

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6833343号
(P6833343)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月5日(2021.2.5)

(51) Int.Cl.	F 1
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1 F
G03G 5/047 (2006.01)	G03G 5/14 1 O 1 D
	G03G 5/047

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2016-94107 (P2016-94107)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成28年5月9日 (2016.5.9)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-203821 (P2017-203821A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成29年11月16日 (2017.11.16)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	令和1年5月9日 (2019.5.9)		弁理士 阿部 琢磨
		(74) 代理人	100124442
			弁理士 黒岩 創吾
		(72) 発明者	関谷 道代
			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	関戸 邦彦
			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

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、下引き層と、該下引き層と隣接する感光層と、をこの順に有する電子写真感光体において、

該下引き層が、重合性官能基を有する電子輸送物質、架橋剤及び重合性官能基を有する熱可塑性樹脂を含む組成物の重合物と、中空構造を有する樹脂粒子及びゴム粒子から選択される少なくとも何れか1種の粒子と、を含有し、

該下引き層における、該電子輸送物質の含有量が、該組成物の全質量に対して、30質量%以上70質量%以下であり、

該下引き層における、該粒子の含有量が、該電子輸送物質の含有量に対して、20質量%以上60質量%以下であり、

前記ゴム粒子が、ブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子から選択される少なくとも1種の粒子であり、

前記粒子の平均粒子径が、0.01 μm 以上0.3 μm 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

該少なくとも何れか1種の粒子は前記中空構造を有する樹脂粒子であり、スチレン／アクリル共重合樹脂粒子である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

該少なくとも何れか1種の粒子は前記中空構造を有する樹脂粒子であり、中空体積率が

10

20

30体積%以上55体積%以下である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記粒子の平均粒子径が、前記下引き層の膜厚に対して、 $1/10$ 以上 $1/3$ 以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項5】

該感光層は電荷発生層と電荷輸送層を有し、該感光層の膜厚は $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であり、

前記電荷輸送層の膜厚が、 $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であり、

前記下引き層の膜厚が、前記感光層の膜厚に対して、 $1/40$ 以上 $1/10$ 以下である請求項1乃至4の何れか1項に記載の電子写真感光体。

10

【請求項6】

該下引き層における、前記電子輸送物質の含有量が、前記組成物の全質量に対して、70質量%以下である請求項1乃至5の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記下引き層のマルテンス硬さが、 60N/mm^2 以上 150N/mm^2 以下である請求項1乃至6の何れか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項8】

請求項1乃至7の何れか1項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

20

【請求項9】

請求項1乃至7の何れか1項に記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真プロセスには大量印刷・高速印刷が求められており、それに対応する形で、電子写真感光体にも高い耐久性が求められている。更に、耐久性を実現すると共に、支持体側から感光層側への正孔の流入の抑制と、感光層側から支持体側への電子の移動の促進により高い画質を得ることへの要望もある。これらの要望に対して、支持体と感光層との間に、電子輸送性物質を含む硬化物を含有する下引き層を設ける技術が知られている（特許文献1及び2）。

30

【0003】

特許文献1には、下引き層に、電子輸送物質、架橋剤及び樹脂を含む組成物を重合させた硬化物を含有させることが記載されている。特許文献2には、下引き層に、電子輸送物質及び架橋剤を含む組成物を重合させた硬化物と共に、樹脂粒子を含有させ、下引き層表面に凸部を形成させることが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-29480号公報

【特許文献2】特開2015-143828号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、上述の特許文献1や2に記載の電子写真感光体は、下引き層が電子輸送性を有する硬化物となっていることにより、その上層であ

50

る感光層との密着性が弱まる場合があることが分かった。

【0006】

そこで、本発明の目的は、下引き層が電子輸送性を有する硬化物となっている場合でも、下引き層と感光層との密着性が高い電子写真感光体を提供することにある。更に、係る電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の電子写真感光体は、支持体と、下引き層と、該下引き層と隣接する感光層と、をこの順に有し、該下引き層が、重合性官能基を有する電子輸送物質、架橋剤及び重合性官能基を有する熱可塑性樹脂を含む組成物の重合物と、中空構造を有する樹脂粒子及びゴム粒子から選択される少なくとも何れか1種の粒子と、を含有し、該下引き層における、該電子輸送物質の含有量が、該組成物の全質量に対して、30質量%以上70質量%以下であり、該下引き層における、該粒子の含有量が、該電子輸送物質の含有量に対して、20質量%以上60質量%以下であり、

10

前記ゴム粒子が、ブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子から選択される少なくとも1種の粒子であり、

前記粒子の平均粒子径が、0.01 μm以上0.3 μm以下であることを特徴とする。

【0008】

また、本発明は、上記電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジや電子写真装置に関する。

20

【発明の効果】

【0009】

下引き層と感光層との密着性が高い電子写真感光体、並びに、係る電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及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を示す図である。

【図2】実施例で用いたゴースト画像評価用の画像を示す図である。

30

【図3】図2中における「1ドット桂馬パターンのハーフトーン画像」を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

上述の通り、下引き層に硬化物を含有することにより、その上層である感光層との密着性が弱まってしまう。本発明者らの検討の結果、これは硬化により層自体が硬くなることと、電子輸送物質同士がその平面性の高い構造に由来してスタッキングすることで層内の内部応力が増したことによることが判明した。更に、特許文献2のように、樹脂粒子を含有させた場合においても、下引き層自体が十分に柔軟になっていないことが分かった。

【0012】

そこで、本発明者らは、耐久性と共に、支持体側から感光層側への正孔の流入の抑制、及び、感光層側から支持体側への電子の移動の促進を達成しながら、下引き層と感光層との密着性を向上する手段を種々検討した結果、本発明の構成に至ったのである。

40

【0013】

即ち、下引き層に、更に、中空構造を有する樹脂粒子及びゴム粒子から選択される少なくとも何れか1種の粒子（以下、単に「粒子」ともいう）を含有させ、下引き層における、電子輸送物質の含有量と、粒子の含有量（電子輸送物質の含有量に対する質量比）とをそれぞれ特定の範囲とすることで、本発明の効果を全て同時に達成できることを見出したのである。このとき、単純に上記粒子を含有させるだけでは、支持体側から感光層側への正孔の流入の抑制、及び、感光層側から支持体側への電子の移動の促進を達成できない。これは粒子が存在することにより、これらの効果を阻害する可能性があるからである。本

50

発明においては、下引き層における、電子輸送物質の含有量が、組成物の全質量に対して、30質量%以上であること、更に、粒子の含有量が、電子輸送物質の含有量に対して、10質量%以上100質量%以下であることによって、耐久性と共に、支持体側から感光層側への正孔の流入の抑制、及び、感光層側から支持体側への電子の移動の促進を達成しながら、下引き層と感光層との密着性が高い電子写真感光体を得ることができるのである。尚、本発明において、感光層側から支持体側への電子の移動性の向上効果は、ゴースト現象（1枚の画像を形成する中で、光が照射された部分が電子写真感光体の次の回転目にハーフトーン画像になる場合において、光が照射された部分のみの濃度が異なって現れる現象）の抑制効果と相関することから、ゴースト抑制効果の度合いに基づき評価を行っている。

10

【0014】

[電子写真感光体]

本発明の電子写真感光体は、支持体と、下引き層と、該下引き層と隣接する感光層と、をこの順に有する。

【0015】

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、浸漬塗布法（浸漬コーティング法）、スプレーコーティング法、インクジェット法、ロールコーティング法、ダイコーティング法、ブレードコーティング法、カーテンコーティング法、スピニング法などが挙げられる。これらの中でも、効率性及び生産性の観点から、浸漬塗布法が好ましい。

20

以下、各層について説明する。

【0016】

<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ことが好ましい。支持体の形状としては円筒状、ベルト状、フィルム状などが挙げられる。支持体は、導電性を有することが好ましい。

【0017】

支持体としては、例えば、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、金、ステンレスなどの金属又は合金挙げられる。又、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、塩化ビニル、ポリアセタール、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルフィド、ポリフェニレンスルフィドなどの樹脂や、ガラスなどを用いてもよい。樹脂やガラスには、アルミニウム、クロム、金、銀などの金属、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化物、カーボンブラック、イオン導電材などを用いて、混合、被覆、蒸着など施すことにより、導電性を付与してもよい。

30

【0018】

支持体には、陽極酸化などの電気化学的な処理や、ブラスト処理、切削処理などを施してもよい。

【0019】

<導電層>

本発明において、支持体の上に導電層を設けてもよい。

40

【0020】

導電層の平均膜厚は、2 μm 以上40 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上30 μm 以下であることがより好ましい。

【0021】

導電層は、金属酸化物粒子や結着樹脂を含有することが好ましい。

金属酸化物粒子としては、例えば、酸化亜鉛、鉛白、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、スズをドーピングした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドー

50

プした酸化スズ、酸化ジルコニウムなどの粒子が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズの粒子が好ましい。

【0022】

金属酸化物粒子の個数平均粒子径は、局所的な導電路が形成されることによる黒点の発生を抑制するために、30 nm以上450 nm以下であることが好ましく、30 nm以上250 nm以下であることがより好ましい。また、金属酸化物粒子の分散性を向上させるために、金属酸化物粒子の表面をシランカップリング剤などで処理してもよい。更に、導電層の抵抗を制御するために、金属酸化物粒子に別の金属又は金属酸化物をドーピングしてもよい。

【0023】

結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、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、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。

【0024】

導電層は、導電層用塗布液を調製し、これを支持体に塗布することで形成することができる。導電層用塗布液は、金属酸化物粒子や結着樹脂と共に、溶剤を含有することが好ましい。係る溶剤としては、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、エステル系溶剤又は芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。導電層用塗布液中で金属酸化物粒子を分散させるための分散方法としては、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

【0025】

<下引き層>

本発明において、支持体又は導電層の上に、下引き層を設ける。

【0026】

本発明において、下引き層は、重合性官能基を有する電子輸送物質、架橋剤及び重合性官能基を有する熱可塑性樹脂を含む組成物の重合物と、中空構造を有する樹脂粒子及びゴム粒子から選択される少なくとも何れか1種の粒子と、を含有する。

【0027】

下引き層の平均膜厚は、0.3 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以上3 μm 以下であることがより好ましい。下引き層の平均膜厚が、感光層全体の平均膜厚に対して、1/40以上1/10以下であることが好ましい。

【0028】

本発明の下引き層は、マルテンス硬さが60 N/mm²以上150 N/mm²以下であることが好ましい。係る範囲とすることで、高い密着性が得られる。本発明の実施例においては、マルテンス硬さは、微小硬さ測定装置を使用し、圧子に連続的に荷重をかけた際の押し込み深さを直読することにより測定する。

【0029】

下引き層は、重合性官能基を有する電子輸送物質、架橋剤及び重合性官能基を有する熱可塑性樹脂を含む組成物と、粒子と、を含有する下引き層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を加熱乾燥させることで得られる。加熱乾燥時の温度は、100～200℃の温度であることが好ましい。

【0030】

(1) 中空構造を有する樹脂粒子及びゴム粒子から選択される少なくとも何れか1種の粒子

本発明において、粒子の平均粒子径は、0.01 μm 以上が好ましく、0.2 μm 以上がより好ましい。また、1 μm 以下が好ましく、0.6 μm 以下がより好ましく、0.3 μm 以下が特に好ましい。粒子の平均粒子径は、動的光散乱法を用いて測定することができる。例えば、適当な有機溶剤に粒子を分散させ、濃厚系粒径アナライザーF-PAR-1000（大塚電子製）を用いて、粒子の粒度分布を質量基準で作成し、そのメディアン径D₅₀を平均粒子径とすることで測定される。このとき、粒子の分散方法としては、ホモ

10

20

30

40

50

ジナイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ロールミル、振動ミルを用いた方法が挙げられる。

【0031】

粒子の平均粒子径が、下引き層の膜厚に対して、 $1/10$ 以上 $1/3$ 以下であることが好ましい。 $1/10$ より小さいと密着性の向上効果が十分に得られない場合があり、 $1/3$ より大きいとゴースト抑制効果が十分に得られない場合がある。

【0032】

下引き層中における、粒子の含有量は、電子輸送物質の含有量に対して、 10 質量%以上 100 質量%以下である。更には、 20 質量%以上 60 質量%以下であることが好ましい。

10

【0033】

下引き層中の粒子は均一に分散されていることが好ましい。

【0034】

本発明において、粒子は、重合性官能基を有する電子輸送物質や重合性官能基を有する熱可塑性樹脂と反応して重合してもよい。

【0035】

(2-1) 中空構造を有する樹脂粒子

本発明において、中空構造を有する樹脂粒子の種類は特に限定されるものではない。例えば、スチレン樹脂粒子、スチレン/アクリル共重合樹脂粒子、塩化ビニリデン/アクリロニトリル共重合樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子などを挙げることができる。これらの樹脂粒子は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、柔軟性の観点から、スチレン/アクリル共重合樹脂粒子が好ましい。

20

【0036】

本発明において、粒子が、「中空構造を有する」とは、粒子内部に1つ又は複数の空孔部を有することを意味する。柔軟性の観点から、中空構造の体積(中空体積率)が、粒子全体の 30 体積%以上であることが好ましい。中空体積率は、ステレオロジー法を用い、下引き層断面における、粒子における中空構造部の面積と、断面積全体とを用いて、(中空構造部の面積の和)/(断面積全体) $\times 100$ より、算出した。より具体的には、以下の手順で行う。

【0037】

電子写真感光体サンプルを紫外線タイプのアクリル樹脂で包埋、硬化させ、次いでウルトラミクロトームを用いて超薄膜切片を作製する。その後、この切片を日立H-7500加速電圧 100 kV型の透過電子顕微鏡を用いて観測し、 5000 倍で撮影した。その画像情報を、インターフェースを介して、 600 dpiで読み取り、画像解析装置WinROOF Version 5.0(マイクロソフト製)に導入し中空部構造の面積の和を算出した。その際、測定粒子数が 100 となる範囲で測定を行った。同一画像中の粒子数が 100 に満たない場合は、複数枚の画像を用い同様の算出を行った。

30

【0038】

中空構造を有する樹脂粒子としては、例えば、SX866A(JSR製;中空体積率 30%)、ローペイクHP-1055(ロームアンドハース製;中空体積率 55%)、Nipol MH5055(日本ゼオン製;中空体積率 55%)などのスチレン/アクリル共重合樹脂粒子が挙げられる。

40

【0039】

(2-2) ゴム粒子

本発明において、ゴム粒子の種類は特に限定されるものではない。例えば、ブタジエンゴム粒子、スチレン/ブタジエン共重合ゴム粒子、アクリロニトリル/ブタジエン共重合ゴム粒子、これらのジエンゴムを水素添加又は部分水素添加した飽和ゴム粒子、イソプレングム粒子、クロロプレングム粒子、天然ゴム粒子、シリコンゴム粒子、エチレン/プロピレン/ジエンモノマー三元共重合ゴム粒子、アクリルゴム粒子、アクリル/シリコン複合ゴム粒子などが挙げられる。これらのゴム粒子は、単独でも、2種以上を組み合わせ

50

用いてもよい。中でも、柔軟性の観点から、ブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子及びシリコーン／アクリル複合ゴム粒子から選択される少なくとも1種の粒子であることが好ましい。

【0040】

また、ゴースト抑制効果の観点から、ゴム粒子が、コアシェル構造を有するゴム粒子であることが好ましい。具体的には、コアがゴムであり、シェルがより硬い樹脂であるような構造が好ましい。シェルに用いる樹脂は、コアのゴムとの相性や、分散性の観点から適宜選択すればよい。

【0041】

ゴム粒子としては、例えば、
スタフィロイドAC3832、AC3816N（ガンツ化成製）、メタブレンKW-4426（三菱レイヨン製）、EXL-2655（ロームアンドハース製）などのコアシェル構造を有するゴム粒子；
XER-91（JSR製）などのアクリロニトリル／ブタジエン共重合ゴム粒子；
XSK-500（JSR製）などのスチレン／ブタジエン共重合ゴム；
メタブレンW-300A、W-450A（三菱レイヨン製）などのアクリルゴム粒子などが挙げられる。

【0042】

（2）重合性官能基を有する電子輸送物質、架橋剤及び重合性官能基を有する熱可塑性樹脂を含む組成物の重合物

以下、電子輸送物質と架橋剤と樹脂についてそれぞれ説明する。

【0043】

（1）電子輸送物質

本発明において、下引き層における、電子輸送物質の含有量は、組成物の全質量に対して30質量%以上である必要がある。更には、70質量%以下が好ましい。70質量%より多いと、溶出の発生が生じる場合があり、ゴースト抑制効果が十分に得られない場合がある。

【0044】

電子輸送物質としては、例えば、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などが挙げられる。電子輸送物質は、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、メトキシ基などの重合性官能基を有することが好ましい。本発明においては、電子輸送物質が、下記一般式（A1）～（A11）で示される化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

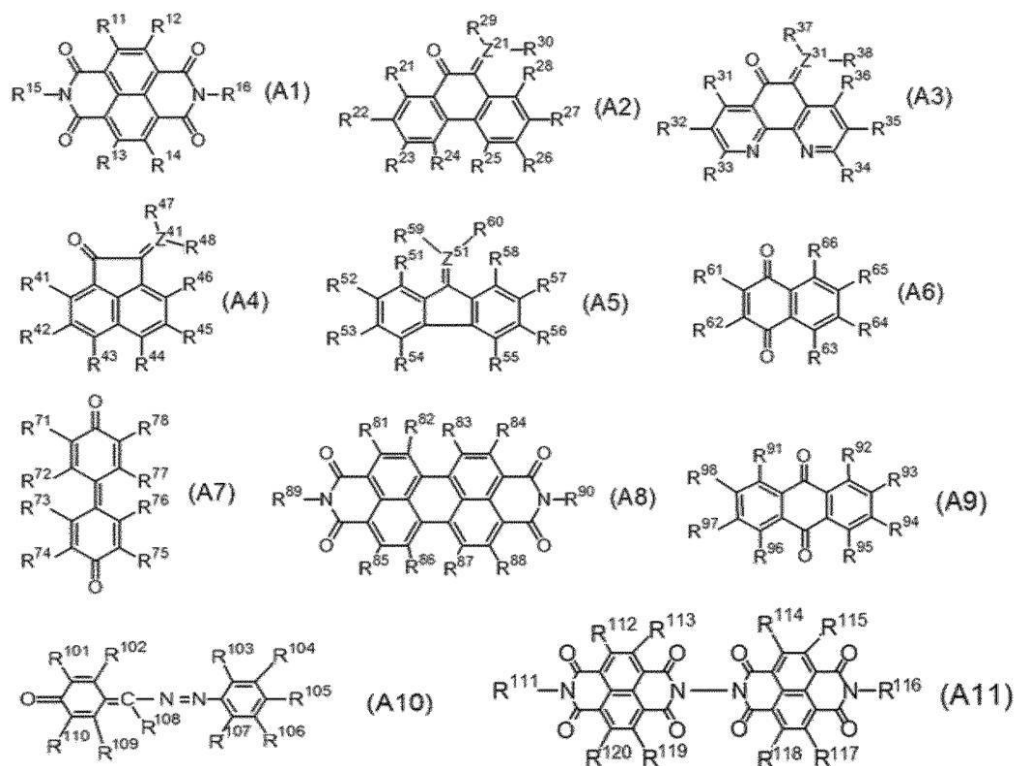
【0045】

10

20

30

【化 1】



10

20

【0046】

一般式 (A1) ~ (A11) において、 $R^{11} \sim R^{16}$ の少なくとも1つ、 $R^{21} \sim R^{30}$ の少なくとも1つ、 $R^{31} \sim R^{38}$ の少なくとも1つ、 $R^{41} \sim R^{48}$ の少なくとも1つ、 $R^{51} \sim R^{60}$ の少なくとも1つ、 $R^{61} \sim R^{66}$ の少なくとも1つ、 $R^{71} \sim R^{78}$ の少なくとも1つ、 $R^{81} \sim R^{90}$ の少なくとも1つ、 $R^{91} \sim R^{98}$ の少なくとも1つ、 $R^{101} \sim R^{110}$ の少なくとも1つ、 $R^{111} \sim R^{120}$ の少なくとも1つは、下記一般式 (A) で示される1価の基であり、それ以外は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、複素環、アルキル基の主鎖中の CH_2 の1つがO、S、NH又は NR^{121} (R^{121} はアルキル基) で置き換わった基である。アルキル基、アリール基、複素環は、更に置換基を有していてもよい。アルキル基の置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アリール基、複素環の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基が挙げられる。

30

Z^{21} 、 Z^{31} 、 Z^{41} 及び Z^{51} は、それぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を示す。 Z^{21} が酸素原子である場合は R^{29} 及び R^{30} は存在せず、 Z^{21} が窒素原子である場合は R^{30} は存在しない。 Z^{31} が酸素原子である場合は R^{37} 及び R^{38} は存在せず、 Z^{31} が窒素原子である場合は R^{38} は存在しない。 Z^{41} が酸素原子である場合は R^{47} 及び R^{48} は存在せず、 Z^{41} が窒素原子である場合は R^{48} は存在しない。 Z^{51} が酸素原子である場合は R^{59} 及び R^{60} は存在せず、 Z^{51} が窒素原子である場合は R^{60} は存在しない。

40

【0047】

【化 2】



【0048】

一般式 (A) において、 α 、 β 、及び γ の少なくとも1つは置換基を有する基であり、

50

係る置換基は、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基及びメトキシ基からなる群より選択される。1及びmは、それぞれ独立に、0又は1であり、1とmの和は、0以上2以下である。

【0049】

α は、主鎖の原子数が1～6のアルキレン基、炭素数1～6のアルキル基で置換された主鎖の原子数が1～6のアルキレン基、ベンジル基で置換された主鎖の原子数1～6のアルキレン基、アルコシカルボニル基で置換された主鎖の原子数1～6のアルキレン基、又はフェニル基で置換された主鎖の原子数が1～6のアルキレン基を示す。これらの基は、置換基として、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基及びメトキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有しても良い。アルキレン基の主鎖中の CH_2 の1つは、O、S、 NR^{122} （式中、 R^{122} は、水素原子、又はアルキル基を示す。）で置き換わっても良い。

10

【0050】

β は、フェニレン基、炭素数1～6のアルキル置換フェニレン基、ニトロ置換フェニレン基、ハロゲン基置換フェニレン基、又はアルコキシ基置換フェニレン基を示す。これらの基は、置換基として、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基及びメトキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有しても良い。

【0051】

γ は、水素原子、主鎖の原子数が1～6のアルキル基、又は炭素数1～6のアルキル基で置換された主鎖の原子数が1～6のアルキル基を示す。これらの基は、置換基として、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基及びメトキシ基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有しても良い。アルキル基の主鎖中の CH_2 の1つは、O又はS又は NR^{123} （式中、 R^{123} は、水素原子又はアルキル基を示す。）で置き換わっていても良い。

20

【0052】

中でも特に、一般式(A1)で示される化合物又は一般式(A8)で示される化合物が好ましい。これらの化合物はスタッキングしやすい構造を有するため、上記粒子を含有させることによる密着性向上効果がより効果的に得られると考えている。尚、これらの化合物は、特開2015-143828号公報に記載されている方法で合成することが可能である。以下、一般式(A1)及び(A8)で示される化合物の具体例を示す。

30

一般式(A1)で示される化合物の具体例

【0053】

【化 3】

	R ¹¹ ~R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶		R ¹¹ ~R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶
A101	H			A111	H		
A102	H			A112	H		
A103	H			A113	H		
A104	H			A114	H		
A105	H			A115	H		
A106	H			A116	H		
A107	H			A117	H		
A108	H			A118	H		
A109	H			A119	H		
A110	H			A120	H		

【 0 0 5 4】

一般式 (A 8) で示される化合物の具体例

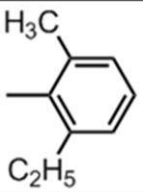
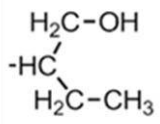
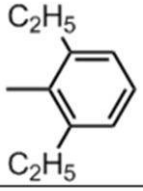
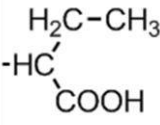
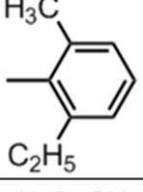
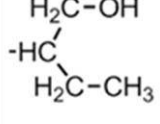
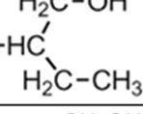
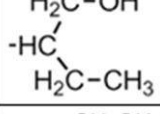
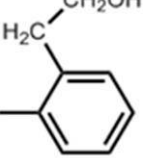
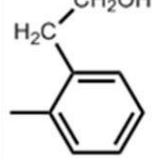
【 0 0 5 5】

10

20

30

【化 4】

	R ⁸¹	R ⁸²	R ⁸³ ~R ⁸⁶	R ⁸⁷	R ⁸⁸	R ⁸⁹	R ⁹⁰
A801	H	H	H	H	H		
A802	H	H	H	H	H		
A803	H	CN	H	CN	H		
A804	H	H	H	H	H		
A805	H	H	H	H	H		

【0056】

(2) 架橋剤

架橋剤としては、公知の材料を何れも用いることができる。具体的には、具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊（1981年）に記載されている化合物などが挙げられる。本発明において、架橋剤は重合性官能基を有することが好ましい。

【0057】

本発明において、架橋剤はイソシアネート化合物、アミノ化合物であることが好ましい。

【0058】

架橋剤として市販されているもので好ましいものは、例えば、スーパーメラミン No. 90（日本油脂製）；スーパーベッカミン（R）TD-139-60、L-105-60、L127-60、L110-60、J-820-60、G-821-60、L-148-55、13-535、L-145-60、TD-126（以上、DIC製）；ユーバン2020（三井化学製）；スミテックスレジンM-3（住友化学工業製）；ニカラックMW-30、MW-390、MX-750LM、BL-60、BX-4000、MX-280、MX-270、MX-290（以上、日本カーバイド製）などが挙げられる。

【0059】

(3) 樹脂

本発明において、下引き層は、電子輸送物質と架橋剤と樹脂を含む組成物の重合物を含有してもよい。樹脂の重量平均分子量は、5,000以上400,000以下であること

10

20

30

40

50

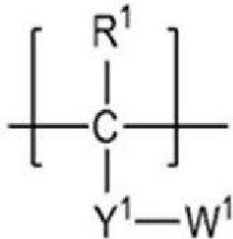
が好ましい。

【0060】

樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましく、ポリアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。更に、樹脂は重合性官能基を有することが好ましい。重合性官能基としては、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、メトキシ基が挙げられる。即ち、樹脂は、下記一般式で示される構造単位を有することが好ましい。

【0061】

【化5】



10

【0062】

一般式において、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を示す。 Y^1 は、単結合、アルキレン基又はフェニレン基を示す。 W^1 は、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基、又はメトキシ基を示す。

20

【0063】

重合性官能基を有する熱可塑性樹脂として市販されているものは、例えば、A Q D-4 5 7、A Q D-4 7 3（以上、日本ポリウレタン工業製）、G P-4 0 0、G P-7 0 0（以上、三洋化成工業製サンニックス製）などのポリエーテルポリオール系樹脂；

フタルキッドW 2 3 4 3（日立化成工業製）、ウォータゾールS-1 1 8、C D-5 2 0、ベッコライトM-6 4 0 2-5 0、M-6 2 0 1-4 0 I M（以上、D I C製）、ハリディップWH-1 1 8 8（ハリマ化成製）、E S 3 6 0 4、E S 6 5 3 8（以上、日本ユピカ製）などのポリエステルポリオール系樹脂；

バーノックWE-3 0 0、WE-3 0 4（以上、D I C製）などのポリアクリルポリオール系樹脂；

30

クラレポバールP V A-2 0 3（クラレ製）などのポリビニルアルコール系樹脂；

B X-1、B M-1、K S-5（以上、積水化学工業製）などのポリビニルアセタール系樹脂；

トレジンF S-3 5 0（ナガセケムテックス製）などのポリアミド系樹脂；

アクアリック（日本触媒製）、ファインレックスS G 2 0 0 0（鉛市製）などのカルボキシル基含有樹脂；

ラッカマイド（D I C製）などのポリアミン樹脂；

Q E-3 4 0 M（東レ製）などのポリチオール樹脂などが挙げられる。これらの中でも重合性官能基を有するポリビニルアセタール系樹脂、重合性官能基を有するポリエステルポリオール系樹脂などが重合性、下引き層の均一性の観点からより好ましい。

40

【0064】

<感光層>

本発明の電子写真感光体は、下引き層と隣接する感光層を有する。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。

【0065】

本発明において、感光層全体の平均膜厚は、25 μm以下が好ましい。これは、下引き

50

層による応力緩和効果が特に効率良く作用するためである。更には、感光層全体の平均膜厚は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。更には、感光層全体の平均膜厚は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、下引き層の平均膜厚が、環構造全体の平均膜厚に対して、 $1/40$ 以上 $1/10$ 以下であることが特に好ましい。

【0066】

(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。

【0067】

(1-1) 電荷発生層

電荷発生層の平均膜厚は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0068】

電荷発生物質としては、アゾ顔料、ペリレン顔料、アントラキノン誘導体、アントラントロン誘導体、ジベンズピレンキノン誘導体、ピラントロン誘導体、ピオラントロン誘導体、イソピオラントロン誘導体、インジゴ誘導体、チオインジゴ誘導体、フタロシアニン顔料、ビスベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。これらの中でも、電荷発生層が、フタロシアニン顔料及びアゾ顔料からなる群より選択される少なくとも1種の電荷発生物質を含有することが好ましい。

【0069】

また、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、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが好ましい。

20

【0070】

オキシチタニウムフタロシアニンとしては、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン結晶や、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° および 27.3° に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン結晶が好ましい。

【0071】

クロロガリウムフタロシアニンとしては、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.4° 、 16.6° 、 25.5° および 28.2° に強いピークを有する結晶形のクロロガリウムフタロシアニン結晶や、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.8° 、 17.3° 、 23.6° および 26.9° に強いピークを有する結晶形のクロロガリウムフタロシアニン結晶や、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 8.7° 、 9.2° 、 17.6° 、 24.0° 、 27.4° および 28.8° に強いピークを有する結晶形のクロロガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。

30

【0072】

ヒドロキシガリウムフタロシアニンとしては、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.3° 、 24.9° および 28.1° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶や、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が好ましい。

40

【0073】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンの如きビニル化合物の重合体及び共重合体や、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。これらの中でも、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が好ましく、特に、ポリビニルアセタール樹脂がより好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の中では、ブチラール樹脂が特に好ましい

50

。

【0074】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。また、電荷発生層において電荷の流れが滞らないようにするために、電荷発生層には、電子輸送物質（アクセプターなどの電子受容性物質）を含有させてもよい。

【0075】

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、30質量%以上90質量%以下であることが好ましく、50質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。

10

【0076】

電荷発生層において、電荷発生物質と結着樹脂との質量比率（電荷発生物質／結着樹脂）は、5／1～1／5の範囲であることが好ましく、3／1～1／1の範囲であることがより好ましい。

【0077】

電荷発生層は、電荷発生物質及び結着樹脂を溶剤に混合させることによって調製された電荷発生層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させることで形成することができる。電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、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、エステル系溶剤又は芳香族炭化水素溶剤が挙げられる。

20

【0078】

（1-2）電荷輸送層

電荷輸送層の膜厚は、3 μm以上40 μm以下であることが好ましく、5 μm以上25 μm以下であることがより好ましい。

【0079】

電荷輸送物質としては、例えば、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物、又はトリフェニルアミンが挙げられる。また、電荷輸送物質としては、これらの化合物から誘導される基を主鎖又は側鎖に有するポリマーも挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン化合物又はベンジジン化合物が、繰り返し使用時の電位安定性点で好ましい。

30

【0080】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体が挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート、ポリアリレートが好ましい。結着樹脂の重量平均分子量は、10,000以上300,000以下が好ましい。

【0081】

電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤を必要に応じて添加することもできる。

【0082】

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、20質量%以上80質量%以下であることが好ましく、30質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。

40

【0083】

電荷輸送層において、電荷輸送物質と結着樹脂との質量比率（電荷輸送物質／結着樹脂）は、10／5～5／10の範囲であることが好ましく、10／8～6／10の範囲であることがより好ましい。

【0084】

電荷輸送層は、電荷輸送物質及び結着樹脂を溶剤に溶解させて調製された電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させることで形成することができる。電荷輸送層を形成するための塗布液に用いられる溶剤は、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、

50

ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤又は芳香族炭化水素溶剤が挙げられる。

【0085】

＜保護層＞

本発明において、感光層の上に、保護層を有してもよい。保護層は、導電性粒子又は電荷輸送物質と、結着樹脂と、を含有することが好ましい。更に、保護層には、潤滑剤などの添加剤を含有してもよい。また、保護層の結着樹脂自体に導電性や電荷輸送性を有させてもよい。尚、その場合、保護層には、別途、導電性粒子や電荷輸送物質を含有させなくてもよい。また、保護層の結着樹脂は、熱可塑性樹脂でもよいし、熱、光、放射線（電子線など）により硬化させてなる硬化性樹脂であってもよい。

【0086】

10

（２）単層型感光層

単層型感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質及び結着樹脂を溶剤に混合して調製された感光層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させることで形成することができる。電荷輸送物質及び結着樹脂としては、上記「（１）積層型感光層」における材料の例示と同様である。

【0087】

〔プロセスカートリッジ、電子写真装置〕

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

20

【0088】

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

【0089】

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

【0090】

１は円筒状（ドラム状）の電子写真感光体であり、軸２を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。電子写真感光体１の表面は、回転過程において、帯電手段３により、正又は負の所定電位に帯電される。次いで、帯電された電子写真感光体１の表面には、露光手段（不図示）から露光光４が照射され、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成されていく。露光光４は、例えば、スリット露光やレーザービーム走査露光などの像露光手段から出力される、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された光である。

30

【0091】

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（正規現像又は反転現像）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に転写されていく。このとき、転写手段６には、バイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。また、転写材７が紙である場合、転写材７は給紙部（不図示）から取り出されて、電子写真感光体１と転写手段６との間に電子写真感光体１の回転と同期して給送される。

40

【0092】

電子写真感光体１からトナー像が転写された転写材７は、電子写真感光体１の表面から分離されて、定着手段８へ搬送されて、トナー像の定着処理を受けることにより、画像形成物（プリント、コピー）として電子写真装置の外へプリントアウトされる。

【0093】

転写材７にトナー像を転写した後の電子写真感光体１の表面は、クリーニング手段９により、トナー（転写残りトナー）などの付着物の除去を受けて清浄される。近年、クリーナレスシステムも開発され、転写残りトナーを直接、現像器などで除去することも可能で

50

ある。更に、電子写真感光体1の表面は、前露光手段（不図示）からの前露光光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。尚、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ではない。

【0094】

本発明においては、上述の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、転写手段6及びクリーニング手段9などの構成要素のうち、複数の構成要素を容器に納めて一体に支持してプロセスカートリッジを形成してもよい。そして、このプロセスカートリッジを電子写真装置本体に対して着脱自在に構成することが可能である。例えば、帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9から選択される少なくとも1つを電子写真感光体1とともに一体に支持してカートリッジ化する。そして、電子写真装置本体のレールなどの案内手段12を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。

10

【0095】

露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光であってもよい。又は、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動もしくは液晶シャッターアレイの駆動などにより放射される光であってもよい。

【0096】

本発明の電子写真感光体1は、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版などの電子写真応用分野にも幅広く適用することができる。

20

【実施例】

【0097】

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

【0098】

＜電子写真感光体の作製＞

（実施例1）

直径30mmのアルミニウムシリンダー（JIS-A3003、アルミニウム合金）をホーニング処理し、超音波水洗浄したものを支持体（導電性支持体）とした。

30

【0099】

そして、電子輸送物質（A101）を4部、架橋剤B1（H1）（B1：H1＝5.1：2.2（質量比））を5.5部、樹脂（D1）を0.3部、触媒としてのジオクチルスズラウレート0.05部を、ジメチアセトアミド50部とメチルエチルケトン50部の混合溶媒に溶解する。次いで、アクリルゴム粒子であるメタブレンW-450A（三菱レイヨン製；平均粒子径0.2μm）2.0部を添加して攪拌することによって、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を40分間160℃で加熱し、重合させることによって、膜厚が1.0μmの下引き層を形成した。

40

【0100】

下引き層における、電子輸送物質の含有量は、組成物の全質量に対して、41質量%であった。また、下引き層における、粒子の含有量が、電子輸送物質の含有量に対して、50質量%であった。

【0101】

次に、

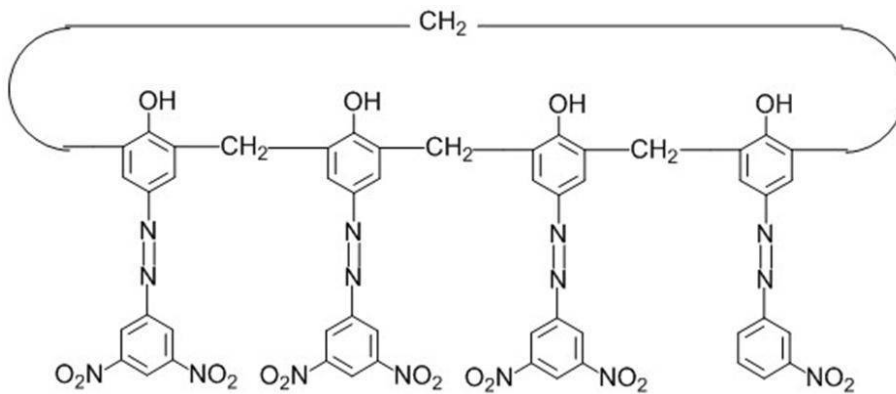
・ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）10部
（CuKα特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強いピークを有する結晶形を有する）

50

・下記式で示される化合物 0. 1 部

【0102】

【化6】



10

【0103】

・ポリビニルブチラール：エスレック BX-1（積水化学工業製）5 部

・シクロヘキサノン 250 部

を、直径 0.8 mm のガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、1.5 時間分散処理した。次に、これに酢酸エチル 250 部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

20

【0104】

この電荷発生層用塗布液を、下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 10 分間 100 °C で乾燥させることによって、膜厚が 0.15 μm の電荷発生層を形成した。

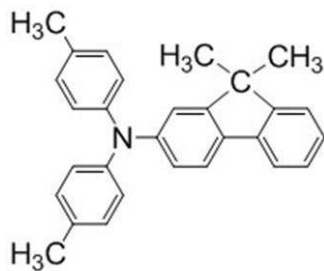
【0105】

次に、

・下記式で示されるトリアリールアミン化合物 4 部

【0106】

【化7】



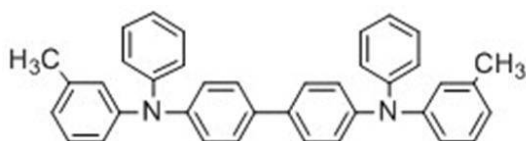
30

【0107】

・下記式で示されるベンジジン化合物 4 部

【0108】

【化8】



40

【0109】

・ビスフェノール Z 型のポリカーボネート：Z400（三菱エンジニアリングプラスチックス製）10 部

を、ジメトキシメタン 40 部及びクロロベンゼン 60 部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を、電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 40 分間 120 °C で乾燥させることによって、膜厚が 20 μm の

50

電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0110】

(実施例2～38、比較例1～6)

表1及び表2に基づき、下引き層用塗布液中の材料種やその使用量(部)、下引き層の膜厚、電荷輸送層の膜厚をそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、電子写真感光体を得た。尚、表中の材料種の詳細に関しては、後述の通りである。

【0111】

(実施例39)

電荷発生層を以下のように形成した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を得た。

10

【0112】

後述するオキシチタニウムフタロシアニン(TiPC)10部を用い、ポリビニルブチラール樹脂：エスレックBX-1(積水化学工業製)を、シクロヘキサノン：水=97：3の混合溶媒に溶解し5質量%溶液としたものを166部用意した。この溶液と、シクロヘキサノン：水=97：3の混合溶媒を150部、それと共に1mmφガラスビーズ400部を用いてサンドミル装置で4時間分散した。その後、シクロヘキサノン：水=97：3の混合溶媒を210部及びシクロヘキサノン260部を加えて電荷発生層用塗布液を調製した。電荷発生層用塗布液を電子輸送層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を80℃で10分間乾燥して、電荷発生層を形成した。

20

【0113】

(実施例40)

電荷発生層を以下のように形成した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を得た。

【0114】

後述するビスアゾ顔料20部と、ポリビニルブチラール樹脂：エスレックBX-1(積水化学工業製)10部とを、テトラヒドロフラン150部とともに混合分散させて、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を110℃で30分間乾燥して、電荷発生層を形成した。

【0115】

(比較例7)

下引き層を以下のように形成した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を得た。

30

【0116】

電子輸送物質(A-101)6部、アミン化合物(C1-3)2.1部、樹脂(D1)0.5部、触媒としてのドデシルベンゼンスルホン酸0.1部を、ジメチルアセトアミド100部とメチルエチルケトン100部の混合溶媒に溶解した。その後、シリコーン樹脂粒子：トスパール120(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製)2.0部を添加して攪拌することによって、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を40分間160℃で加熱し、重合させることによって、下引き層を形成した。

【0117】

(比較例8)

下引き層を以下のように形成した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を得た。

40

【0118】

酸化亜鉛(ティカ製；比表面積値15m²/g)100質量部をテトラヒドロフラン500質量部と攪拌混合し、シランカップリング剤：KBM603(信越化学製)1.25質量部を添加し、2時間攪拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、120℃で3時間)焼き付けを行い、シランカップリング剤で表面処理をした酸化亜鉛顔料を得た。この表面処理酸化亜鉛顔料6部と、イソシアネート化合物(B1：保護基(H1)=5.1：2.2(質量比))2部、樹脂(D1)1.5部をジメチルアセトアミド50部とメチルエチルケトン50部の混合溶媒に溶解した溶液とを混合した。そして、1mmφのガ

50

ラスビーズを用いてサンドミルにて2時間分散した。得られた分散液に触媒としてのジオクチルスズラウレート0.3部を添加して攪拌することによって、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層液を支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を40分間120℃で乾燥させることによって、下引き層を形成した。

【0119】

(比較例9)

下引き層を以下のように形成した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を得た。

【0120】

酸化チタン：PT-101（石原産業製；平均粒子径70nm）6部、アルキッド樹脂：ベッコライトM6401-50（大日本インキ化学工業製；固形分50%）2部、メラミン樹脂：スーパーベッカミンG-821-60（大日本インキ化学工業製；固形分：60%）1.5部を、ジメチルアセトアミド50部とメチルエチルケトン50部の混合溶媒に溶解した。そして、中空構造を有するスチレン／アクリル共重合樹脂粒子：SX866A（JSR製）1部を添加して、1mmφのガラスビーズを用いてサンドミルにて2時間の分散し、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層液を支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を40分間120℃で乾燥させることによって、下引き層を形成した。

【0121】

【表 1】

電子写真感光体の作製条件

実施例 No.	下引き層										感光層					
	下引き層用塗布液										電荷発生層					
	粒子		組成物								粒子の 数平均 粒子径/ 下引き層 の膜厚	電荷発生 物質の 種類	膜厚 (μm)	膜厚 (μm)		
	種類	使用量 (部)	電子輸送物質		架橋剤		樹脂		電子輸送 物質/ 組成物 (質量%)	粒子/ 電子輸送 物質 (質量%)					下引き層 の膜厚 (μm)	
			種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)								
実施例1	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例2	メアリルW-450A	0.4	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	10	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例3	メアリルW-450A	0.8	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	20	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例4	メアリルW-450A	1.2	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	30	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例5	メアリルW-450A	1.6	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例6	メアリルW-450A	2.4	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	60	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例7	メアリルW-450A	3.2	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	80	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例8	メアリルW-450A	4.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	100	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例9	メアリルS-2001	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例10	メアリルE-901	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例11	メアリルW300A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.10	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例12	メアリルZFM	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例13	メアリルZB	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例14	XSK-500	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.50	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例15	XER-91	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.50	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例16	SX866A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.30	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例17	メアリルHP-1055	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.50	0.67	GaPC	0.15	20.00	0.07
実施例18	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	7.3	D1	0.9	33	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例19	メアリルW-450A	2.0	A101	5.0	C1-3	2.3	D1	3.3	47	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例20	メアリルW-450A	2.0	A101	5.0	C1-3	1.7	D1	1.9	58	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例21	メアリルW-450A	2.0	A101	6.0	C1-3	2.1	D1	0.5	70	33	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05
実施例22	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	0.75	0.27	GaPC	0.15	20.00	0.04
実施例23	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	0.48	0.42	GaPC	0.15	20.00	0.02
実施例24	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.20	0.17	GaPC	0.15	20.00	0.06
実施例25	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.50	0.13	GaPC	0.15	20.00	0.07

【0122】

10

20

30

40

【表 2】

電子写真感光体の作製条件

実施例 No.	下ろし層用塗布液											下ろし層			感光層		下ろし層 の膜厚 /感光層 の膜厚
	粒子		組成物						粒子/ 電子輸送 物質 (質量%)	下ろし層 の膜厚 (μm)	粒子の 数平均 粒子径/ 下ろし層 の膜厚	電荷発生層		電荷輸送層			
			電子輸送物質 の種類	使用量 (部)	架橋剤 の種類	樹脂 の種類	使用量 (部)	電子輸送 物質 /組成物 (質量%)				電荷発生 物質 の種類	膜厚 (μm)				
	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)			
実施例26	メアリルW-300A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.20	0.08	GaPC	0.15	20.00	0.06	
実施例27	メアリルW-450A	2.0	A118	4.0	B1H2	5.5	D2	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例28	メアリルW-450A	2.0	A201	4.0	B1H3	5.5	D3	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例29	メアリルW-450A	2.0	A305	4.0	B4H1	5.5	D4	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例30	メアリルW-450A	2.0	A404	4.0	B5H1	5.5	D5	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例31	メアリルW-450A	2.0	A501	4.0	B7H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例32	メアリルW-450A	2.0	A602	4.0	B12H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例33	メアリルW-450A	2.0	A704	5.0	C1-1	2.3	D1	3.3	47	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例34	メアリルW-450A	2.0	A804	5.0	C1-9	2.3	D1	3.3	47	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例35	メアリルW-450A	2.0	A902	5.0	C2-1	2.3	D1	3.3	47	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例36	メアリルW-450A	2.0	A1001	5.0	C3-3	2.3	D6	3.3	47	40	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
実施例37	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	15.00	0.07	
実施例38	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	GaPC	0.15	25.00	0.04	
実施例39	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	TPO	0.20	20.00	0.05	
実施例40	メアリルW-450A	2.0	A101	4.0	B1H1	5.5	D1	0.3	41	50	1.00	0.20	ビスアゾ染料	0.30	20.00	0.05	
比較例1	-	0	A101	5.0	C1-3	2.3	D1	3.3	47	-	1.00	-	GaPC	0.15	20.00	0.05	
比較例2	メアリルW-450A	0.3	A101	5.0	C1-3	2.3	D1	3.3	47	6	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
比較例3	メアリルW-450A	6.0	A101	5.0	C1-3	2.3	D1	3.3	47	120	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
比較例4	-	0	A101	2.0	C1-3	2.3	D1	3.3	26	-	1.00	-	GaPC	0.15	20.00	0.05	
比較例5	メアリルW-450A	1.2	A101	2.0	C1-3	2.3	D1	3.3	26	60	1.00	0.20	GaPC	0.15	20.00	0.05	
比較例6	クマリンFH-S	2.0	A101	3.0	B1H1	5.5	D1	0.3	34	67	1.00	0.50	GaPC	0.15	20.00	0.05	
比較例7	トスル120	2.0	A101	6.0	C1-3	2.1	D1	0.5	70	33	3.00	0.67	GaPC	0.15	20.00	0.15	
比較例8	酸化亜鉛	6.0	-	0	B1H1	2.0	D1	1.5	-	-	5.00	0.01	GaPC	0.15	20.00	0.25	
比較例9	SX866A	1.0	-	0	メアリルW-450A	2.0/1.5	-	-	-	-	10.00	0.03	GaPC	0.15	20.00	0.50	

【0123】

粒子

【0124】

10

20

30

40

【表 3】

粒子の種類の数平均粒径

表中の名称	種類	メーカー	平均粒子径 (μm)
メタレンW-450A	アクリルゴム粒子	三菱レイヨン	0.20
メタレンS-2001	アクリルゴム粒子	三菱レイヨン	0.20
メタレンE-901	アクリルゴム粒子	三菱レイヨン	0.20
メタレンW-300A	アクリルゴム粒子	三菱レイヨン	0.10
カネエースFM	アクリルゴム粒子	カネカ	0.20
カネエースB	ブタジエンゴム粒子	カネカ	0.20
XSK-500	スチレン/ブタジエン共重合ゴム粒子	JSR	0.50
XER-91	アクリロニトリル/ブタジエン共重合ゴム粒子	JSR	0.50
SX866A	中空構造を有するスチレン/アクリル共重合樹脂粒子	JSR	0.30
ローベイクHP-1055	中空構造を有するスチレン/アクリル共重合樹脂粒子	ローマントハース	1.00
タフチックFH-S	架橋ポリメタクリル酸メチル粒子	東洋紡	0.50
トスハール120	シリコン樹脂粒子	モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ [®]	2.00
酸化亜鉛	酸化亜鉛粒子	テイカ	0.07

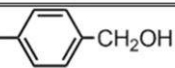
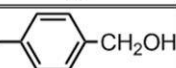
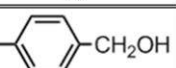
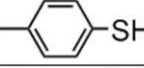
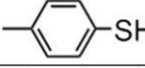
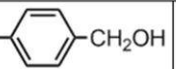
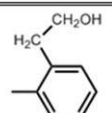
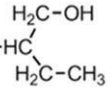
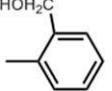
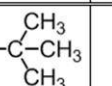
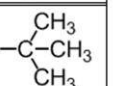
【0125】

電子輸送物質

A101、A118、A804は上述の通り。A201、A305、A404、A501、A602、A704、A902、A1001は、上述の一般式(A2)～(A7)、(A9)及び(A10)において、それぞれ以下の通り。

【0126】

【化9】

	R ²¹	R ²²	R ²³	R ²⁴	R ²⁵	R ²⁶	R ²⁷	R ²⁸	Z ²¹	R ²⁹	
A201	H	H		H	H	H	H	H	O	-	
	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	R ³⁶	Z ³¹	R ³⁷	R ³⁸		
A305	H		H	H		H	C	CN	CN		
	R ⁴¹	R ⁴²	R ⁴³	R ⁴⁴	R ⁴⁵	R ⁴⁶	Z ⁴¹	R ⁴⁷	R ⁴⁸		
A404	H	H			H	H	C	CN	CN		
	R ⁵¹	R ⁵²	R ⁵³	R ⁵⁴	R ⁵⁵	R ⁵⁶	R ⁵⁷	R ⁵⁸	Z ⁵¹	R ⁵⁹	R ⁶⁰
A501	H		H	H	H	H	H	H	C	CN	CN
	R ⁶¹	R ⁶²	R ⁶³ ~R ⁶⁶								
A602		H	H								
	R ⁷¹	R ⁷² ~R ⁷⁴	R ⁷⁵	R ⁷⁶ ~R ⁷⁸							
A704		H		H							
	R ⁹¹	R ⁹²	R ⁹³	R ⁹⁴	R ⁹⁵	R ⁹⁶	R ⁹⁷	R ⁹⁸			
A902	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{OH}$	H	H	H	H	H	H	H			
	R ¹⁰¹	R ¹⁰² ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶ ~R ¹⁰⁹	R ¹¹⁰						
A1001		H	-CH ₂ -OH	H							

【0127】

架橋剤

表中の括弧内は保護基の種類である。例えば、B1(H3)は、H3で保護されたB1を意味する。

10

20

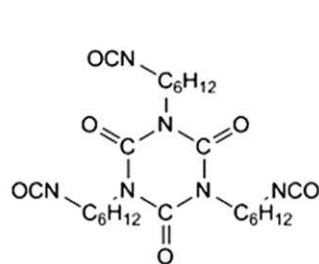
30

40

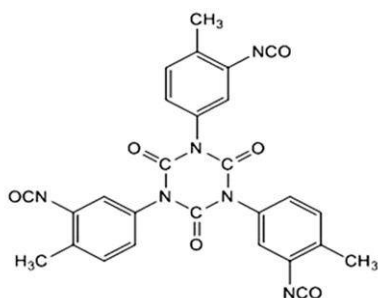
50

【 0 1 2 8 】

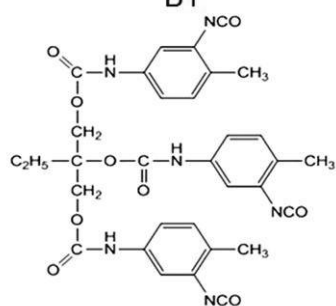
【 化 1 0 】



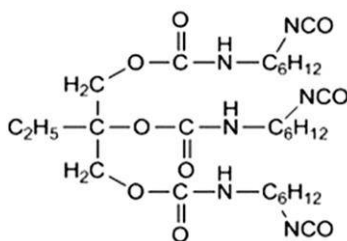
B1



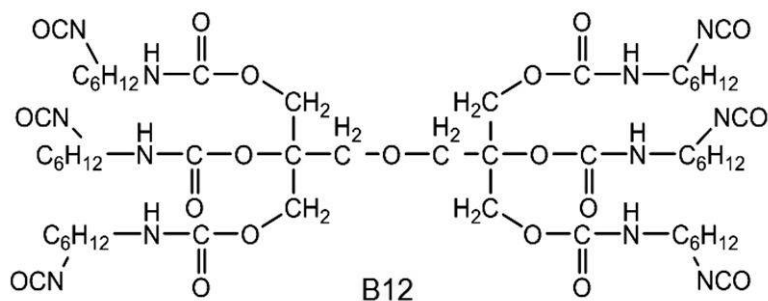
B4



B5

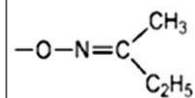


B7

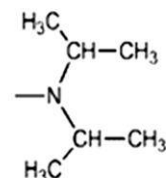


B12

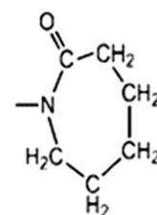
(保護基)



(H1)



(H2)



(H3)

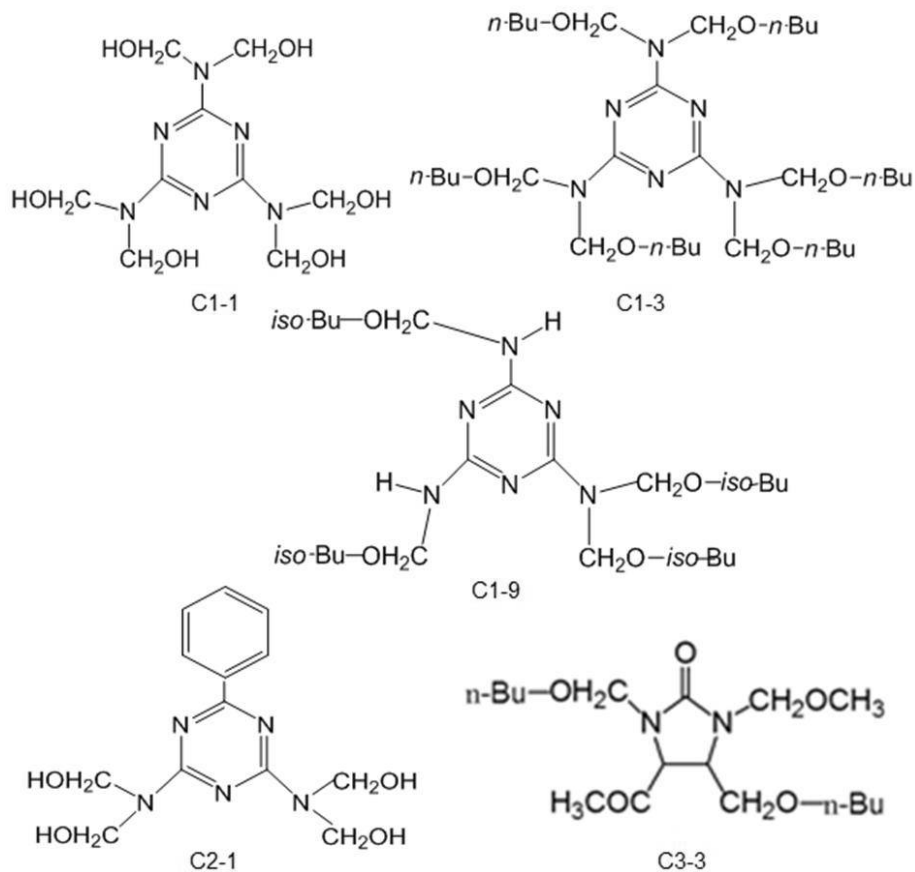
【 0 1 2 9 】

10

20

30

【化 1 1】



10

20

【0 1 3 0】

樹脂

- ・ D 1 : 3 . 3 m m o l / g のヒドロキシル基を有するポリビニルブチラール樹脂（重量平均分子量：1 0 0 , 0 0 0）
- ・ D 2 : 3 . 3 m m o l / g のヒドロキシル基を有するポリビニルブチラール樹脂（重量平均分子量：2 0 , 0 0 0）
- ・ D 3 : 3 . 0 m m o l / g のヒドロキシル基を有するポリエステル樹脂（重量平均分子量：8 0 , 0 0 0）
- ・ D 4 : 2 . 0 m m o l / g のヒドロキシル基を有するポリエステル樹脂（重量平均分子量：5 , 0 0 0）
- ・ D 5 : 1 . 2 m m o l / g のヒドロキシル基を有するポリオレフィン樹脂（重量平均分子量：6 0 0）
- ・ D 6 : 1 . 0 m m o l / g のヒドロキシル基を有するポリオレフィン樹脂（重量平均分子量：1 0 0 , 0 0 0）

30

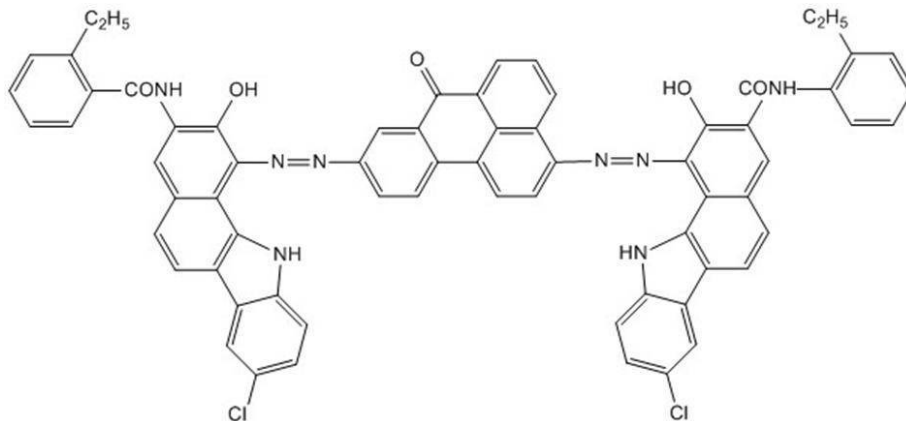
電荷発生物質

- ・ T i P C : C u K α の X 線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアン
- ・ ビスアゾ顔料

40

【0 1 3 1】

【化 1 2】



10

【0 1 3 2】

＜下引き層のマルテンス硬さの測定＞

上記で得た電子写真感光体に対応して、それぞれの感光体作製時に用いた下引き層用塗布液を使って以下の方法でマルテンス硬さを測定し、この値を、「下引き層のマルテンス硬さ」とした。測定結果を表 4 に示す。

【0 1 3 3】

下引き層用塗布液をガラスプレート上に塗布し、得られた塗膜を 40 分間 160℃で加熱し、重合させることによって、膜厚が 3.0 μm の測定用サンプルを作製した。このサンプルの 10 箇所に関し、微小硬さ測定装置を用いて、以下の条件で、圧子に連続的に荷重をかけた際の押し込み深さからマルテンス硬さを測定し、それら平均値を「下引き層のマルテンス硬さ」とした。微小硬さ測定装置としては、ピコデントー HM500（フィッシャーインストルメンツ製）を用い、気温 23℃、相対湿度 50% の常温常湿環境下において、測定を行った。

20

【0 1 3 4】

（条件）

圧子：対面角が 136° の正四角錐型のダイヤモンド圧子（ビッカース圧子）

最大設定押し込み深さ：0.3 μm

圧子に荷重を連続的にかけた時間：30 秒

30

【0 1 3 5】

＜評価＞

上記で得た電子写真感光体を、気温 15℃、相対湿度 10% の低温低湿環境下において、以下の評価を行った。

【0 1 3 6】

（密着性の評価）

ヒューレットパッカード製のレーザービームプリンター：HP LaserJet Enterprise 600 M603（非接触現像方式、プリント速度：A4 縦 60 枚／分）を改造し、密着性の評価を行った。電子写真感光体と現像剤担持体の間隔を保持（規制）するために、電子写真感光体の上下端部から約 9 mm 位置を中心として、4 mm 幅の、回転できる、円筒状で、ポリオキシメチレン素材の間隔保持部材を当接させた。当接力は 30 N とした。このような条件で、A4 サイズの普通紙で印字比率 1% の画像を、2 枚画像形成するごとに停止する間欠モードにより、500, 000 枚の画像形成を行った。間隔保持部材と当接する領域の電子写真感光体の下引き層と感光層の密着状態を目視にて確認し、感光層との密着性の評価を行った。評価基準は以下の通りである。本発明においては、A 及び B 評価のものを本発明の効果が得られたものとする。評価結果を表 4 に示す。

40

A：感光層に変化はなく、密着性が良好であった

B：感光層に軽微な浮きがみられたが、密着性は十分であった

C：感光層に浮きがはっきりとみられるものの、剥がれてはいなかった

50

D：感光層の剥がれが見られた。

【0137】

＜ゴースト抑制効果の評価＞

上記レーザービームプリンターのシアン色用のプロセスカートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ（model 6000B-8：トレック・ジャパン製）を装着した。さらに、電子写真感光体の中央部の電位を表面電位計（model 344：トレック・ジャパン製）を使用して測定した。ドラムの表面電位は、暗部電位（Vd）が－600V、明部電位（Vl）が－200Vになるよう、画像露光の光量を設定した。

【0138】

ポジゴーストの評価は温度23℃、湿度50％RH環境下で行った。まず、A4サイズの普通紙で、3,000枚のフルカラー画像（各色印字率1％の文字画像）の出力を行い、その後、ベタ白画像1枚、ゴースト評価用画像5枚、ベタ黒画像1枚、ゴースト評価用画像5枚の順に連続して画像出力を行った。

【0139】

ゴースト評価用画像は、図2に示すように、画像の先頭部に「白画像」中に四角の「ベタ画像」を出した後、図3に示す「1ドット桂馬パターンのハーフトーン画像」を作成したものである。なお、図2中、「ゴースト」部は、「ベタ画像」に起因するゴーストが出現し得る部分である。

【0140】

ポジゴーストの評価は、1ドット桂馬パターンのハーフトーン画像の画像濃度と、ゴースト部の画像濃度との濃度差を測定することで行った。分光濃度計（商品名：X-Rite 504/508、X-Rite製）で、1枚のゴースト評価用画像中で濃度差を10点測定した。この操作をゴースト評価用画像10枚すべてで行い、合計100点の平均を算出し、マクベス濃度差を評価した。評価結果を表4に示す。

【0141】

【表4】

測定及び評価結果

実施例 No.	マルテンズ硬さ (N/mm ²)	評価結果		実施例 No.	マルテンズ硬さ (N/mm ²)	評価結果	
		密着性	ゴースト抑制効果 マクベス濃度差			密着性	ゴースト抑制効果 マクベス濃度差
実施例1	113	A	0.001	実施例26	113	B	0.003
実施例2	210	B	0.001	実施例27	105	A	0.002
実施例3	148	A	0.002	実施例28	87	A	0.002
実施例4	135	A	0.002	実施例29	69	A	0.002
実施例5	122	A	0.002	実施例30	119	A	0.002
実施例6	63	A	0.002	実施例31	136	A	0.002
実施例7	47	B	0.003	実施例32	90	A	0.002
実施例8	34	B	0.003	実施例33	86	A	0.002
実施例9	98	A	0.002	実施例34	123	A	0.002
実施例10	109	A	0.002	実施例35	91	A	0.002
実施例11	127	A	0.002	実施例36	73	A	0.002
実施例12	115	A	0.002	実施例37	113	A	0.002
実施例13	132	A	0.002	実施例38	113	A	0.002
実施例14	164	B	0.003	実施例39	113	A	0.002
実施例15	135	B	0.003	実施例40	113	A	0.002
実施例16	92	A	0.002	比較例1	320	D	0.001
実施例17	132	B	0.003	比較例2	260	D	0.002
実施例18	103	A	0.002	比較例3	30	D	0.003
実施例19	140	A	0.002	比較例4	180	C	0.008
実施例20	149	A	0.002	比較例5	130	A	0.009
実施例21	157	A	0.002	比較例6	300	D	0.002
実施例22	113	A	0.001	比較例7	330	D	0.01
実施例23	113	B	0.001	比較例8	850	D	0.038
実施例24	113	A	0.003	比較例9	450	D	0.053
実施例25	113	A	0.004				

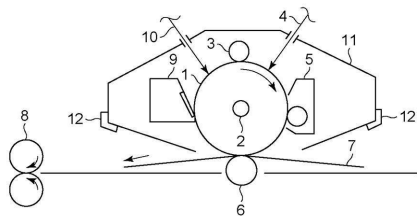
【符号の説明】

【0142】

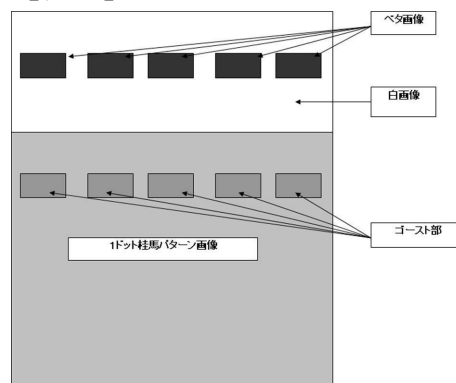
- 電子写真感光体
- 軸
- 帯電手段
- 露光光

- 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

【図 1】

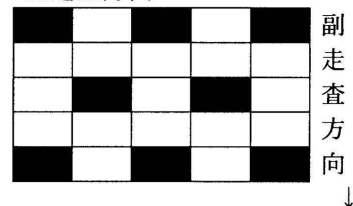


【図 2】



【図 3】

主走査方向→



1 ドット

フロントページの続き

(72)発明者 西 将史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2015-143828 (JP, A)
特開2015-143830 (JP, A)
特開2014-029479 (JP, A)
特開2014-029480 (JP, A)
米国特許出願公開第2014/0004456 (US, A1)
特開2015-206991 (JP, A)
米国特許出願公開第2015/0185637 (US, A1)
特開2008-292553 (JP, A)
特開2008-256843 (JP, A)
特開平10-254159 (JP, A)
特開平10-254158 (JP, A)
米国特許第05998072 (US, A)
特開昭63-163468 (JP, A)
特開平11-295913 (JP, A)
特開2003-262970 (JP, A)
米国特許出願公開第2003/0148200 (US, A1)
特開2016-061900 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/047

G03G 5/14