1)又は(2)の構造で示される化合物を用いた場合、感度、残留電位等の電気的特性が良好に持続される。

【0133】

【化18】

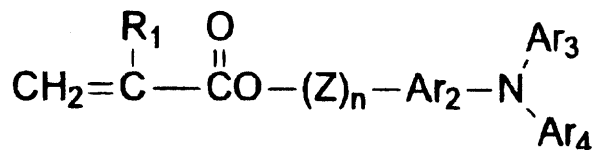
一般式(1)



【0134】

【化19】

一般式(2)



【0135】

(式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。 Z は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 m 、 n は0～3の整数を表わす。)

【0136】

以下に、上記一般式(1)、(2)で表されるものの具体例を示す。

前記一般式(1)、(2)において、 R_1 の置換基中、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等がそれぞれ挙げられ、これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等により置換されていても良い。

【0137】

R_1 の置換基のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

置換もしくは未置換の Ar_3 、 Ar_4 はアリール基であり、アリール基としては縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基及び複素環基が挙げられる。

【0138】

該縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの、例えば、ペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、*a*s-インダセニル基、*s*-インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナфтаセニル基等が挙げられる。

【0139】

該非縮合環式炭化水素基としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基、あるいはビフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、及びポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の1価基、あるいは9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基が挙げられる。

【0140】

複素環基としては、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、及びチアジアゾール等の1価基が挙げられる。

また、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表わされるアリール基は例えば以下に示すような置換基を有してもよい。

【0141】

(1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等。

(2) アルキル基、好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ とりわけ $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-プロピル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキエチル基、2-エトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0142】

(3) アルコキシ基($-OR_2$)であり、 R_2 は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられ

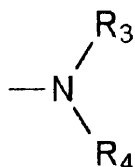
る。これは、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

(5) アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基であり、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

(6) 下記の一般式で表される基

【0143】

【化20】



10

【0144】

(式中、 R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、前記(2)で定義したアルキル基、またはアリール基を表わす。アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。 R_3 及び R_4 は共同で環を形成してもよい)

20

具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

【0145】

(7) メチレンジオキシ基、又はメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基又はアルキレンジチオ基等が挙げられる。

(8) 置換又は無置換のスチリル基、置換又は無置換のβ-フェニルスチリル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基等。

30

前記 Ar_1 、 Ar_2 で表わされるアリーレン基としては、前記 Ar_3 、 Ar_4 で表されるアリール基から誘導される2価基である。

【0146】

前記 X は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。

【0147】

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、 $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基にはさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチレン基、エチレン基、n-ブチレン基、i-プロピレン基、t-ブチレン基、s-ブチレン基、n-プロピレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-メトキシエチレン基、ベンジリデン基、フェニルエチレン基、4-クロロフェニルエチレン基、4-メチルフェニルエチレン基、4-ビフェニルエチレン基等が挙げられる。

40

【0148】

置換もしくは無置換のシクロアルキレン基としては、 $C_5 \sim C_7$ の環状アルキレン基であり、これらの環状アルキレン基にはフッ素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、C

50

$1 \sim C_4$ のアルコキシ基を有していても良い。具体的にはシクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基、3, 3-ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

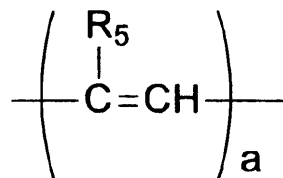
【0149】

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールを表わし、アルキレンエーテル基アルキレン基はヒドロキシ基、メチル基、エチル基等の置換基を有してもよい。

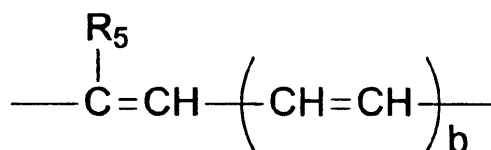
ビニレン基は、下記一般式で表される。

【0150】

【化21】



または



【0151】

ここで、 R_5 は水素、アルキル基（前記（2）で定義されるアルキル基と同じ）、アリール基（前記 Ar_3 、 Ar_4 で表わされるアリール基と同じ）、 a は1または2、 b は1～3を表わす。

【0152】

前記 Z は置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。

置換もしくは未置換のアルキレン基としては、前記 X のアルキレン基と同様なものが挙げられる。

置換もしくは無置換のアルキレンエーテル2価基としては、前記 X のアルキレンエーテル基の2価基が挙げられる。

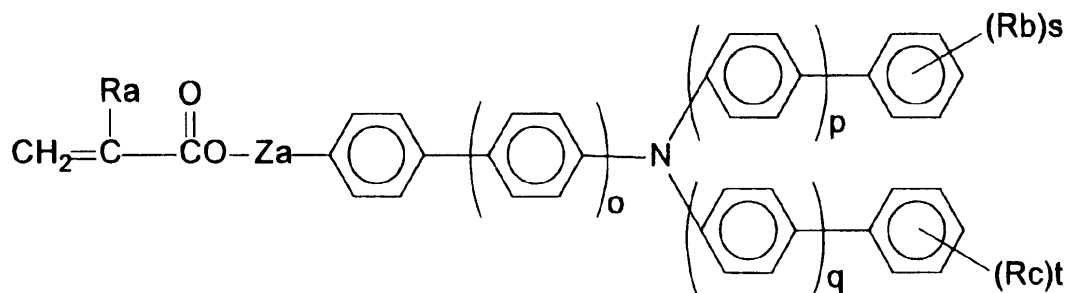
アルキレンオキシカルボニル2価基としては、カプロラクトン変性2価基が挙げられる。

また、本発明の1官能の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物として更に好ましくは、下記一般式（3）の構造の化合物が挙げられる。

【0153】

【化22】

一般式（3）



10

20

30

40

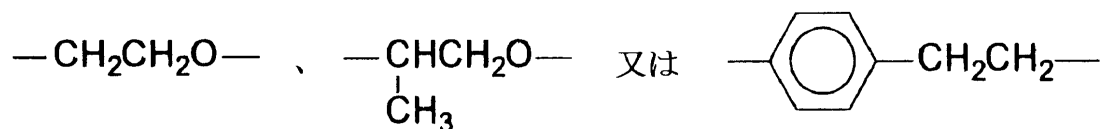
50

【0154】

(式中、o、p、qはそれぞれ0又は1の整数、R_aは水素原子、メチル基を表わし、R_b、R_cは水素原子以外の置換基で炭素数1～6のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。s、tは0～3の整数を表わす。Z_aは単結合、メチレン基、エチレン基、下記の一般式で表される化合物を表す。)

【0155】

【化23】



10

【0156】

上記一般式で表わされる化合物としては、R_b、R_cの置換基として、特にメチル基、エチル基である化合物が好ましい。

【0157】

本発明で用いる上記一般式(1)及び(2)特に(3)の1官能性の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物は、炭素—炭素間の二重結合が両側に開放されて重合するため、末端構造とはならず、連鎖重合体中に組み込まれ、3官能以上のラジカル重合性モノマーとの重合で架橋形成された重合体中では、高分子の主鎖中に存在し、かつ主鎖—主鎖間の架橋鎖中に存在(この架橋鎖には1つの高分子と他の高分子間の分子間架橋鎖と、1つの高分子内で折り畳まれた状態の主鎖のある部位と主鎖中でこれから離れた位置に重合したモノマー由来の他の部位とが架橋される分子内架橋鎖とがある)するが、主鎖中に存在する場合であってもまた架橋鎖中に存在する場合であっても、鎖部分から懸下するトリアリールアミン構造は、窒素原子から放射状方向に配置する少なくとも3つのアリール基を有し、バルキーであるが、鎖部分に直接結合しておらず鎖部分からカルボニル基等を介して懸下しているため立体的位置取りに融通性ある状態で固定されているので、これらトリアリールアミン構造は重合体中で相互に程よく隣接する空間配置が可能であるため、分子内の構造的歪みが少なく、また、電子写真感光体の表面層とされた場合に、電荷輸送経路の断絶を比較的免れた分子内構造を採りうるものと推測される。

20

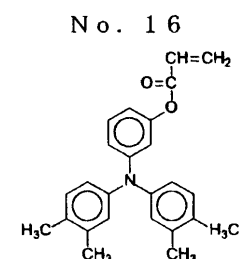
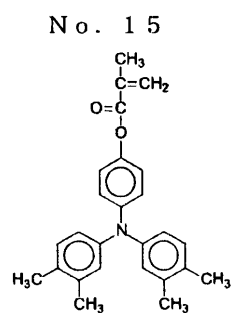
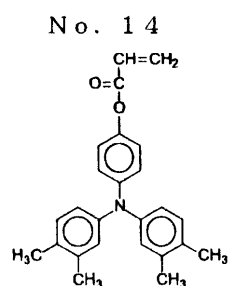
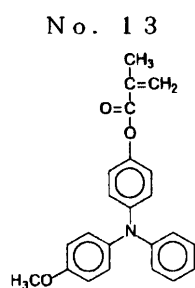
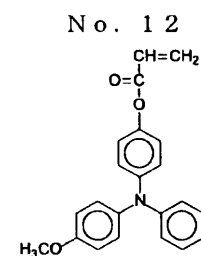
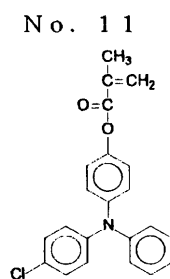
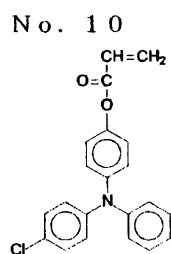
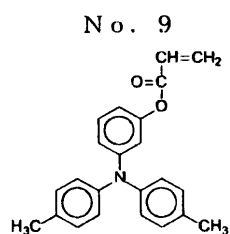
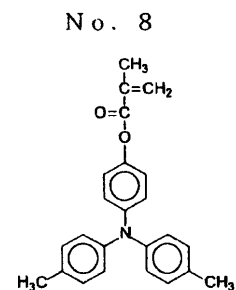
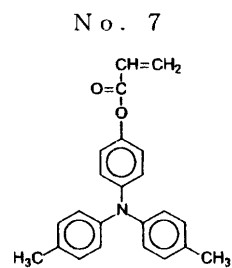
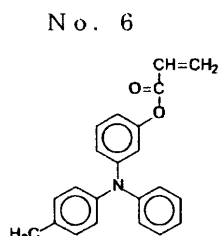
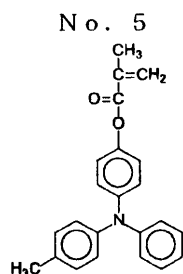
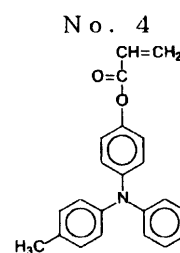
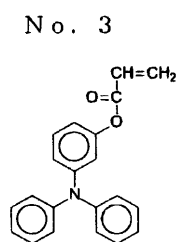
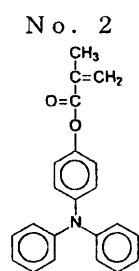
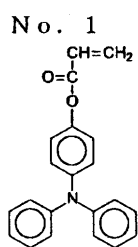
30

【0158】

本発明の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

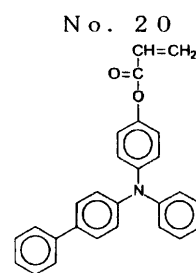
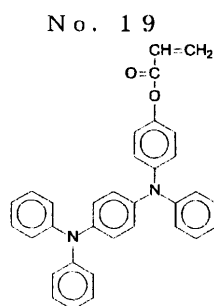
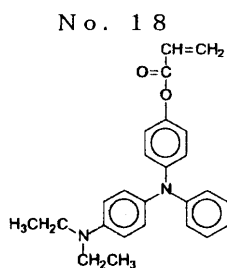
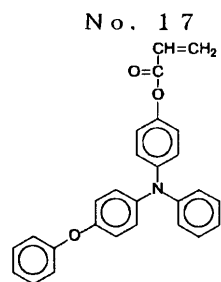
【0159】

【化 2 4】

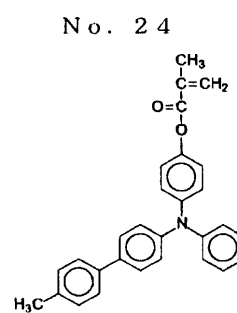
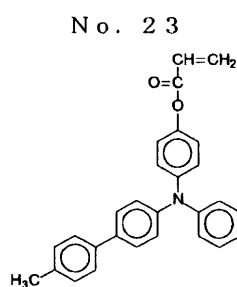
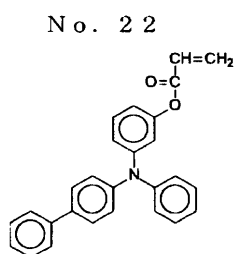
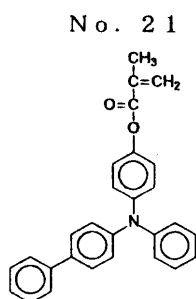


【 0 1 6 0】

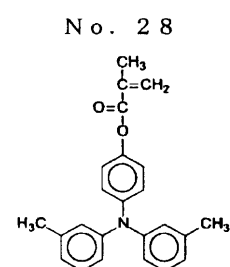
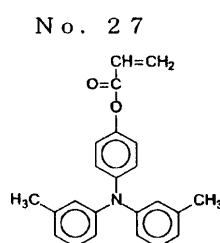
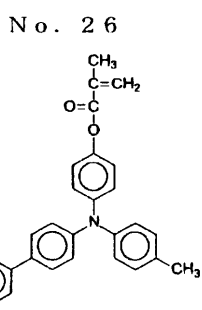
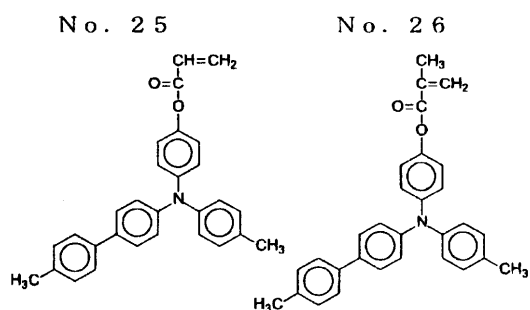
【化 2 5】



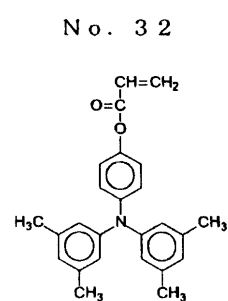
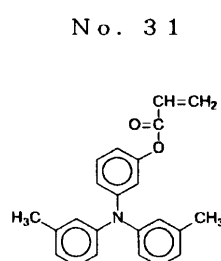
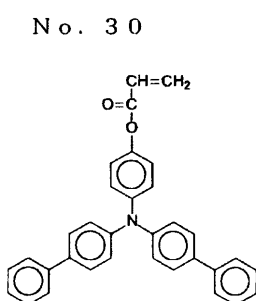
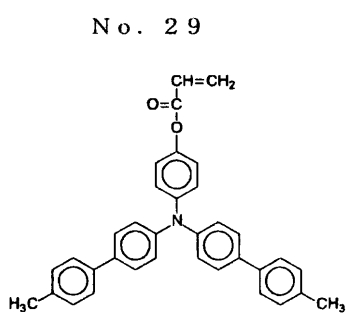
10



20



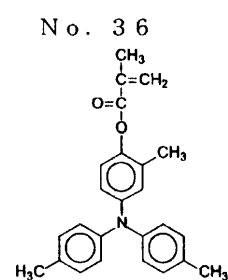
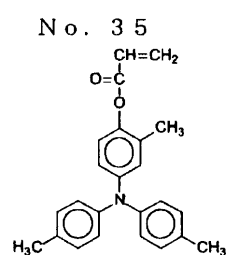
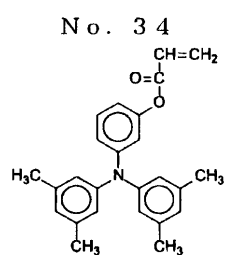
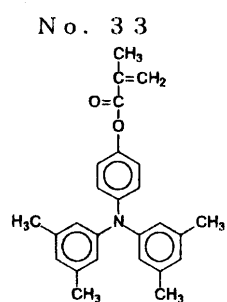
30



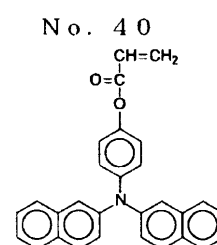
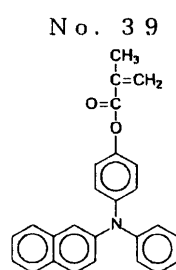
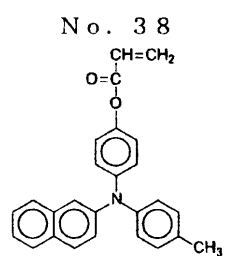
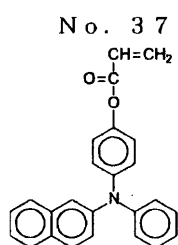
40

【0161】

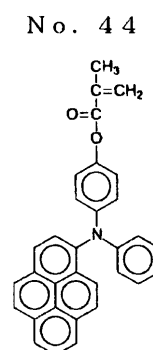
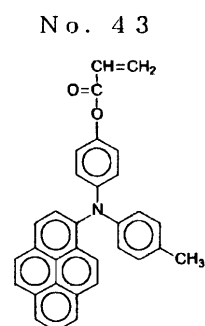
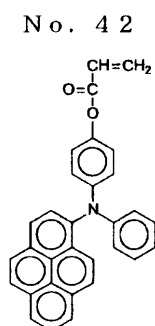
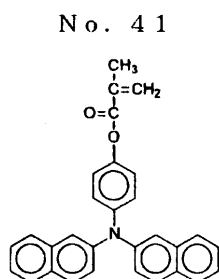
【化 2 6】



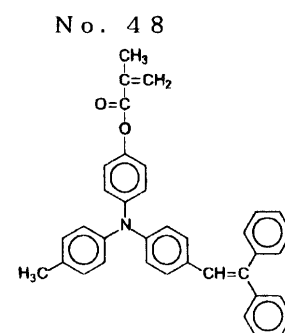
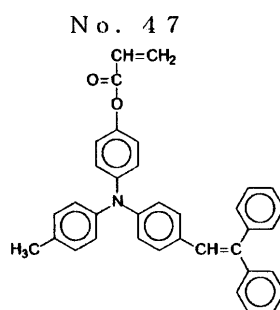
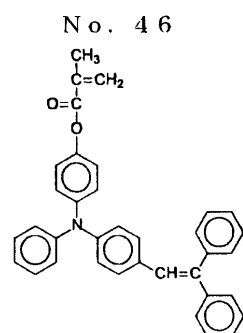
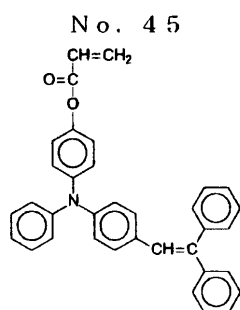
10



20



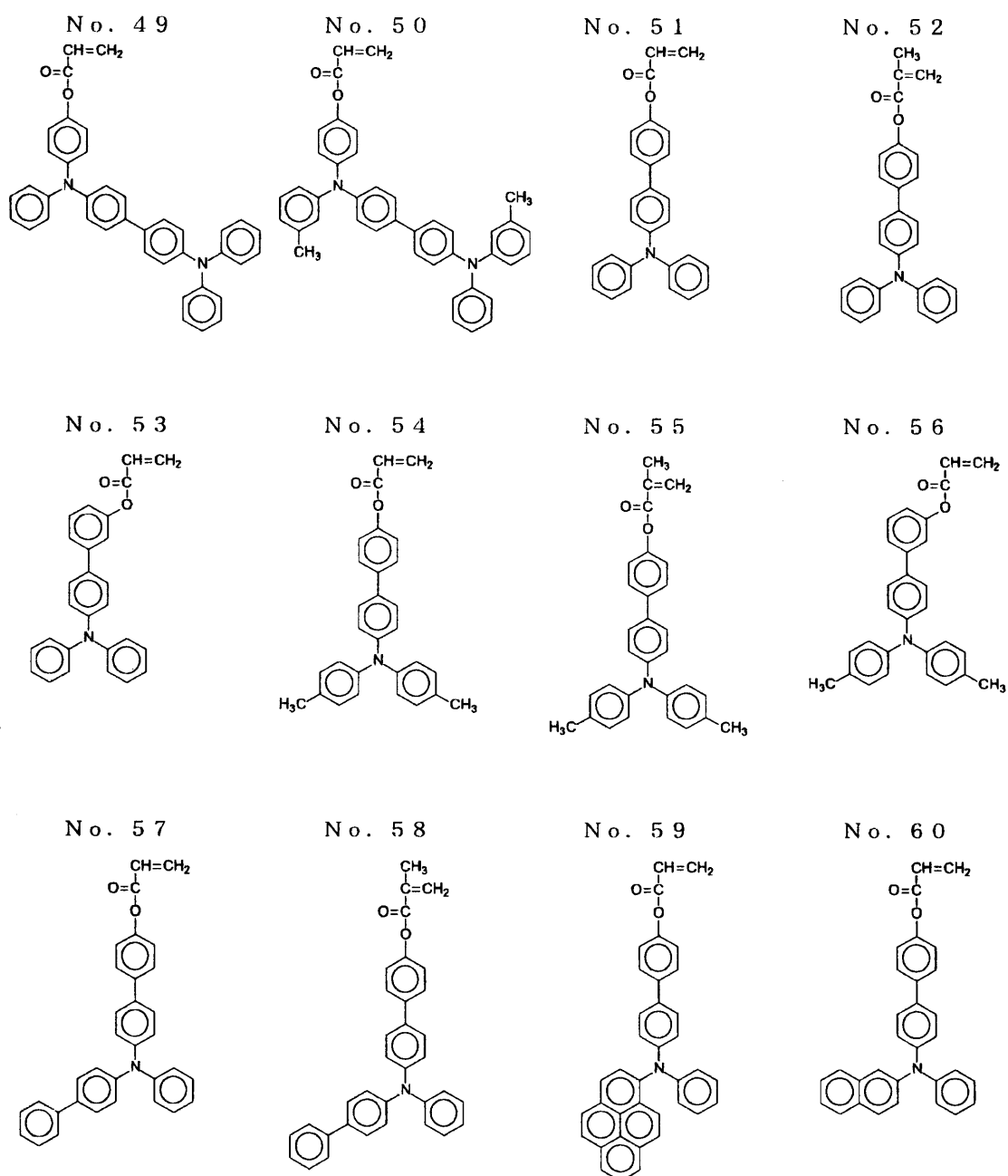
30



40

【 0 1 6 2 】

【化 27】



10

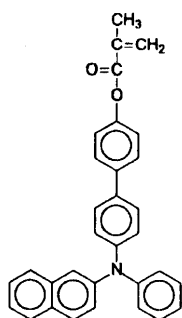
20

30

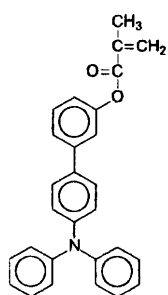
【0163】

【化 2 8】

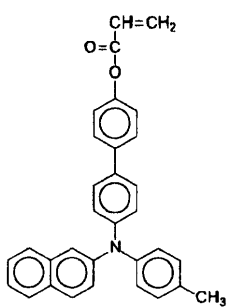
No. 61



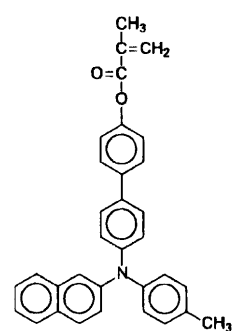
No. 62



No. 63

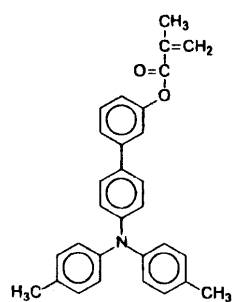


No. 64

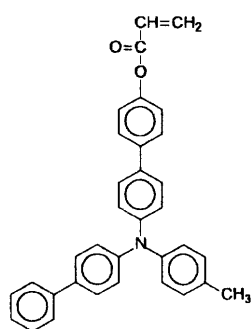


10

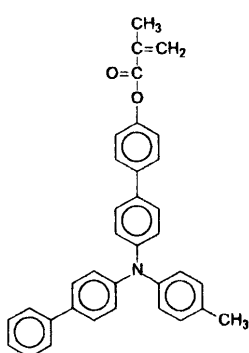
No. 65



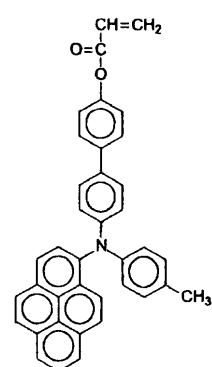
No. 66



No. 67

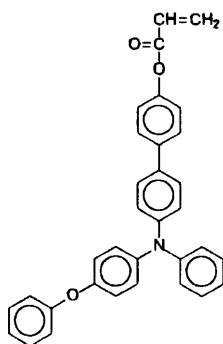


No. 68

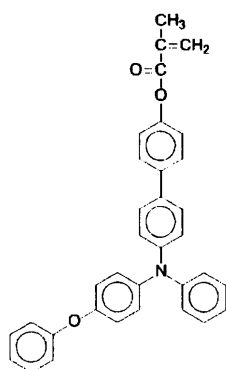


20

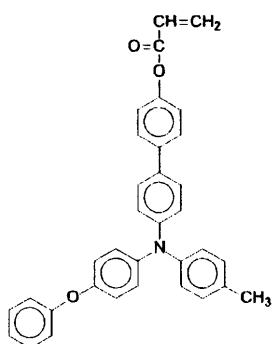
No. 69



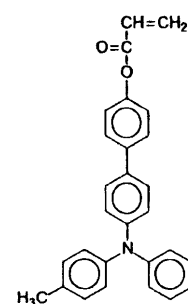
No. 70



No. 71



No. 72

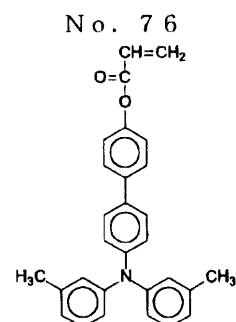
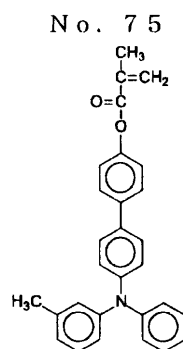
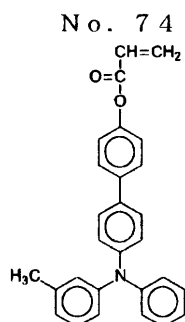
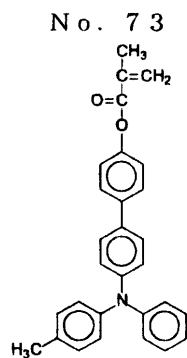


30

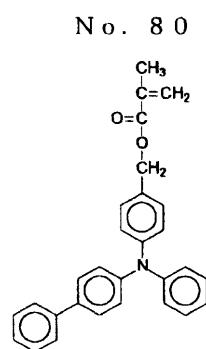
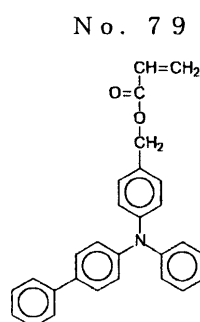
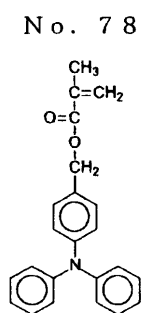
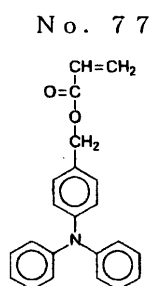
【 0 1 6 4】

40

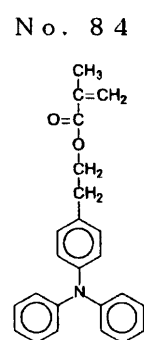
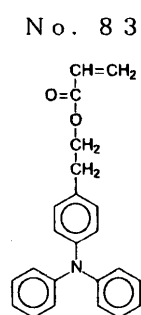
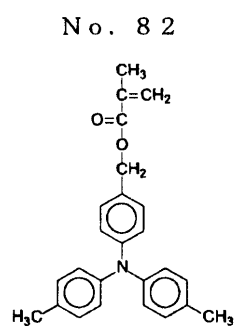
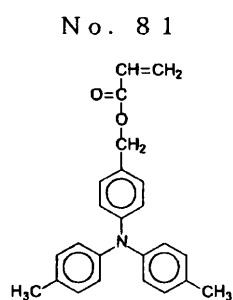
【化 2 9】



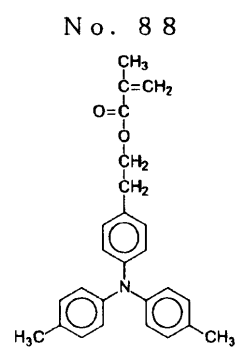
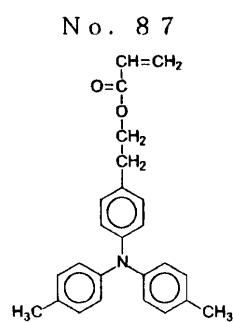
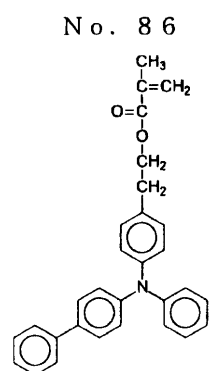
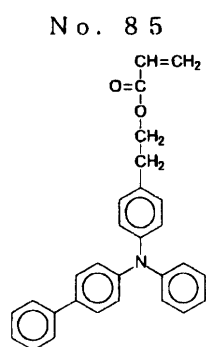
10



20



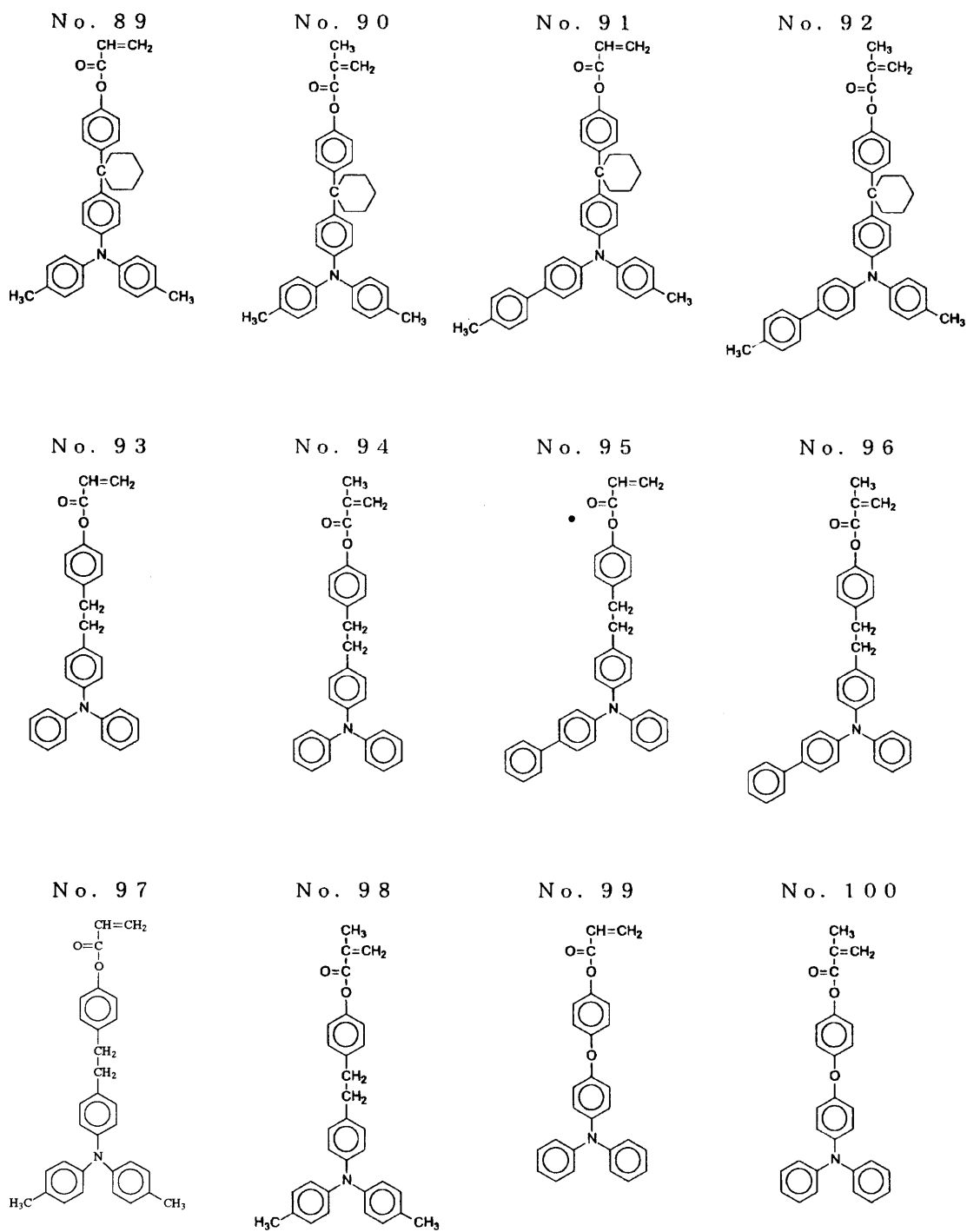
30



40

【0165】

【化 3 0】



10

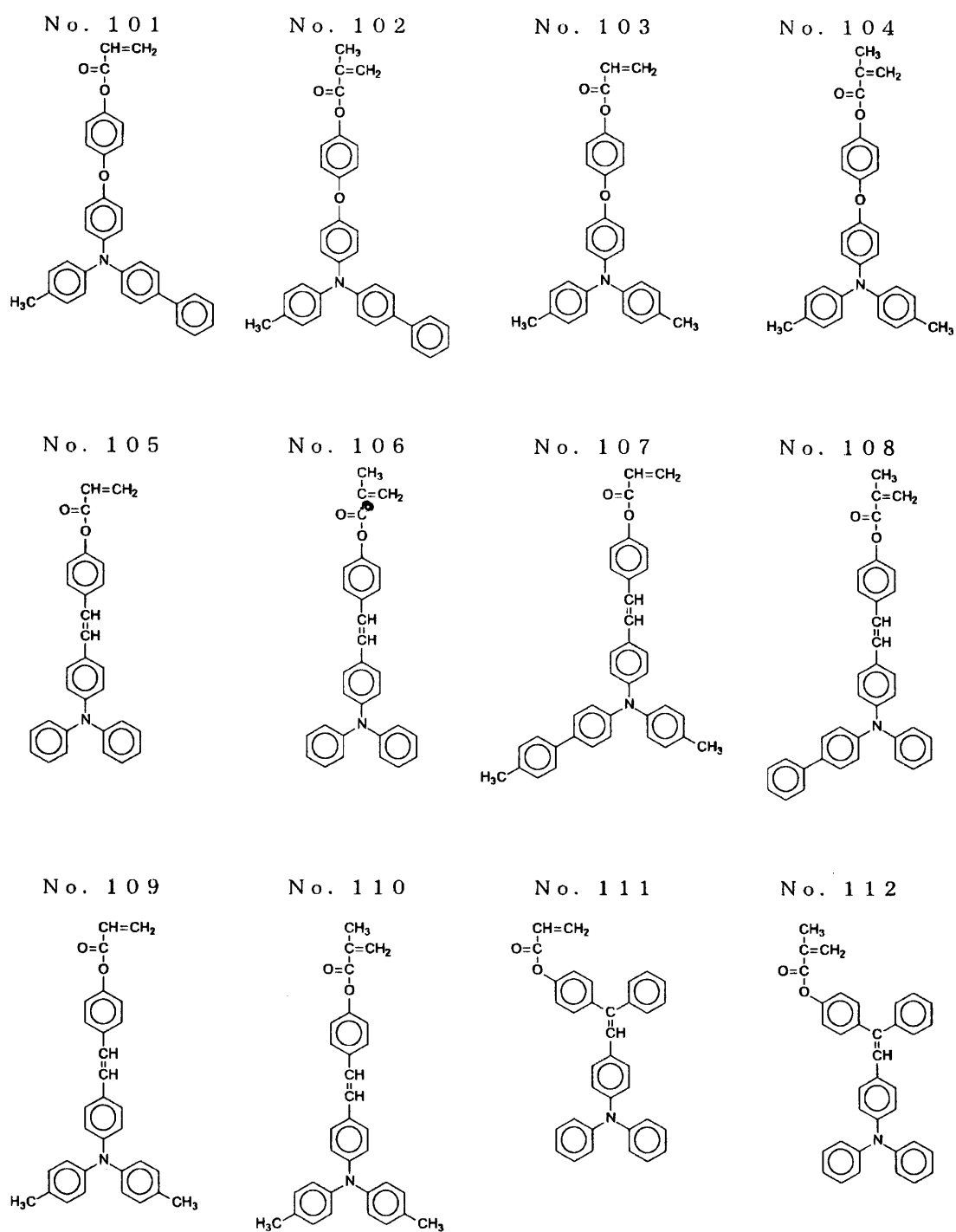
20

30

40

【 0 1 6 6】

【化 3 1】



10

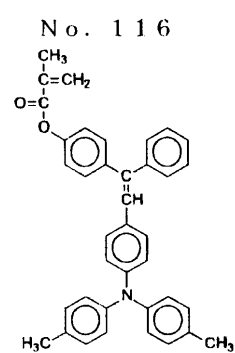
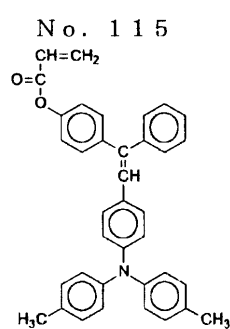
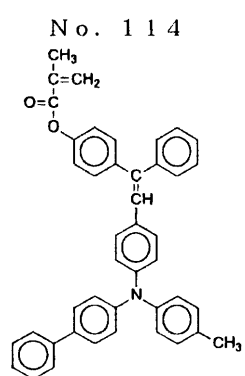
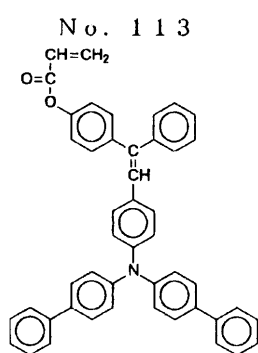
20

30

40

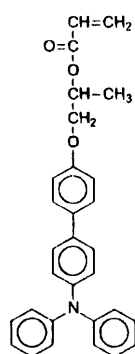
【0 1 6 7】

【化 3 2】

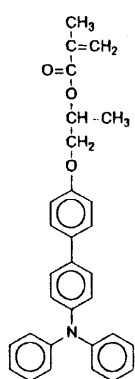


10

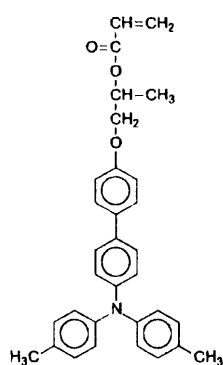
No. 117



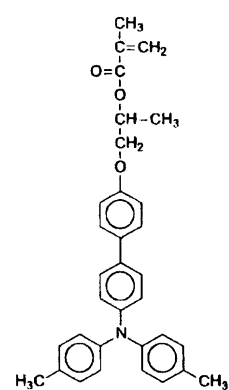
No. 118



No. 119

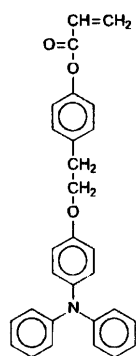


No. 120

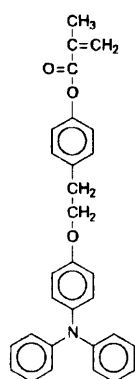


20

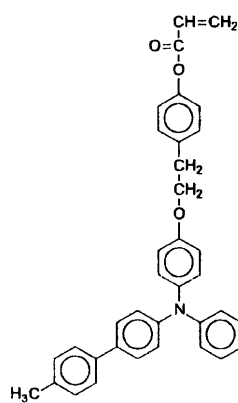
No. 121



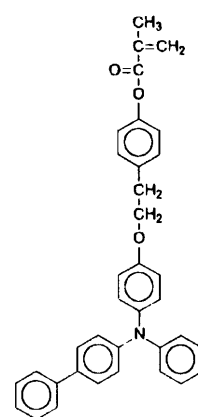
No. 122



No. 123



No. 124

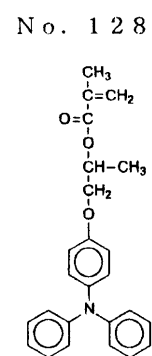
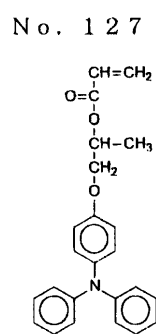
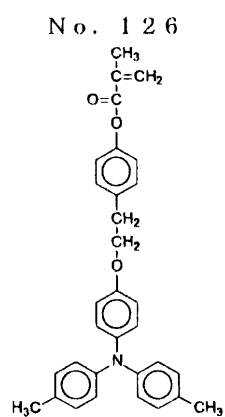
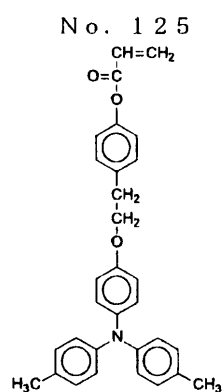


30

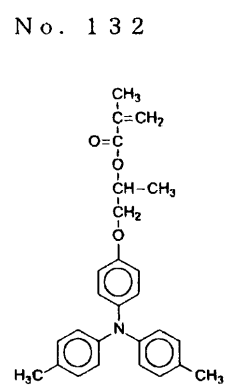
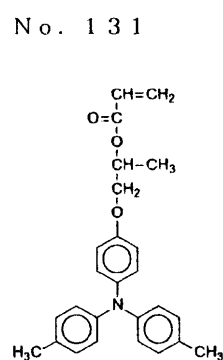
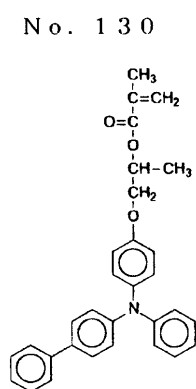
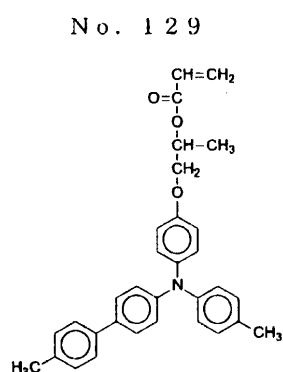
40

【0168】

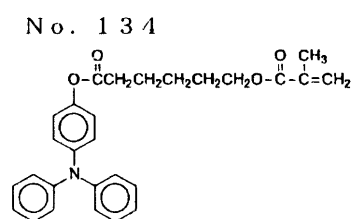
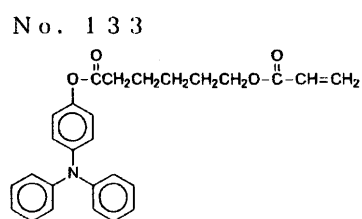
【化 3 3】



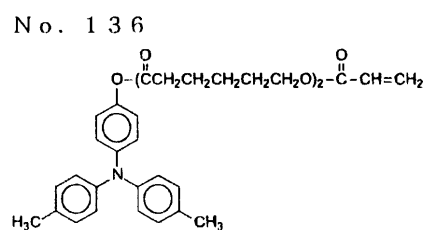
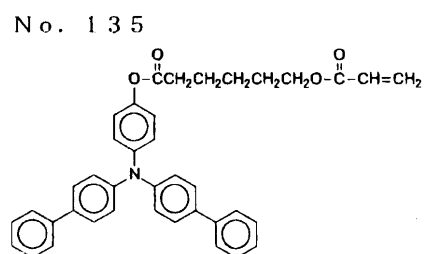
10



20



30

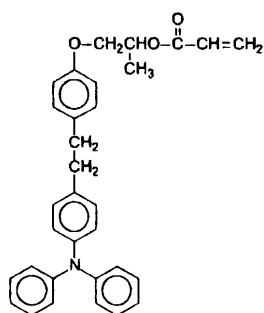


40

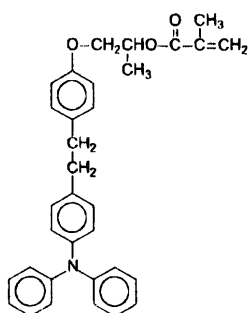
【0169】

【化 3 4】

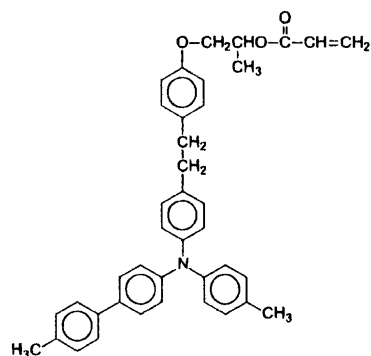
No. 137



No. 138

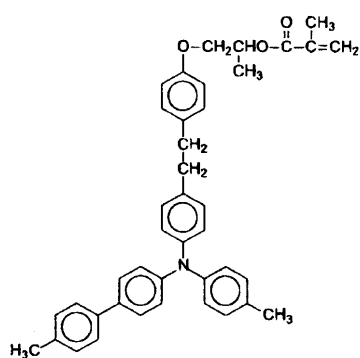


No. 139

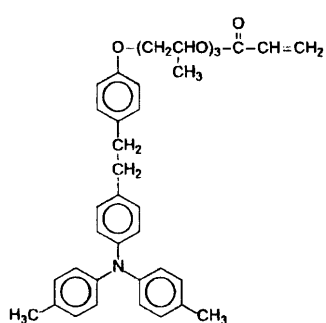


10

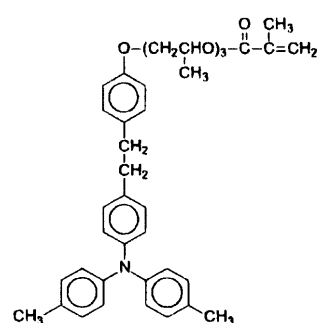
No. 140



No. 141

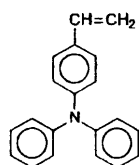


No. 142

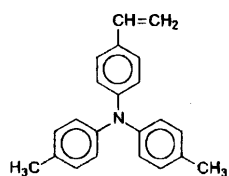


20

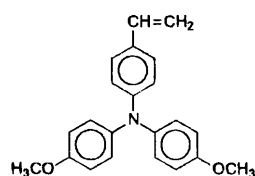
No. 143



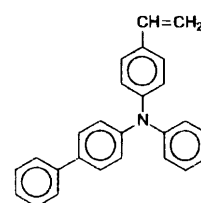
No. 144



No. 145

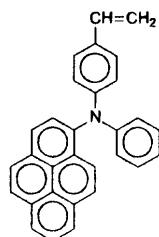


No. 146

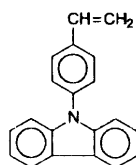


30

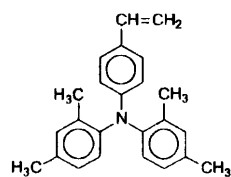
No. 147



No. 148



No. 149

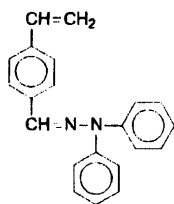


40

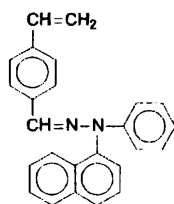
【0170】

【化 3 5】

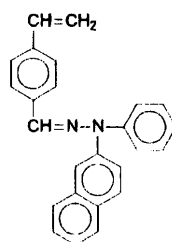
No. 150



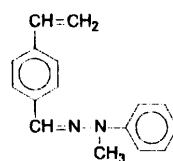
No. 151



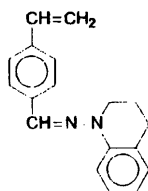
No. 152



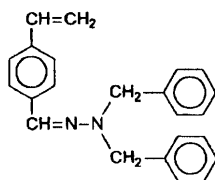
No. 153



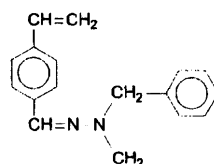
No. 154



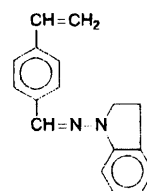
No. 155



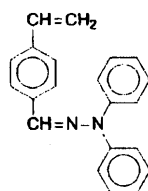
No. 156



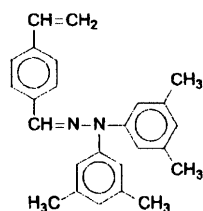
No. 157



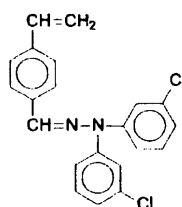
No. 158



No. 159



No. 160



【0171】

また、本発明に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、架橋型電荷輸送層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は架橋型電荷輸送層に対し 20～80 重量%、好ましくは 30～70 重量%である。この成分が 20 重量%未満では架橋型電荷輸送層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる。また、80 重量%以上では電荷輸送構造を有しない 3 官能モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮されない。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の架橋型電荷輸送層の膜厚も異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると 30～70 重量%の範囲が最も好ましい。

【0172】

本発明の架橋型電荷輸送層は、少なくとも電荷輸送性構造を有しない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーと 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、これ以外に塗工時の粘度調整、架橋型電荷輸送層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で 1 官能及び 2 官能のラジカル重合性モノマー及びラジカル重合性オリゴマーを併用することができる。これらのラジカル重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

【0173】

1 官能のラジカルモノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフルルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メトキシブ

10

20

30

40

50

チルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリアルアクリレート、ステアリアルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

【0174】

2官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールA-EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF-EO変性ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

10

【0175】

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したもの、特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報記載のシロキサン繰り返し単位：20~70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。

20

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系オリゴマーが挙げられる。

【0176】

但し、1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーやラジカル重合性オリゴマーを多量に含有させると架橋型電荷輸送層の3次元架橋結合密度が実質的に低下し、耐摩耗性の低下を招く。このためこれらのモノマーやオリゴマーの含有量は、3官能以上のラジカル重合性モノマー100重量部に対し50重量部以下、好ましくは30重量部以下に制限される。

【0177】

また、本発明の架橋型電荷輸送層は少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化したものであるが、必要に応じてこの硬化反応を効率よく進行させるために架橋型電荷輸送層塗布液中に重合開始剤を含有させても良い。

30

【0178】

熱重合開始剤としては、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ト-ブチルクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3, ジ-ト-ブチルベルオキシド、ト-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2-ビス(4, 4-ジ-ト-ブチルパーオキシシクロヘキシ)プロパンなどの過氧化物系開始剤、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ系開始剤が挙げられる。

40

【0179】

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, 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-(オ-エトキシカルボニル)オキシム、などのアセトフェノン系またはケタ

50

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、など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、など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、などのチオキサントン系光重合開始剤、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、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、などが挙げられる。

【0180】

これらの重合開始剤は1種又は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、ラジカル重合性を有する総含有物100重量部に対し、0.5~40重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0181】

更に、本発明の架橋型電荷輸送層塗工液は必要に応じて各種可塑剤(応力緩和や接着性向上を目的として添加される)、レベリング剤、ラジカル反応性を有しない低分子電荷輸送物質などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂に使用されているものが利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し3重量%以下が適当である。

【0182】

本発明の架橋型電荷輸送層は、少なくとも上記の電荷輸送構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する塗工液を後に記載の電荷輸送層上に塗布、硬化することにより形成される。かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。

【0183】

このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

【0184】

本発明においては、かかる架橋型電荷輸送層塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、架橋型電荷輸送層を形成するものであるが、このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線がある。熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗工表面側あるいは支持体側から加熱することによって行なわれる。加熱温度は100℃以上、170℃以下が好ましく、100℃未満では反応速度が遅く、完全に硬化反応が終了しない。170℃より高温では硬化反応が不均一に進行し架橋型電荷輸送層中に大きな歪みや多数の未反応残基、反応停止末端が発生する。硬化反応を均一に進めるために、100℃未満の比較的低温で加熱後、更に100℃以上に加温し反応を完結させる方法も有効である。

【0185】

光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。照射光量は50mW/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、50mW/cm²未満では硬化反応に時間を要する。1000mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、架橋型電荷輸送層表面に局部的な皺が発生したり、多数の未反応残基、反応停止末端が生ずる。また、急激な架橋により内部応力が大きくなり、クラックや膜剥がれの原因となる。放射線のエネルギーとしては電子線を用いるものが挙げられる。これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱及び光のエネルギーを用いたものが有用である。

【0186】

本発明の架橋型電荷輸送層の膜厚は、1μm以上、10μm以下が好ましく、さらに好ましくは2μm以上、8μm以下である。10μmより厚い場合、前述のようにクラックや膜剥がれが発生しやすくなり、8μm以下ではその余裕度がさらに向上するため架橋密度を高くすることが可能で、さらに耐摩耗性を高める材料選択や硬化条件の設定が可能となる。一方、ラジカル重合反応は酸素阻害を受けやすく、すなわち大気に接した表面では酸素によるラジカルトラップの影響で架橋が進まなかったり、不均一になりやすい。この影響が顕著に現れるのは表層1μm以下で、この膜厚以下の架橋型電荷輸送層は耐摩耗性の低下や不均一な摩耗が起こりやすい。また、架橋型電荷輸送層塗工時において下層の電荷輸送層成分の混入が生ずる。架橋型電荷輸送層の塗布膜厚が薄いと層全体に混入物が拡がり、硬化反応の阻害や架橋密度の低下をもたらす。これらの理由から、本発明の架橋型電荷輸送層は1μm以上の膜厚で良好な耐摩耗性、耐傷性を有するが、繰り返しの使用において局部的に下層の電荷輸送層まで削れた部分できるとその部分の摩耗が増加し、帯電性や感度変動から中間調画像の濃度むらが発生しやすい。従って、より長寿命、高画質化のためには架橋型電荷輸送層の膜厚を2μm以上にすることが望ましい。

【0187】

本発明は更に電荷発生層、電荷輸送層、架橋型電荷輸送層を順次積層した構成において、最表面の架橋型電荷輸送層が有機溶剤に対し不溶性である場合、飛躍的な耐摩耗性、耐傷性が達成されることを特徴としている。この有機溶剤に対する溶解性を試験する方法としては、感光体表面層上に高分子物質に対する溶解性の高い有機溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン等を1滴滴下し、自然乾燥後に感光体表面形状の変化を実体顕微鏡で観察することで判定できる。溶解性の感光体は液滴の中心部分が凹状になり周囲が逆に盛り上がる現象、電荷輸送物質が析出し結晶化による白濁やくもり生ずる現象、表面が膨潤しその後収縮することで皺が発生する現象などの変化がみられる。それに対し、不溶性の感光体は上記のような現象がみられず、滴下前と全く変化が現れない。

【0188】

本発明の構成において、架橋型電荷輸送層を有機溶剤に対し不溶性にするには、(1)架橋型電荷輸送層塗工液の組成物、それらの含有割合の調整、(2)架橋型電荷輸送層塗工液の希釈溶媒、固形分濃度の調整、(3)架橋型電荷輸送層の塗工方法の選択、(4)架橋型電荷輸送層の硬化条件の制御、(5)下層の電荷輸送層の難溶解性化など、これらをコントロールすることが重要であるが、一つの因子で達成される訳ではない。

【0189】

架橋型電荷輸送層塗工液の組成物としては、前述した電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマー及び1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物以外に、ラジカル重合性官能基を有しないバインダー樹脂、酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を多量に含有させると、架橋密度の低下、反応により生じた硬化物と上記添加物との相分離が生じ、有機溶剤に対し可溶性となる傾向が高い。具体的には塗工液の総固形分に対し上記総含有量を20重量%以下に抑えることが重要である。また、架橋密度を希薄にさせないために、1官能または2官能のラジカル重合性モノマー、反応性オリゴマー、反応性ポリマーにおいても、総含有量を3官能ラジカル重合性モノマーに対し20重量%以下とすることが望ましい。

10

【0190】

さらに、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を多量に含有させると、嵩高い構造体が複数の結合により架橋構造中に固定されるため歪みを生じやすく、微小な硬化物の集合体となりやすい。このことが原因で有機溶剤に対し可溶性となることがある。化合物構造によって異なるが、2官能以上の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の含有量は1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物に対し10重量%以下にすることが好ましい。

【0191】

架橋型電荷輸送層塗工液の希釈溶媒に関しては、蒸発速度の遅い溶剤を用いた場合、残留する溶媒が硬化の妨げとなったり、下層成分の混入量を増加させることがあり、不均一硬化や硬化密度低下をもたらす。このため有機溶剤に対し、可溶性となりやすい。具体的には、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとメタノール混合溶媒、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルセロソルブなどが有用であるが、塗工法と合わせて選択される。

20

【0192】

また、固形分濃度に関しては、同様な理由で低すぎる場合、有機溶剤に対し可溶性となりやすい。逆に膜厚、塗工液粘度の制限から上限濃度の制約を受ける。具体的には、10～50重量%の範囲で用いることが望ましい。架橋型電荷輸送層の塗工方法としては、同様な理由で塗工膜形成時の溶媒含有量、溶媒との接触時間を少なくする方法が好ましく、具体的にはスプレーコート法、塗工液量を規制したリングコート法が好ましい。また、下層成分の混入量を抑えるためには、電荷輸送層として高分子電荷輸送物質を用いること、架橋型電荷輸送層の塗工溶媒に対し不溶性の中間層を設けることも有効である。

30

【0193】

架橋型電荷輸送層の硬化条件としては、加熱または光照射のエネルギーが低いと硬化が完全に終了せず、有機溶剤に対し溶解性がある。逆に非常に高いエネルギーにより硬化させた場合、硬化反応が不均一となり未架橋部やラジカル停止部の増加や微小な硬化物の集合体となりやすい。このため有機溶剤に対し溶解性となることがある。有機溶剤に対し不溶性化するには、熱硬化の条件としては100～170℃、10分～3時間が好ましく、UV光照射による硬化条件としては50～1000mW/cm²、5秒～5分で且つ温度上昇を50℃以下に制御し、不均一な硬化反応を抑えることが望ましい。

40

【0194】

本発明の構成において架橋型電荷輸送層を有機溶剤に対し不溶性にする手法について例示すると、例えば、塗工液として、3つのアクリロイルオキシ基を有するアクリレートモノマーと、一つのアクリロイルオキシ基を有するトリアリールアミン化合物を使用する場合、これらの使用割合は7：3から3：7であり、また、重合開始剤をこれらアクリレート化合物全量に対し3～20重量%添加し、さらに溶媒を加えて塗工液を調製する。例えば、架橋型電荷輸送層の下層となる電荷輸送層において、電荷輸送物質としてトリアリールアミン系ドナー、及びバインダー樹脂として、ポリカーボネートを使用し、表面層をスプレー塗工により形成する場合、上記塗工液の溶媒としては、テトラヒドロフラン、2-ブタノン、酢酸エチル等が好ましく、その使用割合は、アクリレート化合物全量に対し3

50

倍量～10倍量である。

【0195】

次いで、例えば、アルミシリンダー等の支持体上に、下引き層、電荷発生層、上記電荷輸送層を順次積層した感光体上に、上記調製した塗工液をスプレー等により塗布する。その後、自然乾燥又は比較的低温で短時間乾燥し（25～80℃、1～10分間）、UV照射あるいは加熱して硬化させる。

【0196】

UV照射の場合、メタルハライドランプ等を用いるが、照度は50mW/cm²以上、1000mW/cm²以下、時間としては5秒から5分程度が好ましく、ドラム温度は50℃を越えないように制御する。

熱硬化の場合、加熱温度は100～170℃が好ましく、例えば加熱手段として送風型オーブンをを用い、加熱温度を150℃に設定した場合、加熱時間は20分～3時間である。

硬化終了後は、さらに残留溶媒低減のため100～150℃で10分～30分加熱して、本発明の感光体を得る。

【0197】

続いて、本発明の画像形成装置を図面を用いて詳しく説明する。

図3は、本発明の画像形成プロセスおよび画像形成装置を説明するための概略図であり、下記に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図4において、感光体1は導電性支持体上に少なくとも無機顔料を含有しない層と無機顔料を含有する層の少なくとも2層の下引き層を有し、感光層及び特定の架橋型電荷輸送層が積層されてなる。感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電ローラ3、転写前チャージャ7、転写チャージャ10、分離チャージャ11、クリーニング前チャージャ13には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帯電ローラ、転写ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【0198】

帯電方式としては、従来公知のスコロトロンに代表されるコロナ放電方式、帯電ローラや帯電ブラシを感光体に接触させることによる接触帯電方式、画像形成領域において感光体と帯電部材とが200μm以下、好ましくは100μm以下の空隙（ギャップ）を有するようにした近接配置方式（図4参照）が好適に用いられる。このような帯電方式は、高電圧を印加するため感光体の絶縁破壊を生じやすいという欠点を有しているが、本発明に用いられる感光体は、下引き層を複数有しているため感光体の耐圧性が極めて高い。このため、感光体の絶縁破壊に対する耐性が高く、絶縁破壊による画質劣化を抑制し、感光体の更なる高寿命化が実現される。また、電圧印加時、直流電圧に交流電圧を重ねさせることも可能であり、帯電ムラの抑制に有効となる。

【0199】

このような帯電部材により感光体に帯電が施されるが、通常の画像形成装置においては、感光体に起因する地汚れが発生し易いため、感光体にかかる電界強度は低めに設定される（40V/μm以下、好ましくは30V/μm以下）。これは、地汚れの発生が電界強度に依存し、電界強度が上昇すると地汚れ発生確率が上昇するためである。しかしながら、感光体にかかる電界強度を低下させることは、光キャリア発生効率を低下させ、光感度を低下させる。また、感光体表面と導電性支持体との間にかかる電界強度が低下するため、感光層で生成する光キャリアの直進性が低下し、クロウン反発による拡散が大きくなり、結果として解像度の低下を生じる。一方、本発明の電子写真感光体を用いることにより、地汚れ発生確率を極端に低下させることが出来るため、電界強度を必要以上に低下させる必要はなくなり、40V/μm以上の電界強度下でも使用できるようになる。このため、感光体光減衰におけるゲイン量を十分に確保でき、後述の現像（ポテンシャル）に対しても大きな余裕度を生み出し、解像度も低下させることなく現像が出来るようになる。

【0200】

画像露光部 5 には、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの高輝度を確保できる光源が使用される。除電ランプ 2 等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。これらの光源のうち、発光ダイオード、及び半導体レーザーは照射エネルギーが高く、また 600～800 nm の長波長光を有するため、前述の電荷発生材料であるフタロシアニン顔料が高感度を示すことから良好に使用される。かかる光源等は、図 3 に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【0201】

現像ユニット 6 により感光体 1 上に現像されたトナーは、転写紙 9 に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体 1 上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファークラシ 14 およびブレード 15 により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラシ、マグファークラシを始めとする公知のものが用いられる。

【0202】

電子写真感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正(負)の静電潜像が形成される。これを負(正)極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られ、また正(負)極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。

【0203】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ 1 つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図 5 に示すものが挙げられる。感光体 1 は導電性支持体上に少なくとも複数の下引き層、感光層及び特定の架橋型電荷輸送層が積層されてなる。

【0204】

図 6 は、本発明のタンデム方式のフルカラー電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。図 6 において、符号 1C、1M、1Y、1K はドラム状の感光体であり、感光体 1 は本発明の感光体である。

【0205】

この感光体 1C、1M、1Y、1K は図中の矢印方向に回転し、その周りに少なくとも回転順に帯電部材 2C、2M、2Y、2K、現像部材 4C、4M、4Y、4K、クリーニング部材 5C、5M、5Y、5K が配置されている。帯電部材 2C、2M、2Y、2K は、感光体表面を均一に帯電するための帯電装置を構成する帯電部材である。この帯電部材 2C、2M、2Y、2K と現像部材 4C、4M、4Y、4K の間の感光体裏面側より、図示しない露光部材からのレーザー光 3C、3M、3Y、3K が照射され、感光体 1C、1M、1Y、1K に静電潜像が形成されるようになっている。

【0206】

そして、このような感光体 1C、1M、1Y、1K を中心とした 4 つの画像形成要素 6C、6M、6Y、6K が、転写材搬送手段である転写搬送ベルト 10 に沿って並置されている。転写搬送ベルト 10 は各画像形成ユニット 6C、6M、6Y、6K の現像部材 4C、4M、4Y、4K とクリーニング部材 5C、5M、5Y、5K の間で感光体 1C、1M

、1 Y、1 Kに当接しており、転写搬送ベルト10の感光体側の裏側に当たる面（裏面）には転写バイアスを印加するための転写ブラシ11 C、11 M、11 Y、11 Kが配置されている。各画像形成要素6 C、6 M、6 Y、6 Kは現像装置内部のトナーの色が異なることであり、その他は全て同様の構成となっている。

【0207】

図6に示す構成のカラー電子写真装置において、画像形成動作は次のようにして行われる。まず、各画像形成要素6 C、6 M、6 Y、6 Kにおいて、感光体1 C、1 M、1 Y、1 Kが矢印方向（感光体と連れ周り方向）に回転する帯電部材2 C、2 M、2 Y、2 Kにより帯電され、次に感光体の外側に配置された露光部（図示しない）でレーザー光3 C、3 M、3 Y、3 Kにより、作成する各色の画像に対応した静電潜像が形成される。

10

【0208】

次に現像部材4 C、4 M、4 Y、4 Kにより潜像を現像してトナー像が形成される。現像部材4 C、4 M、4 Y、4 Kは、それぞれC（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、K（ブラック）のトナーで現像を行う現像部材で、4つの感光体1 C、1 M、1 Y、1 K上で作られた各色のトナー像は転写紙上で重ねられる。転写紙7は給紙コロ8によりトレイから送り出され、一对のレジストローラ9で一旦停止し、上記感光体上への画像形成とタイミングを合わせて転写搬送ベルト10に送られる。転写搬送ベルト10上に保持された転写紙7は搬送されて、各感光体1 C、1 M、1 Y、1 Kとの当接位置（転写部）で各色トナー像の転写が行われる。

【0209】

20

感光体上のトナー像は、転写ブラシ11 C、11 M、11 Y、11 Kに印加された転写バイアスと感光体1 C、1 M、1 Y、1 Kとの電位差から形成される電界により、転写紙7上に転写される。そして4つの転写部を通過して4色のトナー像が重ねられた記録紙7は定着装置12に搬送され、トナーが定着されて、図示しない排紙部に排紙される。また、転写部で転写されずに各感光体1 C、1 M、1 Y、1 K上に残った残留トナーは、クリーニング装置5 C、5 M、5 Y、5 Kで回収される。

【0210】

尚、第6図の例では画像形成要素は転写紙搬送方向上流側から下流側に向けて、C（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、K（ブラック）の色の順で並んでいるが、この順番に限るものではなく、色順は任意に設定されるものである。また、黒色のみの原稿を作成する際には、黒色以外の画像形成要素（6 C、6 M、6 Y）が停止するような機構を設けることは本発明に特に有効に利用できる。更に、図6において帯電部材は感光体と当接しているが、図6に示したような帯電機構にすることにより、両者の間に適当なギャップ（10～200 μm程度）を設けてやることにより、両者の摩耗量が低減できると共に、帯電部材へのトナーフィルミングが少なく済み良好に使用できる。

30

【0211】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、各々の電子写真要素はプロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置（部品）である。

40

【実施例】

【0212】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。まず、本発明に用いた1官能の電荷輸送性構造を有する化合物の合成例について説明する。

【0213】

<1官能の電荷輸送性構造を有する化合物の合成例>

本発明における1官能の電荷輸送性構造を有する化合物は、例えば特許第3164426号公報記載の方法にて合成される。また、下記にこの一例を示す。

50

(1) ヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物（下記構造式 B）の合成

メトキシ基置換トリアリールアミン化合物（下記構造式 A）113.85部（0.3mol）と、ヨウ化ナトリウム138部（0.92mol）にスルホラン240部を加え、窒素気流中で60℃に加熱した。この液中にトリメチルクロロシラン99部（0.91mol）を1時間かけて滴下し、約60℃の温度で4時間半攪拌し反応を終了させた。この反応液にトルエン約1500部を加え室温まで冷却し、水と炭酸ナトリウム水溶液で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー処理（吸着媒体：シリカゲル、展開溶媒：トルエン：酢酸エチル＝20：1）にて精製した。得られた淡黄色オイルにシクロヘキサンを加え、結晶を析出させた。この様にして下記構造式 B の白色結晶88.1部（収率＝80.4％）を得た。

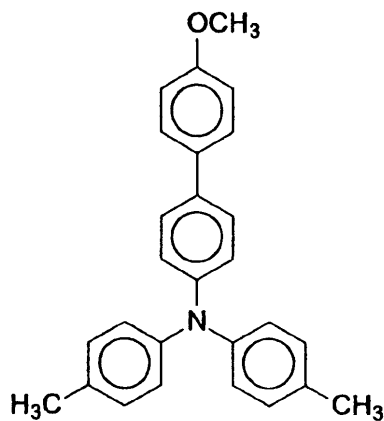
10

その融点は64.0～66.0℃であった。また、下記表1にその元素分析値を示す。

【0214】

【化36】

構造式 A

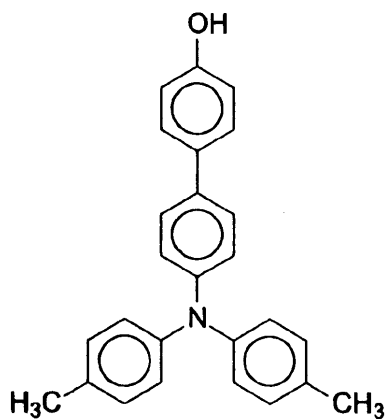


20

【0215】

【化37】

構造式 B



40

【0216】

【表 1】

表1. 元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	85.06	6.41	3.73
計算値	85.44	6.34	3.83

【0217】

10

(2) トリアリールアミノ基置換アクリレート化合物(表1中の例示化合物No. 54)

上記(1)で得られたヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物(構造式B)82.9部(0.227mol)をテトラヒドロフラン400部に溶解し、窒素気流中で水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:12.4部, 水:100部)を滴下した。この溶液を5℃に冷却し、アクリル酸クロライド25.2部(0.272mol)を40分かけて滴下した。その後、5℃で3時間攪拌し反応を終了させた。この反応液を水に注ぎ、トルエンにて抽出した。この抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液と水で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー処理(吸着媒体:シリカゲル、展開溶媒:トルエン)にて精製した。得られた無色のオイルにn-ヘキサンを加え、結晶を析出させた。この様にして例示化合物No. 54の白色結晶80.73部(収率=84.8%)を得た。

20

その融点は117.5~119.0℃であった。下記表2にその元素分析値を示す。

【0218】

【表 2】

表2. 元素分析値(%)

	C	H	N
実測値	83.13	6.01	3.16
計算値	83.02	6	3.33

30

【0219】

次に、電子写真感光体の作製方法について説明する。

<実施例1>

直径30mmのアルミニウムシリンダーに、下記組成の下引き層1用塗工液、下引き層2用塗工液、電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液及び架橋型電荷輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥し、0.7μmの下引き層1、3.5μmの下引き層2、電荷発生層、19μmの電荷輸送層、5.0μmの架橋型電荷輸送層を積層し、電子写真感光体を作製した。これを電子写真感光体1とする。架橋型電荷輸送層は、スプレー塗工してから20分間自然乾燥した後、メタルハライドランプ:160W/cm、照射強度:500mW/cm²、照射時間:60秒の条件で光照射を行なうことによって塗布膜を硬化させた。なお、各層の塗工後に指触乾燥を行った後、下引き層1は130℃、下引き層2は130℃、電荷発生層は130℃、電荷輸送層は130℃、架橋型電荷輸送層は130℃で加熱乾燥を行った。

40

【0220】

(下引き層1用塗工液)

N-メトキシメチル化ナイロン(FR101:鉛市製)	5部
メタノール	70部
n-ブタノール	30部

50

【0221】

(下引き層2用塗工液)

酸化チタン (CR-EL: 石原産業社製、平均一次粒径: 約 0.25 μm) 60部

アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分 50%)、大日本インキ化学工業製] 12部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミンL-145-60 (固形分 60%)、大日本インキ化学工業製] 7部

2-ブタノン 70部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約 2/1 である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約 1.5/1 である。 10

【0222】

(電荷発生層塗工液)

下記構造式 (I) のビスアゾ顔料 2.5部

ポリビニルブチラール (XYHL、UCC製) 0.5部

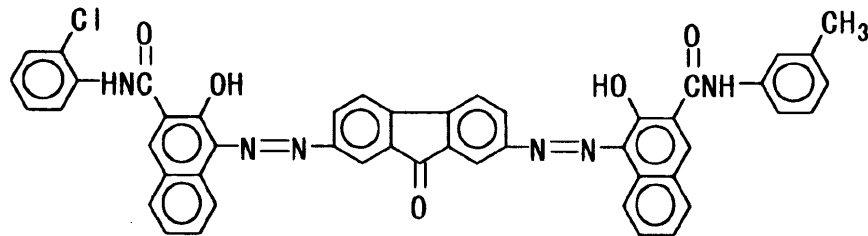
シクロヘキサノン 200部

メチルエチルケトン 80部

【0223】

【化38】

構造式 (I)



【0224】

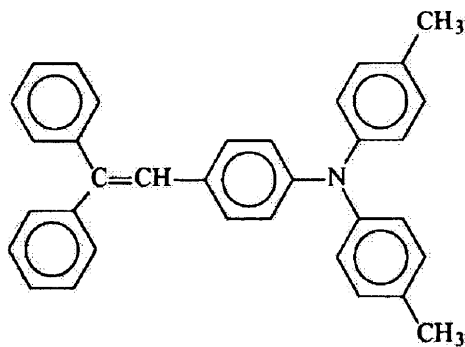
(電荷輸送層塗工液)

ポリカーボネート (TS2050: 帝人化成社製) 10部

下記構造式の電荷輸送物質 7部

【0225】

【化39】



【0226】

テトラヒドロフラン 100部

シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液 (KF-50 (100cs): 信越化学工業製) 0.2部 50

【0227】

(架橋型電荷輸送層用塗工液)

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

(トリメチロールプロパントリアクリレート(KAYARAD
TMPTA、日本化薬製)分子量:296、官能基数:3官能、
分子量/官能基数=99)

1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10部

(例示化合物No.54)

光重合開始剤 1部

(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製))

テトラヒドロフラン 100部

10

【0228】

<実施例2>

実施例1において、下引き層2塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体2を作製した。

【0229】

(下引き層2用塗工液)

酸化チタン(CREL:石原産業社製、平均一次粒径:約0.25μm)
80部

20

アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分
50%)、大日本インキ化学工業製] 14部メラミン樹脂[スーパーベッカミンL-145-60(固形分
60%)、大日本インキ化学工業製] 6部

2-ブタノン 90部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約2.5/1である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約2/1である。

【0230】

<実施例3>

実施例1において、下引き層1の膜厚を0.4μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体3を作製した。

30

【0231】

<実施例4>

実施例1において、下引き層1の膜厚を2.0μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体4を作製した。

【0232】

<実施例5>

実施例1において、下引き層2の塗工液を下記組成に変更し、膜厚を6μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体6を作製した。

【0233】

40

(下引き層2用塗工液)

酸化亜鉛(SAZEX4000:堺化学製) 60部

アルキッド樹脂[ベッコライトM6401-50-S(固形分
50%)、大日本インキ化学工業製] 14部メラミン樹脂[スーパーベッカミンL-121-60(固形分
60%)、大日本インキ化学工業製] 8部

2-ブタノン 90部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約1.3/1である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約1.5/1である。

【0234】

50

< 参考例 1 >

実施例 5 において、導電性支持体上に膜厚 8 μm の下引き層 2 を形成し、その上に 0.5 μm の下引き層 1 を積層した以外はすべて実施例 5 と同様にして電子写真感光体 6 を作製した。

【0235】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、下引き層 1 を形成しなかった以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 7 を作製した。

【0236】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、下引き層 2 を形成しなかった以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 8 を作製した。

【0237】

< 比較例 3 >

実施例 1 において、下引き層 1 と下引き層 2 をともに形成しなかった以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 9 を作製した。

【0238】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、下引き層 2 の塗工液を下記組成に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 10 を作製した。

【0239】

(下引き層 2 用塗工液)

アルキッド樹脂 [ベッコライト M6401-50-S (固形分 50%)、大日本インキ化学工業製]	14 部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L-121-60 (固形分 60%)、大日本インキ化学工業製]	8 部
2-ブタノン	140 部

無機顔料は無添加である。アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約 1.5 / 1 である。

【0240】

< 実施例 6 >

実施例 1 において、下引き層 1 用塗工液を下記組成のものに変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 11 を作製した。

【0241】

(下引き層 1 用塗工液)

N-メトキシメチル化ナイロン (FR101: 鉛市製)	5 部
酒石酸のメタノール溶液 (固形分 10%)	3 部
メタノール	70 部
n-ブタノール	30 部

【0242】

< 実施例 7 >

実施例 5 において、下引き層 1 用塗工液を下記組成のものに変更した以外は、すべて実施例 5 と同様にして電子写真感光体 12 を作製した。

【0243】

(下引き層 1 用塗工液)

N-メトキシメチル化ナイロン (FR101: 鉛市製)	5 部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L-145-60 (固形分 60%)、大日本インキ化学工業製]	8 部
酒石酸のメタノール溶液 (固形分 10%)	5 部
メタノール	120 部

10

20

30

40

50

n-ブタノール

50部

【0244】

<参考例2>

実施例1において、下引き層1用塗工液を下記組成のものに変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体13を作製した。

【0245】

(下引き層1用塗工液)

共重合ナイロン(アミランCM8000:東レ製)

5部

メタノール

70部

n-ブタノール

30部

10

【0246】

<参考例3>

感光体作製例13において、下引き層1の膜厚を0.4μmに変更した以外は、すべて感光体作製例13と同様にして電子写真感光体14を作製した。

【0247】

<参考例4>

感光体作製例13において、下引き層1の膜厚を1.1μmに変更した以外は、すべて感光体作製例13と同様にして電子写真感光体15を作製した。

【0248】

<実施例8>

実施例1において、架橋型電荷輸送層塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のモノマーに換え、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物No.138、10部に換えた以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体16を作製した。

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

ペンタエリスリトールテトラアクリレート(SR-295, 化薬サートマー製)

分子量: 352、官能基数: 4官能、分子量/官能基数=88

【0249】

<実施例9>

実施例1において、架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のモノマーに換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を7.0μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体17を作製した。

。

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(KAYARAD DPCHA-120、日本化薬製)

分子量: 1947、官能基数: 6官能、分子量/官能基数=325

【0250】

<実施例10>

実施例1において、架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記のモノマーに換え、光重合開始剤を下記の化合物1部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を9.0μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体18を作製した。

電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー 10部

カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(KAYARAD DPCHA-60、日本化薬製)

分子量: 1263、官能基数: 6官能、分子量/官能基数=211

光重合開始剤

1部

2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン

(イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

50

【0251】

<実施例11>

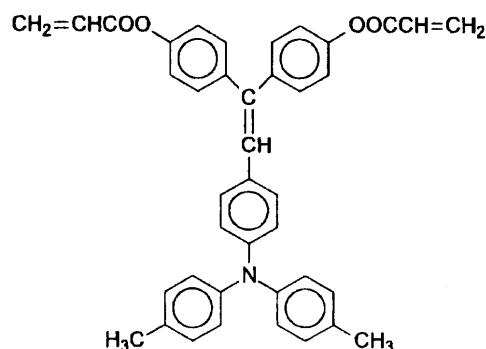
実施例1において、架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を1官能性の例示化合物No. 54、9部と下記構造の2官能性化合物1部とし、架橋型電荷輸送層の膜厚を6.0 μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体19を作製した。

- | | |
|--|----|
| 1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物
(例示化合物No. 54) | 9部 |
| 2官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 | 1部 |

【0252】

10

【化40】



20

【0253】

<比較例5>

実施例1の架橋型電荷輸送層用塗工液に含有される電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマーを下記構造式の電荷輸送性構造を有さない2官能のラジカル重合性モノマー10部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を6.0 μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体20を作製した。

- | | |
|-----------------------------|-----|
| 電荷輸送性構造を有さない2官能のラジカル重合性モノマー | 10部 |
|-----------------------------|-----|

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (和光純薬製)

30

分子量: 226、官能基数: 2官能、分子量/官能基数 = 113

【0254】

<比較例6>

実施例1において、架橋型電荷輸送層用塗工液の組成物である1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有させず、電荷輸送性構造を有さない3官能以上のラジカル重合性モノマー量を20部に換え、架橋型電荷輸送層の膜厚を4.5 μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体21を作製した。

【0255】

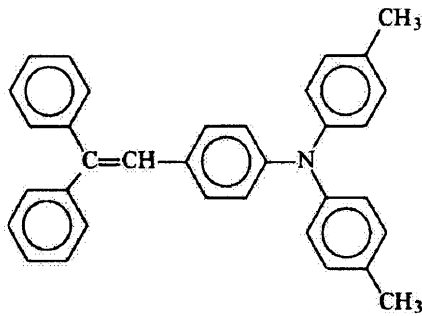
<比較例7>

実施例1において、架橋型電荷輸送層用塗工液の組成物である1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有させず、代わりに電荷輸送層用塗工液に含有されている下記構造式の低分子電荷輸送物質10部を含有させ、架橋型電荷輸送層の膜厚を5.5 μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体22を作製した。

40

【0256】

【化 4 1】



10

【0 2 5 7】

< 実施例 1 2 >

実施例 1 において、電荷輸送層塗工液を下記の組成のものに変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 2 3 を作製した。

【0 2 5 8】

(電荷輸送層塗工液)

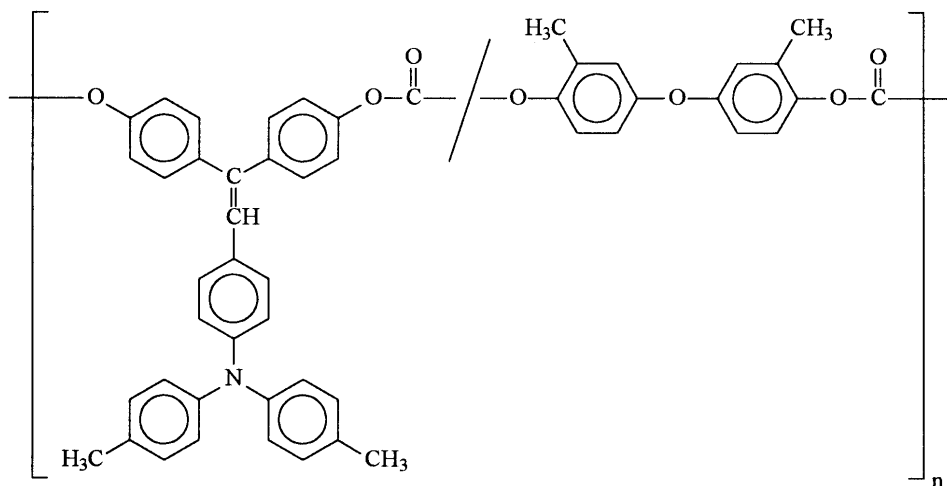
下記組成の高分子電荷輸送物質 (重量平均分子量: 約 1 3 5 0 0 0) 1 0 部

塩化メチレン 1 0 0 部

【0 2 5 9】

20

【化 4 2】



30

【0 2 6 0】

< 比較例 8 >

実施例 1 において架橋型電荷輸送層の代わりに下記組成の無機顔料含有電荷輸送層に換え、膜厚を 6. 0 μm に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 2 4 を作製した。

40

【0 2 6 1】

(無機顔料含有電荷輸送層塗工液)

アルミナ (平均一次粒径: 0. 4 μm 、スミコランダム

A A - 0 3 : 住友化学工業製) 2 部

湿潤分散剤 (固形分 5 0 %、B Y K - P 1 0 4 : B Y K ケミー製) 0. 0 2 5 部

ポリカーボネート (T S 2 0 5 0 : 帝人化成社製、粘度平均分子量: 5 万) 1 0 部

下記構造式の電荷輸送物質 7 部

シクロヘキサノン 5 0 0 部

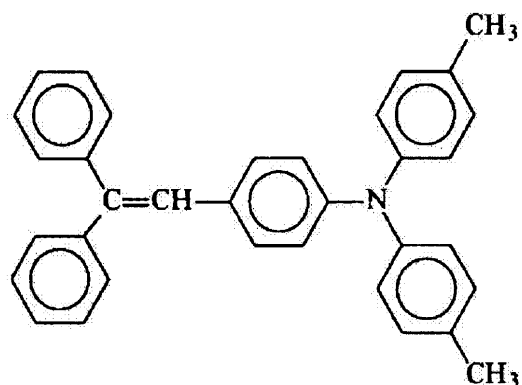
50

テトラヒドロフラン

150部

【0262】

【化43】



10

【0263】

<比較例9>

実施例1において、電荷輸送層の膜厚を19 μmとし、電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を塗布乾燥し、5 μmの保護層を設けた以外は実施例1と同様にして電子写真感光体25を作製した。

20

【0264】

(保護層塗工液)

メチルトリメトキシシラン

100部

3%酢酸

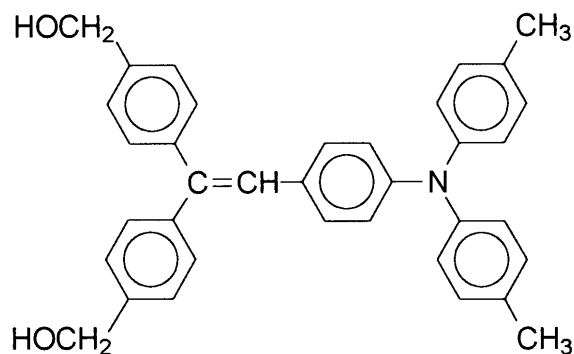
20部

下記構造の電荷輸送性化合物

35部

【0265】

【化44】



30

【0266】

<比較例10>

実施例1において、電荷輸送層の膜厚を24 μmとし、最表面に設けた架橋型電荷輸送層を形成しなかった以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体26を作製した。

40

【0267】

<参考例5>

実施例1において、下引き層1塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体27を作製した。

(下引き層1用塗工液)

アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)、大日本インキ化学工業製]

14部

50

メラミン樹脂〔スーパーベッカミン L-121-60（固形分
60％）、大日本インキ化学工業製〕 8部
2-ブタノン 110部

【0268】

<比較例11>

実施例1において、下引き層1塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体28を作製した。

（下引き層1用塗工液）

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均一次粒径：約0.25 μm） 15部 10
N-メトキシメチル化ナイロン（FR101：鉛市製） 5部
メタノール 70部
n-ブタノール 30部

【0269】

<実施例13>

実施例1において、下引き層2塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体29を作製した。

（下引き層2用塗工液）

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均一次粒径：約0.25 μm） 45部 20
酸化チタン（PT-401M：石原産業社製、平均一次粒径：約0.07 μm） 35部

アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分
50％）、大日本インキ化学工業製〕 16部
メラミン樹脂〔スーパーベッカミン L-145-60（固形分
60％）、大日本インキ化学工業製〕 9部
2-ブタノン 100部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約2/1である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約1.5/1である。D2/D1は0.28、無機顔料の混合比は約0.44である。 30

【0270】

<実施例14>

実施例1において、下引き層2塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして電子写真感光体30を作製した。

（下引き層2用塗工液）

酸化チタン（CR-EL：石原産業社製、平均一次粒径：約0.25 μm） 40部
酸化チタン（TTO-F1：石原産業社製、平均一次粒径：約0.04 μm） 40部
アルキッド樹脂〔ベッコライトM6401-50-S（固形分
50％）、大日本インキ化学工業製〕 16部 40
メラミン樹脂〔スーパーベッカミン L-145-60（固形分
60％）、大日本インキ化学工業製〕 9部
2-ブタノン 100部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約2/1である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約1.5/1である。D2/D1は0.16、無機顔料の混合比は約0.5である。

【0271】

<実施例15>

実施例1において、下引き層2塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実 50

施例 1 と同様にして電子写真感光体 3 1 を作製した。

(下引き層 2 用塗工液)

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
6 5 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分
5 0 %)、大日本インキ化学工業製] 1 4 部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分
6 0 %)、大日本インキ化学工業製] 1 3 部

2 - ブタノン 8 0 部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約 1 . 5 / 1 である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約 0 . 9 / 1 である。 10

【 0 2 7 2 】

< 実施例 1 6 >

実施例 1 において、下引き層 2 塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 3 2 を作製した。

(下引き層 2 用塗工液)

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
5 0 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分
5 0 %)、大日本インキ化学工業製] 2 5 部 20

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分
6 0 %)、大日本インキ化学工業製] 1 0 部

2 - ブタノン 7 0 部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約 0 . 9 / 1 である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約 2 / 1 である。

【 0 2 7 3 】

< 実施例 1 7 >

実施例 1 において、下引き層 2 塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 3 3 を作製した。

(下引き層 2 用塗工液)

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製、平均一次粒径 : 約 0 . 2 5 μ m)
1 2 5 部 30

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分
5 0 %)、大日本インキ化学工業製] 1 6 部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分
6 0 %)、大日本インキ化学工業製] 9 部

2 - ブタノン 1 4 0 部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約 3 . 1 / 1 である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約 1 . 5 / 1 である。

【 0 2 7 4 】 40

< 比較例 1 2 >

実施例 1 において、下引き層 2 塗工液を下記組成の塗工液に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして電子写真感光体 3 4 を作製した。

(下引き層 2 用塗工液)

有機顔料 (シリコーン樹脂微粒子 : 東芝シリコーン社製、平均一次粒径 : 約 0 . 5 μ m)
8 0 部

アルキッド樹脂 [ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0 - S (固形分
5 0 %)、大日本インキ化学工業製] 1 6 部

メラミン樹脂 [スーパーベッカミン L - 1 4 5 - 6 0 (固形分
6 0 %)、大日本インキ化学工業製] 9 部 50

2-ブタノン

140部

無機顔料とバインダー樹脂の容積比は、約2/1である。また、アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約1.5/1である。

【0275】

<比較例13>

参考例1において、下引き層2塗工液を下記組成の塗工液に変更し、下引き層2の膜厚を3.0 μmに変更した以外は、すべて参考例1と同様にして電子写真感光体35を作製した。

(下引き層2用塗工液)

アルキッド樹脂 [ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)、大日本インキ化学工業製]	10部
メラミン樹脂 [スーパーベッカミンL-145-60 (固形分60%)、大日本インキ化学工業製]	6部
2-ブタノン	90部

10

無機顔料は無添加である。アルキッド樹脂とメラミン樹脂の重量比は、約1.4/1である。

【0276】

<比較例14>

参考例1において、下引き層1塗工液を下記組成の塗工液に変更し、下引き層1の膜厚を1.0 μmにした以外は、すべて参考例1と同様にして電子写真感光体36を作製した。

20

(下引き層1用塗工液)

酸化チタン (CR-EL：石原産業社製、平均一次粒径：約0.25 μm)	15部
N-メトキシメチル化ナイロン (FR101：鉛市製)	5部
メタノール	70部
n-ブタノール	30部

【0277】

[実施例1~17、参考例1~5、比較例1~14]

以上のようにして作製した電子写真感光体1~36について、外観を目視で観察し、クラック、膜剥がれの有無を判断した。次に、有機溶剤に対する溶解性試験として、テトラヒドロフラン (以後THFと略す)、及びジクロロメタン (以後MDCと略す) を1滴滴下し、自然乾燥後の表面形状の変化を観察した。その結果を表3に示す。

30

【0278】

【表 3】

表3. 表面観察・溶解試験結果

実施例／ 比較例	感光体 No.	表面観察	溶解試験	
			THF	MDC
実施例1	1	良好	不溶性	不溶性
実施例2	2	良好	不溶性	不溶性
実施例3	3	良好	不溶性	不溶性
実施例4	4	良好	不溶性	不溶性
実施例5	5	良好	不溶性	不溶性
参考例1	6	良好	不溶性	不溶性
比較例1	7	良好	不溶性	不溶性
比較例2	8	良好	不溶性	不溶性
比較例3	9	良好	不溶性	不溶性
比較例4	10	良好	不溶性	不溶性
実施例6	11	良好	不溶性	不溶性
実施例7	12	良好	不溶性	不溶性
参考例2	13	良好	不溶性	不溶性
参考例3	14	良好	不溶性	不溶性
参考例4	15	良好	不溶性	不溶性
実施例8	16	良好	不溶性	不溶性
実施例9	17	良好	不溶性	不溶性
実施例10	18	良好	不溶性	不溶性
実施例11	19	良好	不溶性	不溶性
比較例5	20	クラックが発生した	不溶性	不溶性
比較例6	21	良好	不溶性	不溶性
比較例7	22	電荷輸送物質の析出により表面にくもりが見られた	可溶性	可溶性
実施例12	23	良好	不溶性	不溶性
比較例8	24	良好	可溶性	可溶性
比較例9	25	良好	不溶性	不溶性
比較例10	26	良好	可溶性	可溶性
参考例5	27	良好	不溶性	不溶性
比較例11	28	良好	不溶性	不溶性
実施例13	29	良好	不溶性	不溶性
実施例14	30	良好	不溶性	不溶性
実施例15	31	良好	不溶性	不溶性
実施例16	32	良好	不溶性	不溶性
実施例17	33	良好	不溶性	不溶性
比較例12	34	良好	不溶性	不溶性
比較例13	35	良好	不溶性	不溶性
比較例14	36	良好	不溶性	不溶性

【0279】

表3の結果より、実施例1～17に示される本発明の感光体は、架橋型電荷輸送層の形成時において、クラック、膜剥がれが発生せず、外観上良好な感光体が得られた。一方、比較例5の架橋型電荷輸送層成分として2官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を用いた感光体は架橋型電荷輸送層形成時にクラックが発生した。また、比較例7のように電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有させずに、低分子電荷輸送物質を含有させた場合には、電荷輸送物質が析出し、架橋が不十分となっていることがわ

かった。また、比較例 8 及び 10 に見られるように、表面層を硬化させない場合には、いずれも可溶性を示すことを確認した。

【0280】

また、以上のようにして作製した実施例 1～17 及び比較例 1～14 の電子写真感光体 1～36 をプロセスカートリッジに装着し、タンデム方式のフルカラーレーザープリンタ改造機にセットした。画像露光光源は 655nm の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる画像書き込み）を用い、帯電部材は帯電ローラーの両端の非画像形成領域に 50μm 厚の絶縁テープを巻き付けることにより感光体に近接配置させた。その際、DC バイアスは 750（－V）とし、AC バイアス（Vpp（Peak to peak）：1.8kV、周波数：900Hz）を重畳させ、現像バイアスは 500（－V）とした。各感光体サンプルを搭載したプロセスカートリッジは、それぞれ同じ現像剤を充填してシアンステーション、マゼンタステーション、シアンステーション、ブラックステーションにセットし、1万枚毎にステーションをローテーションさせながらトータル 10 万枚の画像出力を繰り返し行い、その後画像評価を行った。試験環境は、23℃ 60%RH で行った。なお、画像評価のレベルは、以下の 4 段階で表した。

◎：非常に良好なレベル

○：若干画質劣化が見られるが問題ないレベル

△：明らかに画像欠陥が認められるレベル

×：画像欠陥の影響が大きく画像品質が非常に悪いレベル。

また、試験前後の膜厚差から摩耗量を算出した。これらの結果を表 4－1、表 4－2 に示す。

【0281】

10

20

【表 4 - 1】

表4-1. 画像評価結果(その1)

実施例 ／ 比較例	感光体 No.	23°C60%RH				
		初期		10万枚印刷後		
		VL (-V)	画像評価	VL (-V)	画像評価	摩耗量 (μm)
実施例1	1	90	◎良好	90	◎良好	0.6
実施例2	2	80	◎良好	80	◎良好	0.6
実施例3	3	85	◎良好	85	◎良好	0.6
実施例4	4	120	○画像濃度低下	130	○画像濃度低下	0.6
実施例5	5	75	◎良好	75	○地汚れ	0.6
参考例1	6	125	○画像濃度低下	140	○画像濃度低下	0.6
比較例1	7	75	◎良好	75	△地汚れ △絶縁破壊による黒斑点	0.7
比較例2	8	130	×モアレ ○地汚れ ○画像濃度低下	150	×モアレ △地汚れ ○画像濃度低下	0.6
比較例3	9	125	×モアレ ×地汚れ ○画像濃度低下	140	×モアレ ×地汚れ (1万枚で中止)	0.1(1 万枚)
比較例4	10	180	×モアレ △画像濃度低下	220	×モアレ ×画像濃度低下 (1万枚で中止)	0.1 (1万枚)
実施例6	11	80	◎良好	80	◎良好	0.6
実施例7	12	95	◎良好	95	◎良好	0.6
参考例2	13	110	◎良好	110	◎良好	0.6
参考例3	14	95	◎良好	95	○地汚れ	0.6
参考例4	15	140	○画像濃度低下	150	○画像濃度低下	0.6
実施例8	16	90	◎良好	95	◎良好	0.5
実施例9	17	85	◎良好	85	○地汚れ	1.7
実施例10	18	90	◎良好	90	◎良好	1
実施例11	19	95	◎良好	95	◎良好	1.5

【表 4 - 2】

表4-2. 画像評価結果(その2)

比較例5	20	70	◎良好	70	×地汚れ	4.1
比較例6	21	180	△画像濃度低下	220	×画像濃度低下 (1万枚で中止)	0. 0 (1万枚)
比較例7	22	105	△地汚れ	130	×地汚れ △解像度低下	2.9
実施例12	23	85	◎良好	85	◎良好	0.5
比較例8	24	90	◎良好	135	×地汚れ △フィルミング △スジ状画像欠陥	4.8
比較例9	25	100	◎良好	100	△解像度低下 △フィルミング	0.9
比較例10	26	65	△斑点状画像欠陥	75	△斑点状画像欠陥 ×地汚れ (1万枚で中止)	異物付着により 測定不
参考例 5	27	110	○画像濃度低下	110	○画像濃度低下	0.6
比較例11	28	85	○地汚れ	85	△地汚れ	0.6
実施例13	29	80	◎良好	80	◎良好	0.6
実施例14	30	90	○モアレ	90	○モアレ	0.6
実施例15	31	110	○画像濃度低下	110	○画像濃度低下	0.6
実施例16	32	140	○画像濃度低下	140	○画像濃度低下	0.6
実施例17	33	80	◎良好	80	○地汚れ	0.6
比較例12	34	160	△画像濃度低下	200	×画像濃度低下 △地汚れ	0.6
比較例13	35	170	×モアレ △画像濃度低下	210	×モアレ ×画像濃度低下 (1万枚で中止)	0. 1 (1万枚)
比較例14	36	100	○地汚れ	100	×地汚れ	0.6

【0283】

本発明の電子写真感光体は、10万枚に及ぶ印刷を行っても高い耐摩耗性を有し、かつ地汚れの少ない良好な画像品質を維持し、さらに、クリーニング性が良好でフィルミングや画像流れ等の副作用も見られなかった。一方、下引き層が単層だったり、下引き層を形成しなかったり、いずれの下引き層に無機顔料を含有させた場合には、地汚れの耐久性が大幅に低下した。一方、いずれの下引き層に無機顔料を含有させない場合には、初期からモアレが発生したり、著しい露光部電位上昇により画像濃度が低下し、画質劣化を引き起こした。また、最表面層の架橋型電荷輸送層において、電荷輸送性構造を有さない3官能のラジカル重合性モノマーの代わりに、2官能のラジカル重合性モノマーを用いたり、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の代わりに、低分子電荷輸送物質を含有させた場合には、耐摩耗性が大幅に低下し、地汚れの発生が顕著に見られた。さらに、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有させない場合には、著しい露光部電位上昇を引き起こし、画像濃度が低下した。本発明において、無機顔料を含有している層と含有していない層の少なくとも2層からなる下引き層と、さらに最表面には

電荷輸送性構造を有しない３官能以上のラジカル重合性モノマーと１官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することによって得られる架橋型電荷輸送層を組み合わせることによって、地汚れの抑制と耐摩耗性の向上が実現され、さらにフィルミングやクリーニング不良、異物付着等の画像欠陥の発生なしに、長期に渡り高画質画像を安定に得ることが可能な電子写真感光体、並びにそれを用いた画像形成装置が実現された。

【産業上の利用可能性】

【０２８４】

本発明の感光体は、長期繰り返し使用においても地汚れの発生を抑制することが可能であり、また露光部電位の経時変動が非常に少なく、画像流れやフィルミング等の画像欠陥の発生をも抑制でき、高画質画像を長期に渡って安定に出力可能であるため、画像形成装置の小型化及び高速化を実現することが可能となった。特に、感光体の耐久性及び画質安定性の要求度が高い、タンデム方式のフルカラー画像形成装置や高速の画像形成装置に対し有効に使用することができる。

【符号の説明】

【０２８５】

(図１～５について)

- | | | |
|-------------|--------------|----|
| １ | 感光体 | |
| ２ | 除電ランプ | |
| ３ | 帯電ローラ | 20 |
| ５ | 画像露光部 | |
| ６ | 現像ユニット | |
| ７ | 転写前チャージャ | |
| ８ | レジストローラ | |
| ９ | 転写紙 | |
| １０ | 転写チャージャ | |
| １１ | 分離チャージャ | |
| １２ | 分離爪 | |
| １３ | クリーニング前チャージャ | |
| １４ | ファーブラシ | 30 |
| １５ | クリーニングブラシ | |
| ２１ | ギャップ形成部材 | |
| ２２ | 金属シャフト | |
| ２３ | 画像形成領域 | |
| ２４ | 非画像形成領域 | |
| １０１ | 感光体 | |
| １０２ | 帯電手段 | |
| １０３ | 露光手段 | |
| １０４ | 現像手段 | |
| １０５ | 転写手段 | 40 |
| １０６ | 転写手段 | |
| １０７ | クリーニング手段 | |
| (図６について) | | |
| １Ｃ、１Ｍ、１Ｙ、１Ｋ | 感光体 | |
| ２Ｃ、２Ｍ、２Ｙ、２Ｋ | 帯電部材 | |
| ３Ｃ、３Ｍ、３Ｙ、３Ｋ | レーザー光 | |
| ４Ｃ、４Ｍ、４Ｙ、４Ｋ | 現像部材 | |
| ５Ｃ、５Ｍ、５Ｙ、５Ｋ | クリーニング部材 | |
| ６Ｃ、６Ｍ、６Ｙ、６Ｋ | 画像形成要素 | |
| １０ | 転写搬送ベルト | 50 |

1 1 C、1 1 M、1 1 Y、1 1 K 転写ブラシ

1 2 定着装置

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 2 8 6】

【特許文献 1】特開昭 4 7－6 3 4 1 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 0－6 6 2 5 8 号公報

【特許文献 3】特開昭 5 2－1 0 1 3 8 号公報

【特許文献 4】特開昭 5 8－1 0 5 1 5 5 号公報

【特許文献 5】特開昭 5 1－6 5 9 4 2 号公報

10

【特許文献 6】特開昭 5 2－8 2 2 3 8 号公報

【特許文献 7】特開昭 5 5－1 1 3 0 4 5 1 号公報

【特許文献 8】特開昭 5 8－9 3 0 6 2 号公報

【特許文献 9】特開昭 5 8－5 8 5 5 6 号公報

【特許文献 1 0】特開昭 6 0－1 1 1 2 5 5 号公報

【特許文献 1 1】特開昭 5 9－1 7 5 5 7 号公報

【特許文献 1 2】特開昭 6 0－3 2 0 5 4 号公報

【特許文献 1 3】特開昭 6 4－6 8 7 6 2 号公報

【特許文献 1 4】特開昭 6 4－6 8 7 6 3 号公報

20

【特許文献 1 5】特開昭 6 4－7 3 3 5 2 号公報

【特許文献 1 6】特開昭 6 4－7 3 3 5 3 号公報

【特許文献 1 7】特開平 1－1 1 8 8 4 8 号公報

【特許文献 1 8】特開平 1－1 1 8 8 4 9 号公報

【特許文献 1 9】特開昭 5 8－9 5 3 5 1 号公報

【特許文献 2 0】特開昭 5 9－9 3 4 5 3 号公報

【特許文献 2 1】特開平 4－1 7 0 5 5 2 号公報

【特許文献 2 2】特開平 6－2 0 8 2 3 8 号公報

【特許文献 2 3】特開平 6－2 2 2 6 0 0 号公報

【特許文献 2 4】特開平 8－1 8 4 9 7 9 号公報

【特許文献 2 5】特開平 9－4 3 8 8 6 号公報

30

【特許文献 2 6】特開平 9－1 9 0 0 0 5 号公報

【特許文献 2 7】特開平 9－2 8 8 3 6 7 号公報

【特許文献 2 8】特開平 5－8 0 5 7 2 号公報

【特許文献 2 9】特開平 6－1 9 1 7 4 号公報

【特許文献 3 0】特開平 9－2 6 5 2 0 2 号公報

【特許文献 3 1】特開 2 0 0 2－1 0 7 9 8 4 号公報

【特許文献 3 2】特許第 2 7 1 8 0 4 4 号公報

【特許文献 3 3】特許第 3 0 8 6 9 6 5 号公報

【特許文献 3 4】特許第 3 2 2 6 1 1 0 号公報

【特許文献 3 5】特開昭 5 6－4 8 6 3 7 号公報

40

【特許文献 3 6】特開昭 6 4－1 7 2 8 号公報

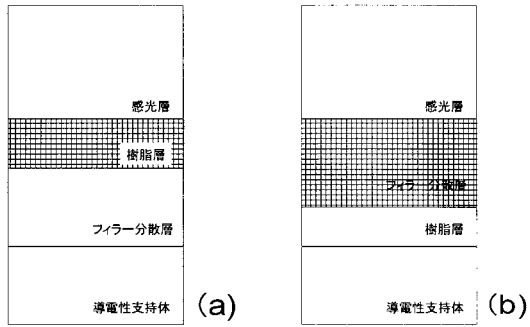
【特許文献 3 7】特開平 4－2 8 1 4 6 1 号公報

【特許文献 3 8】特許第 3 2 6 2 4 8 8 号公報

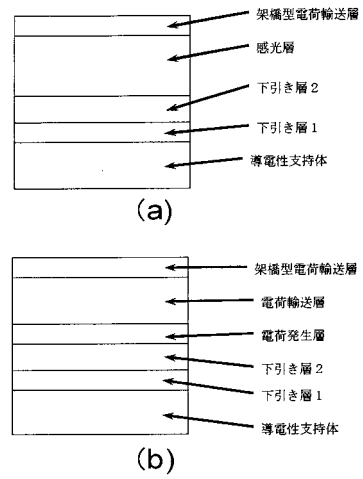
【特許文献 3 9】特許第 3 1 9 4 3 9 2 号公報

【特許文献 4 0】特開 2 0 0 0－6 6 4 2 5 号公報

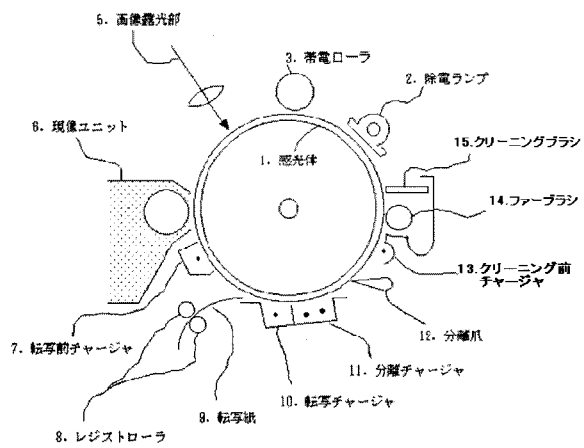
【図 1】



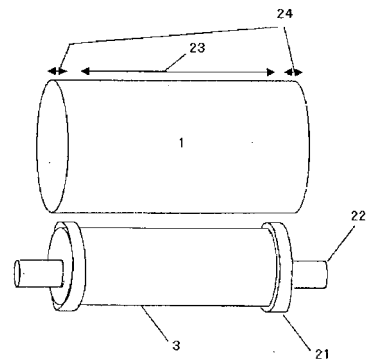
【図 2】



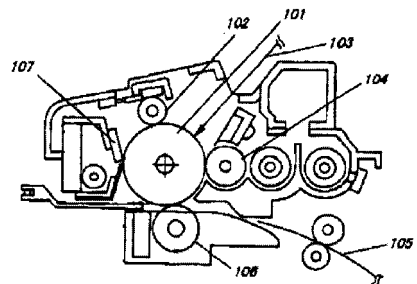
【図 3】



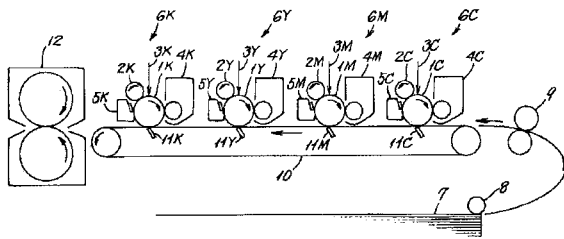
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	G 0 3 G 5/14 1 0 1 E	
	G 0 3 G 5/147 5 0 2	
	G 0 3 G 5/147 5 0 4	

(72)発明者 鈴木 哲郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 大田 勝一
東京都中央区銀座7-11-15

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA42 AA43 AA44 AA45 AA50 BB28