



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0047546
(43) 공개일자 2014년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 5/02 (2006.01) *G03G 5/04* (2006.01)
G03G 15/06 (2006.01) *G03G 21/18* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-0121047
(22) 출원일자 2013년10월11일
 심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
 JP-P-2012-227217 2012년10월12일 일본(JP)
 JP-P-2013-188430 2013년09월11일 일본(JP)

- (71) 출원인
 캐논 가부시끼가이사
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
(72) 발명자
 다나카 마사토
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
 캐논 가부시끼가이사 내
 노나카 마사키
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고
 캐논 가부시끼가이사 내
(74) 대리인
 박충범, 장수길

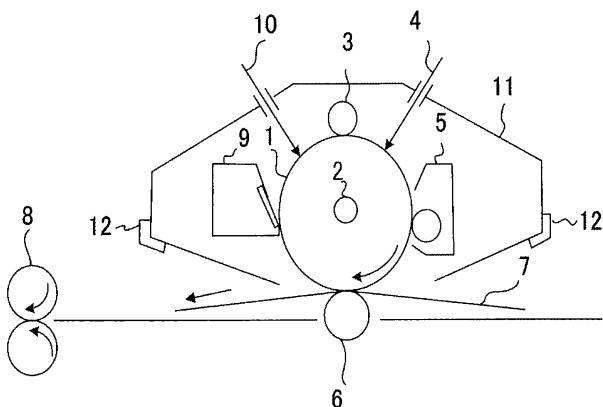
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 전자 사진 감광 부재, 전자 사진 감광 부재의 제조 방법, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치, 및 그에 흡착된 화합물을 갖는 입자

(57) 요 약

실리카 입자; 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 함유한 표면층을 포함하되, 상기 실리카 입자가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $4 \mu\text{m}$ 이하의 체적 평균 입자경, 및 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖고, 상기 화합물 A가 3급 아민 화합물 및/또는 우레아 화합물이고, 상기 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 전자 사진 감광 부재를 제공한다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

지지체; 및

상기 지지체 상에 형성된 감광층을 포함한 전자 사진 감광 부재로서,

상기 전자 사진 감광 부재의 표면층이

실리카 입자; 및

각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 함유하고,

상기 실리카 입자가 0.1 μm 이상 4 μm 이하의 체적 평균 입자경, 및 400 m^2/g 이상 1000 m^2/g 이하의 비표면적을 갖고,

상기 화합물 A가 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 전자 사진 감광 부재.

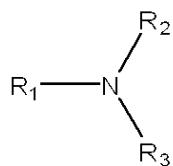
청구항 2

제1항에 있어서, 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 3급 아민 화합물인 전자 사진 감광 부재.

청구항 3

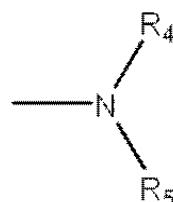
제1항에 있어서, 3급 아민 화합물이 하기 화학식 (1)로 제시되는 화합물인 전자 사진 감광 부재:

<화학식 1>

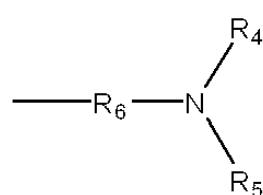


화학식 (1)에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬기, 치환 또는 비치환 아릴기, 또는 하기 화학식 (2) 또는(3)으로 제시되는 1가 기를 나타내고:

<화학식 2>



<화학식 3>



화학식 (2) 및(3)에서, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬기 또는 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내고, R_6 은 치환 또는 비치환 알킬렌기, 치환 또는 비치환 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 알킬렌기와 치

환 또는 비치환 아릴렌기를 조합함으로써 생성된 2가 기를 나타낸다.

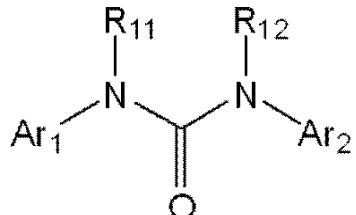
청구항 4

제1항에 있어서, 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 우레아 화합물인 전자 사진 감광 부재.

청구항 5

제1항에 있어서, 우레아 화합물이 하기 화학식 (4)로 제시되는 화합물인 전자 사진 감광 부재:

<화학식 4>

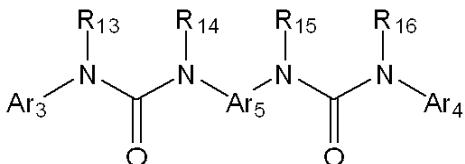


화학식 (4)에서, R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 알킬기를 나타내고, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다.

청구항 6

제1항에 있어서, 우레아 화합물이 하기 화학식 (5)로 제시되는 화합물인 전자 사진 감광 부재:

<화학식 5>



화학식 (5)에서, R_{13} 내지 R_{16} 은 각각 독립적으로 알킬기를 나타내고, Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내고, Ar_5 는 치환 또는 비치환 아릴렌기를 나타낸다.

청구항 7

제6항에 있어서, Ar_3 및 Ar_4 가 각각 치환 또는 비치환 폐닐기를 나타내고, Ar_5 가 폐닐렌기를 나타내고, R_{13} 내지 R_{16} 이 각각 메틸기를 나타내는 전자 사진 감광 부재.

청구항 8

제1항에 있어서, 실리카 입자가 550 m^2/g 이상 1000 m^2/g 이하의 비표면적을 갖는 전자 사진 감광 부재.

청구항 9

제1항에 있어서, 실리카 입자가 포어를 갖고 평균 포어 직경이 5 nm 이하인 전자 사진 감광 부재.

청구항 10

제1항에 있어서, 실리카 입자 및 각 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자 100 질량부를 기준으로 10 질량% 이상 50 질량% 이하의 양으로 화합물 A가 각 실리카 입자에 흡착된 전자 사진 감광 부재.

청구항 11

제1항에 따른 전자 사진 감광 부재; 및 대전 디바이스, 현상 디바이스, 전사 디바이스, 및 클리닝 디바이스로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 디바이스를 일체형으로 지지하는, 전자 사진 장치의 본체에 탈착가

능하게 장착될 수 있는 프로세스 카트리지.

청구항 12

제1항에 따른 전자 사진 감광 부재; 대전 디바이스; 상 노광 디바이스; 현상 디바이스; 및 전사 디바이스를 포함하는 전자 사진 장치.

청구항 13

실리카 입자; 및

실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함하는 입자로서,

상기 실리카 입자가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $4 \mu\text{m}$ 이하의 체적 평균 입자경, 및 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖고,

상기 화합물 A가 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 입자.

청구항 14

지지체 및 상기 지지체 상에 형성된 감광층을 포함한 전자 사진 감광 부재의 제조 방법으로서,

실리카 입자 및 화합물 A를 용매 중에 혼합하고 이어서 밀링함으로써 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 얻는 단계;

실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 함유한 표면층용 도포액을 조제하는 단계;

상기 표면층용 도포액의 도막을 형성하는 단계; 및

상기 도막을 건조시킴으로써 표면층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 실리카 입자가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $4 \mu\text{m}$ 이하의 체적 평균 입자경, 및 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖고,

상기 화합물 A가 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 전자 사진 감광 부재의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 전자 사진 감광 부재 및 전자 사진 감광 부재의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그에 흡착된 화합물을 갖는 입자에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

전자 사진 장치에 탑재된 전자 사진 감광 부재로서, 유기 광도전성 물질(전하 발생 물질)을 함유한 전자 사진 감광 부재가 알려져 있고, 이는 지금까지 폭넓게 연구되어 왔다. 특히, 전자 사진 감광 부재의 수명을 늘리고 고화질화를 이루기 위해, 전자 사진 감광 부재의 내구성을 향상시키려는 시도가 이루어져 왔다.

[0003]

전자 사진 감광 부재의 수명을 연장시키는 방법으로서, 예를 들어 전하 수송층에 사용되는 수지를 강화시켜 경화성 보호층을 도입하는 것을 포함하는 방법이 제안되어 왔다. 그러나, 층의 내마모성을 향상시킨 경우 화상 결손(image deletion)이 발생하는 문제가 있다. 화상 결손은 정전 잠상이 희미해짐으로 인해 출력 화상이 희미해지게 되는 현상이다. 이 현상은 다음에 의해 야기되는 것으로 여겨진다: 대전에 의해 생성되는 방전 생성물이 전자 사진 감광 부재의 표면 상에 남아 전자 사진 감광 부재의 표면의 구성 재료의 성질을 변화시킨다.

[0004]

화상 결손을 억제하는 방법으로서, 전자 사진 감광 부재에 산화방지제 또는 염기성 화합물을 함유시키는 것을 포함하는 방법이 주어진다. 일본 특허 출원 공보 제2007-279678호에서는 경화성 수지를 함유한 전자 사진

감광 부재의 표면층에 특정 아민 화합물을 함유시켜 화상 결손을 억제하는 것을 포함하는 방법을 제안한다. 또한, 일본 특허 출원 공개 공보 제2011-118046호에서는 중공 입자가 화상 결손의 억제에 유효한 물질을 지지하게 하는 것을 포함하는 제조 방법을 제안한다. 또한, 일본 특허 출원 공개 공보 제2010-139618호에서는 기계적 내구성과 화상 결손의 억제를 개선하기 위해 금속 산화물 입자 및 산 소거제(acid scavenger)를 함유한 보호층을 제안한다.

[0005] 그러나, 본 발명의 발명자들의 검토 결과, 일본 특허 출원 공개 공보 제2007-279678호 및 제2010-139618호에 기재된 바와 같이 3급 아민 화합물 또는 산화방지제를 첨가한 경우, 전위 안정성 및 화상 결손의 억제 효과가 충분하지 않고, 일부 경우에 경화가 충분히 진행되지 않아, 그 결과 기계적 내구성이 쉽게 저하되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 일본 특허 출원 공개 공보 제2011-118046호에 기재된 전자 사진 감광 부재는 화상 결손의 억제에 유효한 물질을 중공 입자의 표면 상에 함유하지 않기 때문에, 전위 안정성 및 경화에 미치는 영향은 덜하지만 일부 경우에 화상 결손의 억제 효과가 충분하지 않은 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

[0006] 앞서 말한 것을 고려하여, 본 발명은 기계적 내구성 및 전위 안정성이 뛰어나고, 화상 결손을 억제하는 것이 가능한 전자 사진 감광 부재, 및 전자 사진 감광 부재의 제조 방법을 제공하는 것에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 전자 사진 감광 부재를 각각 갖는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공하는 것에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그에 흡착된 화합물을 갖는 입자를 제공하는 것에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 한 측면에 따라, 지지체; 및 그 지지체 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자 사진 감광 부재로서; 이 전자 사진 감광 부재의 표면층이 실리카 입자; 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 함유하고, 상기 실리카 입자가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $4 \mu\text{m}$ 이하의 체적 평균 입자경, 및 $400 \text{ m}^3/\text{g}$ 이상 $1000 \text{ m}^3/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖고, 상기 화합물 A가 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이고, 상기 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는 전자 사진 감광 부재가 제공된다.

[0008] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 상술한 전자 사진 감광 부재; 및 대전 디바이스, 현상 디바이스, 전사 디바이스, 및 클리닝 디바이스로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 디바이스를 일체형으로 지지하는, 전자 사진 장치의 본체에 탈착가능하게 장착될 수 있는 프로세스 카트리지가 제공된다.

[0009] 본 발명의 추가적 측면에 따라, 상술한 전자 사진 감광 부재; 대전 디바이스; 상 노광 디바이스; 현상 디바이스; 및 전사 디바이스를 포함한 전자 사진 장치가 제공된다.

[0010] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 실리카 입자가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $4 \mu\text{m}$ 이하의 체적 평균 입자경, 및 $400 \text{ m}^3/\text{g}$ 이상 $1000 \text{ m}^3/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖고, 화합물 A가 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이고, 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는, 실리카 입자; 및 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자가 제공된다.

[0011] 본 발명의 추가 측면에 따라, 지지체 및 그 지지체 상에 형성된 감광층을 포함한 전자 사진 감광 부재의 제조 방법으로서, 이 제조 방법이 실리카 입자 및 화합물 A를 용매 중에 혼합하고 이어서 밀링함으로써, 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 얻고; 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 함유한 표면층용 도포액을 조제하고; 표면층용 도포액의 도막을 형성하고; 그 도막을 건조시켜 표면층을 형성하는 것을 포함하되, 여기서 상기 실리카 입자가 $0.1 \mu\text{m}$ 이상 $4 \mu\text{m}$ 이하의 체적 평균 입자경, 및 $400 \text{ m}^3/\text{g}$ 이상 $1000 \text{ m}^3/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖고, 상기 화합물 A가 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이고, 상기 화합물 A가 150 이상 550 이하의 분자량을 갖는, 전자 사진 감광 부재의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 본 발명에 따라, 전자 사진 감광 부재의 표면층에 상기 언급한 입자를 사용함으로써 고속 출력 속도 복사기나 프린터에서 장기 사용한 경우에도 기계적 내구성, 전기적 내구성, 및 화상 결손의 억제를 높은 수준에서 만족시키는 고성능 전자 사진 감광 부재, 및 전자 사진 감광 부재의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라, 상기 전자 사진 감광 부재를 각각 갖는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치가 제공된다. 더 추가로, 본 발명에 따라, 기계적 내구성을 향상시키고 화상 결손을 억제할 수 있는 고기능 입자가 제공된다.

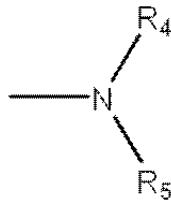
[0013] 본 발명의 추가의 특징은 첨부한 도면을 참고하여 하기 예시적 실시양태의 설명으로부터 자명하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1a 및 1b는 본 발명에 따른 전자 사진 감광 부재의 층 구성의 일례를 각각 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 전자 사진 감광 부재를 갖는 프로세스 카트리지를 포함한 전자 사진 장치의 개략적 구성의 일례를 나타내는 도면이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0015] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 지지체 및 그 지지체 상에 형성된 감광층을 포함한 전자 사진 감광 부재에서, 전자 사진 감광 부재의 표면층은 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 함유한다. 실리카 입자는 0.1 μm 내지 4 μm 의 체적 평균 입자경, 및 400 m^2/g 내지 1000 m^2/g 의 비표면적을 갖는다. 화합물 A는 150 내지 550의 분자량을 갖고, 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0017] 본 발명의 발명자들은 본 발명의 전자 사진 감광 부재가 기계적 내구성 및 전위 안정성을 향상시키고, 화상 결손을 억제할 수 있는 이유를 이하에서 설명한다.
- [0018] 전자 사진 감광 부재의 표면층에 산화방지제 및 염기성 화합물을 함유시킴으로써 화상 결손을 억제할 수 있다고 보고되어 있다. 그러나, 단순히 표면층에 산화방지제 및 염기성 화합물을 함유시킨 경우, 전자 사진 감광 부재의 전위 안정성 및 기계적 내구성을 대부분의 경우에 저하된다. 전자 사진 감광 부재의 기계적 내구성을 향상시키기 위해, 산화방지제 및 염기성 화합물을 경화성 수지와 조합하는 기법이 있다. 상기 기법에 따르면, 산화방지제 및 염기성 화합물을 경화 반응을 억제하고, 그 결과 전자 사진 감광 부재의 기계적 내구성을 쉽게 저하될 수 있다.
- [0019] 앞서 말한 것을 고려하여, 본 발명의 발명자들은 상기 언급한 범위의 체적 평균 입자경 및 상기 언급한 범위의 비표면적을 가진 포어를 다수 갖는 다공성 실리카 입자; 및 화상 결손의 억제 효과가 높고 각각의 실리카 입자에 대한 흡착력이 강한, 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 이용했다. 본 발명의 발명자들은 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자를 표면층에 함유시킨 경우 화상 결손의 억제 효과가 발현되는 것을 발견했다. 본 발명의 발명자들은, 또 다른 효과로서, 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자(이하, 때때로 "흡착 입자"로 지칭함)를 이용함으로써 전자 사진 감광 부재의 전위 안정성을 해치지 않으면서 기계적 내구성을 향상시킬 수 있다고 생각했다.
- [0020] 실리카 입자가 550 m^2/g 내지 1000 m^2/g 의 비표면적을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 실리카 입자가 3 μm 내지 4 μm 의 체적 평균 입자경 및 500 m^2/g 내지 760 m^2/g 의 비표면적을 갖는 것이 더욱 더 바람직하다. 실리카 입자가 550 m^2/g 내지 1000 m^2/g 의 비표면적을 갖는 것이 더욱 바람직한 이유는 다음에 있다: 흡착 입자에서, 전자 사진 감광 부재의 표면층에 함유된 화합물 A에 대한 실리카 입자의 접촉 면적이 증가하여, 화상 결손의 억제 효과가 향상된다.
- [0021] 또한, 실리카 입자에 흡착되는 화합물 A의 양이 많아지기 때문에 실리카 입자가 포어와 5 nm 이하의 평균 포어 직경을 갖는 것이 바람직하고, 실리카 입자가 1 nm 내지 5 nm의 평균 포어 직경을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 그 중에서, 3 nm 내지 6 nm의 평균 포어 직경을 갖는 실리카 입자가 바람직하고, 3 nm 내지 5 nm의 평균 포어 직경을 갖는 실리카 입자가 더욱 바람직하다.
- [0022] 화합물 A는 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종이고, 150 내지 550의 분자량을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 화합물 A는 240 내지 448의 분자량을 갖는다.
- [0023] 150 내지 550의 분자량을 갖는 3급 아민 화합물 중에서, 하기 화학식 (1)로 제시되는 화합물이 전위 안정성의 저하가 덜하고 화상 결손의 억제 효과가 높기 때문에 더욱 바람직하다.
- [0024] [화학식 1]
- $$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ \text{R}_1 - \text{N} \\ | \\ \text{R}_3 \end{array}$$
- [0025]
- [0026] 화학식 (1)에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬기, 치환 또는 비치환 아릴기, 또는 하기

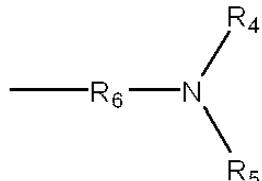
화학식 (2) 또는(3)으로 제시되는 1가 기를 나타낸다.

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] [화학식 3]



[0030]

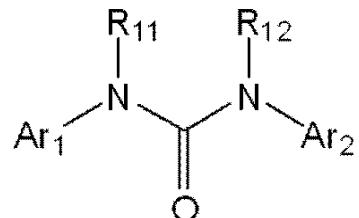
[0031] 화학식 (2) 및(3)에서, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬기 또는 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다. R₆은 치환 또는 비치환 알킬렌기, 치환 또는 비치환 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 알킬렌기와 치환 또는 비치환 아릴렌기를 조합함으로써 생성된 2가 기를 나타낸다.

[0032]

또한, 150 내지 550의 분자량을 갖는 우레아 화합물 중에서, 하기 화학식 (4)로 제시되는 화합물이 더욱 바람직하다.

[0033]

[화학식 4]



[0034]

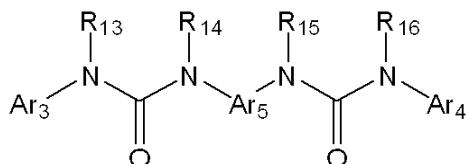
[0035] 화학식 (4)에서, R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 알킬기를 나타낸다. Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다.

[0036]

또한, 150 내지 550의 분자량을 갖는 우레아 화합물 중에서, 하기 화학식 (5)로 제시되는 화합물이 더욱 바람직하다.

[0037]

[화학식 5]



[0038]

[0039] 화학식 (5)에서, R₁₃ 내지 R₁₆은 각각 독립적으로 알킬기를 나타낸다. Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 아릴기를 나타낸다. Ar₅는 치환 또는 비치환 아릴렌기를 나타낸다.

[0040]

또한, 화학식 (5)에서, Ar₃ 및 Ar₄가 각각 치환 또는 비치환 페닐기를 나타내고, Ar₅가 페닐렌기를 나타내고, R₁₃ 내지 R₁₆이 각각 메틸기를 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

[0041]

또한, 상기 화합물 A의 흡착량은 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자 100 질량부에 대해 10 질량% 내지 50 질량%(10 질량부 내지 50 질량부)인 것이 기계적 강도 및 화상 결손의 억제 둘

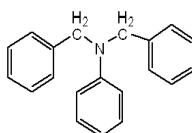
다를 만족시킨다는 관점에서 바람직하다. 상기 흡착량은 더욱 바람직하게는 11 질량% 내지 40 질량%(11 질량부 내지 40 질량부)이다.

[0042] 화학식 (1) 내지 (5)에서 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, 및 n-프로필기가 포함된다. 치환기를 갖는 알킬기의 예로는 메톡시메틸기 및 에톡시메틸기와 같은 알콕시-치환된 알킬기; 트리플루오로메틸기 및 트리클로로메틸기와 같은 할로겐-치환된 알킬기; 및 벤질기, 페네틸기, 및 p-메틸벤질기와 같은 아릴-치환된 알킬기가 포함된다.

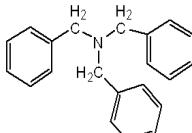
[0043] 화학식 (1) 내지 (5)에서 아릴기의 예로는 폐닐기, 비페닐릴기, 플루오레닐기, 및 나프틸렌기가 포함된다. 치환기를 갖는 아릴기의 예로는 톨릴기 및 자일릴기와 같은 알킬-치환된 아릴기; 메톡시페닐기 및 에톡시페닐기와 같은 알콕시-치환된 아릴기; 디메틸아미노페닐기, 메틸아미노페닐기, 및 디에틸아미노페닐기와 같은 알킬아미노-치환된 아릴기; 및 클로로페닐기 및 브로모페닐기와 같은 할로겐-치환된 아릴기가 포함된다.

[0044] 화학식 (3) 및(5)에서 아릴렌기의 예로는 폐닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 및 폐난트렌기가 포함된다. 치환기를 갖는 아릴렌기의 예로는 메틸페닐렌기와 같은 알킬-치환된 아릴렌기; 및 클로로페닐렌기와 같은 할로겐-치환된 아릴렌기가 포함된다.

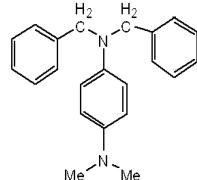
[0045] 이하에서, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 150 내지 550의 분자량을 갖는 3급 아민 화합물 및 우레아 화합물의 구체적인 예(예시 화합물)를 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다.



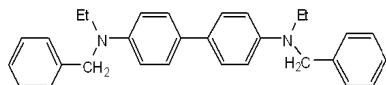
예시 화합물 (1-1)



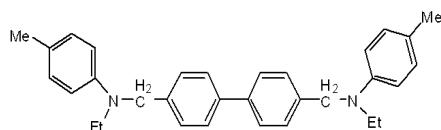
예시 화합물 (1-2)



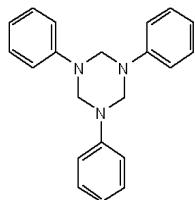
예시 화합물 (1-3)



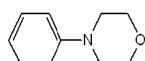
예시 화합물 (1-4)



예시 화합물 (1-5)

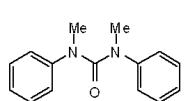


예시 화합물 (1-6)

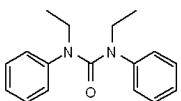


예시 화합물 (1-7)

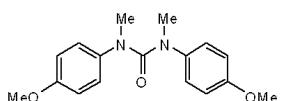
[0046]



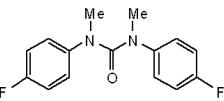
예시 화합물 (2-1)



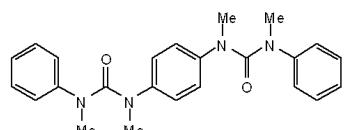
예시 화합물 (2-2)



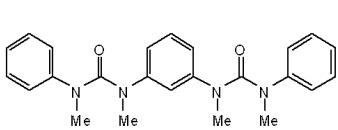
예시 화합물 (2-3)



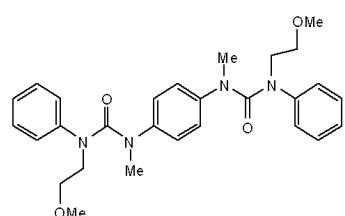
예시 화합물 (2-4)



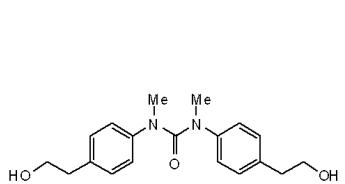
예시 화합물 (2-5)



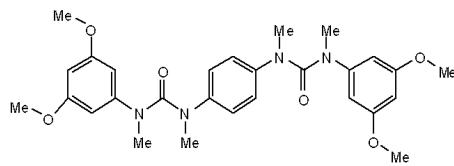
예시 화합물 (2-6)



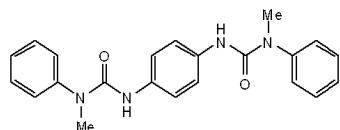
예시 화합물 (2-7)



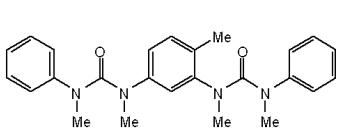
예시 화합물 (2-8)



예시 화합물 (2-9)



예시 화합물 (2-10)



예시 화합물 (2-11)



예시 화합물 (2-12)

[0047]

[0048] 상기 언급한 예시 화합물에서, Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0049]

상기 언급한 화합물 중에서, 예시 화합물 (1-1) 내지 (1-5)는 3급 아민 화합물로서 그리고 예시 화합물 (2-1) 내지 (2-9)는 우레아 화합물로서 더욱 바람직한데 본 발명의 효과가 충분히 얻어지기 때문이다. 특히, 예시 화합물 (2-5) 및 (2-6)이 바람직하다.

[0050]

또한, 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자는 다공성 실리카 입자 및 각각의 다공성 실리카 입자에 화학적으로(화학 흡착) 또는 물리적으로 흡착(물리 흡착)된 화합물 A를 포함한 입자를 지칭한다.

[0051]

실리카 입자의 체적 평균 입자경은 다음과 같이 측정되었다. 먼저, 실리카 입자의 농도가 3 질량%가 되도록 실리카 입자를 이온-교환수에 분산시켰다. 생성물을 초음파 분산기로 약 5 분간 처리하여 측정액을 조제하고, 빛 산란 회절식 입도 분포 측정 장치(콜터(Coulter) LS-230, 콜터사(Coulter Inc.) 제작)를 이용하여 실리카 입자의 체적-기준 평균 직경을 측정하였다. 측정된 값을 체적 평균 입자경으로 정의하였다. 측정에 있어서, 분산

때로서 기능하는 물의 굴절률은 1.332로 설정하고 실리카의 굴절률은 1.458로 설정했음을 주목한다.

[0052] 또한, 실리카 입자의 비표면적은 문헌 [The Journal of American Chemical Society, 60, 309,(1938)]에 기재된 브루나우어-엠메트-텔러(BRUNAUER-EMMETT-TELLER)법으로부터 확립된 ASTM 규격 D3663-78에 따라 질소 흡수(이른바 BET법)에 의해 결정된 비표면적을 의미한다.

[0053] 또한, 실리카 입자의 평균 포어 직경은 질소 흡착에 의해 측정된 포어 분포(Barrett-Joyner-Halenda: BJH 모델)의 피크를 나타내는 값을 나타낸다. BJH 모델에 근거한 질소 흡착-탈착 등온식은 바렛(E. P. Barrett), 조이너(L. G. Joyner), 및 할렌다(P. P. Halenda)에 의해 문헌 [The Journal of American Chemical Society, 73, 373, (1951)]에 기재되어 있다.

[0054] 체적 평균 입자경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $4 \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 실리카 입자는 하기에 예시되어 있다. 그러나, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.

[0055] 제품명: CARiACT G-3(후지 실리시아 화학(주)(FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.) 제조, 비표면적: $600 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자경: $3 \mu\text{m}$, 평균 포어 직경: 3 nm)

[0056] 제품명: CARiACT G-6(후지 실리시아 화학(주) 제조, 비표면적: $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자경: $3 \mu\text{m}$, 평균 포어 직경: 6 nm)

[0057] 제품명: 실리시아(Sylisia) 710(후지 실리시아 화학(주) 제조, 비표면적: $700 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자경: $2.8 \mu\text{m}$, 평균 포어 직경: 2.5 nm)

[0058] 제품명: 다공성 실리카(쿠스모토 화성(주)(Kusumoto Chemicals, Ltd.) 제조, 비표면적: $760 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자경: $4 \mu\text{m}$, 메소포어 직경: 7.1 nm , 포어 직경: 1.7 nm)

[0059] 제품명: 나노다공성 실리카(스미토모 오사카 시멘트(주)(Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) 제조, 비표면적: $970 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자경: $0.05 \mu\text{m}$, 평균 포어 직경: 3 nm)

[0060] 다음은, 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0061] 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자는, 화합물 A를 체적 평균 입자경이 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $4 \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 실리카 입자와 함께 용매 중에서 교반 또는 가열한 후, 용매를 여과 등에 의해 분리하고, 이어서 건조시킴으로써 얻어진다. 사용하는 용매 및 상기 화합물 A와 실리카 입자 간의 비율은 상기 화합물 A의 가용성을 고려하여 선택된다.

[0062] 본 발명에서, 실리카 입자에 화합물 A가 흡착되었는지의 여부에 대해서는, 얻어진 입자에 열무게(TG) 측정을 실시하고 데이터를 해석함으로써 결정되었다.

[0063] 예를 들면, 흡착 처리를 실시한 후의 입자, 흡착 처리를 실시하기 전의 실리카 입자, 및 실리카 입자에 흡착시키고자 하는 화합물 A에 개별적으로 TG 측정을 실시한다. 그리고 나서, 흡착 처리를 실시한 후의 입자로부터 얻어진 TG 측정 결과가 흡착 처리를 실시하기 전의 실리카 입자 및 실리카 입자에 흡착시키고자 하는 화합물 A의 측정 결과의 소정 비율의 단순 조합인 것으로 해석할 수 있는 경우, 상기 입자는 실리카 입자와 화합물 A의 혼합물, 또는 실리카 입자 및 실리카 입자의 각 표면에 단순 부착되어 있는 화합물 A를 포함한 입자인 것으로 판단할 수 있다.

[0064] 한편, 흡착 처리를 실시한 후의 입자로부터 얻은 TG 측정 결과가 화합물 A 단독의 승화 온도보다 높은 온도에서 중량 감소를 나타내는 경우, 상기 입자는 실리카 입자 및 각각의 실리카 입자에 흡착된 화합물 A를 포함한 입자인 것으로 판단할 수 있다.

[0065] 본 발명의 TG 측정은 다음의 조건 하에 수행된다.

[0066] <TG 측정>

[0067] 사용한 측정기: 세이코 전자 공업(주)(Seiko Instruments Inc.)에 의해 제작된 TG/DTA 동시 측정 장치(상품명: TG/DTA 220U)

[0068] 분위기: 질소 기류화($300 \text{ m}^3/\text{min}$)

[0069] 측정 범위: 35°C 내지 600°C

[0070] 승온 속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

[0071] 전자 사진 감광 부재는 지지체 및 그 지지체 상에 형성된 감광층을 포함한다(도 1a 및 1b). 감광층으로서, 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 동일 층에 함유한 단층형 감광층, 및 전하 발생 물질을 함유한 전하 발생층 및 전하 수송 물질을 함유한 전하 수송층으로 분리되는 적층형(기능 분리형) 감광층이 주어진다. 전자 사진 감광 부재에서, 적층형 감광층이 바람직하다. 또한, 전하 수송층 자체는 적층 구성을 가질 수 있다. 또한, 전하 수송층 상에 보호층을 형성할 수도 있다.

[0072] 지지체(101) 상에 감광층(105)(전하 발생층(102), 전하 수송층(103))이 형성되어 있다. 전하 수송층(103) 상에 보호층(104)를 마련할 수도 있다. 필요에 따라, 지지체(101)과 전하 발생층(102) 사이에 중간층(하지층)을 마련할 수도 있다.

[0073] 전자 사진 감광 부재의 표면층은 가장 바깥쪽 표면 상에 위치한 층을 의미한다. 예를 들어, 도 1a에 나타낸 층 구성을 갖는 전자 사진 감광 부재의 경우, 전하 수송층(103)은 전자 사진 감광 부재의 표면층으로서 기능한다. 또한, 도 1b에 나타낸 층 구성을 갖는 전자 사진 감광 부재의 경우, 보호층(104)은 전자 사진 감광 부재의 표면층으로서 기능한다.

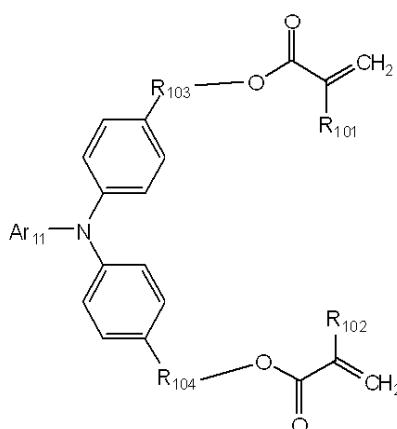
[0074] 전자 사진 감광 부재에서, 표면층은 흡착 입자를 결착 수지에 분산시키고, 필요에 따라 흡착 입자를 전하 수송 물질을 첨가하여 용해시킨 용액에 분산시킴으로써 표면층용 도포액을 수득하고, 이 표면층용 도포액을 도포하여 도막을 형성하고, 도막을 건조시킴으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 표면층은 또한 흡착 입자를 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 용해시킨 용액에 분산시켜 표면층용 도포액을 수득하고, 이 표면층용 도포액을 도포하여 도막을 형성하고, 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 중합시킴으로써 형성될 수도 있다. 본 발명에서, 기계적 내구성의 관점에서 동일 분자에 2개 이상의 연쇄 중합성 관능기를 가진 화합물을 중합시킴으로써 얻어지는 중합체 및 흡착 입자를 함유한 표면층이 바람직하다.

[0075] 동일 분자에 2개 이상의 연쇄 중합성 관능기를 갖는 화합물이 전하 수송 물질인 것이 바람직하다. 또한, 다관능성 단량체(동일 분자에 2개 이상의 연쇄 중합성 관능기를 갖고 전하 수송 능력을 갖지 않은 화합물)를 조합하여 사용함으로써 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 경우에, 전하 수송 물질로서 연쇄 중합성 관능기를 단지 1개만 갖는 화합물을 사용할 수 있다.

[0076] 전하 수송 물질(전하 수송성 화합물)로서 아릴기 또는 헤테로아릴기를 갖는 전하 수송 물질을 일반적으로 사용한다. 그의 예로는 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아릴아민 유도체, 스티릴안트라센, 스티릴피라졸린, 폐닐히드라존, 티아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 벤조푸란 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 및 N-페닐카르바졸 유도체가 포함된다.

[0077] 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질은 일본 특허 출원 공개 공보 제2000-066425호, 일본 특허 출원 공개 공보 제2000-206715호, 또는 일본 특허 출원 공개 공보 제2000-206716호에 개시된 화합물이 바람직하고, 하기 화학식 (6)으로 제시되는 화합물이 기계적 내구성 및 전기적 안정성의 관점에서 특히 바람직하다.

[0078] [화학식 6]



[0079]

[0080] 화학식 (6)에서, Ar₁₁은 알킬기 및/또는 알콕시기를 가질 수 있는 아릴기를 나타낸다. R₁₀₁ 및 R₁₀₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R₁₀₃ 및 R₁₀₄는 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타낸다. 아릴기의 예로는 폐닐기, 비페닐릴기, 및 플루오레닐기가 포함된다. 알킬기의 예로는 메

틸기, 에틸기, 프로필기, 및 부틸기가 포함된다. 알콕시기의 예로는 메톡시기 및 에톡시기가 포함된다.

[0081] 표면층에 사용되는 결착 수지의 예로는 폴리비닐 부티랄 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폐녹시 수지, 폴리비닐 아세테이트 수지, 아크릴 수지, 폴리아크릴아미드 수지, 폴리비닐 피리딘, 셀룰로오스계 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아가로오스 수지, 셀룰로오스 수지, 카제인, 폴리비닐 알코올계 수지, 및 폴리비닐 피롤리돈이 포함된다.

[0082] 표면층에 사용되는 전하 수송 물질의 예로는 트리아릴아민 화합물, 히드라 존 화합물, 스틸벤 화합물, 피라졸린 화합물, 옥사졸 화합물, 티아졸 화합물, 및 트리아릴메탄 화합물이 포함된다.

[0083] 표면층용 도포액에 사용되는 용매의 예로는 메탄올, 에탄올, 및 프로판올과 같은 알코올계 용매; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 및 시클로헥사논과 같은 케톤계 용매; 아세트산 에틸 및 아세트산 부틸과 같은 에스테르계 용매; 테트라히드로푸란 및 디옥산과 같은 에테르계 용매; 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 및 클로로벤젠과 같은 할로겐계 용매; 벤젠, 툴루엔, 및 자일렌과 같은 방향족 용매; 및 메틸 셀로솔브 및 에틸 셀로솔브와 같은 셀로솔브계 용매가 포함된다. 이들 용매를 단독으로 또는 이들의 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0084] 전자 사진 감광 부재의 표면층에 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 첨가제의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 수지 미립자, 불화탄소와 같은 윤활제, 및 중합 반응 개시제 및 중합 반응 정지제와 같은 중합 제어제가 포함된다.

[0085] 다음은, 전자 사진 감광 부재의 구성에 대해 설명한다.

<지지체>

[0087] 전자 사진 감광 부재의 지지체(도전성 지지체)용 재료로서, 알루미늄, 스테인레스 강, 및 니켈과 같은 금속 또는 그의 합금이 주어진다. 또한, 지지체로서, 알루미늄 또는 구리와 같은 금속으로 만든 박막 또는 산화 인듐 또는 산화 주석과 같은 도전성 재료로 만든 박막을 형성한, 폴리에스테르 수지 또는 폴리카르보네이트 수지로 만든 절연성 지지체가 주어질 수 있다. 카본 블랙, 산화 주석 입자, 또는 산화 티타늄 입자와 같은 도전성 입자가 함침된 수지, 또는 도전성 결착 수지를 함유한 플라스틱을 또한 사용할 수 있다. 지지체의 형상으로서, 원통형 및 시트형이 주어진다. 그 중에서, 원통형이 바람직하다. 또한, 간섭 무늬를 억제하기 위해 지지체의 표면을 적절히 거칠게 만드는 것이 바람직하다. 구체적으로, 절삭 처리, 조면화 처리, 및 알루마이트 처리를 실시한 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0088] 전자 사진 감광 부재에서, 지지체와 감광층 또는 하지층 사이에 도전층을 마련할 수도 있다. 도전층은 도전성 입자 및 수지를 함유한 도전층용 도포액을 지지체에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시킴으로써 형성될 수 있다. 도전층에는 도전성 입자를 포함한 분말이 함유된다. 도전성 입자의 예로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 알루미늄, 아연, 구리, 크롬, 니켈, 및 은과 같은 금속, 및 그의 합금의 분말, 및 산화 주석 및 ITO와 같은 금속 산화물의 분말이 포함된다. 또한, 간섭 무늬를 억제하기 위해 표면 조면화 부여 물질을 함유시킬 수도 있다.

[0089] 도전층에 사용되는 수지의 예로는 아크릴 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 폐놀 수지, 부티랄 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리우레тан, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 및 멜라민 수지가 포함된다.

[0090] 도전층용 도포액에 사용되는 용매로서, 에테르계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 및 방향족 탄화수소 용매가 주어진다. 도전층의 두께는 바람직하게는 $0.2 \mu\text{m}$ 내지 $40 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 내지 $40 \mu\text{m}$ 이다.

[0091] 전자 사진 감광 부재에서, 지지체 또는 도전층과 감광층 사이에 하지층을 마련할 수 있다. 하지층은 수지를 함유한 하지층용 도포액을 지지체 또는 도전층 상에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 건조 또는 경화시킴으로써 형성될 수 있다.

[0092] 하지층에 사용되는 수지의 예로는 폴리비닐 알코올 수지, 폴리-N-비닐 이미다졸 수지, 폴리에틸렌 옥시드 수지, 에틸셀룰로오스, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 카제인, 폴리아미드 수지, N-메톡시메틸화 6-나일론, 공중합 나일론, 아교, 및 젤라틴이 포함된다. 또한, 하지층에 도전성 입자를 함유시킬 수도 있다.

[0093] 하지층용 도포액에 사용되는 용매로서, 에테르계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 및 방향족 탄화수소 용매가 주어진다. 하지층의 두께는 바람직하게는 $0.05 \mu\text{m}$ 내지 $40 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.4 \mu\text{m}$ 내지 $20 \mu\text{m}$ 이다. 또한, 하지층에 반-도전성 입자, 전자 수송 물질, 또는 전자 수용성 물질을 함유시킬 수도 있다.

- [0094] <감광층>
- [0095] 감광층(전하 발생층, 전하 수송층)은 지지체, 도전층, 또는 하지층 상에 형성된다.
- [0096] 전하 발생 물질의 예로는, 피릴룹계 염료 및 티아피릴룹계 염료, 프탈로시아닌 화합물, 안탄트론 안료, 디벤조 피렌퀴논 안료, 피란트론 안료, 아조 안료, 인디고 안료, 퀴나크리돈 안료, 및 퀴노시아닌 안료가 포함된다. 그 중에서, 갈륨 프탈로시아닌이 바람직하다. 또한, 고감도의 관점에서, CuK α 특성 X-선 회절에서 7.4° 및 28.2° 의 브래그(Bragg) 각($2\theta \pm 0.2^\circ$)에서 강한 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정이 더욱 바람직하다.
- [0097] 적층형 감광층에서 전하 발생층에 사용되는 결착 수지의 예로는, 스티렌, 아세트산 비닐, 또는 염화 비닐과 같은 비닐 화합물의 중합체 또는 공중합체; 및 폴리비닐 알코올 수지, 폴리비닐 아세탈 수지, 폴리비닐벤잘 수지, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리술폰 수지, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리우레탄 수지, 셀룰로오스 수지, 폐놀 수지, 멜라민 수지, 규소 수지, 및 에폭시 수지가 포함된다. 이들 수지 중 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 이들의 2종 이상을 혼합물 또는 공중합체로서 사용할 수도 있다.
- [0098] 전하 발생층은 전하 발생 물질을 결착 수지 및 용매와 함께 분산시켜 전하 발생층용 도포액을 수득하고, 이 전하 발생층용 도포액을 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시킴으로써 형성될 수 있다. 또한, 전하 발생층을 전하 발생 물질의 증착막으로서 사용할 수도 있다.
- [0099] 전하 발생층에서, 전하 발생 물질과 결착 수지 간의 비율은 전하 발생 물질 1 질량부에 대해 결착 수지가 0.2 질량부 내지 2 질량부인 것이 바람직하다. 또한, 분산 방법으로서, 균질화기, 초음파, 볼 밀, 샌드 밀, 아트리토(attritor), 또는 롤 밀을 사용하는 것을 포함하는 방법이 주어진다.
- [0100] 전하 발생층용 도포액에 사용되는 용매의 예로는 알코올계 용매, 술풋시드계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 및 방향족 탄화수소 용매가 포함된다. 전하 발생층의 두께는 바람직하게는 $0.01 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 이다. 다양한 증감제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 및 가소제를 또한 필요에 따라 첨가할 수 있다.
- [0101] 적층형 감광층을 포함한 전자 사진 감광 부재에서, 전하 수송층은 전하 발생층 상에 형성된다. 도 1a에 나타낸 바와 같이 전하 수송층이 표면층으로서 기능하는 경우, 전하 수송층은 전하 수송 물질 및 결착 수지를 용매에 용해시키고, 생성된 용액에 흡착 입자를 분산시켜 전하 수송층용 도포액을 수득하고, 전하 수송층용 도포액의 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시킴으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 전하 수송층은 또한 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 용매에 용해시키고, 생성된 용액에 흡착 입자를 분산시켜 전하 수송층용 도포액을 수득하고, 전하 수송층용 도포액의 도막을 형성하고, 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 중합시킴으로써 얻어질 수 있다. 주목할 점은, 도 1b에 나타낸 바와 같이, 전하 수송층 상에 보호층이 형성되고 이 보호층이 표면층으로서 기능하는 경우, 전하 수송층은 전하 수송 물질과 결착 수지를 함유한 전하 수송층용 도포액의 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시킴으로써 형성될 수 있다는 점이다.
- [0102] 전하 수송층에 사용되는 전하 수송 물질로서, 상기 표면층에 사용되는 전하 수송 물질과 유사한 것들이 주어진다.
- [0103] 전하 수송층에 사용되는 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질로서, 상기 표면층에 사용되는 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질과 유사한 것들이 주어진다. 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질의 양은 전하 수송층용 도포액의 전체 고체 함유량에 대해 20 질량% 내지 99 질량%인 것이 바람직하다.
- [0104] 적층형 감광층의 전하 수송층에 사용되는 결착 수지로서, 상기 표면층에 사용되는 결착 수지와 유사한 것들이 주어진다.
- [0105] 전하 수송층에서의 전하 수송 물질의 비율은 전하 수송층의 전체 질량에 대해 전하 수송 물질이 30 질량% 내지 70 질량%인 것이 바람직하다.
- [0106] 전하 수송층에서의 흡착 입자의 비율은 전하 수송층의 전체 중량에 대해 흡착 입자가 2 질량% 내지 30 질량%인 것이 바람직하다.
- [0107] 전하 수송층용 도포액에 사용되는 용매의 예로는 에테르계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 및 방향족 탄화수소 용매가 포함된다. 전하 수송층의 두께는 $5 \mu\text{m}$ 내지 $40 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0108] 본 발명에서, 전하 수송층 상에 보호층을 마련할 수도 있다. 보호층은 결착 수지 및 전하 수송 물질을 필요에

따라 용매에 용해시키고, 생성된 용액에 흡착 입자를 분산시켜 보호층용 도포액을 수득하고, 이 보호층용 도포액을 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시킴으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 보호층은 또한 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 용매에 용해시키고, 생성된 용액에 흡착 입자를 분산시켜 보호층용 도포액을 수득하고, 이 보호층용 도포액을 도포하여 도막을 형성하고, 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 중합시킴으로써 형성될 수 있다.

- [0109] 보호층에서 사용되는 전하 수송 물질로서, 상기 표면층에서 사용되는 전하 수송 물질과 유사한 것들이 주어진다. 전하 수송 물질의 비율은 보호층의 전체 질량에 대해 전하 수송 물질이 30 질량% 내지 70 질량%인 것이 바람직하다.
- [0110] 보호층에 사용되는 결착 수지로서, 상기 표면층에 사용되는 결착 수지와 유사한 것들이 주어진다.
- [0111] 보호층에서 사용되는 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질로서, 상기 표면층에서 사용되는 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질과 유사한 것들이 주어진다. 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질의 비율은 보호층용 도포액의 전체 고체 함유량에 대해 20 질량% 내지 99 질량%인 것이 바람직하다.
- [0112] 보호층에서의 흡착 입자의 비율은 보호층의 전체 중량에 대해 흡착 입자가 5 질량% 내지 30 질량%인 것이 바람직하다.
- [0113] 보호층의 두께는 2 μm 내지 10 μm 인 것이 바람직하다.
- [0114] 각 층용 도포액을 도포하는데 침지 도포법(디핑법), 스프레이 코팅법, 스피너 코팅법, 비드 코팅법, 블레이드 코팅법, 또는 빔 코팅법과 같은 도포 방법을 이용할 수 있다.
- [0115] 표면층을 형성하는데 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 중합하는 방법으로서, 다음의 방법이 주어질 수 있다. 이 방법은 흡착 입자 및 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 함유한 표면층용 도포액의 도막을 형성하고, 이 도막을 건조시키고, 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 중합시켜 표면층을 형성하는 것을 포함한다.
- [0116] 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질은 열, 빛(예를 들어 자외선), 또는 방사선(예를 들어 전자빔)을 이용하여 중합될 수 있다. 그 중에서, 반드시 중합 개시제를 사용할 필요가 없는 방사선을 이용한 중합이 바람직하고, 전자빔을 이용한 중합이 더욱 바람직하다.
- [0117] 전하 수송 물질이 전자빔을 이용하여 중합된 경우, 매우 고밀도의 3차원 망상 구조가 형성되고, 양호한 전위 안정성이 얻어진다. 또한, 전자빔을 이용한 중합은 단시간에 효율적으로 수행될 수 있기 때문에, 그의 생산성 또한 높다. 또한, 전자 수송 물질이 전자빔을 이용하여 중합된 경우, 전자빔을 이용한 중합은 전자빔 투과성을 쉽게 제어할 수 있게 하기 때문에, 전하 수송 물질의 두께가 두껍거나 첨가제와 같은 차폐 물질이 표면층으로서 기능하는 전하 수송층에 존재할 때에도 중합 억제의 영향은 적다. 주목할 점은, 연쇄 중합성 관능기의 종류 또는 중심 골격의 종류에 따라 중합 반응이 순조롭게 진행되지 않는 경우가 있고, 이 경우, 영향을 미치지 않는 범위 내에서 중합 개시제를 또한 첨가할 수 있다는 점이다. 전자빔을 전하 수송 물질에 조사한 경우, 가속기로서, 다음의 유형: 스캐닝형, 일렉트로커튼형, 브로드 빔형, 펄스형, 및 라미나형 중 임의의 것을 사용할 수 있다.
- [0118] 전하 수송 물질에 전자빔을 조사하는데 바람직한 조사 조건은 다음과 같다. 가속 전압은 바람직하게는 120 kV 이하, 더욱 바람직하게는 80 kV 이하이다. 또한, 전자빔의 흡수 선량은 바람직하게는 1×10^3 내지 1×10^5 Gy, 더욱 바람직하게는 5×10^3 내지 5×10^4 Gy이다.
- [0119] 또한, 전자빔을 이용하여 연쇄 중합성 관능기를 가진 전하 수송 물질을 중합한 경우, 산소로 인한 중합 억제작용을 없애기 위해 불활성 기체 분위기에서 전하 수송 물질에 전자빔을 조사한 후 불활성 기체 분위기에서 전하 수송 물질을 가열하는 것이 바람직하다. 불활성 기체로서, 질소, 아르곤, 및 헬륨이 주어진다.
- [0120] 도 2는 전자 사진 감광 부재를 갖는 프로세스 카트리지를 포함한 전자 사진 장치의 개략적 구성의 일례를 나타낸다.
- [0121] 도 2에서, 전자 사진 감광 부재(1)은 축(2)를 중심으로 화살표 방향으로 소정의 주변 속도(프로세스 속도)로 회전 구동된다. 회전 동안, 전자 사진 감광 부재(1)의 주변 표면은 대전 디바이스(1차 대전 디바이스)(3)에 의해 소정의 양 또는 음의 전위로 균일하게 대전된다. 대전된 전자 사진 감광 부재(1)의 표면은 슬릿 노광 디바이스 또는 레이저 빔 주사 노광 디바이스와 같은 상 노광 디바이스(미도시)로부터 출력되는 목적하는 화상 정보의 시

계열 전기 디지털 화상 신호에 대응하여 강도가 변조된 상 노광 광(4)을 받는다. 이렇게 하여, 전자 사진 감광 부재(1)의 표면 위에 목적하는 화상 정보에 대응하는 정전 잠상이 순차적으로 형성된다.

[0122] 그리고 나서 전자 사진 감광 부재 상에 형성된 정전 잠상은 현상 디바이스(5)에 수용된 토너로 정규 현상 또는 반전 현상에 의해 토너 상으로 현상화된다. 전자 사진 감광 부재(1)의 표면 상에 형성되고 운반된 토너 상은 전사 디바이스(6)에 의해 전사재(7)에 순차적으로 전사된다. 이 경우, 전사재(7)은 급지부(미도시)로부터 전자 사진 감광 부재(1)의 회전과 동기화되어 꺼내져, 전자 사진 감광 부재(1)과 전사 디바이스(6) 사이의 틈으로 급 송된다. 또한, 전사 디바이스(6)에는 바이어스 전원(미도시)으로부터 토너의 보유 전하와 반대 극성을 갖는 바이어스 전압이 인가된다. 또한, 전사 디바이스(6)은 일차 전사 부재, 중간 전사 부재, 및 이차 전사 부재를 갖는 중간 전사 방식의 전사 디바이스일 수도 있다.

[0123] 토너 상이 그에 전사된 전사재(7)은 전자 사진 감광 부재(1)의 표면에서 분리되어 정착 디바이스(8)로 옮겨진다. 이어서, 토너 상은 전사재(7)에 정착되어, 전사재(7)은 화상 형성물 (프린트, 복사물)로서 전자 사진 장치의 외부로 출력된다.

[0124] 토너 상의 전사 후 전자 사진 감광 부재(1)의 표면은 클리닝 디바이스(9)에 의해 클리닝된다. 이 경우, 전자 사진 감광 부재의 표면에 부착된 물질, 예컨대 전사되지 않고 표면 상에 남은 전사 잔류 토너는, 클리닝 디바이스(9)에 의해 제거된다. 전사 잔류 토너는 또한 현상 디바이스(5)에 의해 회수될 수도 있다. 또한, 필요에 따라, 토너 상의 전사 후 전자 사진 감광 부재의 표면은 사전 노광 디바이스(미도시)로부터의 사전 노광 광(10)에 의해 제전 처리된 후, 화상 형성에 반복해서 사용된다. 주목할 점은, 대전 디바이스(3)이 대전 롤러를 이용하는 접촉 대전 디바이스인 경우, 사전 노광 디바이스가 반드시 필요하지는 않다는 점이다.

[0125] 본 발명에서는, 전자 사진 감광 부재(1), 대전 디바이스(3), 현상 디바이스(5), 전사 디바이스(6), 클리닝 디바이스(9) 등과 같은 구성 요소 중에서, 복수의 요소를 용기에 넣어 프로세스 카트리지로서 일체형으로 지지할 수 있다. 또한, 상기 프로세스 카트리지를 복사기 또는 레이저 범 프린터와 같은 전자 사진 장치의 본체에 탈착 가능하게 장착할 수 있다. 예를 들어, 대전 디바이스(3), 현상 디바이스(5), 전사 디바이스(6), 및 클리닝 디바이스(9)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 디바이스와 전자 사진 감광 부재(1)을 프로세스 카트리지(11)로서 일체형으로 지지한다. 이 프로세스 카트리지(11)은 전자 사진 장치의 본체의 레일과 같은 안내 디바이스(12)를 이용하여 전자 사진 장치의 본체에 탈착 가능하게 장착될 수 있다.

[0126] <실시예>

[0127] 이하, 제조 실시예, 실시예 및 비교 실시예에 의해 본 발명은 더 상세히 설명된다. 주목할 점은, 실시예에서 용어 "부"는 "질량부"를 의미한다는 점이다.

[0128] 또한, 실시예 및 비교 실시예에서 각각의 막두께는 와전류식 막두께계(상품명: 피셔스코프(Fischerscope), 피셔 인스트루먼트사(Fischer Instruments K.K.) 제작)를 사용하거나 단위 면적당 질량을 기준으로 비중 환산하여 결정되었다.

[0129] <제조 실시예 1>

[0130] 체적 평균 입자경 $3 \mu\text{m}$ 및 비표면적 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 실리카 입자(상품명: CARiACT G-3, 평균 포어 직경 3 nm , 후지 실리시아 화학(주) 제조) 10부, 예시 화합물 (2-1) 12부, 및 아세트산 에틸 60부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 흡착 입자를 얻었다.

[0131] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-1) 단독의 승화 종료 온도인 210°C 보다 높은 350°C 까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-1)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-1)의 함유량은 흡착 입자 중 39 질량%인 것으로 밝혀졌다.

[0132] <제조 실시예 2>

[0133] 체적 평균 입자경 $3 \mu\text{m}$ 및 비표면적 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 실리카 입자(상품명: CARiACT G-6, 평균 포어 직경 6 nm , 후지 실리시아 화학(주) 제조) 5부, 예시 화합물 (2-1) 3부, 및 아세트산 에틸 30부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 5.7부의 흡착 입자를 얻었다.

[0134] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-1) 단독의 승화 종료 온도

인 210°C보다 높은 330°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-1)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-1)의 함유량은 흡착 입자 중 18 질량%인 것으로 밝혀졌다.

[0135] <제조 실시예 3>

체적 평균 입자경 4 μm 및 비표면적 760 m^2/g 의 실리카 입자(상품명: 다공성 실리카, 메소포어 직경 7.1 nm 및 포어 직경 1.7 nm, 쿠스모토 화성(주) 제조) 3부, 예시 화합물 (2-1) 4부, 및 아세트산 에틸 20부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 4.3부의 흡착 입자를 얻었다.

[0137] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-1) 단독의 승화 종료 온도인 210°C보다 높은 350°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-1)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-1)의 함유량은 흡착 입자 중 31 질량%인 것으로 밝혀졌다.

[0138] <제조 실시예 4>

[0139] 체적 평균 입자경 3 μm 및 비표면적 600 m^2/g 의 실리카 입자(CARiACT G-3) 10부, 예시 화합물 (2-5) 6부, 및 아세트산 에틸 60부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 흡착 입자를 얻었다.

[0140] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-5) 단독의 승화 종료 온도인 340°C보다 높은 400°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-5)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-5)의 함유량은 흡착 입자 중 33 질량%인 것으로 밝혀졌다.

[0141] <제조 실시예 5>

[0142] 체적 평균 입자경 4 μm 및 비표면적 760 m^2/g 의 실리카 입자(상품명: 다공성 실리카, 메소포어 직경 7.1 nm 및 포어 직경 1.7 nm, 쿠스모토 화성(주) 제조) 3부, 예시 화합물 (2-5) 2부, 및 아세트산 에틸 20부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 4.8부의 흡착 입자를 얻었다.

[0143] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-5) 단독의 승화 종료 온도인 340°C보다 높은 400°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-5)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-5)의 함유량은 흡착 입자 중 37 질량%인 것으로 밝혀졌다.

[0144] <제조 실시예 6>

[0145] 체적 평균 입자경 3 μm 및 비표면적 600 m^2/g 의 실리카 입자(CARiACT G-3) 5부, 예시 화합물 (2-6) 1부, 및 아세트산 에틸 50부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 흡착 입자를 얻었다.

[0146] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-6) 단독의 승화 종료 온도인 340°C보다 높은 400°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-6)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-6)의 함유량은 흡착 입자 중 11 질량%인 것으로 밝혀졌다.

[0147] <제조 실시예 7>

[0148] 체적 평균 입자경 3 μm 및 비표면적 600 m^2/g 의 실리카 입자(CARiACT G-3) 2부, 예시 화합물 (1-5) 1부, 및 아세트산 에틸 20부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 2.4부의 흡착 입자를 얻었다.

[0149] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (1-5) 단독의 승화 종료 온도인 400°C보다 높은 500°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (1-5)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (1-5)의 함유량은 흡착 입자 중 22 질량%인 것으로 밝혀졌다.

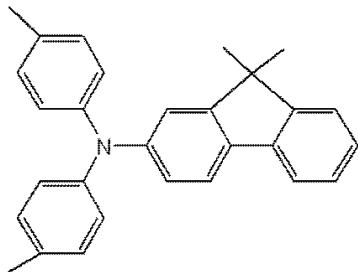
[0150] <제조 실시예 8>

[0151] 체적 평균 입자경 3 μm 및 비표면적 600 m^2/g 의 실리카 입자(CARiACT G-3) 4부, 예시 화합물 (1-2) 12부, 및 아세트산 에틸 20부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 4.3부의 흡착 입자를 얻었다.

- [0152] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (1-2) 단독의 승화 종료 온도인 270°C보다 높은 350°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (1-2)가 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (1-2)의 함유량은 흡착 입자 중 40 질량%인 것으로 밝혀졌다.
- [0153] <비교 제조 실시예 1>
- [0154] 체적 평균 입자경 3 μm 및 비표면적 300 m^2/g 의 실리카 입자(상품명: CARiACT G-10, 평균 포어 직경 10 nm, 후지 실리시아 화학(주) 제조) 10부, 예시 화합물 (2-1) 12부, 및 아세트산 에틸 60부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 흡착 입자를 얻었다.
- [0155] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 예시 화합물 (2-1) 단독의 승화 종료 온도인 210°C보다 높은 300°C까지 감소했고, 따라서 예시 화합물 (2-1)이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 예시 화합물 (2-1)의 함유량은 흡착 입자 중 20 질량%인 것으로 밝혀졌다.
- [0156] <비교 제조 실시예 2>
- [0157] 체적 평균 입자경 3 μm 및 비표면적 600 m^2/g 의 실리카 입자(CARiACT G-3) 4부, 4,4'-비페리딜 4부, 및 아세트산 에틸 20부를 볼 밀로 24시간 동안 밀링 처리했다. 생성물을 24시간 동안 정치한 후, 생성물을 여과에 의해 수거했다. 생성물을 여과기 상에서 n-헥산으로 세척하고 건조시켜 4.7부의 흡착 입자를 얻었다.
- [0158] 이 경우에 얻어진 흡착 입자의 TG 측정에 따라, 흡착 입자의 중량은 4,4'-비페리딜 단독의 승화 종료 온도인 200°C보다 높은 330°C까지 감소했고, 따라서 4,4'-비페리딜이 실리카 입자에 흡착되었다고 판단할 수 있다. 또한, 중량 감소량으로부터 4,4'-비페리딜의 함유량은 흡착 입자 중 37 질량%인 것으로 밝혀졌다.
- [0159] <실시예 1>
- [0160] 30 mm 의 직경, 357.5 mm 의 길이, 및 1 mm 의 두께를 갖는 알루미늄 실린더를 지지체(도전성 지지체)로서 사용했다.
- [0161] 이어서, 10% 산화안티몬을 함유한 산화주석으로 꾸며진 산화티타늄 입자(상품명: ECT-62, 티탄 공업(주)(Titan Kogyo, Ltd.) 제조) 50부, 레졸형 폐놀 수지(상품명: 폐놀라이트(Phenolite) J-325, 고체 함유량: 70 질량%, 일본 잉크 화학 공업(주)(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 제조) 25부, 메틸 셀로솔브 20부, 메탄올 5부, 및 실리콘 오일(평균 분자량이 3000인 폴리디메틸실록산-폴리옥시알킬렌 공중합체) 0.002부를 0.8 mm 직경의 유리비드를 사용하는 샌드 밀 디바이스로 2시간 동안 분산 처리하여 도전충용 도포액을 조제했다. 도전충용 도포액을 침지 도포에 의해 지지체 상에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 140°C에서 30분간 건조시켜 15 μm 의 두께를 갖는 도전층을 형성했다.
- [0162] 이어서, 나일론 6-66-610-12 사원 나일론 공중합체 수지(상품명: CM8000, 도레이(주)(Toray Industries, Inc.) 제조) 2.5부 및 N-메톡시메틸화 6 나일론 수지(상품명: 토레신(Toresin) EF-30T, 나가세 캠텍스사(Nagase ChemteX Corporation) 제조) 7.5부를 메탄올 100부와 부탄올 90부의 혼합 용매 중에 용해시켜 하지충용 도포액을 조제했다. 하지충용 도포액을 침지 도포에 의해 도전층 상에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 100°C에서 10분간 건조시켜 0.6 μm 의 두께를 갖는 하지층을 형성했다.
- [0163] 이어서, CuK α 특성 X-선 회절에서 7.4° 및 28.2° 의 브래그 각($2\theta \pm 0.2^\circ$)에서 강한 피크를 갖는 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정(전하 발생 물질) 11부를 준비했다. 폴리비닐 부티랄 수지(상품명: S-Lec BX-1, 세키스이 화학 공업(주)(Sekisui Chemical Co., Ltd.) 제조) 5부 및 시클로헥사논 130부를 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정과 혼합하고, 0.8 mm 의 직경을 갖는 유리 비드 300부를 상기 혼합물에 첨가했다. 생성물을 18°C의 냉수로 냉각시키면서 1800 rpm으로 2시간 동안 분산 처리했다. 분산 처리 후, 생성물을 아세트산 에틸 300부 및 시클로헥사논 160부를 첨가하여 희석시켜 전하 발생충용 도포액을 조제했다. 이 전하 발생충용 도포액 중의 히드록시갈륨 프탈로시아닌 결정의 평균 입자경(중앙값)은 기본 원리로서 액상침강법에 기초한 원심 입도 측정 장치(상품명: CAPA700, 호리바사(Horiba Co., Ltd.) 제작)를 이용하여 측정했고, 0.18 μm 였다.
- [0164] 전하 발생충용 도포액을 침지 도포에 의해 하지층 상에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 110°C에서 10분간 건조시켜 0.17 μm 의 두께를 갖는 전하 발생층을 형성했다.
- [0165] 이어서, 하기 화학식 (7)로 제시되는 화합물 (전하 수송 물질) 5부, 하기 화학식 (8)로 제시되는 화합물 (전하 수송 물질) 5부, 및 폴리카르보네이트 수지(상품명: 유필론(Upsilon) Z400, 미쓰비시 가스 화학(주)(Mitsubishi

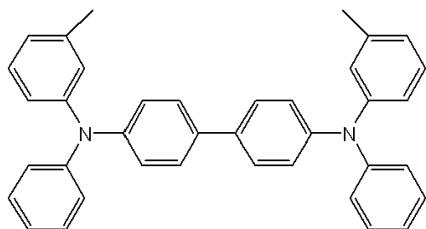
Gas Chemical Company, Inc.) 제조) 10부를 모노클로로벤젠 70부와 디메톡시메탄 30부의 혼합 용매 중에 용해시켜 전하 수송층용 도포액을 조제했다. 전하 수송층용 도포액을 침지 도포에 전하 발생층 상에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 100°C에서 30분간 건조시켜 18 μm 의 두께를 갖는 전하 수송층을 형성했다.

[0166] [화학식 7]



[0167]

[0168] [화학식 8]

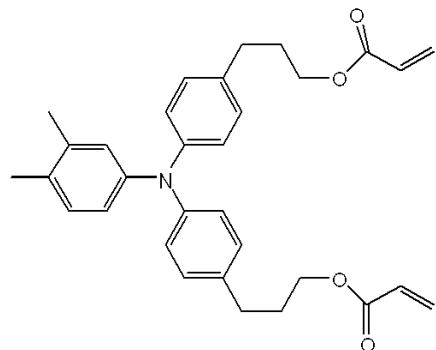


[0169]

[0170] 이어서, 하기 화학식 (9)로 제시되는 화합물 9부를 n-프로판올 10부 및 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄(상품명: 제오롤라(ZEOROLA) H, 제온사(ZEON Corporation) 제조) 10부에 용해시켰다. 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부 및 0.8 mm 의 직경을 갖는 유리 비드 20부를 상기 생성된 용액에 침가했다. 생성물을 페인트 세이커로 2시간 동안 분산 처리하여 보호층용 도포액을 조제했다.

[0171]

[화학식 9]



[0172]

[0173] 보호층용 도포액을 침지 도포에 의해 전하 수송층 상에 도포하여 도막을 형성하고, 이 도막을 50°C에서 5분간 가열 처리했다. 그 후, 생성된 도막에 80 kV의 가속 전압 및 $1.9 \times 10^4 \text{ Gy}$ 의 흡수 선량의 조건 하에 질소 분위기에서 1.6초간 전자빔을 조사했다. 그 후, 생성물을 125°C에서 30초간 질소 분위기에서 가열 처리했다. 주목 할 점은 전자빔 조사 개시부터 30초간의 가열 처리 종료까지 질소 분위기 중의 산소 농도가 17 ppm이었다는 점이다. 이어서, 대기 중에서, 생성물을 110°C에서 20분간 가열 처리하여 4.5 μm 의 두께를 갖는 보호층을 형성했다.

[0174]

이렇게 하여, 지지체, 도전층, 하지층, 전하 발생층, 전하 수송층, 및 보호층(여기서 보호층은 표면층으로서 기능함)을 포함하는 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0175]

<실시예 2>

[0176]

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 2에서 얻은 흡착 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를

제조했다.

[0177] <실시예 3>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 3에서 얻은 흡착 입자 3부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0179] <실시예 4>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 4에서 얻은 흡착 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0181] <실시예 5>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 4에서 얻은 흡착 입자 0.3부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0183] <실시예 6>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 5에서 얻은 흡착 입자 3부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0185] <실시예 7>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 6에서 얻은 흡착 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0187] <실시예 8>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 7에서 얻은 흡착 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0189] <실시예 9>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 제조 실시예 8에서 얻은 흡착 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0191] <비교 실시예 1>

실시예 1에서, 보호층용 도포액을 흡착 입자 첨가 없이 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0193] <비교 실시예 2>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 체적 평균 입자경 $3 \mu\text{m}$ 및 비표면적 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 실리카 입자(상품명: CARiACT G-3) 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0195] <비교 실시예 3>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 1,1-디시클로헥실-3-메틸-3-페닐우레아 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0197] <비교 실시예 4>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 예시 화합물 (1-5) 0.3부로 변경하여 보호층용 도포액

을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0199] <비교 실시예 5>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 비교 제조 실시예 1에서 얻은 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0201] <비교 실시예 6>

실시예 1에서, 제조 실시예 1에서 얻은 흡착 입자 1부를 비교 제조 실시예 2에서 얻은 입자 1부로 변경하여 보호층용 도포액을 조제한 점을 제외하고, 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0203] <평가 방법>

실시예 1 내지 9 및 비교 실시예 1 내지 6의 전자 사진 감광 부재에 대한 평가 방법은 다음과 같다.

각 전자 사진 감광 부재의 내구성 평가로서, 표면층의 막 성질을 평가했다. 전위 안정성의 평가로서, 각 전자 사진 감광 부재의 명부 전위의 변동량을 평가했다. 화상 결손의 평가로서, 각 전자 사진 감광 부재의 반복 금지 사용 테스트를 수행했고, 사용 테스트 후의 출력 화상 품위를 평가했다. 또한, 기계적 내구성 및 전기적 내구성의 평가로서, 반복 금지 사용 테스트의 평가 후 각 전자 사진 감광 부재의 표면층의 마모량을 평가했다.

[0206] <표면층의 막 성질 평가>

실시예 1 내지 9 및 비교 실시예 1 내지 6의 각 전자 사진 감광 부재의 표면층 표면의 유니버설 경도 및 탄성 변형률을, 경도계(상품명: H100VP-HCU, 피셔사(Fischer Instruments K.K.) 제작)를 사용하여 측정했다. 그 첨단에서 136° 의 대면 각을 갖는 사각뿔 디아몬드 압입자에 하중을 가함으로써 측정하고자 하는 표면층에 상기 압입자를 밀어 넣고, 하중을 가한 상태에서 압흔 깊이를 전기적으로 검출했다. 또한, 측정 환경은 $23^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ 로 설정했다.

[0208] 유니버설 경도는 물성을 나타내고, 유니버설 경도의 수치가 클수록, 기계적 강도가 크다. 시험 하중(최종 하중: 2 mN)을 시험 하중에 의해 생긴 압흔(압입자의 기하학적 형상으로부터 계산됨)의 표면적으로 나눈 비율을 기준으로 유니버설 경도를 결정했다.

[0209] 탄성 변형률은 물성을 나타내고, 탄성 변형률의 수치가 클수록, 탄성이 크다. 시험 하중(최종 하중: 2 mN)을 감소시켜 하중이 0이 될 때까지 압흔 깊이와 하중을 측정하여 탄성 변형률을 결정했다. 이 경우 얻어진 2개의 수치를 향상시키는 것이 마모성, 흠 등에 대한 표면층의 기계적 내구성을 향상시키는 것임이 분명해졌다.

[0210] <명부 전위의 변동량>

평가 장치로서, 전자 사진 복사기 GP-405(캐논(주)(Canon Inc.) 제작)를 사용하여 전원이 외부로부터 코로나 대전기에 공급될 수 있도록 개조했다. 또한, 코로나 대전기가 드럼 카트리지에 장착되도록 GP-405의 드럼 카트리지를 개조하고, 코로나 대전기로서 전자 사진 복사기 GP-55(캐논(주) 제작)용 대전기를 장착했다. 이 드럼 카트리지에 전자 사진 감광 부재를 장착하고, 개조한 GP-405에 상기 드럼 카트리지를 장착했다. 명부 전위의 변동량을 다음과 같이 평가했다. 주목할 점은 전자 사진 감광 부재용 히터(드럼 히터(카세트 히터))는 평가 동안 오프(OFF)로 유지했다는 점이다.

[0212] 전자 사진 감광 부재의 표면 전위는 전자 사진 복사기의 본체로부터 현상 유닛을 빼고 현상 위치에 전위 측정용 프로브(모델 6000 B-8, 트랙 재팬사(Trek Japan) 제작)를 고정시킨 조건 하에 측정했다. 이 경우, 전사 유닛은 전자 사진 감광 부재와 접촉하지 않도록 설계되었고, 종이는 급지되지 않았다.

[0213] 외부 전원으로부터 대전기로 전원이 공급되도록 접속했다. 전원으로서, 고압 전원 제어 시스템(모델 610C, 트랙 재팬사 제작)을 이용했고, 방전 전류량은 $500 \mu\text{A}$ 로 조정했다. 또한, 전자 사진 감광 부재의 초기 암부 전위 (V_d)가 약 $-650(\text{V})$ 가 되고 그의 초기 명부 전위(V_l)가 약 $-200(\text{V})$ 가 되도록 정전류 제어 스코로트론 그리드 인가 전압 및 노광 광량의 조건을 설정했다.

[0214] 제조한 전자 사진 감광 부재를 복사기에 장착한 후, 온도 30°C 및 습도 80%RH의 환경 하에 인자율(printing ratio) 5%의 화상을 종방향 A4 사이즈 시트 1000장을 급지하는데 사용했다. 시트 급지 후, 명부 전위(V_l)의 값을 측정하고, 초기 명부 전위 값으로부터 변화분을 전위 변동량 ΔV_l 로서 산출했다. 결과는 표 1에 나타나 있

다.

[0215] (반복 급지 사용 테스트 평가)

[0216] 이어서, 전위 변동량 평가를 마친 전자 사진 감광 부재를 다시 드럼 카트리지에 장착했다. 그 후, 인자율 5%의 화상을 종방향 A4 사이즈 시트 추가 9000장을 급지하는데 사용한 후(합계 10000장 시트 급지시), 복사기에 급전을 정지하고 복사기를 72시간 동안 중단시켰다. 72시간 후 다시 복사기에 급전을 개시했다. 종방향 A4 사이즈 시트 위로 격자 화상(4 라인, 40 스페이스) 및 알파벳 문자 "E"(폰트 타입: 타임즈(Times), 폰트 크기: 6 포인트)가 반복된 문자 화상(E 문자 화상)을 출력했다.

[0217] 유사하게, 추가 40000장 시트(합계 50000장 시트 급지시) 및 50000장 시트를 급지한 후(합계 100000장 시트 급지시), 복사기에 급전을 정지하고 복사기를 72시간 동안 중단시켰다. 72 시간 후 다시 복사기에 급전을 개시하고, 종방향 A4 사이즈 시트 위로 격자 화상 및 E 문자 화상을 출력했다.

[0218] 얻은 화상을 눈에서 관찰했고, 다음 평가 등급에 따라 평가했다. 본 발명에서, 등급 5, 4 및 3은 본 발명의 효과가 얻어지는 수준이었고, 그 중에서 등급 5는 우수한 수준인 것으로 판단했다. 한편, 등급 1 및 2는 본 발명의 효과가 얻어지지 않는 수준인 것으로 판단했다. 평가 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0219] 등급 5: 격자 화상 또는 E 문자 화상에서 화상 결함이 관찰되지 않음.

[0220] 등급 4: 격자 화상의 일부가 희미해지지만 E 문자 화상에서는 화상 결함이 관찰되지 않음.

[0221] 등급 3: 격자 화상의 일부가 희미해지고, E 문자 화상의 일부에서 밀도가 감소됨.

[0222] 등급 2: 격자 화상이 부분적으로 소실되었고, E 문자 화상의 전면에서 밀도가 감소됨.

[0223] 등급 1: 격자 화상의 전면이 소실되었고, E 문자 화상의 전면에서 밀도가 감소됨.

[0224] 또한, 합계 100000장 시트 급지 후 표면층의 마모량(μm)을 평가했다. 평가 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0225]

[표 1]

표면층의 막 성질 평가		반복 금지 사용 테스트 평가				
유니버설 경도 (N/mm ²)	단성 변형률 (%)	1000장 시트 금지 후 영부 진위의 변동량 (V)	10000장 시트 금지 후 화상 등급	50000장 시트 금지 후 화상 등급	100000장 시트 금지 후 화상 등급	10000장 시트 금지 후 마모량 (mm)
실시예 1	216	56	25	5	4	0.2
실시예 2	209	55	35	4	3	0.2
실시예 3	457	70	30	5	3	0.1
실시예 4	264	59	25	5	4	0.2
실시예 5	214	54	25	5	4	0.3
실시예 6	607	71	30	5	4	0.1
실시예 7	220	57	30	5	4	0.2
실시예 8	218	53	40	3	3	0.3
실시예 9	213	53	25	4	4	0.3
비교 실시예 1	190	53	25	2	1	0.5
비교 실시예 2	155	55	180	1	—	10000장 시트 금지 후 화상 불량으로 인한 평가 종료
비교 실시예 3	175	47	90	2	1	50000장 시트 금지 후 화상 불량으로 인한 평가 종료
비교 실시예 4	190	50	75	2	2	0.6
비교 실시예 5	200	55	110	3	1	50000장 시트 금지 후 화상 불량으로 인한 평가 종료
비교 실시예 6	196	54	85	2	1	50000장 시트 금지 후 화상 불량으로 인한 평가 종료

[0226]

<실시예 10>

[0227]

전하 수송층용 도포액을 다음과 같이 조제하고 보호층을 마련하지 않은 점을 제외하고 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전하 수송층이 표면층으로서 기능하는 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0228]

실시예 1에서 조제한 전하 수송층용 도포액 12부에 제조 실시예 4에서 얻은 흡착 입자 0.6부 및 직경 0.8 mm의 유리 비드 20부를 첨가하고, 혼합물을 페인트 세이커로 2시간 동안 분산 처리하여 전하 수송층용 도포액을 조제했다.

[0229]

<비교 실시예 7>

보호층을 마련하지 않은 점을 제외하고 실시예 1에서와 같은 동일한 방식으로 전자 사진 감광 부재를 제조했다.

[0230]

<평가 방법>

[0231]

실시예 10 및 비교 실시예 7의 전자 사진 감광 부재에 대한 평가 방법은 다음과 같다. 각 전자 사진 감광 부재의 내구성 및 전위 안정성의 평가를 수행했다. 각 평가 방법은 상술한 바와 같다. 화상 결손의 평가로서, 하기 기재된 바와 같이 50000장 시트 반복 금지 사용 테스트를 수행했고, 사용 테스트 후 화상 품위를 평가했다. 또한, 기계적 내구성 및 전기적 내구성의 평가로서, 반복 금지 사용 테스트의 평가 후 표면층으로서 기능하는

[0232]

50000장 시트 금지 후 화상
불량으로 인한 평가 종료

[0233]

전하 수송층의 마모량을 평가했다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0234] <50000장 시트 반복 급지 사용 테스트 평가>

[0235] 상술한 바와 같이, 전위 변동량 평가를 마친 전자 사진 감광 부재를 다시 드럼 카트리지에 장착했다. 그 후, 인자율 5%의 화상을 종방향 A4 사이즈 시트 추가 9000장을 급지하는데 사용한 후(합계 10000장 시트 급지시), 복사기에 급전을 정지하고 복사기를 72시간 동안 중단시켰다. 72시간 후 다시 복사기에 급전을 개시하고 종방향 A4 사이즈 시트 위로 상술한 것과 같은 격자 화상 및 E 문자 화상을 출력했다.

[0236] 마찬가지로, 추가 40000장 시트를 급지한 후(합계 50000장 시트 급지시), 복사기에 급전을 정지하고 복사기를 72시간 동안 중단시켰다. 72시간 후 다시 복사기에 급전을 개시하고, 종방향 A4 사이즈 시트 위로 격자 화상 및 E 문자 화상을 출력했다.

[0237] 얻은 화상을 눈으로 관찰하고 상기 언급한 평가 등급에 따라 등급 1 내지 5로 평가했다. 평가 기준은 상술한 바와 같다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0238] 또한, 합계 50000장 시트 급지 후 전하 수송층의 마모량(μm)을 평가했다. 평가 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0239] [표 2]

비교 실시 예 7 총 시트 수 (장)	1000장 시트 급지 후 화상 등급 (V)	변동금지 사용 테스트 평가	
		50000장 시트 급지 후 화상 등급 (mm)	10000장 시트 급지 후 화상 등급 (mm)
141	5.4	5.7	1.0
20	2.0	2.5	1.0
1	2	5	1.0
10	10	9	1.0

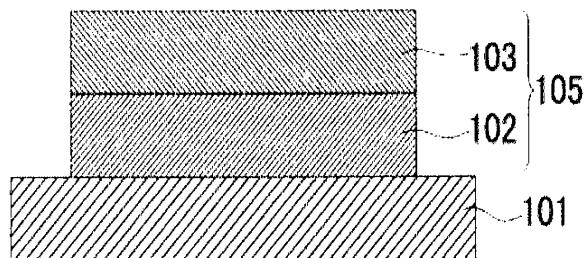
[0240]

[0241] 예시적 실시양태를 참고하여 본 발명을 설명했지만, 본 발명은 개시된 예시적 실시양태로 한정되지 않는 것으로 이해해야 한다. 하기 청구범위의 범주는 이러한 모든 변형 및 동등한 구조 및 기능을 포함하도록 가장 넓은 해

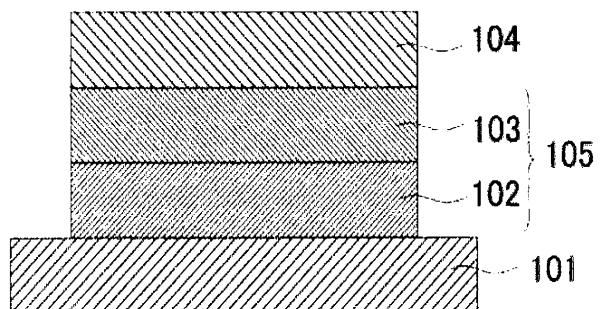
석이 부여되어야 한다.

도면

도면1a



도면1b



도면2

