

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7494030号
(P7494030)

(45)発行日 令和6年6月3日(2024.6.3)

(24)登録日 令和6年5月24日(2024.5.24)

| (51)国際特許分類 | | F I | |
|------------|-----------------|---------|-------------|
| G 0 3 G | 5/05 (2006.01) | G 0 3 G | 5/05 1 0 1 |
| G 0 3 G | 5/147(2006.01) | G 0 3 G | 5/147 5 0 2 |
| G 0 3 G | 9/097(2006.01) | G 0 3 G | 9/097 3 7 4 |
| G 0 3 G | 21/18 (2006.01) | G 0 3 G | 21/18 |

請求項の数 6 (全46頁)

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2020-113418(P2020-113418) | (73)特許権者 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22)出願日 | 令和2年6月30日(2020.6.30) | (74)代理人 | 100094112 弁理士 岡部 譲 |
| (65)公開番号 | 特開2021-21943(P2021-21943A) | (74)代理人 | 100101498 弁理士 越智 隆夫 |
| (43)公開日 | 令和3年2月18日(2021.2.18) | (74)代理人 | 100106183 弁理士 吉澤 弘司 |
| 審査請求日 | 令和5年6月23日(2023.6.23) | (74)代理人 | 100136799 弁理士 本田 亜希 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2019-137131(P2019-137131) | (72)発明者 | 大垣 晴信 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| (32)優先日 | 令和1年7月25日(2019.7.25) | (72)発明者 | 野口 和範 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロセカートリッジおよび電子写真装置

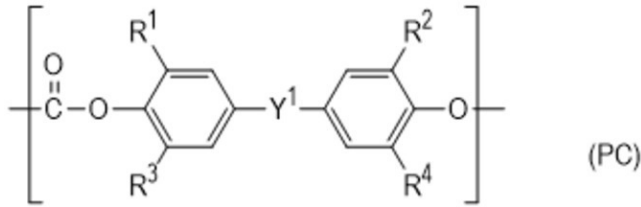
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

トナーを含む現像手段と、電子写真感光体と、を有するプロセスカートリッジであって、
 該プロセスカートリッジは、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されており、
 該トナーが、トナー粒子を有するトナーであり、
 該トナー粒子が、その表面の少なくとも一部にリン酸チタン化合物を含有し、
 該電子写真感光体の表面層が、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロ
 キサン部位を含むポリエステル樹脂を含有し、
 該表面層における該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部
 位を含むポリエステル樹脂の含有率が、該表面層の構成成分の全質量に対して、0.1質量
 %以上10質量%以下であり、
 該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、下記式(P C)で示される構造単位
 を、該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対して60質量%以上94
 質量%以下含有する樹脂であり、
 該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、下記式(E)で示される構造単位を、該
 シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対して60質量%以上94質量%以下
 含有する樹脂である、
 ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

10

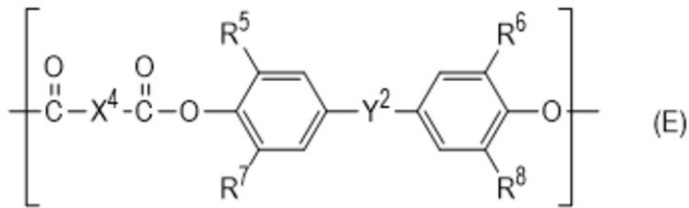
【化 1】



(式 (PC) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 Y^1 は、置換基としてアルキル基、またはフェニル基を有してもよいメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子、または単結合を示す。)

10

【化 2】



(式 (E) 中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 Y^2 は、置換基としてアルキル基を有してもよいメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子または単結合を示す。 X^4 は、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、または2つの*p*-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。)

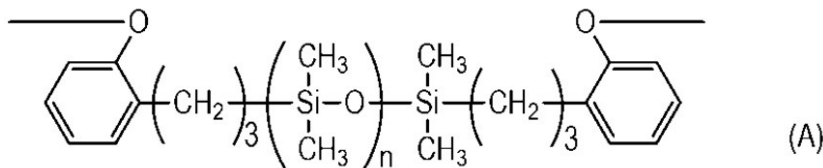
20

【請求項 2】

前記シロキサン部位が、下記式 (A) で示される構造の部位または下記式 (B) で示される構造の部位である、

請求項 1 に記載のプロセスカートリッジ。

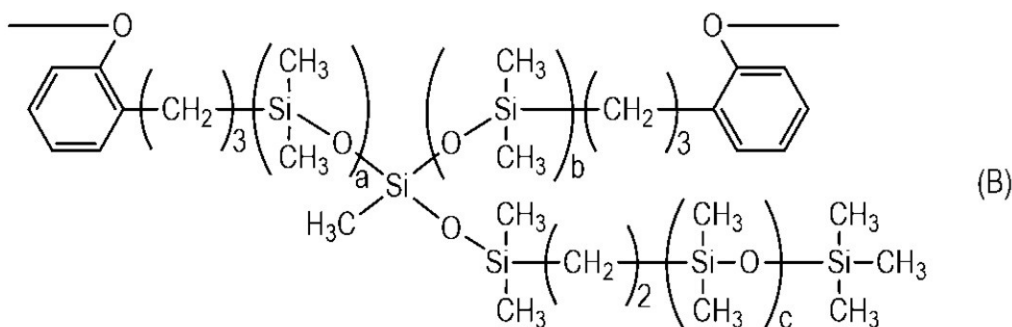
【化 3】



30

(式 (A) 中、 n は、括弧内の構造の繰り返し数の平均値を示し、10 以上 120 以下である。)

【化 4】



40

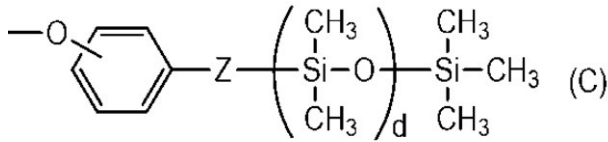
(式 (B) 中、 a 、 b および c は、それぞれ独立に、括弧内の構造の繰り返し数の平均値を示し、 a および b は、1 以上 10 以下であり、 c は、20 以上 200 以下である。)

【請求項 3】

50

前記シロキサン部位が、下記式 (C) で示される構造の部位である、
請求項 1 又は 2 に記載のプロセскарトリッジ。

【化 5】



(式 (C) 中、d は、括弧内の構造の繰り返し数の平均値を示し、10 以上 120 以下である。Z は、炭素数 3 以下のアルキレン基を示す。)

10

【請求項 4】

前記トナーの X 線光電子分光分析によって得られたスペクトルから求められる、前記トナー粒子の表面の構成元素に対する、前記リン酸チタン化合物に含まれるチタンの比率 M1 が、1.0 atom% 以上 10.0 atom% 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプロセскарトリッジ。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプロセскарトリッジを有する電子写真装置。

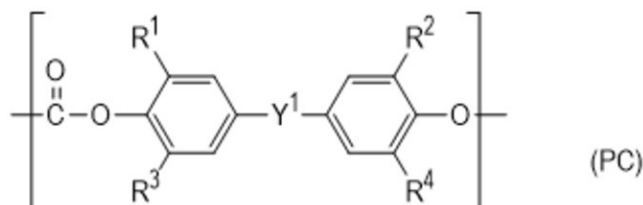
【請求項 6】

トナーを含む現像手段と、電子写真感光体と、を有する電子写真装置であって、
該トナーが、トナー粒子を有するトナーであり、
該トナー粒子が、その表面の少なくとも一部にリン酸チタン化合物を含有し、
該電子写真感光体の表面層が、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂を含有し、
該表面層におけるシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂の含有率が、該表面層の構成成分の全質量に対して、0.1 質量% 以上 10 質量% 以下であり、
該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、下記式 (PC) で示される構造単位を、該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対して 60 質量% 以上 94 質量% 以下含有する樹脂であり、
該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、下記式 (E) で示される構造単位を、該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対して 60 質量% 以上 94 質量% 以下含有する樹脂である、
ことを特徴とする電子写真装置。

20

30

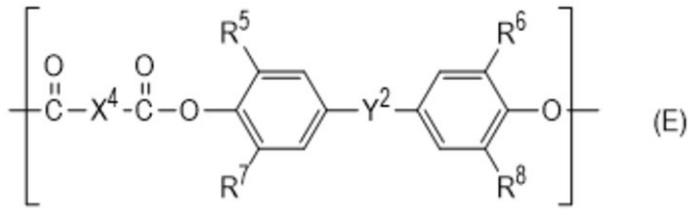
【化 6】



40

(式 (PC) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 Y^1 は、置換基としてアルキル基、またはフェニル基を有してもよいメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子、または単結合を示す。)

【化 7】



(式(E)中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 Y^2 は、置換基としてアルキル基を有してもよいメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子または単結合を示す。 X^4 は、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、または2つの*p*-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真プロセスにおいて、近年、電子写真装置の小型化、印刷可能枚数の増加が望まれている。これに対応して、トナー消費量の更なる低減が要求されている。トナー消費量を低減するために、トナーが非画像部に現像してしまうカブリの低減が要求されている。

20

【0003】

特許文献1にはリン酸系陰イオンとジルコニウムイオンから構成される無機微粒子をトナー表面に付着させることで、現像性・耐久性を改良したトナーが開示されている。

特許文献2にはシロキサン構造を分子鎖中に有するシロキサン変性樹脂を種々の部材と接触する電子写真感光体の表面層に含有させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2001-209207号公報

30

【文献】特開2007-199688号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討によると、特許文献1および2に記載のプロセスカートリッジでは、画像上、目視で確認されるカブリの低減という点では改良していた。しかしながら、トナー消費量低減という点ではさらなるカブリの低減が望まれることが明らかとなった。

【0006】

したがって、本発明の目的は、トナー消費量を低減するために、カブリを低減したプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

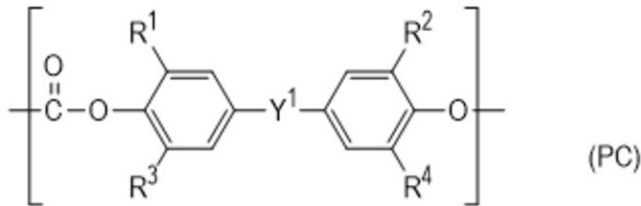
上記の目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明にかかるプロセスカートリッジは、トナーを含む現像手段と、電子写真感光体と、を有するプロセスカートリッジであって、該プロセスカートリッジは、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されており、該トナーが、トナー粒子を有するトナーであり、該トナー粒子が、その表面の少なくとも一部にリン酸チタン化合物を含有し、該電子写真感光体の表面層が、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂を含有し、該表面層におけるシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部位を含むポリエステルの含有率が、該表面層の

50

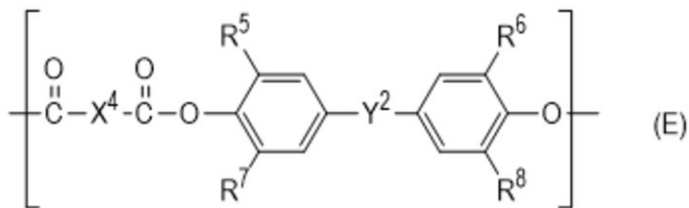
構成成分の全質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下であり、該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、下記式(PC)で示される構造単位を、該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対して60質量%以上94質量%以下含有する樹脂であり、該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、下記式(E)で示される構造単位を、該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対して60質量%以上94質量%以下含有する樹脂である、ことを特徴とするプロセスカートリッジである。

【化8】



10

【化9】



20

【0008】

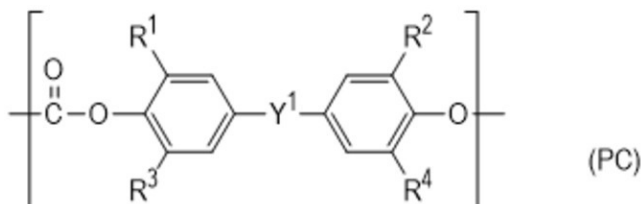
また、本発明にかかる電子写真装置は、上記プロセスカートリッジを有する電子写真装置である。

また、本発明にかかる電子写真装置は、トナーを含む現像手段と、電子写真感光体と、を有する電子写真装置であって、該トナーが、トナー粒子を有するトナーであり、該トナー粒子が、その表面の少なくとも一部にリン酸チタン化合物を含有し、該電子写真感光体の表面層が、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂を含有し、該表面層における該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂またはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂の含有率が、該表面層の構成成分の全質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下であり、

30

該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、下記式(PC)で示される構造単位を、該シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対して60質量%以上94質量%以下含有する樹脂であり、該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、下記式(E)で示される構造単位を、該シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対して60質量%以上94質量%以下含有する樹脂である、ことを特徴とする電子写真装置である。

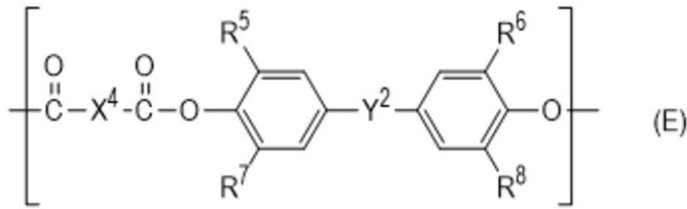
【化10】



40

50

【化 1 1】



【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、トナー消費量を低減するために、カブリを低減したプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

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

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

上記課題を解決するために、トナー粒子の表面の少なくとも一部に多価酸金属塩を有しているトナーと、表面層にシロキサン部位を含む樹脂を含有する電子写真感光体とを組み合わせた構成を有することが本発明のプロセスカートリッジおよび電子写真装置の特徴である。

【0012】

かかる特徴を満足するトナーと電子写真感光体を組み合わせることによりカブリが低減するメカニズムについては、本発明者らは以下の様に推察している。

電子写真プロセスにおいて、画像形成は、電子写真感光体上にトナー像を形成し、中間転写体や紙上に転写される方法が一般的である。

トナー粒子の表面の少なくとも一部に多価酸金属塩を有しているトナーは、多価酸金属塩の分極によって負に帯電しやすく、帯電性に優れている。また、多価酸金属塩が適度な抵抗値を有することで、電荷が移動しやすい。トナー粒子の表面上の多価酸金属塩に対し、電子写真感光体の表面層に含有されるシロキサン部位を含む樹脂から負電荷が供給される。これは、トナー粒子の表面上の多価酸金属塩と電子写真感光体の表面層のシロキサン部位を含む樹脂との接触により、構成する材料間の帯電列により電荷の授受が発生しているためと考えられる。そのため、電子写真感光体上にトナー像を形成した際に電子写真感光体からトナーへ負電荷が供給され、トナーの帯電均一性が向上し、カブリが低減されていると推測している。

【0013】

〔トナー〕

本発明におけるトナーは、トナー粒子を有するトナーであって、トナー粒子の表面の少なくとも一部に多価酸金属塩を有していることを特徴とする。

多価酸金属塩は、多価酸と金属元素の組み合わせにより構成される。

【0014】

多価酸は、2価以上の酸であればいずれの酸でも構わない。具体例としては、以下の酸が挙げられる。無機酸としては、リン酸、炭酸、硫酸が挙げられる。有機酸としては、ジカルボン酸、トリカルボン酸が挙げられる。具体的には、ジカルボン酸としてはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。トリカルボン酸としては、クエン酸、アコニット酸、トリメリット酸が挙げられる。

10

20

30

40

50

多価酸の中でも、リン酸、炭酸、硫酸より選ばれる少なくとも一つの酸を含有することが、金属元素と多価酸が強固に反応し、多価酸金属塩が吸湿しにくいことから好ましい。さらには、多価酸が、リン酸を含有することが好ましい。

【0015】

多価酸金属塩を構成する金属元素としては、第3族から第13族に含まれる金属元素より選択される少なくとも1種の金属元素を含むことが好ましい。第3族から第13族に含まれる金属元素と多価酸によって構成される塩は、吸湿性が低いため、高湿環境においても安定してカブリを低減する効果を得ることができる。

金属元素の具体例としては、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム、ハフニウム、鉄、銅、銀等が挙げられる。中でも、3価以上の価数を持ちうる金属が好ましい。より具体的には、チタン、ジルコニウム、アルミニウムがより好ましく、チタンがさらに好ましい。

10

【0016】

多価酸金属塩の例としては、リン酸金属塩、硫酸金属塩、炭酸金属塩、シュウ酸金属塩であることが好ましい。リン酸金属塩の例としては、リン酸チタン化合物、リン酸ジルコニウム化合物、リン酸アルミニウム化合物、リン酸銅化合物が挙げられる。硫酸金属塩の例としては、硫酸チタン化合物、硫酸ジルコニウム化合物、硫酸アルミニウム化合物が挙げられる。炭酸金属塩の例としては、炭酸チタン化合物、炭酸ジルコニウム化合物、炭酸アルミニウム化合物が挙げられる。シュウ酸金属塩の例としては、シュウ酸チタン化合物が挙げられる。中でもリン酸イオンが金属間を架橋することで強度が高く、分子内にイオン結合を有することで帯電立ち上がり性にも優れていることからリン酸金属塩が好ましく、リン酸チタン化合物であることがさらに好ましい。

20

【0017】

多価酸金属塩の作成方法には特段の制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。水系媒体中で、金属元素を含む金属化合物と多価酸イオンを反応させて多価酸金属塩を得る方法が好ましい。多価酸イオンとの反応によって多価酸金属塩を与える金属化合物であれば、特段の制限なく従来公知の金属化合物を用いることができ、金属キレートや金属アルコキシドが挙げられる。

【0018】

金属キレートとしては、チタンラクテート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタントリエタノールアミネート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩、アルミニウムラクテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、銅ラクテートが挙げられる。金属アルコキシドとしては、チタンテトライソプロポキシド、チタンエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、アルミニウムトリスイソプロポキシドが挙げられる。中でも、反応を制御しやすく、多価酸イオンと定量的に反応することから、金属キレートであることが好ましい。また、水系媒体への溶解性の観点からチタンラクテートやジルコニウムラクテートのような乳酸キレートであることがさらに好ましい。

30

【0019】

上記作成方法によって多価酸金属塩を得る場合の多価酸イオンとしては、上記多価酸のイオンを用いることができる。水系媒体に加える場合の形態としては、多価酸そのものを加えてもよく、水溶性の多価酸金属塩を水系媒体に加えて、水系媒体中で解離させてもよい。

40

【0020】

多価酸金属塩の個数平均粒径は、1 nm以上、400 nm以下であることが好ましく、1 nm以上、200 nm以下であることがより好ましく、1 nm以上、60 nm以下であることがさらに好ましい。

【0021】

多価酸金属塩の個数平均粒径を上記範囲にすることで、多価酸金属塩がトナーから感光体表面や他の部材へ移行することによる部材汚染を抑制することができる。このことによ

50

り、トナー表面の負帯電性と感光体表面の正帯電性が維持されやすくなる。そのため、カブリの低減の効果をより得やすくなる。

【0022】

多価酸金属塩の個数平均粒径を上記範囲に調整する手法は、粒子の原料である多価酸と金属元素を含む化合物の添加量や、反応時のpH、反応時の温度が挙げられる。

【0023】

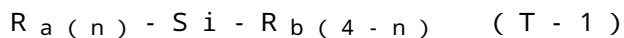
トナー母粒子の分散液中で、多価酸と金属元素を含む化合物とを反応させ、得られた反応物をトナー母粒子表面に付着させてトナー粒子を得る場合、式(T-1)で示される有機ケイ素化合物を併用することが好ましい。

【0024】

有機ケイ素化合物を併用することで、得られた反応物がより強固にトナー粒子に固着し、かつ、表面が疎水化され、環境安定性がさらに向上する。

【0025】

具体的には、式(T-1)で示される有機ケイ素化合物を事前に加水分解するか、トナー母粒子の分散液中で加水分解する。その後、得られた有機ケイ素化合物の加水分解物を縮合させ、縮合物とする。縮合物はトナー粒子表面に移行する。縮合物には粘性があるため、多価酸と金属元素を含む化合物との反応物を、トナー粒子の表面に密着させ、反応物をより強固にトナー粒子に固着することができる。また、反応物の表面にも縮合物は移行し、反応物を疎水化し、環境安定性をさらに向上させることができる。



式(T-1)中、 R_a は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を示し、 R_b は、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基またはメタクリロキシアシル基を示す。 n は2~4の整数を示す。ただし、 R_a および R_b が複数存在する場合、複数の R_a 、複数の R_b は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

【0026】

式(T-1)で示される有機ケイ素化合物としては、特段の制限なく、公知の有機ケイ素化合物を用いることができる。具体的には、以下の、 n が2である二官能シラン化合物、 n が3である三官能シラン化合物、 n が4である四官能シラン化合物が挙げられる。

【0027】

二官能シラン化合物としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが挙げられる。

【0028】

三官能シラン化合物としては、 R_b としてアルキル基を有する三官能シラン化合物、 R_b としてアルケニル基を有する三官能シラン化合物、 R_b としてアリール基を有する三官能シラン化合物、 R_b としてメタクリロキシアシル基を有する三官能シラン化合物が挙げられる。 R_b としてアルキル基を有する三官能シラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、メチルエトキシジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシランが挙げられる。 R_b としてアルケニル基を有する三官能シラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランが挙げられる。 R_b としてアリール基を有する三官能シラン化合物としては、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランが挙げられる。 R_b としてメタクリロキシアシル基を有する三官能シラン化合物としては、 $\text{-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{-メタクリロキシプロピルジエトキシメトキシシラン}$ 、 $\text{-メタクリロキシプロピルエトキシジメトキシシラン}$ が挙げられる。

【0029】

10

20

30

40

50

四官能シラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランが挙げられる。

【0030】

トナー粒子中の、式(T-1)で示される有機ケイ素化合物からなる群より選択される少なくとも1つの有機ケイ素化合物の縮合物の含有量は、0.1質量%以上、20.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上、15.0質量%以下であることがより好ましい。

【0031】

トナー母粒子の製造方法は、特に限定されることはなく、公知の懸濁重合法、溶解懸濁法、乳化凝集法、および粉碎法などを用いることができる。

10

【0032】

トナー粒子の表面に、多価酸と金属元素を含む化合物との反応物を存在させる場合、水系媒体中でトナー母粒子を製造した場合は、そのまま、トナー母粒子の分散液として用いてもよい。また、洗浄やろ過、乾燥を行った後、水系媒体中に再分散させて、トナー母粒子の分散液としてもよい。

【0033】

一方、乾式でトナー母粒子を製造した場合は、公知の方法によって水系媒体に分散させて、トナー母粒子の分散液としてもよい。トナー母粒子を水系媒体中に分散させるために、水系媒体が分散安定剤を含有していることが好ましい。

【0034】

20

以下、懸濁重合法を用いた、トナー母粒子の製造例を具体的に述べる。

まず、結着樹脂を生成しうる重合性単量体、および必要に応じて各種添加物を混合し、分散機を用いて、材料を溶解または分散させた重合性単量体組成物を調製する。

各種添加物として、着色剤、ワックス、荷電制御剤、重合開始剤、連鎖移動剤が挙げられる。

分散機としては、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、または超音波分散機が挙げられる。

【0035】

次いで、重合性単量体組成物を、難水溶性の無機粒子を含有する水系媒体中に投入し、高速攪拌機または超音波分散機などの高速分散機を用いて、重合性単量体組成物の液滴を調製する(造粒工程)。

30

【0036】

その後、液滴中の重合性単量体を重合してトナー母粒子を得る(重合工程)。

重合開始剤は、重合性単量体組成物を調製する際に混合してもよく、水系媒体中に液滴を形成させる直前に重合性単量体組成物中に混合してもよい。

また、液滴の造粒中や造粒完了後、すなわち重合反応を開始する直前に、必要に応じて重合性単量体や他の溶媒に溶解した状態で加えることもできる。

【0037】

重合性単量体を重合して樹脂粒子を得たあと、必要に応じて脱溶剤処理を行い、トナー母粒子の分散液を得るとよい。

40

【0038】

結着樹脂としては、以下の樹脂または重合体が挙げられる。

樹脂の具体例としては、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂が挙げられる。中でも、ビニル系樹脂が好ましい。なお、ビニル系樹脂としては、下記の単量体の重合体またはそれらの共重合体が挙げられる。スチレン、 α -メチルスチレンのようなスチレン系単量体。アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルのような不飽和カルボン酸エステル。アクリル酸、メタクリル酸のような不飽和カルボン酸。マレイン酸のような不飽和ジカルボン酸。マレイン酸無水物のような不飽和ジカルボン酸無水物。アクリロニトリ

50

ルのようなニトリル系ビニル単量体が挙げられる。塩化ビニルのようなハロゲン含有ビニル単量体。ニトロスチレンのようなニトロ系ビニル単量体。中でも、スチレン系単量体と不飽和カルボン酸エステルを単量体として用いた共重合体であることが好ましい。

【0039】

着色剤としては、以下に挙げるブラック顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料が用いられる。

ブラック顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。

【0040】

イエロー顔料としては、モノアゾ化合物、ジスアゾ化合物、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、イソインドリン化合物、ベンズイミダゾロン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー74、93、95、109、111、128、155、174、180、185が挙げられる。

10

【0041】

マゼンタ顔料としては、モノアゾ化合物、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、122、144、146、150、166、169、177、184、185、202、206、220、221、238、254、269、C.I.ピグメントバイオレッド19が挙げられる。

20

【0042】

シアン顔料としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物が挙げられる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が挙げられる。

【0043】

また、顔料とともに、着色剤として従来知られている種々の染料を併用してもよい。

着色剤の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、1.0質量部以上、20.0質量部以下であることが好ましい。

【0044】

トナーは、磁性体を含有させて磁性トナーとすることも可能である。この場合、磁性体は着色剤の役割を兼ねることもできる。

30

【0045】

磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトに代表される酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルに代表される金属またはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムなどの金属との合金およびその混合物が挙げられる。

【0046】

ワックスとしては、例えば、ベヘン酸ベヘニル、ステアリン酸ステアリル、パルミチン酸パルミチルのような1価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸エステル、または、1価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステル；セバシン酸ジベヘニル、ヘキサジオールジベヘネートのような2価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸エステル、または、2価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステル；グリセリントリベヘネートのような3価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸エステル、または、3価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステル；ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテートのような4価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸エステル、または、4価のカルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステル；ジペンタエリスリトールヘキサステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサパルミテートのような6価のアルコールと脂肪族モノカルボン酸エステル、または、6価のカルボン酸と脂肪族モノアルコ

40

50

ールのエステル；ポリグリセリンベヘネートのような多価アルコールと脂肪族モノカルボン酸エステル、または、多価カルボン酸と脂肪族モノアルコールのエステル；カルナバワックス、ライスワックスのような天然エステルワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムのような石油系ワックスおよびその誘導体；フィッシュアトロブシユ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスのようなポリオレフィンワックスおよびその誘導体；高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸のような脂肪酸；酸アミドワックスが挙げられる。

【0047】

ワックスの含有量は、結着樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上、20.0質量部以下であることが好ましい。

10

【0048】

トナーは、特性または効果を損なわない程度に、トナー粒子に各種有機粒子または無機粒子を外添してもよい。有機粒子または無機粒子としては、例えば、流動性付与剤として、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラックおよびフッ化カーボン；研磨剤として、金属酸化物（チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化クロム）、窒化物（窒化ケイ素）、炭化物（炭化ケイ素）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）；滑剤として、フッ素系樹脂粒子（フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム）；荷電制御性粒子として、金属酸化物（酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ）、カーボンブラック。

20

【0049】

有機粒子またはおよび無機粒子は疎水化処理されていてもよい。有機粒子およびまたは無機粒子を疎水化処理するための処理剤としては、未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物が挙げられる。これらの処理剤は単独でまたは併用して用いてもよい。

【0050】

<トナー粒子の断面の構造>

以下に、透過型電子顕微鏡で本発明におけるトナーを構成するトナー粒子の断面を観察した場合の好ましい形態について説明する。

30

【0051】

トナー粒子の透過型電子顕微鏡で観察される断面と、エネルギー分散型X線分光法（EDX）を用いて解析することで得られるトナー粒子の断面の構成元素のEDXマッピング像とを比較することで、有機ケイ素重合体がトナー母粒子の表面に相当する位置に凸部を形成していることが確認できる。本発明のトナーを構成するトナー粒子は、凸部の高さを凸高さHとするとき、凸高さHが、30nm以上、300nm以下であることが好ましい。凸高さHの算出方法は後述する。

【0052】

本発明のトナーは、多価酸金属塩に含まれる金属元素を金属元素Mとし、トナー粒子のX線光電子分光分析によって得られたスペクトルから求めるトナー粒子の表面の構成元素比率における、金属元素Mの比率をM1（atm%）としたときに、M1が1.0（atm%）以上、10.0（atm%）以下であることが好ましい。

40

【0053】

また、トナー1gを61.5%のショ糖水溶液31gと、非イオン性界面活性剤と陰イオン界面活性剤からなる10%の精密測定器洗浄用中性洗剤水溶液6gからなる混合水溶液に分散させ、シェーカーを用いて1分間に300回振とうする処理（a）を施して得たトナーをトナー（a）とする。トナー（a）のX線光電子分光分析によって得られたスペクトルから求めるトナー粒子の表面の構成元素比率における、金属元素Mの比率をM2（atm%）とするとき、M1とM2がともに1.0（atm%）以上、10.0（atm

50

%)以下であり、M1およびM2が、以下の式(ME-1)を満たすことが好ましい。

$$0.90 \leq M2 / M1 \leq (ME - 1)$$

【0054】

処理(a)では、トナー粒子の表面に弱く付着している多価酸金属塩を取り除くことができる。具体的には、トナー母粒子に対し、乾式法で付着させた多価酸金属塩が処理(a)によって取り除かれやすい。したがって、処理(a)によってトナー粒子の表面に存在する多価酸金属塩の固着状態を評価することが可能であり、処理(a)による各パラメータの変化が小さいほど、多価酸金属塩がトナー母粒子に強く固着していることを示す。

【0055】

M1およびM2は、処理(a)の前後における、多価酸金属塩によるトナー粒子の表面の被覆状態を表す。そして、多価酸金属塩によるトナー粒子の表面の被覆状態は、トナーの帯電性および電荷の移動性に寄与する。

10

【0056】

M1およびM2がともに1.0(atm%)以上、10.0(atm%)以下であると、トナーの負帯電性および電荷の移動性が良好になるため、電子写真感光体からトナーへの電荷移動がよりスムーズになり、カブリの低減の効果を得やすい。M1およびM2は、1.0(atm%)以上、7.0(atm%)以下であるとより好ましく、1.5(atm%)以上、5.0(atm%)以下であるとさらに好ましい。

【0057】

式(ME-1)は、処理(a)において多価酸金属塩がトナー粒子の表面から剥離せず、残存している比率を意味している。M2/M1が0.90以上となる場合、トナー粒子の表面に多価酸金属塩が強く固着しているため、トナーから感光体表面への多価酸金属塩の移行が抑制される。よって、そのようなトナーは、トナー粒子の表面の負帯電性および感光体表面の正帯電性が維持されやすく、長期にわたる使用時にも安定してカブリを低減することが可能な、耐久性に優れる。また、M2/M1が0.95以上であることがさらに好ましい。

20

【0058】

<有機ケイ素重合体を含む凸部の形成方法>

トナー粒子の有機ケイ素重合体を含む凸部の形成方法には特段の制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、トナー母粒子が分散した水系媒体中で有機ケイ素化合物の項に示した化合物を縮合し、トナー母粒子上に凸部を形成する方法や、乾式あるいは湿式でトナー母粒子上に有機ケイ素重合体を含む凸部を機械的な外力によって付着させる方法が挙げられる。

30

【0059】

中でも、トナー母粒子と凸部を強固に固着させることが可能であることから、トナー母粒子が分散した水系媒体中で有機ケイ素化合物の項に示した化合物を縮合し、トナー母粒子上に凸部を形成する方法が好ましい。以下に、詳細を説明する。

【0060】

上記方法によってトナー母粒子上に凸部を形成する場合、トナー母粒子を水系媒体に分散し、トナー母粒子分散液を得る工程(工程1)、および有機ケイ素化合物(あるいはその加水分解物)をトナー母粒子分散液に混合し、有機ケイ素化合物をトナー母粒子分散液中で縮合反応させることでトナー母粒子上に有機ケイ素重合体を含む凸部を形成する工程(工程2)を含むことが好ましい。

40

【0061】

工程1において、トナー母粒子分散液を得る方法としては、水系媒体中で製造したトナー母粒子の分散液をそのまま用いる方法、および、乾燥したトナー母粒子を水系媒体に投入し、機械的に分散させる方法が挙げられる。乾燥したトナー母粒子を水系媒体に分散させる場合、分散助剤を用いてもよい。

【0062】

分散助剤としては、公知の分散安定剤や界面活性剤などを用いることができる。具体的

50

な分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナのような無機分散安定剤、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンのような有機分散安定剤が挙げられる。また、界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩のようなアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテルのようなノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩のようなカチオン性界面活性剤が挙げられる。中でも、無機分散安定剤を含むことが好ましく、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムのようなリン酸塩を含む分散安定剤を含むことがより好ましい。

10

【0063】

工程2において、有機ケイ素化合物はそのままトナー母粒子分散液に加えてもよく、加水分解後にトナー母粒子分散液に加えてもよい。中でも、縮合反応が制御しやすく、トナー母粒子分散液中に残留する有機ケイ素化合物量を減らせることから、加水分解後に加えることが好ましい。加水分解は公知の酸および塩基を用いてpHを調整した水系媒体中で行うことが好ましい。有機ケイ素化合物の加水分解にはpH依存性があることが知られており、加水分解を行う場合のpHは、有機ケイ素化合物の種類によって適宜変更することが好ましい。例えば、有機ケイ素化合物としてメチルトリエトキシシランを用いる場合、水系媒体のpHが2.0以上、6.0以下であることが好ましい。

20

【0064】

pHを調整するための酸としては、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸、次亜ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸のような無機酸、酢酸、クエン酸、ギ酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸のような有機酸が挙げられる。

【0065】

pHを調整するための塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムのようなアルカリ金属の水酸化物およびそれらの水溶液、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムのようなアルカリ金属の炭酸塩およびそれらの水溶液、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸リチウムのようなアルカリ金属の硫酸塩およびそれらの水溶液、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウムのようなアルカリ金属のリン酸塩およびそれらの水溶液、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属の水酸化物およびそれらの水溶液、アンモニア、トリエチルアミン等のアミン類が挙げられる。

30

【0066】

工程2における縮合反応はトナー母粒子分散液のpHを調整することで制御することが好ましい。有機ケイ素化合物の縮合反応はpH依存性があることが知られており、縮合反応を行う場合のpHは、有機ケイ素化合物の種類によって適宜変更することが好ましい。例えば、有機ケイ素化合物としてメチルトリエトキシシランを用いる場合、水系媒体のpHが6.0以上、12.0以下であることが好ましい。pHを調整することで、本発明の凸部の凸高さHや凸幅Wを制御することが可能であり、本発明の効果をより得やすくなる。pHを調整するための酸および塩基としては、加水分解の項で例示した酸および塩基を用いることができる。

40

【0067】

<トナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)の測定方法>

トナー粒子の重量平均粒径(D4)、個数平均粒径(D1)は、以下のようにして算出する。

測定装置としては、100μmのアーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による

50

精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標)(ベックマン・コールター(株)製)を用いる。測定条件の設定および測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター(株)製)を用いる。なお、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行う。

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が1.0%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(商品名)(ベックマン・コールター(株)製)が使用できる。

【0068】

なお、測定、解析を行う前に、以下のように専用ソフトの設定を行う。

専用ソフトの「標準測定方法(SOMME)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50,000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μ m」(商品名)(ベックマン・コールター(株)製)を用いて得られた値を設定する。

「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1,600 μ Aに、ゲインを2に、電解水溶液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ピン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μ mから60 μ mまでに設定する。

【0069】

具体的な測定法は以下のとおりである。

(1) Multisizer 3専用のガラス製250mL丸底ビーカーに前記電解水溶液200.0mLを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行う。そして、専用ソフトの「アパーチャーチューブのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

(2) ガラス製の100mL平底ビーカーに前記電解水溶液30.0mLを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(商品名)(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10%水溶液、和光純薬工業(株)製)をイオン交換水で3質量倍に希釈した希釈液を0.3mL加える。

(3) 発振周波数50kHzの発振器2個を、位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetra 150」(商品名)(日科機バイオス(株)製)を準備する。超音波分散器の水槽内に3.3Lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを2.0mL添加する。

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

(5) 前記(4)のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー粒子10mgを少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに60秒間超音波分散処理を継続する。なお、超音波分散にあたっては、水槽の水温が10以上、40以下となる様に適宜調節する。

(6) サンプルスタンド内に設置した前記(1)の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナー粒子を分散した前記(5)の電解水溶液を滴下し、測定濃度が5%となるように調整する。そして、測定粒子数が50,000個になるまで測定を行う。

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径(D4)および個数平均粒径(D1)を算出する。なお、前記専用ソフトでグラフ/体積%と設定したときの、「分析/体積統計値(算術平均)」画面の「平均径」が重量平均粒径(D4)であり、前記専用ソフトでグラフ/個数%と設定したときの、「分析/個数統計値(算術平均)」画面の「平均径」が個数平均粒径(D1)である。

【0070】

10

20

30

40

50

〔電子写真感光体〕

本発明において、電子写真感光体は、表面層にシロキサン部位を含む樹脂を含有することを特徴とする。

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

【0071】

以下、各層について説明する。

10

<支持体>

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

支持体の材質としては、金属、樹脂、ガラスであることが好ましい。

金属としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、金、ステンレスや、これらの合金が挙げられる。中でも、アルミニウムを用いたアルミニウム製支持体であることが好ましい。

また、樹脂やガラスには、導電性材料を混合または被覆するといった処理によって、導電性を付与してもよい。

20

【0072】

<導電層>

支持体の上に、導電層を設けてもよい。導電層を設けることで、支持体表面の傷や凹凸を隠蔽することや、支持体表面における光の反射を制御することができる。

導電層は、導電性粒子と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0073】

導電性粒子の材質としては、金属酸化物、金属、カーボンブラックが挙げられる。

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

30

これらの中でも、導電性粒子として、金属酸化物を用いることが好ましく、特に、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛を用いることがより好ましい。

導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、金属酸化物の表面をシランカップリング剤のような材料で処理したり、金属酸化物にリン、アルミニウム、ニオブなど元素やその酸化物をドーピングしたりしてもよい。

導電性粒子は、芯材粒子と、芯材粒子を被覆する被覆層とを有する積層構成としてもよい。芯材粒子としては、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛が挙げられる。被覆層としては、酸化スズ、酸化チタンのような金属酸化物が挙げられる。

導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、その体積平均粒子径が、1 nm以上、500 nm以下であることが好ましく、3 nm以上、400 nm以下であることがより好ましい。

40

【0074】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂が挙げられる。

導電層は、シリコーンオイル、樹脂粒子、酸化チタンのような隠蔽剤をさらに含有してもよい。

【0075】

導電層の平均膜厚は、1 μm以上、50 μm以下であることが好ましく、3 μm以上、

50

40 μm以下であることが特に好ましい。

【0076】

導電層は、上述の各材料および溶剤を含有する導電層用塗布液を調製し、塗膜を形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキソ系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。導電層用塗布液中で導電性粒子を分散させるための分散方法としては、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

【0077】

<下引き層>

支持体または導電層の上に、下引き層を設けてもよい。下引き層を設けることで、層間の接着機能が高まり、電荷注入阻止機能を付与することができる。

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

【0078】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンオキシド樹脂、ポリプロピレンオキシド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、セルロース樹脂が挙げられる。

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

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

【0082】

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

【0083】

金属酸化物の表面をシランカップリング剤のような材料で処理したり、金属酸化物にリン、アルミニウム、ニオブなど元素やその酸化物をドーピングしたりしてもよい。

また、下引き層は、添加剤をさらに含有してもよい。

【0084】

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

【0085】

下引き層は、上述の各材料および溶剤を含有する下引き層用塗布液を調製し、塗膜を形

10

20

30

40

50

成し、乾燥および/または硬化させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0086】

<感光層>

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

【0087】

(1)積層型感光層

積層型感光層は、電荷発生層と、電荷輸送層と、を有する。

【0088】

(1-1)電荷発生層

電荷発生層は、電荷発生物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

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

【0092】

また、電荷発生層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤のような添加剤をさらに含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物が挙げられる。

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

(1-2)電荷輸送層

電荷輸送層は、電荷輸送物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【0096】

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

10

20

30

40

50

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

【0097】

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

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

10

【0098】

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

【0099】

電荷輸送層の平均膜厚は、5 μ m以上、50 μ m以下であることが好ましく、8 μ m以上、40 μ m以下であることがより好ましく、10 μ m以上、17 μ m以下であることが特に好ましい。

20

【0100】

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

【0101】

(2) 単層型感光層

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

30

【0102】

<表面層>

本発明における表面層は、感光層が、積層型感光層である場合は電荷輸送層を示し、単層型感光層である場合は感光層を示す。また、感光層上に保護層を設ける場合は、本発明における表面層は保護層を示す。

【0103】

本発明における電子写真感光体は、表面層にシロキサン部位を含む樹脂を含有することを特徴とする。

40

本発明におけるシロキサン部位を含む樹脂は、樹脂を構成する構造の中にシロキサン部位を有する樹脂である。したがって、表面層が感光層である場合、上記電荷輸送層用の樹脂としてシロキサン部位を有する樹脂を含む。

【0104】

シロキサン部位を含む樹脂としては、シロキサン部位を含む任意の樹脂が適用可能である。中でもシロキサン部位を含む樹脂としては、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂、あるいはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂であることが好ましい。

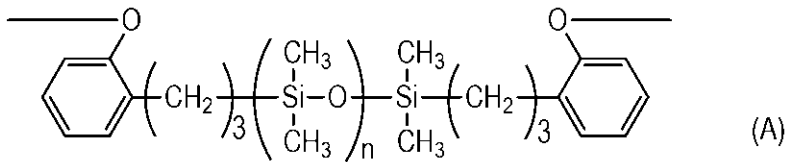
【0105】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂、あるいはシロキサン部位を含むポリエステル樹脂が有するシロキサン部位は、式(A)で示される構造、式(B)で示される構造

50

、または式 (C) で示される構造であることが好ましい。

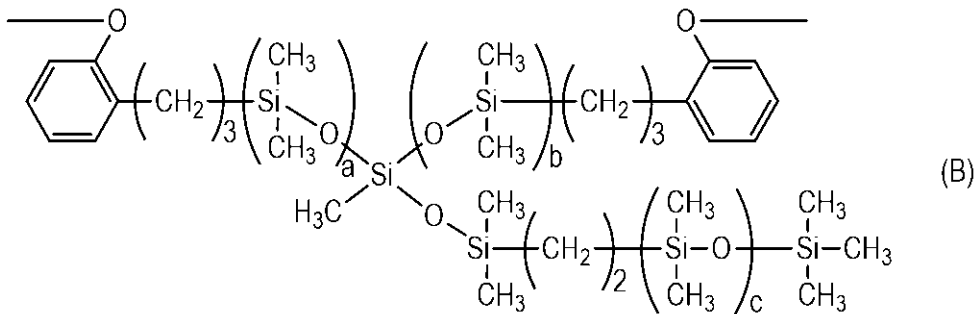
【化 1】



式 (A) 中の n は、括弧内の構造の繰り返し数の平均値を示し、10 以上、120 以下である。 n は 20 以上、80 以下であることが電子写真感光体の繰り返し使用時の耐久性の維持の観点で好ましい。

10

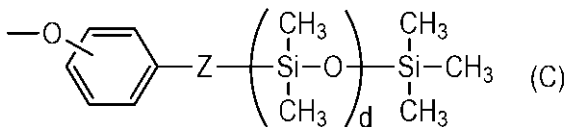
【化 2】



20

式 (B) 中の a 、 b および c は、それぞれ独立に括弧内の構造の繰り返し数の平均値を示し、 a および b は 1 以上、10 以下であり、 c は、20 以上、200 以下である。 a および b は 1 以上、5 以下であることが好ましく、 c は、20 以上、80 以下であることが電子写真感光体の繰り返し使用時の耐久性の維持の観点で好ましい。

【化 3】



30

式 (C) 中の d は、括弧内の構造の繰り返し数の平均値を示し、10 以上、120 以下である。 Z は炭素数 3 以下のアルキレン基を示す。 d は 20 以上、80 以下であることが電子写真感光体の繰り返し使用時の耐久性の維持の観点で好ましい。

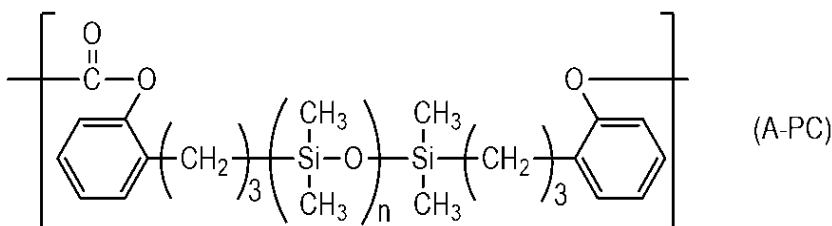
【0106】

以下、シロキサン部位を含む樹脂について具体的に記載する。

式 (A) で示される構造を有するシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の具体例としては、式 (A - P C) で示される構造単位を有する樹脂である。

40

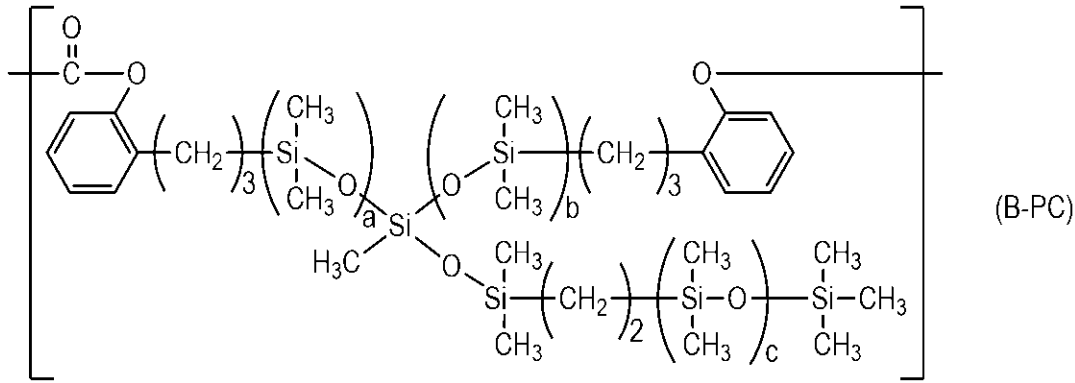
【化 4】



式 (B) で示される構造を有するシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の具体例としては、式 (B - P C) で示される構造単位を有する樹脂である。

50

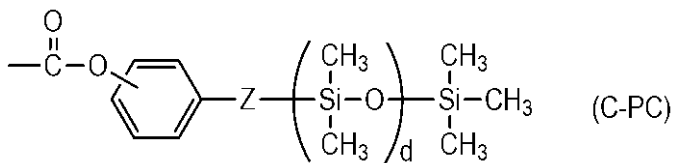
【化5】



10

式(C)で示される構造を有するシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の具体例としては、式(C-PC)で示される構造単位を有する樹脂である。

【化6】

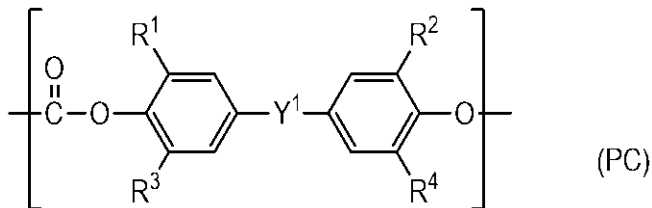


20

【0107】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、式(A-PC)または式(B-PC)で示される構造単位、あるいは式(C-PC)で示される構造単位を末端に有するが、他の構造単位との共重合樹脂であってもよい。他の構造単位としては、式(PC)で示される構造単位が挙げられる。

【化7】



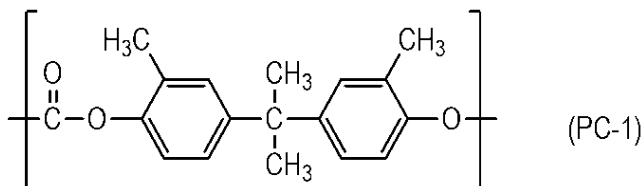
30

式(PC)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 Y^1 は、置換基としてアルキル基、またはフェニル基を有してもよいメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子、または単結合を示す。

【0108】

式(PC)で示される構造単位的具体例を以下に挙げる。

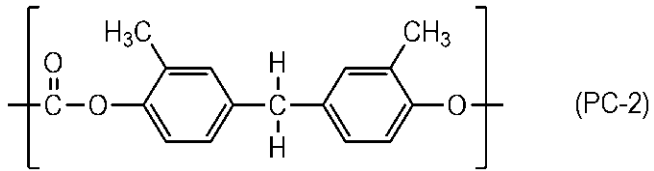
【化8】



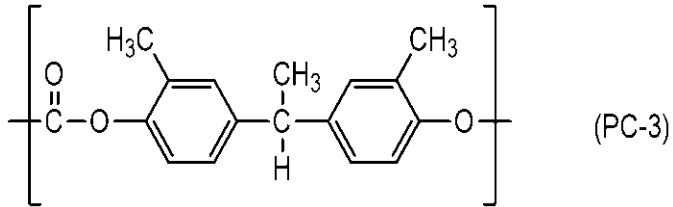
40

50

【化 9】

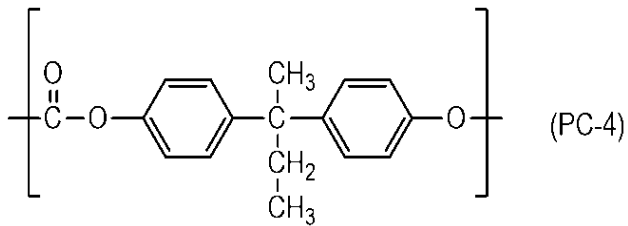


【化 1 0】



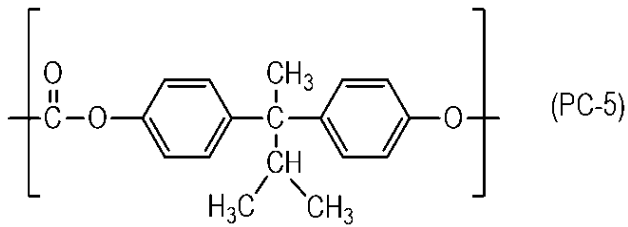
10

【化 1 1】



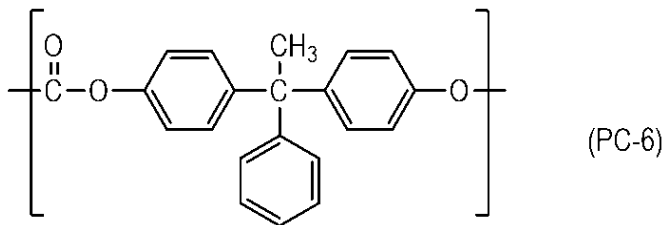
20

【化 1 2】

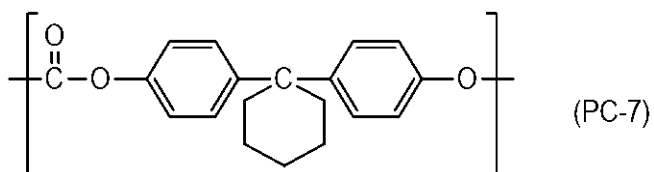


30

【化 1 3】

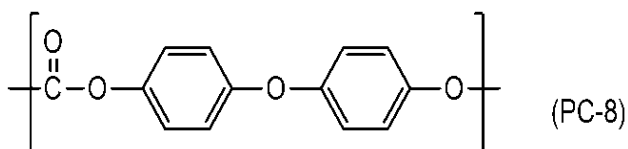


【化 1 4】



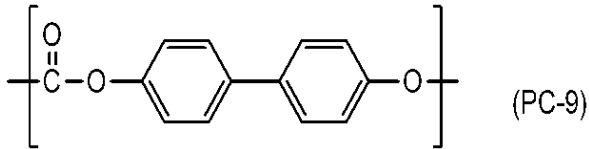
40

【化 1 5】



50

【化 1 6】



中でも、式 (P C - 1)、(P C - 5)、(P C - 7)、(P C - 8)、(P C - 9) で示される構造単位であることが好ましく、特に式 (P C - 7) で示される構造単位であることが好ましい。

【 0 1 0 9】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、式 (A - P C)、または式 (B - P C) で示される構造単位と式 (P C) で示される構造単位から複数の構造単位を組み合わせたポリカーボネート樹脂であってもよい。

【 0 1 1 0】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂が式 (A - P C) で示される構造単位または式 (B - P C) で示される構造単位の他に式 (P C) で示される構造単位を有する場合、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対し、式 (A - P C) で示される構造単位および式 (B - P C) で示される構造単位の合計含有量が 6 質量%以上、40 質量%以下であることが好ましい。また、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対する式 (P C) で示される構造単位の含有量が 60 質量%以上、94 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対する式 (A - P C) で示される構造単位および式 (B - P C) で示される構造単位の合計含有量が 10 質量%以上、20 質量%以下であり、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対する式 (P C) で示される構造単位の含有量が 60 質量%以上、90 質量%以下である。

【 0 1 1 1】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂が式 (A - P C) で示される構造単位または式 (B - P C) で示される構造単位のほかに、式 (P C) で示される構造単位を有する場合、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、式 (A - P C) で示される構造単位または式 (B - P C) で示される構造単位と式 (P C) で示される構造単位を含む共重合体である。その共重合形態は、ブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合などのいずれの形態であってもよい。

【 0 1 1 2】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂は、式 (P C) で示される構造単位から複数の構造を組み合わせたポリカーボネート樹脂の末端に式 (C - P C) で示される構造を有する樹脂であってもよい。

【 0 1 1 3】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂が、式 (P C) で示される構造を含むポリカーボネート樹脂の末端に式 (C - P C) で示される構造単位を有する場合、シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の全質量に対し式 (C - P C) で示される構造単位の含有量が 0.5 質量%以上、3 質量%以下であることが好ましい。さらには、0.8 質量%以上、2 質量%以下であることが好ましい。

【 0 1 1 4】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の重量平均分子量は、30,000 以上、200,000 以下であることが好ましい。さらには、40,000 以上、150,000 以下であることがより好ましい。重量平均分子量は、常法に従い、具体的には特開 2007-79555 号公報に記載の方法により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【 0 1 1 5】

シロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の共重合比は、一般的な手法である樹脂の

10

20

30

40

50

¹H-NMR測定による水素原子（樹脂を構成している水素原子）のピーク面積比による換算法によって確認することができる。

【0116】

表1～3に本発明のシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂を例示する。

【表1】

表1

| | n | (PC) | (A-PC) /(PC) | Mw |
|-----------|-----|-------------------|-----------------|---------|
| (A-PC-1) | 20 | (PC-7) | 6/94 | 120,000 |
| (A-PC-2) | 20 | (PC-7) | 10/90 | 120,000 |
| (A-PC-3) | 20 | (PC-7) | 20/80 | 100,000 |
| (A-PC-4) | 20 | (PC-7) | 40/60 | 140,000 |
| (A-PC-5) | 20 | (PC-1) | 10/90 | 120,000 |
| (A-PC-6) | 20 | (PC-7)/(PC-8)=2/8 | 10/90 | 120,000 |
| (A-PC-7) | 20 | (PC-7)/(PC-9)=3/7 | 10/90 | 120,000 |
| (A-PC-8) | 10 | (PC-7) | 20/80 | 90,000 |
| (A-PC-9) | 40 | (PC-7) | 10/90 | 90,000 |
| (A-PC-10) | 80 | (PC-7) | 6/94 | 100,000 |
| (A-PC-11) | 120 | (PC-7) | 3/97 | 120,000 |

10

20

【0117】

表1には、式(A-PC)で示される構造単位と式(PC)で示される構造単位を含むポリカーボネート樹脂を例示する。表1中、nは、式(A-PC)中のnの値を示す。(PC)は、上記式(PC)で示される構造単位的具体例を示す。(A-PC)/(PC)は、式(A-PC)で示される構造単位と式(PC)で示される構造単位の共重合比(質量比)を示す。Mwは、重量平均分子量を示す。

【0118】

【表2】

表2

| | a | b | c | (PC) | (B-PC) /(PC) | Mw |
|-----------|----|----|-----|-------------------|-----------------|---------|
| (B-PC-1) | 5 | 5 | 20 | (PC-7) | 10/90 | 100,000 |
| (B-PC-2) | 5 | 5 | 40 | (PC-7) | 10/90 | 90,000 |
| (B-PC-3) | 5 | 5 | 60 | (PC-7) | 10/90 | 110,000 |
| (B-PC-4) | 5 | 5 | 80 | (PC-7) | 10/90 | 80,000 |
| (B-PC-5) | 5 | 5 | 100 | (PC-7) | 5/95 | 80,000 |
| (B-PC-6) | 3 | 3 | 80 | (PC-7) | 10/90 | 100,000 |
| (B-PC-7) | 10 | 10 | 20 | (PC-7) | 10/90 | 80,000 |
| (B-PC-8) | 5 | 5 | 40 | (PC-7) | 6/94 | 90,000 |
| (B-PC-9) | 5 | 5 | 40 | (PC-7) | 20/80 | 90,000 |
| (B-PC-10) | 5 | 5 | 40 | (PC-1) | 6/94 | 100,000 |
| (B-PC-11) | 5 | 5 | 40 | (PC-7)/(PC-9)=3/7 | 3/97 | 120,000 |

30

40

表2には、式(B-PC)で示される構造単位と式(PC)で示される構造単位を含むポリカーボネート樹脂を例示する。表2中、a、bおよびcは、式(B-PC)中のaの値、bの値およびcの値を示す。(PC)は、上記式(PC)で示される構造単位的具体例を示す。(B-PC)/(PC)は、式(B-PC)で示される構造単位と式(PC)で示される構造単位の共重合比(質量比)を示す。Mwは、重量平均分子量を示す。

50

【 0 1 1 9 】

【 表 3 】

表3

| | d | Z | (PC) | Mw |
|----------|-----|---|-------------------|---------|
| (C-PC-1) | 20 | 3 | (PC-7) | 80,000 |
| (C-PC-2) | 40 | 3 | (PC-7) | 80,000 |
| (C-PC-3) | 80 | 3 | (PC-7) | 100,000 |
| (C-PC-4) | 100 | 3 | (PC-7) | 80,000 |
| (C-PC-5) | 10 | 2 | (PC-1) | 100,000 |
| (C-PC-6) | 20 | 3 | (PC-7)/(PC-8)=2/8 | 80,000 |
| (C-PC-7) | 20 | 3 | (PC-7)/(PC-9)=3/7 | 80,000 |

表3には、式(C-PC)で示される構造単位と式(PC)で示される構造単位を含むポリカーボネート樹脂を例示する。表3中、dは、式(C-PC)中のdの値を示す。Zの値は、アルキレン基を構成する炭素数を示す。(PC)は、ポリカーボネート樹脂の主鎖を構成する構造単位を示す。Mwは、重量平均分子量を示す。

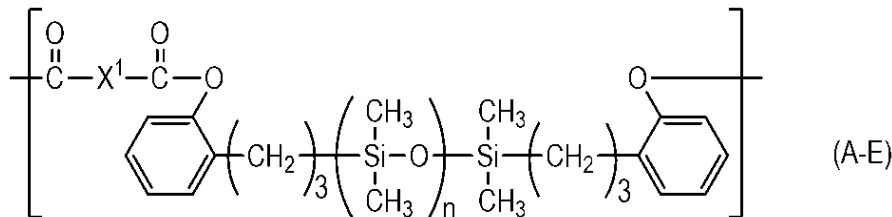
【 0 1 2 0 】

中でも、ポリカーボネート樹脂は、(A-PC-1)、(A-PC-2)、(A-PC-3)、(B-PC-1)、(B-PC-2)、(B-PC-3)、(C-PC-1)、(C-PC-2)が好ましく、特に(A-PC-2)、(B-PC-2)、(C-PC-2)が好ましい。

【 0 1 2 1 】

式(A)で示される構造を有するシロキサン部位を含むポリエステル樹脂の具体例としては、式(A-E)で示される構造単位を有する樹脂である。

【 化 1 7 】

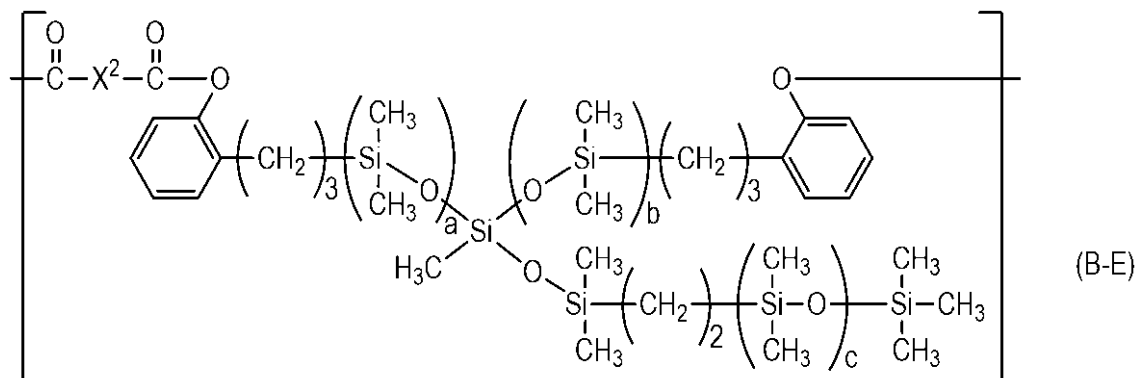


式(A-E)中、X¹は、m-フェニレン基、p-フェニレン基、または2つのp-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。

【 0 1 2 2 】

式(B)で示される構造を有するシロキサン部位を含むポリエステル樹脂の具体例としては、式(B-E)で示される構造単位を有する樹脂である。

【 化 1 8 】



10

20

30

40

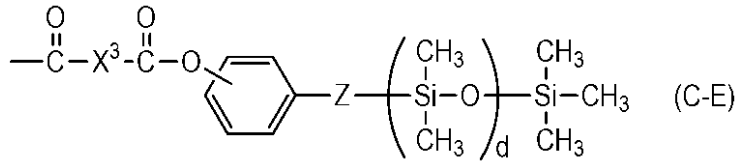
50

式(B-E)中、 X^2 は、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、または2つの*p*-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。

【0123】

式(C)で示される構造を有するシロキサン部位を含むポリカーボネート樹脂の具体例としては、式(C-E)で示される構造単位を末端に有する樹脂である。

【化19】



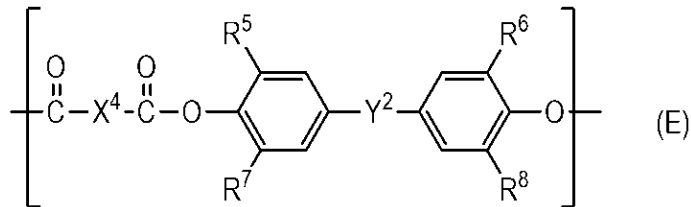
10

式(C-E)中、 X^3 は、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、または2つの*p*-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。

【0124】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、式(A-E)または式(B-E)で示される構造単位、あるいは式(C-E)で示される構造単位を末端に有するが、他の構造単位との共重合樹脂であってもよい。他の構造単位としては、式(E)で示される構造単位が挙げられる。

【化20】



20

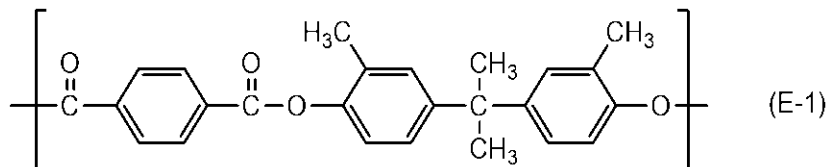
式(E)中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 Y^2 は、置換基としてアルキル基を有してもよいメチレン基、シクロヘキシリデン基、酸素原子または単結合を示す。 X^4 は、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、または2つの*p*-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。

30

【0125】

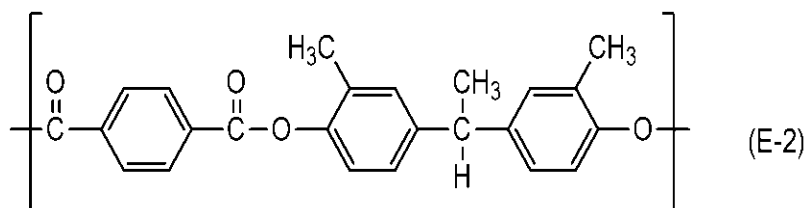
式(E)で示される構造単位を以下に挙げる。

【化21】



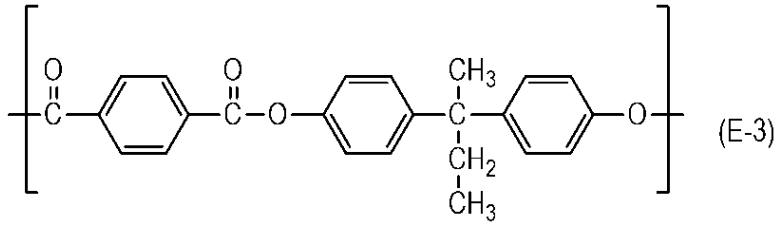
40

【化22】

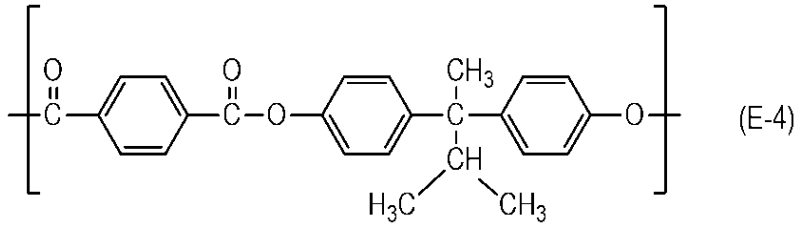


50

【化 2 3】

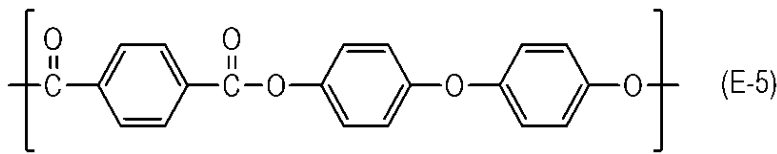


【化 2 4】



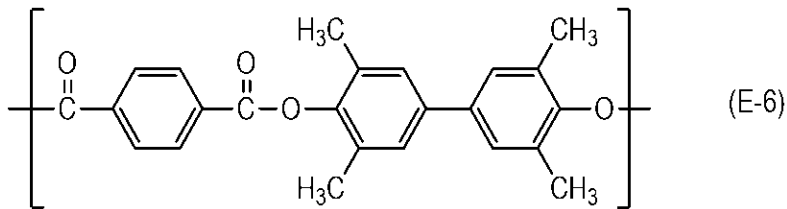
10

【化 2 5】



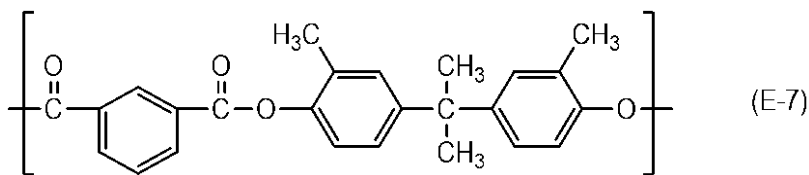
20

【化 2 6】

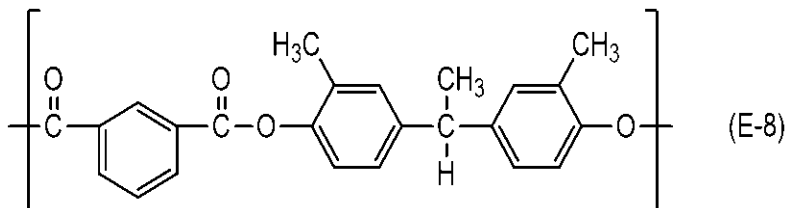


30

【化 2 7】



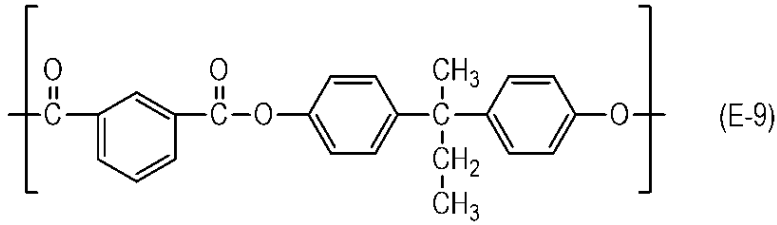
【化 2 8】



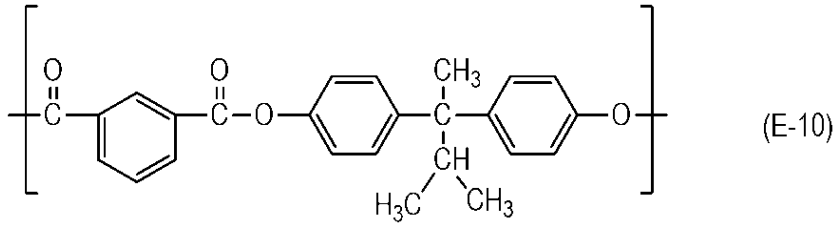
40

50

【化 2 9】

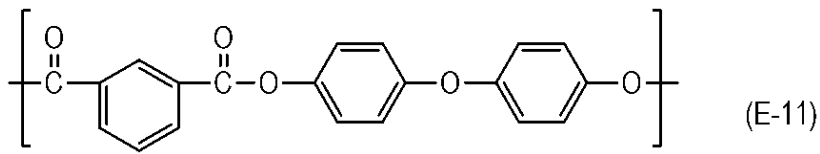


【化 3 0】



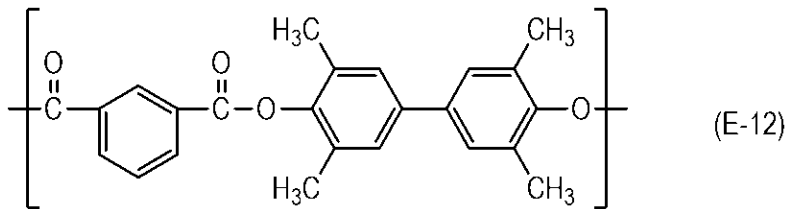
10

【化 3 1】



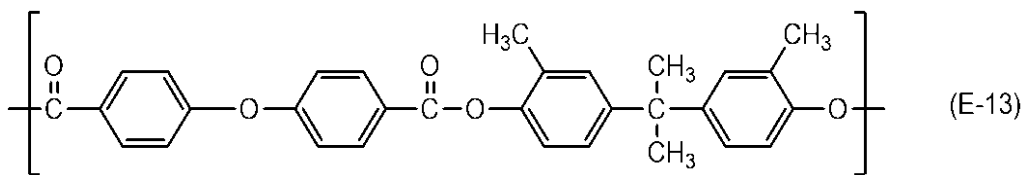
20

【化 3 2】

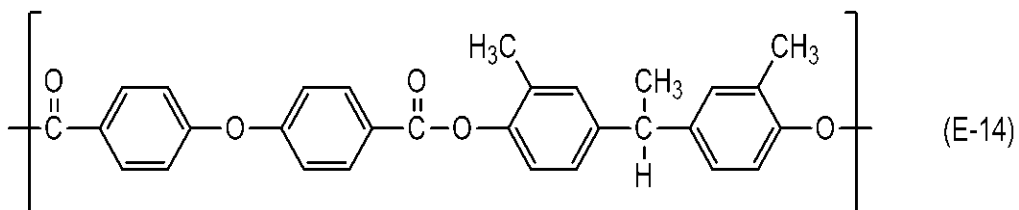


30

【化 3 3】



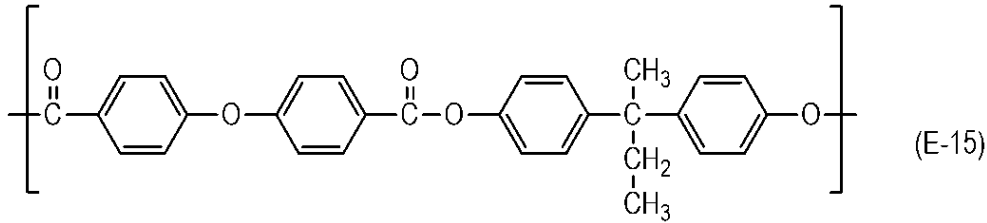
【化 3 4】



40

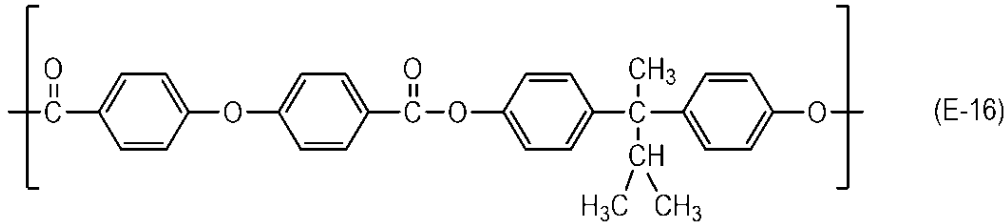
50

【化 3 5】



(E-15)

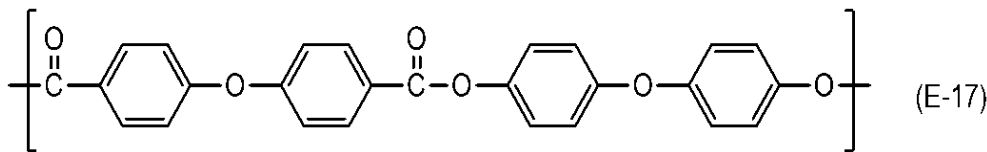
【化 3 6】



(E-16)

10

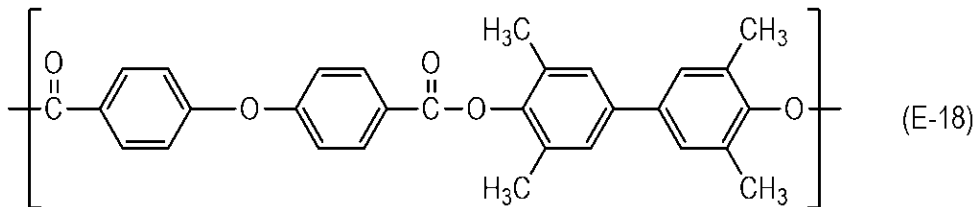
【化 3 7】



(E-17)

20

【化 3 8】



(E-18)

30

【0 1 2 6】

中でも、式 (E - 1)、(E - 7)、(E - 13)、(E - 14)、(E - 18) で示される構造単位であることが好ましく、特に、式 (E - 1)、(E - 7) で示される構造単位であることが好ましい。

【0 1 2 7】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、式 (A - E) で示される構造単位または式 (B - E) で示される構造単位と式 (E) で示される構造単位から複数の構造単位を組み合わせたポリエステル樹脂であってもよい。

【0 1 2 8】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂が式 (A - E) で示される構造単位または式 (B - E) で示される構造単位の他に式 (E) で示される構造単位を有する場合、シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対し式 (A - E) で示される構造単位および式 (B - E) で示される構造単位の合計含有量が 6 質量%以上、40 質量%以下であることが好ましい。また、シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対する式 (E) で示される構造単位の含有量が 60 質量%以上、94 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対する式 (A - E) で示される構造単位および式 (B - E) で示される構造単位の合計含有量が 10 質量%以上、20 質量%以下であり、シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対する式 (E) で示される構造単位の含有量が 60 質量%以上、90 質量%以下である。

40

【0 1 2 9】

50

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂が式(A-E)で示される構造単位または式(B-E)で示される構造単位のほかに、式(E)で示される構造単位を有する場合、シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、式(A-E)で示される構造単位または式(B-E)で示される構造単位と式(E)で示される構造単位を含む共重合体である。その共重合形態は、ブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合などのいずれの形態であってもよい。

【0130】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂は、式(E)で示される構造単位から複数の構造を組み合わせたポリエステル樹脂の末端に式(C-E)で示される構造単位を有する樹脂であってもよい。

【0131】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂が、式(E)で示される構造単位を含むポリエステル樹脂の末端に式(C-E)で示される構造単位を有する場合、シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の全質量に対し式(C-E)で示される構造単位の含有量が0.5質量%以上、3質量%以下であることが好ましい。さらには、0.8質量%以上、2質量%以下であることが好ましい。

【0132】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の重量平均分子量は、50,000以上、150,000以下であることが好ましい。さらには、60,000以上、120,000以下であることがより好ましい。重量平均分子量は、常法に従い、具体的には特開2007-79555号公報に記載の方法により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0133】

シロキサン部位を含むポリエステル樹脂の共重合比は、一般的な手法である樹脂の¹H-NMR測定による水素原子(樹脂を構成している水素原子)のピーク面積比による換算法によって確認することができる。

【0134】

表4~6に本発明のシロキサン部位を含むポリエステル樹脂を例示する。

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

| | nの値 | X^1 | (E) | (A-E)/(E) | Mw |
|---------|-----|--------------------------------------|-----------------|-----------|---------|
| (A-E-1) | 20 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 6/94 | 120,000 |
| (A-E-2) | 20 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 120,000 |
| (A-E-3) | 20 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 20/80 | 120,000 |
| (A-E-4) | 20 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 40/60 | 120,000 |
| (A-E-5) | 20 | 2つのp-フェニレン基が 酸素原子を介して結合した 2価の基 | (E-13) | 10/90 | 100,000 |
| (A-E-6) | 10 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 120,000 |
| (A-E-7) | 40 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 110,000 |
| (A-E-8) | 80 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 20/80 | 100,000 |
| (A-E-9) | 120 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 80,000 |

10

20

表 4 には、式 (A - E) で示される構造単位と式 (E) で示される構造単位を含むポリ
エステル樹脂を例示する。表 4 中、n および X^1 は、式 (A - E) 中の n の値および X^1
を構成する構造を示す。(E) は、上記式 (E) で示される構造単位的具体例および共重
合比 (質量比) を示す。(A - E) / (E) は、式 (A - E) で示される構造単位と式 (E)
で示される構造単位の共重合比 (質量比) を示す。Mw は、重量平均分子量を示す。

【 0 1 3 5 】

30

【表 5】

表5

| | a | b | c | X^2 | (E) | (B-E)/(E) | Mw |
|---------|----|----|-----|--------------------------------------|-----------------|-----------|---------|
| (B-E-1) | 5 | 5 | 20 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 100,000 |
| (B-E-2) | 5 | 5 | 40 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 100,000 |
| (B-E-3) | 5 | 5 | 60 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 100,000 |
| (B-E-4) | 5 | 5 | 80 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 10/90 | 100,000 |
| (B-E-5) | 5 | 5 | 100 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 5/95 | 100,000 |
| (B-E-7) | 10 | 10 | 20 | 2つのp-フェニレン基が 酸素原子を介して結合した 2価の基 | (E-13) | 10/90 | 80,000 |

40

表 5 には、式 (B - E) で示される構造単位と式 (E) で示される構造単位を含むポリ
エステル樹脂を例示する。表 5 中、a、b、c および X^2 は、式 (B - E) 中の a の値、

50

b の値および c の値並びに X^2 を構成する構造を示す。(E) は、上記式 (E) で示される構造単位的具体例を示す。(B - E) / (E) は、式 (B - E) で示される構造単位と式 (E) で示される構造単位の共重合比 (質量比) を示す。Mw は、重量平均分子量を示す。

【0136】

【表6】

表6

| | d | Z | X^3 | (E) | Mw |
|---------|-----|---|--------------------------------------|-----------------|---------|
| (C-E-1) | 20 | 3 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 100,000 |
| (C-E-2) | 40 | 3 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 80,000 |
| (C-E-3) | 80 | 3 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 80,000 |
| (C-E-4) | 100 | 3 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 80,000 |
| (C-E-5) | 10 | 2 | m-フェニレン/p-フェニレン =5/5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 100,000 |
| (C-E-6) | 20 | 3 | 2つのp-フェニレン基が 酸素原子を介して結合した 2価の基 | (E-13) | 70,000 |

表6には、式 (C - E) で示される構造単位と式 (E) で示される構造単位を含むポリエステル樹脂を例示する。表6中、d は、式 (C - E) 中の d の値およびを示す。Z の値は、アルキレン基を構成する炭素数を示す。 X^3 は、式 (C - E) 中の X^3 を構成する構造を示す。(E) は、ポリエステル樹脂の主鎖を構成する構造単位を示す。Mw は、重量平均分子量を示す。

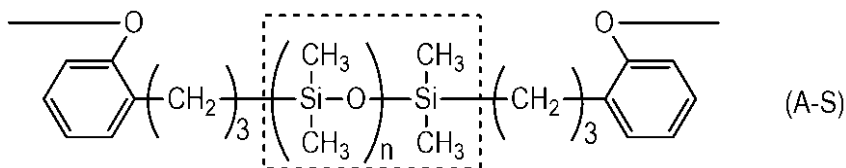
【0137】

中でも、ポリエステル樹脂は、(A - E - 2)、(B - E - 2)、(C - E - 2) が好ましい。

【0138】

本発明において、シロキサン部位とは、シロキサン部分を構成する両端のケイ素原子、およびそれらに結合する基と、両端のケイ素原子に挟まれた酸素原子、ケイ素原子およびそれらに結合する基を含む部位である。具体的にいえば、本発明において、シロキサン部位とは、式 (A) で示される構造の場合、式 (A-S) で示される構造の破線で囲まれた部位のことである。

【化39】



【0139】

また、式 (B) で示される構造の場合、式 (B-S) で示される構造の破線で囲まれた部位のことである。

10

20

30

40

50

写真感光体 1 の表面には、露光手段 (不図示) から露光光 4 が照射され、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。電子写真感光体 1 の表面に形成された静電潜像は、現像手段 5 内に収容されたトナーで現像され、電子写真感光体 1 の表面にはトナー像が形成される。電子写真感光体 1 の表面に形成されたトナー像は、転写手段 6 により、転写材 7 に転写される。トナー像が転写された転写材 7 は、定着手段 8 へ搬送され、トナー像の定着処理を受け、電子写真装置の外へプリントアウトされる。電子写真装置は、転写後の電子写真感光体 1 の表面に残ったトナーなどの付着物を除去するための、クリーニング手段 9 を有していてもよい。また、クリーニング手段 9 を別途設けず、上記付着物を現像手段 5 などで除去する、所謂、クリーナーレスシステムを用いてもよい。電子写真装置は、電子写真感光体 1 の表面を、前露光手段 (不図示) からの前露光光 10 により除電処理する除電機構を有していてもよい。また、本発明のプロセカートリッジ 11 を電子写真装置本体に着脱可能とするために、ルールなどの案内手段 12 を設けてもよい。

10

【0146】

本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンター、LEDプリンター、複写機などに用いることができる。

【実施例】

【0147】

本発明を以下に示す実施例により具体的に説明する。しかし、これは本発明をなんら限定するものではない。以下にトナーおよびトナーの製造方法について記載する。実施例中および比較例中の「部」および「%」は特に断りがない場合、全て質量基準である。なお、実施例 9 ~ 13、21、22、25 及び 26 は参考例である。

20

【0148】

<トナー母粒子分散液の製造例>

(水系媒体の調製)

イオン交換水 390.0 部を入れた反応容器に、リン酸ナトリウム (12水和物) 11.2 部を投入しリン酸ナトリウム水溶液を調製し、窒素パージしながら 65 で 1.0 時間保温した。リン酸ナトリウム水溶液を攪拌装置 (商品名: T.K. ホモミクサー、特殊機化工業株式会社製) を用いて、12,000 rpm にて攪拌しながら、イオン交換水 10.0 部に 7.4 部の塩化カルシウム (2水和物) を溶解した塩化カルシウム水溶液を反応容器に一括投入し、分散安定剤を含む水系媒体を調製した。さらに、反応容器内の水系媒体に 1.0 mol/L の塩酸を投入し、pH を 6.0 に調整し、水系媒体を調製した。

30

【0149】

(重合性単量体組成物の調製)

- ・スチレン 60.0 部
- ・C.I.ピグメントブルー 15:3 6.3 部

上記材料をアトライタ (日本コークス工業株式会社製) に投入し、さらに直径 1.7 mm のジルコニア粒子を用いて、220 rpm で 5.0 時間分散させて、顔料が分散された着色剤分散液を調製した。

次いで、該着色剤分散液に下記材料を加えた。

- ・スチレン 10.0 部
- ・アクリル酸 n-ブチル 30.0 部
- ・ポリエステル樹脂 5.0 部

40

(テレフタル酸と、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2 モル付加物との縮重合物、重量平均分子量 $M_w = 10,000$ 、酸価: 8.2 mg KOH/g)

- ・パラフィンワックス (商品名: HNP 9、日本精蠟社製、融点: 76)

6.0 部

上記材料を 65 に保温し、攪拌装置を用いて、500 rpm にて均一に溶解、分散し、重合性単量体組成物を調製した。

【0150】

(造粒工程)

50

水系媒体の温度を70℃、攪拌装置の回転数を12,000rpmに保ちながら、水系媒体中に重合性単量体組成物を投入し、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシピバレート8.0部を添加した。そのまま攪拌装置にて12,000rpmを維持しつつ10分間造粒した。

【0151】

(重合工程)

攪拌装置からプロペラ攪拌翼を備えた攪拌機に変更し、200rpmで攪拌しながら70℃を保持して5.0時間重合を行い、さらに85℃に昇温して2.0時間加熱することで重合反応を行った。さらに、98℃に昇温して3.0時間加熱することで残留モノマーを除去し、イオン交換水を加えて分散液中のトナー母粒子濃度が30.0%になるように調整し、トナー母粒子が分散したトナー母粒子分散液を得た。

10

トナー母粒子の個数平均粒径(D1)は6.2μm、重量平均粒径(D4)は6.9μmであった。

【0152】

<有機ケイ素化合物液の製造例>

- ・イオン交換水 70.0部
- ・メチルトリエトキシシラン 30.0部

上記材料を200mLのビーカーに秤量し、10%塩酸でpHを3.5に調整した。その後、ウォーターバスで60℃に加熱しながら1.0時間攪拌し、有機ケイ素化合物液を作製した。

20

【0153】

<多価酸金属塩微粒子の製造例>

- ・イオン交換水 100.0部
- ・リン酸ナトリウム(12水和物) 8.5部

上記材料を混合したのち、室温で、攪拌装置(商品名:T.K.ホモミクサー、特殊機化工業株式会社製)を用いて、10,000rpmにて攪拌しながら、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩(商品名:ZC-300、マツモトファインケミカル株式会社)60.0部(ジルコニウムラクテートアンモニウム塩として7.2部相当)を添加した。反応液に1.0mol/Lの塩酸を加えpHを7.0に調整した。反応液の温度を25℃に調整し、攪拌を維持しながら1時間反応を行った。

30

その後、遠心分離で固形分を取り出した。続いて、イオン交換水に再度分散、遠心分離で固形分を取り出すという工程を3回繰り返し、ナトリウムなどのイオンを除去した。再度、イオン交換水に分散させ、スプレードライで乾燥し、個数平均粒径が124nmのリン酸ジルコニウム化合物の微粒子を得た。

【0154】

<トナー粒子の製造例>

<トナー粒子1>

(凸形成工程)

反応容器内に下記サンプルを秤量し、プロペラ攪拌翼を用いて混合し混合液を得た。

- ・トナー母粒子分散液 500.0部
- ・有機ケイ素化合物液 35.0部

40

次に、1.0mol/LのNaOH水溶液を用いて、得られた混合液のpHを9.5に調整し、混合液の温度を50℃にした後に、プロペラ攪拌翼を用いて混合しながら、1.0時間保持した。

【0155】

(多価酸金属塩付着工程)

- ・チタンラクテート44%水溶液(商品名:TC-310、マツモトファインケミカル社製) 3.2部(チタンラクテートとして1.4部相当)
- ・有機ケイ素化合物液 10.0部

続いて、上記材料を反応容器内に混合した後に、1.0mol/LのNaOH水溶液を

50

用いて、得られた混合液のpHを9.5に調整し、4.0時間保持した。温度を25に下げたのち、1.0mol/Lの塩酸でpHを1.5に調整して1.0時間攪拌後、イオン交換水で洗浄しながら、ろ過した。得られた粉体を恒温槽で乾燥した後、風力式分級機で分級することにより、トナー粒子1を得た。トナー粒子1の個数平均粒径(D1)は6.2μm、重量平均粒径(D4)は6.9μmであった。トナー粒子1を透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分光法により解析(TEM-EDX)観察したところ、トナー粒子表面に有機ケイ素重合体を含む凸部が観察され、凸部の表面にはチタンが存在することが確認された。凸高さHは60nmであった。また、トナー粒子1を飛行時間型二次イオン質量分析法により分析(TOF-SIMS分析)することでリン酸チタン由来のイオンが検出された。

10

なお、前記リン酸チタン化合物は、チタンラクテートと、水系媒体由来のリン酸ナトリウムまたはリン酸カルシウムに由来するリン酸イオンとの反応物である。

【0156】

<トナー粒子2>

(多価酸金属塩付着工程)

反応容器内に下記サンプルを秤量し、プロペラ攪拌翼を用いて混合し混合液を得た。

- ・トナー母粒子分散液 500.0部
- ・チタンラクテート44%水溶液(商品名:TC-310、マツモトファインケミカル社製) 3.2部(チタンラクテートとして1.4部相当)
- ・有機ケイ素化合物液 10.0部

20

次に、1.0mol/LのNaOH水溶液を用いて、得られた混合液のpHを9.5に調整し、5.0時間保持した。温度を25に下げたのち、1.0mol/Lの塩酸でpHを1.5に調整して1.0時間攪拌後、イオン交換水で洗浄しながら、ろ過した。得られた粉体を恒温槽で乾燥した後、風力式分級機で分級することにより、トナー粒子2を得た。トナー粒子2の個数平均粒径(D1)は6.2μm、重量平均粒径(D4)は6.9μmであった。トナー粒子2をTEM-EDX観察したところ、トナー粒子表面に有機ケイ素重合体は存在するが、凸部は形成されていなかった。また、トナー粒子の表面にはチタンが存在することが確認された。さらに、トナー粒子2をTOF-SIMS分析することでリン酸チタン由来のイオンが検出された。

なお、前記リン酸チタン化合物は、チタンラクテートと、水系媒体由来のリン酸ナトリウムまたはリン酸カルシウムに由来するリン酸イオンとの反応物である。

30

【0157】

<トナー粒子3>

トナー粒子2の製造例において、チタンラクテート44%水溶液(商品名:TC-310、マツモトファインケミカル社製)3.2部に替えて、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩(商品名:ZC-300、マツモトファインケミカル株式会社)11.7部(ジルコニウムラクテートアンモニウム塩として1.4部相当)を添加した以外はトナー粒子2の製造例と同様にしてトナー粒子3を得た。トナー粒子3の個数平均粒径(D1)は6.2μm、重量平均粒径(D4)は6.9μmであった。トナー粒子3をTEM-EDX観察したところ、トナー粒子表面に有機ケイ素重合体は存在するが、凸部は形成されていなかった。また、トナー粒子の表面にはジルコニウムが存在することが確認された。さらに、トナー粒子3をTOF-SIMS分析することでリン酸ジルコニウム由来のイオンが検出された。

40

なお、前記リン酸ジルコニウム化合物は、ジルコニウムラクテートアンモニウム塩と、水系媒体由来のリン酸ナトリウムまたはリン酸カルシウムに由来するリン酸イオンとの反応物である。

【0158】

<トナー粒子4>

反応容器内に下記サンプルを秤量し、プロペラ攪拌翼を用いて混合した。

- ・トナー母粒子分散液 500.0部

50

次に、温度を25℃に保持しながら、1.0 mol/Lの塩酸でpHを1.5に調整して1.0時間攪拌後、イオン交換水で洗浄しながら、ろ過した。得られた粉体を恒温槽で乾燥した後、風力式分級機で分級することにより、トナー粒子4を得た。

【0159】

<トナー粒子5>

トナー粒子2の製造例において、チタンラクテート4.4%水溶液（商品名：TC-310、マツモトファインケミカル社製）を添加しない以外はトナー粒子2の製造例と同様にして、トナー粒子5を得た。トナー粒子5の個数平均粒径(D1)は6.2 μm、重量平均粒径(D4)は6.9 μmであった。トナー粒子5をTEM-EDX観察したところ、トナー粒子表面に有機ケイ素重合体は存在するが、凸部は形成されていなかった。また、トナー粒子の表面には金属元素は存在しなかった。さらに、トナー粒子5をTOF-SIMS分析したところ、多価酸金属塩由来のイオンは検出されなかった。

10

【0160】

<トナーの製造方法>

<トナー1、2、3、5>

トナー粒子1、2、3、5をトナー1、2、3、5として用いた。

【0161】

<トナー4>

・トナー粒子4

100.0部

・疎水性シリカ微粒子（ヘキサメチルジシラザン処理：個数平均粒径12 nm）

1.0部

・多価酸金属塩微粒子

2.0部

上記材料をSUPERMIXER PICCOLO SMP-2（株式会社カワタ製）に投入して、3,000 rpmで20分間混合を行った。その後、目開き150 μmのメッシュで篩い、トナー4を得た。トナー4の個数平均粒径(D1)は6.2 μm、重量平均粒径(D4)は6.9 μmであった。トナー4をTEM-EDX観察したところ、トナー粒子表面に有機ケイ素重合体は存在しなかった。また、トナー粒子の表面にはジルコニウムが存在することが確認された。トナー4をTOF-SIMS分析したところ、リン酸ジルコニウム由来のイオンが検出された。

トナー1～5の物性を表7に示す。

【0162】

<凸高さHの算出方法>

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、トナー粒子の断面を以下の方法により観察する。まず、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を充分分散させた後、40℃の雰囲気下で2日間硬化させる。

得られた硬化物からダイヤモンド刃を備えたマイクロトーム（商品名：EMUC7、Leica社製）を用い、厚さ50 nmの薄片状のサンプルを切り出す。

このサンプルを、TEM（商品名：JEM2800型、日本電子社製）を用いて加速電圧200 V、電子線プローブサイズ1 mmの条件で50万倍の倍率に拡大し、トナー粒子の断面を観察する。この際、トナー粒子の断面としては、後述するトナー粒子の個数平均粒径(D1)の測定法に従い、同トナーを測定した際の個数平均粒径(D1)の0.9倍～1.1倍の最大径を有するものを選択する。続いて、得られたトナー粒子の断面の構成元素を、エネルギー分散型X線分光法(EDX)を利用して解析し、EDXマッピング像(256×256ピクセル(2.2 nm/ピクセル)、積算回数200回)を作成する。

40

作成したEDXマッピング像において、トナー母粒子の表面にケイ素元素に由来するシグナルが観察される場合、上記シグナルを有機ケイ素重合体の像とする。また、トナー母粒子の表面に連続的に有機ケイ素重合体の像が観察される場合、有機ケイ素重合体の像の端点同士を結んだ線分を基線とする。なお、ケイ素に由来するシグナルの強度がバックグラウンドのケイ素強度と同等になった部分を有機ケイ素重合体の像の端点とする。

各基線について、基線から有機ケイ素重合体の像表面までの垂線のうち最大長を取る垂線を探し、その最大長を凸高さとする。上記方法に従って、20個のトナー粒子の断面を

50

解析し、得られた凸高さの平均値を凸高さH (nm)とする。

【0163】

< X線光電子分光法を用いた金属元素Mの比率M1およびM2の算出方法 >

・処理(a)

イオン交換水100mLにスクロース(キシダ化学(株)製)160gを加え、湯せんをしながら溶解させ、61.5%のショ糖水溶液を調製する。遠心分離用チューブに上記濃厚ショ糖水溶液を31.0gと、コンタミノンN(商品名)(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業(株)製)を6g入れ分散液を作製する。この分散液にトナー1.0gを添加し、スパチュラなどでトナーのかたまりをほぐす。遠心分離用チューブをシェーカーにて300spm(strokes per min)、20分で振とうする。振とう後、溶液をスイングローター用ガラスチューブ(50mL)に入れ替えて、遠心分離機にて3500rpm、30分の条件で分離する。トナーと水溶液が十分に分離されていることを目視で確認し、最上層に分離したトナーをスパチュラ等で採取する。採取したトナーを減圧濾過器で濾過した後、乾燥機で1時間以上乾燥させる。乾燥品をスパチュラで解砕してトナー(a)を得る。

10

本発明のトナー、上記トナー(a)について、X線光電子分光法を用いて、以下の通りに測定を行い、上記M1およびM2を算出する。

【0164】

金属元素Mの比率M1およびM2の比率は、トナーを以下の条件で測定し、算出する。

20

・測定装置：X線光電子分光装置：(商品名：Quantum2000、アルバック・ファイ株式会社製)

・X線源：モノクロAl K

・Xray Setting：100μm (25W(15KV))

・光電子取りだし角：45度

・中和条件：中和銃とイオン銃の併用

・分析領域：300×200μm

・Pass Energy：58.70eV

・ステップサイズ：0.1.25eV

・解析ソフト：Maltipak(PHI社)

30

ここで、例えばTi原子の定量値の算出には、Ti 2p(B.E.452~468eV)のピークを使用する。ここで得られたTi元素の定量値をM1(atm%)とする。

上記方法を用いて、本発明のトナーおよび上記トナー(a)を測定し、各トナーの金属元素Mの比率をそれぞれ、M1(atm%)およびM2(atm%)とする。

【0165】

<多価酸金属塩の検出方法>

飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いて、トナー粒子の表面の多価酸金属塩を以下の方法により検出する。

トナーサンプルをTOF-SIMS(商品名：TRIFTEIV、アルバック・ファイ社製)を用いて以下の条件で分析する。

40

・一次イオン種：金イオン(Au⁺)

・一次イオン電流値：2pA

・分析面積：300×300μm²

・画素数：256×256pixel

・分析時間：3min

・繰り返し周波数：8.2kHz

・帯電中和：ON

・二次イオン極性：Positive

・二次イオン質量範囲：m/z 0.5~1850

・試料基板：インジウム

50

上記条件で分析を行い、金属イオンと多価酸イオンとを含む二次イオン（例えばリン酸チタンの場合は $TiPO_3$ (m/z 127)、 TiP_2O_5 (m/z 207)等)に由来するピークが検出される場合、トナー粒子の表面に多価酸金属塩が存在するものとする。
【0166】

【表7】

表7

| | 多価酸金属塩 | 有機ケイ素重合体 | 凸部 | M1 (atm%) | M2/M1 |
|------|--------------|----------|----|-----------|-------|
| トナー1 | リン酸チタン化合物 | あり | あり | 3.3 | 0.99 |
| トナー2 | リン酸チタン化合物 | あり | なし | 2.7 | 0.99 |
| トナー3 | リン酸ジルコニウム化合物 | あり | なし | 2.7 | 0.99 |
| トナー4 | リン酸ジルコニウム化合物 | なし | なし | 0.2 | 0.50 |
| トナー5 | なし | あり | なし | - | - |

10

【0167】

<電子写真感光体の製造>

(電子写真感光体の製造例1)

直径24mm、長さ257.5mmのアルミニウムシリンダー(JIS-A3003、アルミニウム合金)を支持体(導電性支持体)とした。

20

【0168】

(導電層の形成)

次に、以下の材料を用意した。

【0169】

(金属酸化物粒子1)

金属酸化物粒子1として、以下の製造方法によって製造した、ニオブをドーブした酸化チタンで被覆されている酸化チタンを使用した。

芯材の二酸化チタンは公知の硫酸法で製造することができる。即ち、硫酸チタン、硫酸チタニルなどを含む溶液を加熱して加水分解させメタチタン酸スラリーを作製し、該メタチタン酸スラリーを脱水焼成して得られる。

30

芯材粒子として、平均一次粒径が200nmのアナターゼ型酸化チタン粒子を使用した。チタンを TiO_2 換算で33.7g、ニオブを Nb_2O_5 換算で2.9g含有するチタンニオブ硫酸溶液を調製した。芯材粒子100gを純水に分散して1Lの懸濁液とし、60に加温した。チタンニオブ硫酸溶液と10mol/L水酸化ナトリウムとを懸濁液のpHが2~3になるように3時間かけて滴下した。全量滴下後、pHを中性付近に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降させた。上澄みを除去し、ろ過および洗浄し、110で乾燥し、凝集剤由来の有機物をC換算で0.1wt%含有する中間体を得た。この中間体を窒素ガス中750で1時間焼成を行って、450まで温度を下げた後、酸素ガス中で1時間焼成し、金属酸化物粒子1を作製した。

【0170】

[導電層用塗布液の調製]

(導電層用塗布液1)

結着材料としてのフェノール樹脂(フェノール樹脂のモノマー/オリゴマー)(商品名:プライオーフェンJ-325、DIC製、樹脂固形分:60%、硬化後の密度:1.3g/cm³)80部を、溶剤としての1-メトキシ-2-プロパノール60部に溶解させて溶液を得た。

この溶液に金属酸化物粒子1を160部加え、これを分散媒体として平均粒径1.0mmのガラスビーズ200部を用いた縦型サンドミルに入れ、分散液温度23±3、回転数1500rpm(周速5.5m/s)の条件で2時間分散処理を行い、分散液を得た。この分散液からメッシュでガラスビーズを取り除いた。ガラスビーズを取り除いた後の分

40

50

散液を、PTFE濾紙（商品名：PF060、アドバンテック東洋製）を用いて加圧ろ過した。加圧ろ過後の分散液に、レベリング剤としてシリコンオイル（商品名：SH28 PAINT ADDITIVE、東レ・ダウコーニング製）0.015部、および、表面粗さ付与材としてシリコン樹脂粒子（商品名：トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ（株）製、平均粒径 $2\mu\text{m}$ ）15部を添加して攪拌することによって、導電層用塗布液1を調製した。

この導電層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを30分間150で加熱することによって、膜厚が $25.0\mu\text{m}$ の導電層を形成した。

【0171】

（下引き層の形成）

以下の材料を用意した。

下記式（ET-1）で示される電子輸送物質 4部

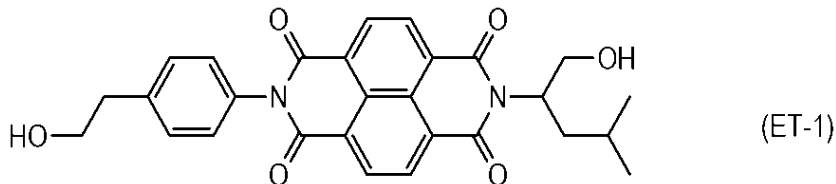
ブロックイソシアネート（商品名：デュラネートSBN-70D、旭化成ケミカルズ（株）製） 5.5部

ポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックKS-5Z、積水化学工業（株）製） 0.3部

触媒としてのヘキサ酸亜鉛（II）（三津和化学薬品（株）製） 0.05部

これらを、テトラヒドロフラン50部と1-メトキシ-2-プロパノール50部の混合溶媒に溶解して下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、これを30分間170で加熱することによって、膜厚が $0.7\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

【化42】



【0172】

（電荷発生層の形成）

次に、CuK α 特性X線回折より得られるチャートにおいて、 7.5° および 28.4° の位置にピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン10部とポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業社製）5部を用意した。これらをシクロヘキサノン200部に添加し、直径 0.9mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で6時間分散し、これにシクロヘキサノン150部と酢酸エチル350部をさらに加えて希釈して電荷発生層用塗布液を得た。得られた塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、 95°C で10分間乾燥することにより、膜厚が $0.20\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。なお、X線回折の測定は、次の条件で行ったものである。

【0173】

[粉末X線回折測定]

使用測定機：理学電気（株）製、X線回折装置RINT-TTRII

X線管球：Cu

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法：2 / スキャン

スキャン速度： $4.0^\circ/\text{min}$

サンプリング間隔： 0.02°

スタート角度（ 2θ ）： 5.0°

ストップ角度（ 2θ ）： 40.0°

アタッチメント：標準試料ホルダー

10

20

30

40

50

フィルター：不使用
 インシデントモノクロ：使用
 カウンターモノクロメーター：不使用
 発散スリット：開放
 発散縦制限スリット：10.00 mm
 散乱スリット：開放
 受光スリット：開放
 平板モノクロメーター：使用
 カウンター：シンチレーションカウンター

【0174】

10

(電荷輸送層の形成)

次に、以下の材料を用意した。

式(CTM-1)で示される化合物(電荷輸送物質(正孔輸送性化合物)) 9部

式(CTM-2)で示される化合物(電荷輸送物質(正孔輸送性化合物)) 1部

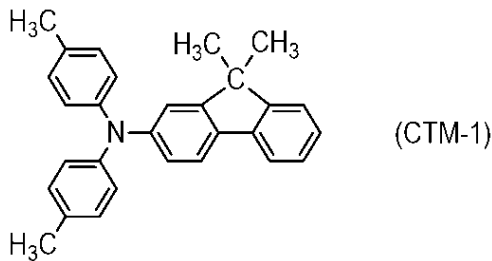
シロキサンを含む樹脂として表8に記載の樹脂(A-PC-1) 1部

シロキサン部位を含まない樹脂として表8に記載の式(PC-7)で示される構造単位を有する樹脂 9部

これらをo-キシレン25部/安息香酸メチル15部/ジメトキシメタン35部の混合溶剤に溶解させることによって電荷輸送層用塗布液を調製した。

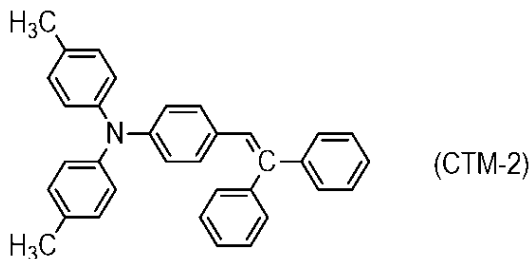
【化43】

20



【化44】

30



この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を30分間120℃で乾燥させることによって、膜厚が16 μmの電荷輸送層を形成した。

【0175】

40

このようにして、支持体、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する円筒状(ドラム状)の製造例1の電子写真感光体を製造した。

【0176】

50

【表 8】

表8

| | シロキサン 部位を含む 樹脂 | 含有率 (質量%) | シロキサン部位を含まない樹脂の構造単位 | Mw |
|-------|----------------------|--------------|----------------------------|---------|
| 製造例1 | (A-PC-1) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例2 | (A-PC-1) | 5 | (PC-1)/(PC-5)/(PC-8)=5/2/3 | 130,000 |
| 製造例3 | (A-PC-1) | 5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 120,000 |
| 製造例4 | (A-PC-1) | 5 | (E-13)/(E-18)=7/3 | 100,000 |
| 製造例5 | (A-PC-2) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例6 | (A-PC-2) | 5 | (PC-1)/(PC-5)/(PC-8)=5/2/3 | 130,000 |
| 製造例7 | (A-PC-2) | 5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 120,000 |
| 製造例8 | (A-PC-2) | 5 | (E-13)/(E-18)=7/3 | 100,000 |
| 製造例9 | (A-PC-2) | 10 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例10 | (A-PC-3) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例11 | (A-PC-4) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例12 | (A-PC-8) | 10 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例13 | (A-PC-9) | 3 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例14 | (A-PC-10) | 1 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例15 | (A-PC-11) | 0.5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例16 | (B-PC-1) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例17 | (B-PC-2) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例18 | (B-PC-2) | 5 | (PC-7)/(PC-9)=8/2 | 100,000 |
| 製造例19 | (B-PC-2) | 5 | (E-14) | 90,000 |
| 製造例20 | (B-PC-3) | 3 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例21 | (B-PC-4) | 0.5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例22 | (B-PC-5) | 0.3 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例23 | (B-PC-7) | 10 | (PC-7)/(PC-9)=8/2 | 100,000 |
| 製造例24 | (B-PC-10) | 5 | (PC-7)/(PC-9)=8/2 | 100,000 |
| 製造例25 | (C-PC-1) | 0.5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例26 | (C-PC-1) | 0.5 | (PC-7)/(PC-9)=8/2 | 100,000 |
| 製造例27 | (C-PC-2) | 0.2 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例28 | (C-PC-2) | 0.2 | (PC-7)/(PC-9)=8/2 | 100,000 |
| 製造例29 | (C-PC-3) | 0.1 | (PC-7)/(PC-9)=8/2 | 100,000 |
| 製造例30 | (A-E-2) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例31 | (A-E-2) | 5 | (E-1)/(E-7)=5/5 | 120,000 |
| 製造例32 | (A-E-5) | 5 | (E-14) | 90,000 |
| 製造例33 | (B-E-2) | 5 | (PC-7) | 120,000 |
| 製造例34 | (C-E-2) | 5 | (PC-7) | 120,000 |

10

20

30

40

【0177】

表8中、含有率とは、表面層における構成成分の全質量に対するシロキサン部位を含む樹脂の含有率(質量%)を示す。Mwとは、シロキサン部位を有さない樹脂の重量平均分子量を示す。

【0178】

(電子写真感光体の製造例2~34)

電子写真感光体2~34の製造において、表面層に含有される樹脂の構成を表8に示すように変更した以外は、製造例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

【0179】

50

(電子写真感光体の製造例 35)

電子写真感光体 35 の製造において、電荷発生層の形成までを、電子写真感光体の製造例 1 と同様に行なった。

電荷輸送層用塗布液の材料として、以下の材料を用意した。

式 (CTM - 1) で示される化合物 (電荷輸送物質 (正孔輸送性化合物)) 9 部

式 (CTM - 2) で示される化合物 (電荷輸送物質 (正孔輸送性化合物)) 1 部

式 (PC - 7) で示される構造単位を有する樹脂 10 部

これらを *o*-キシレン 25 部 / 安息香酸メチル 15 部 / ジメトキシメタン 35 部の混合溶剤に溶解させることによって電荷輸送層用塗布液を調製した。

この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を 30 分間 120 で乾燥させることによって、膜厚が 16 μm の電荷輸送層を形成した。

このようにして、支持体、導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有する円筒状 (ドラム状) の製造例 35 の電子写真感光体を製造した。

【0180】

[実施例 1 ~ 34 および比較例 1 ~ 5]

トナー 1 ~ 5 および製造例 1 ~ 35 の電子写真感光体を用いて、表 9 に示す組み合わせにて以下の評価を行なった。評価結果を表 9 に示す。

【0181】

10

20

30

40

50

【表 9】

表9

| | トナー | 電子写真感光体 | カブリ濃度 |
|-------|------|---------|-------|
| 実施例1 | トナー1 | 製造例1 | 0.22 |
| 実施例2 | トナー1 | 製造例2 | 0.23 |
| 実施例3 | トナー1 | 製造例3 | 0.25 |
| 実施例4 | トナー1 | 製造例4 | 0.22 |
| 実施例5 | トナー2 | 製造例5 | 0.23 |
| 実施例6 | トナー2 | 製造例6 | 0.24 |
| 実施例7 | トナー2 | 製造例7 | 0.25 |
| 実施例8 | トナー2 | 製造例8 | 0.26 |
| 実施例9 | トナー3 | 製造例9 | 0.38 |
| 実施例10 | トナー3 | 製造例10 | 0.39 |
| 実施例11 | トナー3 | 製造例11 | 0.37 |
| 実施例12 | トナー4 | 製造例12 | 0.68 |
| 実施例13 | トナー4 | 製造例13 | 0.7 |
| 実施例14 | トナー1 | 製造例14 | 0.35 |
| 実施例15 | トナー1 | 製造例15 | 0.34 |
| 実施例16 | トナー1 | 製造例16 | 0.28 |
| 実施例17 | トナー1 | 製造例17 | 0.3 |
| 実施例18 | トナー1 | 製造例18 | 0.29 |
| 実施例19 | トナー1 | 製造例19 | 0.31 |
| 実施例20 | トナー2 | 製造例20 | 0.38 |
| 実施例21 | トナー3 | 製造例21 | 0.58 |
| 実施例22 | トナー4 | 製造例22 | 0.61 |
| 実施例23 | トナー2 | 製造例23 | 0.42 |
| 実施例24 | トナー2 | 製造例24 | 0.44 |
| 実施例25 | トナー1 | 製造例25 | 0.32 |
| 実施例26 | トナー1 | 製造例26 | 0.38 |
| 実施例27 | トナー1 | 製造例27 | 0.39 |
| 実施例28 | トナー1 | 製造例28 | 0.41 |
| 実施例29 | トナー1 | 製造例29 | 0.79 |
| 実施例30 | トナー1 | 製造例30 | 0.29 |
| 実施例31 | トナー1 | 製造例31 | 0.31 |
| 実施例32 | トナー1 | 製造例32 | 0.55 |
| 実施例33 | トナー1 | 製造例33 | 0.49 |
| 実施例34 | トナー1 | 製造例34 | 0.71 |
| 比較例1 | トナー5 | 製造例1 | 1.55 |
| 比較例2 | トナー5 | 製造例2 | 1.58 |
| 比較例3 | トナー5 | 製造例17 | 1.6 |
| 比較例4 | トナー1 | 製造例35 | 1.43 |
| 比較例5 | トナー5 | 製造例35 | 1.88 |

10

20

30

40

【0182】

本発明の評価方法および評価基準について説明する。

画像形成装置としては市販のレーザープリンター（商品名：LBP-712Ci、キヤノン製）を外部高圧電源と接続し、帯電ブレードと帯電ローラの間任意の電位差を設けられるよう改造し、プロセススピードを200mm/secとした改造機および市販のプロセスカートリッジを用いた。カートリッジ内部からは製品トナーを抜き取り、エアブローによって清掃した後、本発明のトナーを165g充填した。なお、イエロー、マゼンタ、ブラックの各ステーションにはそれぞれ製品トナーを抜き取り、トナー残量検知機構を無効としたイエロー、マゼンタおよびブラックカートリッジを挿入して評価を行った。

50

【0183】

<画像カブリの評価>

グロス紙モード(1/3速)で、LetterサイズのHP Brochure Paper 200g, Glossy(坪量 $200\text{g}/\text{cm}^2$)を用い、中心位置に $75\text{mm}\times 75\text{mm}$ の紙(ポスト・イット スリーエムジャパン(株))を貼り付けて、0%印字比率のベタ白画像をプリントアウトした。

プリントアウト画像から貼り付けた紙を取り除き、「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」(商品名)(東京電色社製)を用い、測定した印字プリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。フィルターは、アンバーフィルターを用いた。

10

【符号の説明】

【0184】

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

20

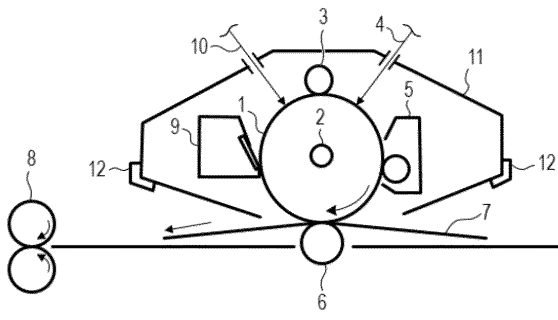
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 村上 健
- 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 見目 敬
- 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 清野 友蔵
- 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 上倉 健太
- 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査官 福田 由紀
- (56)参考文献 特開2008-170627(JP,A)
特開2016-021041(JP,A)
特開2016-027399(JP,A)
特開2017-203888(JP,A)
特開2007-072395(JP,A)
特開2001-042572(JP,A)
特開2001-209207(JP,A)
特開2017-116570(JP,A)
特開2003-043817(JP,A)
特開2001-142235(JP,A)
特開平06-019160(JP,A)
特開2007-199688(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 5/00-9/113
G03G 21/18