

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6108842号
(P6108842)

(45) 発行日 平成29年4月5日 (2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日 (2017.3.17)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 5 / 1 4 (2 0 0 6 . 0 1)

G O 3 G 5 / 1 4 1 O 2 B

請求項の数 9 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2013-6397 (P2013-6397)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成25年1月17日 (2013.1.17)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-29458 (P2014-29458A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成26年2月13日 (2014.2.13)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成28年1月14日 (2016.1.14)		弁理士 岡部 譲
(31) 優先権主張番号	特願2012-147143 (P2012-147143)	(74) 代理人	100096943
(32) 優先日	平成24年6月29日 (2012.6.29)		弁理士 臼井 伸一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100107401
			弁理士 高橋 誠一郎
		(74) 代理人	100106183
			弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、該支持体と隣接し、かつ、体積抵抗率が $1.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以上 $5.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下である導電層と、感光層とをこの順に有する電子写真感光体の製造方法であって、

溶剤、結着材料および含水率が 1.0 質量% 以上 2.0 質量% 以下の金属酸化物粒子を含有する導電層用塗布液を該支持体に塗布することで該導電層を形成する工程を有し、

該導電層用塗布液における、該金属酸化物粒子 (P) と該結着材料 (B) の質量比 (P / B) が、 $1.5 / 1.0$ 以上 $3.5 / 1.0$ 以下であり、

該金属酸化物粒子が、リン、タングステンまたはフッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタンの粒子であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記金属酸化物粒子の含水率が、1.2 質量% 以上 1.9 質量% 以下である請求項 1 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記金属酸化物粒子が、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタンの粒子である請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記導電層用塗布液が、前記金属酸化物粒子を前記結着材料とともに前記溶剤に分散させることによって調製される請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体の製造

20

方法。

【請求項 5】

前記金属酸化物粒子の粉体抵抗率が、 $1.0 \times 10^{-1} \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ 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の製造方法。

【請求項 6】

前記金属酸化物粒子において、前記酸化スズと前記酸化チタンの合計質量に対する前記酸化スズの質量の割合（被覆率）が、10 質量% 以上 60 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の製造方法。

【請求項 7】

前記導電層を形成する工程において、前記導電層用塗布液を、得られる前記導電層の膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下となるように塗布する請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

10

【請求項 8】

前記導電層用塗布液における、前記金属酸化物粒子の平均粒径が、 $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $0.45 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 9】

前記導電層を形成する工程に先立って、含水率が 1.0 質量% 以上 2.0 質量% 以下の金属酸化物粒子を用意する工程を有する請求項 1、3 乃至 8 の何れか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体（有機電子写真感光体）の研究開発が盛んに行われている。

【0003】

電子写真感光体は、基本的には、支持体と、該支持体上に形成された感光層とから構成される。しかしながら、現状は、支持体の表面の欠陥の隠蔽、感光層の電氣的破壊に対する保護、帯電性の向上、支持体から感光層への電荷注入阻止性の改良などのために、支持体と感光層との間には、各種の層が設けられることが多い。

30

【0004】

支持体と感光層との間に設けられる層の中でも、支持体の表面の欠陥の隠蔽を目的として設けられる層としては、金属酸化物粒子を含有する層が知られている。金属酸化物粒子を含有する層は、一般的に、金属酸化物粒子を含有しない層に比べて導電性が高く（例えば、体積抵抗率で $1.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-12} \cdot \text{cm}$ ）、層の膜厚を厚くしても、画像形成時の残留電位の上昇が生じにくく、暗部電位や明部電位の変動が生じにくい。そのため、支持体の表面の欠陥を隠蔽することが容易である。このような導電性の高い層（以下「導電層」という。）を支持体と感光層との間に設けて支持体の表面の欠陥を隠蔽することにより、支持体の表面の欠陥の許容範囲は大きくなる。その結果、支持体の使用許容範囲が大幅に広がるため、電子写真感光体の生産性の向上が図れるという利点がある。

40

【0005】

特許文献 1 には、支持体と感光層との間の導電層に、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、または、タングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子を含有させる技術が開示されている。

【0006】

また、特許文献 2 には、支持体と感光層との間の導電層に、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、タングステンがドーブされている酸化スズで被

50

覆されている酸化チタン粒子、または、フッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子を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】

【0007】

【特許文献1】特開2012-18371号公報

【特許文献2】特開2012-18370号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、上記のようなリンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、タングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、または、フッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子を含有する層を導電層として採用した電子写真感光体を用いて低温低湿環境下で繰り返して画像形成を行うと、電子写真感光体にリークが発生しやすくなることが判明した。リークとは、電子写真感光体の局所部分で絶縁破壊が発生し、その部分に過剰な電流が流れる現象のことである。リークが発生すると、電子写真感光体を十分に帯電することができず、形成される画像上に黒点、横黒スジなどが発生する画像不良につながる。横黒スジとは、電子写真感光体の回転方向（周方向）に直交する方向に対応した出力画像上に現れる黒いスジである。

【0009】

本発明の目的は、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、タングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、または、フッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子を含有する層を導電層として採用した電子写真感光体であっても、リークが発生しにくい電子写真感光体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、支持体と、該支持体と隣接し、かつ、体積抵抗率が $1.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以上 $5.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下である導電層と、感光層とをこの順に有する電子写真感光体の製造方法であって、

溶剤、結着材料および含水率が1.0質量%以上2.0質量%以下の金属酸化物粒子を含有する導電層用塗布液を該支持体に塗布することで該導電層を形成する工程を有し、

該導電層用塗布液における、該金属酸化物粒子（P）と該結着材料（B）の質量比（P/B）が、 $1.5/1.0$ 以上 $3.5/1.0$ 以下であり、

該金属酸化物粒子が、リン、タングステンまたはフッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタンの粒子であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、タングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、または、フッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子を含有する層を導電層として採用した電子写真感光体であっても、リークが発生しにくい電子写真感光体を製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

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

【図2】導電層の体積抵抗率の測定方法を説明するための図（上面図）である。

【図3】導電層の体積抵抗率の測定方法を説明するための図（断面図）である。

【図4】針耐圧試験装置の一例を示す図である。

【図5】実施例および比較例におけるゴースト評価の際に用いたゴースト評価用のサンプルを示す図である。

【図6】1ドット桂馬パターン画像を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の電子写真感光体の製造方法は、支持体上に体積抵抗率が $1.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以上 $5.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下の導電層を形成する工程、および、該導電層上に感光層を形成する工程を有する。

10

【0014】

本発明の製造方法により製造される電子写真感光体（以下「本発明に係る電子写真感光体」という。）は、支持体、該支持体上に形成された導電層、および、該導電層上に形成された感光層を有する電子写真感光体である。感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質を単一の層に含有させた単層型感光層であってもよいし、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積層した積層型感光層であってもよい。また、本発明に係る電子写真感光体には、必要に応じて、支持体上に形成される導電層と感光層との間に下引き層を設けてもよい。

【0015】

支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスなどの金属で形成されている金属製支持体を用いることができる。アルミニウムやアルミニウム合金を用いる場合は、押し出し工程および引き抜き工程を含む製造方法により製造されるアルミニウム管や、押し出し工程および引き抜き工程を含む製造方法により製造されるアルミニウム管を用いることができる。このようなアルミニウム管は、表面を切削することなく良好な寸法精度や表面平滑性が得られるうえ、コスト的にも有利である。しかしながら、無切削のアルミニウム管の表面にはササクレ状の凸状欠陥が生じている場合が少なくない。そこで、導電層を設けることにより、無切削のアルミニウム管の表面のササクレ状の凸状欠陥を隠蔽しやすくなる。

20

【0016】

本発明の電子写真感光体の製造方法においては、支持体の表面の欠陥の隠蔽を目的として、支持体上には、体積抵抗率が $1.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以上 $5.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以下の導電層が設けられる。支持体の表面の欠陥を隠蔽するための層として、体積抵抗率が $5.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ を超える層を支持体上に設けると、画像形成時に電荷の流れが滞りやすくなり、残留電位が上昇しやすくなり、暗部電位や明部電位の変動が生じやすくなる。一方、導電層の体積抵抗率が $1.0 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 未満であると、電子写真感光体の帯電時に導電層中を流れる電荷の量が多くなりすぎて、リークが発生しやすくなる。

30

【0017】

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

40

【0018】

導電層の体積抵抗率は、常温常湿（ $23 \pm 5^\circ\text{C}$ / $50\% \text{RH}$ ）環境下において測定する。導電層202の表面に銅製テープ203（住友スリーエム（株）製、型番No. 1181）を貼り、これを導電層202の表面側の電極とする。また、支持体201を導電層202の裏面側の電極とする。銅製テープ203と支持体201との間に電圧を印加するための電源206、および、銅製テープ203と支持体201との間を流れる電流を測定するための電流測定機器207をそれぞれ設置する。また、銅製テープ203に電圧を印加するため、銅製テープ203の上に銅線204を載せ、銅線204が銅製テープ203からはみ出さないように銅線204の上から銅製テープ203と同様の銅製テープ205を貼り

50

、銅製テープ 203 に銅線 204 を固定する。銅製テープ 203 には、銅線 204 を用いて電圧を印加する。

【0019】

銅製テープ 203 と支持体 201 との間に電圧を印加しないときのバックグラウンド電流値を I_0 [A] とし、直流電圧（直流成分）のみの電圧を -1 V 印加したときの電流値を I [A] とし、導電層 202 の膜厚 d [cm]、導電層 202 の表面側の電極（銅製テープ 203）の面積を S [cm²] とするとき、下記数式（1）で表される値を導電層 202 の体積抵抗率 [・cm] とする。

$$= 1 / (I - I_0) \times S / d \quad \cdots (1)$$

【0020】

この測定では、絶対値で 1×10^{-6} A 以下という微小な電流量を測定するため、電流測定機器 207 としては、微小電流の測定が可能な機器を用いて行うことが好ましい。そのような機器としては、例えば、横河ヒューレットパッカード社製の pA メーター（商品名：4140B）などが挙げられる。

【0021】

なお、導電層の体積抵抗率は、支持体上に導電層のみを形成した状態で測定しても、電子写真感光体から導電層上の各層（感光層など）を剥離して支持体上に導電層のみを残した状態で測定しても、同様の値を示す。

【0022】

本発明の電子写真感光体の製造方法において、導電層の形成には、溶剤、結着材料、および、金属酸化物粒子を用いて調製された導電層用塗布液が用いられる。

【0023】

また、本発明に係る導電層の形成に使用される導電層用塗布液において、上記金属酸化物粒子としては、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、タングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子、または、フッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子（以下「P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子」ともいう。）が用いられる。

【0024】

導電層用塗布液は、金属酸化物粒子（P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子）を結着材料とともに溶剤に分散させることによって調製することができる。分散方法としては、例えば、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。導電層は、上記のように調製された導電層用塗布液を支持体上に塗布し、得られた塗膜を乾燥および/または硬化させることによって形成することができる。

【0025】

また、本発明に用いられる金属酸化物粒子（P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子）は、含水率が 1.0 質量% 以上 2.0 質量% 以下のものである。

【0026】

P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率が 1.0 質量% 未満であると、電子写真感光体の帯電時に導電層中を流れる電荷の量が多くなりすぎて、リークが発生しやすくなる。導電層の金属酸化物として、含水率が 1.0 質量% 以上の P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を用いることで、電子写真感光体の耐リーク性（リークの発生しにくさ）が向上する。また、導電層の金属酸化物として、含水率が 1.2 質量% 以上の P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を用いることで、電子写真感光体の耐リーク性がさらに向上する。この理由について、本発明者らは、以下のように推測している。

【0027】

常温常湿（23 / 50 % RH）環境下で後述の方法で P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の粉体抵抗率を測定したところ、その値は P/W/F ドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率の大小に依存しなかった。したがって、P/W/F ドーブ酸化ス

10

20

30

40

50

ズ被覆酸化チタン粒子の粉体抵抗率を測定する条件下においては、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子個々に流れる電荷量は、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率の大小に依存しないと考えられる。

【 0 0 2 8 】

また、常温常湿（ 2 3 / 5 0 % R H ）環境下で前述の方法でP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を含有する導電層の体積抵抗率を測定したところ、その値もまた、導電層の形成に用いたP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率の大小に依存しなかった。したがって、導電層の体積抵抗率を測定する条件下においても、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子個々に流れる電荷量は、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率の大小に依存しないと考えられる。

10

【 0 0 2 9 】

また、本発明者らが、本発明に係る電子写真感光体に帯電ローラーを当接させ、外部電源を用いて帯電ローラーに電圧を印加し、電流計を用いて該電子写真感光体の暗電流量を測定したところ、帯電ローラーに印加する電圧が低い場合、該電子写真感光体の暗電流量は、導電層に含有されるP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率の大小に依存しなかった。

【 0 0 3 0 】

ところが、帯電ローラーに印加する電圧を上昇させていくに従い、含水率が大きいP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を含有する導電層を有する電子写真感光体の暗電流量は、含水率が小さいP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を含有する導電層を有する電子写真感光体の暗電流量に比べて小さいという結果が得られた。

20

【 0 0 3 1 】

P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を含有する導電層を有する電子写真感光体の暗電流量は、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子個々に流れる電荷量の総和であると考えられる。

【 0 0 3 2 】

上記の帯電ローラーへの印加電圧を上昇させていくことは、リークの発生につながる可能性がある局所的に大きな電界を形成していくことに相当すると考えられる。

【 0 0 3 3 】

上記の結果は、局所的に大きな電界が形成されているときには、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子個々に流れる電荷量が、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率の大小に依存するということの意味する。つまり、局所的に大きな電界が形成されているときには、含水率が大きいP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の粉体抵抗率は、含水率が小さいP / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の粉体抵抗率に比べて高くなると考えられる。

30

【 0 0 3 4 】

そのため、含水率が大きい（具体的には1 . 0 質量%以上）P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を含有する導電層を有する電子写真感光体においては、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の粉体抵抗率が高いため、過剰な電流が流れうる局所部分での絶縁破壊が発生しにくくなり、その結果、電子写真感光体の耐リーク性が向上すると考えられる。

40

【 0 0 3 5 】

一方、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率が2 . 0 質量%を超えると、導電層における電荷の流れが滞りやすくなり、繰り返して画像形成を行ったときに残留電位が大きく上昇したり、電子写真感光体を過酷な環境（例えば4 0 / 9 0 % R H ）下で保管した後に画像形成を行うと、出力画像にゴーストが発生しやすくなったりする。これらの理由から、P / W / F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率は2 . 0 質量%以下にする必要がある。

【 0 0 3 6 】

以上の理由より、本発明において、導電層の形成に用いられるP / W / F ドープ酸化ス

50

ズ被覆酸化チタン粒子の含水率は、1.0質量%以上2.0質量%以下である。好ましくは、1.2質量%以上1.9質量%以下であり、より好ましくは、1.3質量%以上1.6質量%以下である。

【0037】

また、本発明において、導電層の形成に用いられるP/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の粉体抵抗率は、 $1.0 \times 10^1 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 以上 $1.0 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。

【0038】

P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子における酸化スズ(SnO_2)の割合(被覆率)は、10~60質量%であることが好ましい。酸化スズ(SnO_2)の被覆率を制御するためには、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を製造するときに、酸化スズ(SnO_2)を生成するのに必要なスズ原材料を配合する必要がある。例えば、スズ原材料として塩化スズ(SnCl_4)を用いる場合、塩化スズ(SnCl_4)から生成される酸化スズ(SnO_2)の量を考慮した配合量(仕込み)である必要がある。なお、この場合の被覆率は、酸化スズ(SnO_2)にドーブされているリン(P)、タングステン(W)、フッ素(F)の質量を考慮に入れず、酸化スズ(SnO_2)と酸化チタン(TiO_2)の合計質量に対する酸化スズ(SnO_2)の質量により計算した値とする。酸化スズ(SnO_2)の被覆率が10質量%より小さい場合、酸化スズ(SnO_2)による酸化チタン(TiO_2)粒子の被覆が不十分になりやすく、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の導電性を高めにくい。一方、被覆率が60質量%より大きい場合、酸化スズ(SnO_2)による酸化チタン(TiO_2)粒子の被覆が不均一になりやすく、また、高コストになりやすい。

【0039】

また、酸化スズ(SnO_2)にドーブされるリン(P)、タングステン(W)、フッ素(F)の量は、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の導電性の高めやすさから、酸化スズ(SnO_2) (リン(P)、タングステン(W)、フッ素(F)を含まない質量)に対して0.1~10質量%であることが好ましい。酸化スズ(SnO_2)にドーブされるリン(P)、タングステン(W)、フッ素(F)の量が10質量%より多い場合、酸化スズ(SnO_2)の結晶性が低下しやすい。リン(P)などがドーブされている酸化スズ(SnO_2)で被覆されている酸化チタン粒子の製造方法は、特開平06-207118号公報や特開2004-349167号公報にも開示されている。

【0040】

P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子は、焼成工程を含む製造方法によって製造することができる。P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率は、焼成工程後に粒子を取り出す際の雰囲気条件によって制御することができる。また、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率を増加させるために、焼成工程の後に水分を付与する工程を実施することもできる。水分を付与する工程とは、例えば、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を、特定の温度および湿度下で特定の時間保持することである。P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を保持する際の温度、湿度および時間の制御により、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率を制御することができる。

【0041】

P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子などの金属酸化物粒子の含水率の測定方法は以下のとおりである。

本発明においては、測定装置として、(株)島津製作所製の電子式水分計(商品名:E B-340MOC型)を用いた。金属酸化物粒子の試料3.30gを設定温度(電子式水分計で設定する温度)320で保持し、絶乾状態に達したときの減量値を測定し、減量値を3.30gで除し、100を乗じた値を金属酸化物粒子の含水率[質量%]とした。なお、絶乾状態とは質量変化量が $\pm 10 \text{ mg}$ 以内であることを意味する。例えば、3.3

10

20

30

40

50

0 g の金属酸化物粒子を設定温度 320 で保持し、絶乾状態に達したときの金属酸化物粒子の質量が 3.25 g であった場合、減量値は $3.30 \text{ g} - 3.25 \text{ g} = 0.05 \text{ g}$ である。そして、含水率は $(0.05 \text{ g} / 3.30 \text{ g}) \times 100 = 1.5 \text{ 質量\%}$ と算出される。

【0042】

P/W/F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子などの金属酸化物粒子の粉体抵抗率の測定方法は以下のとおりである。

金属酸化物粒子の粉体抵抗率は、常温常湿 (23 / 50 % RH) 環境下において測定する。本発明においては、測定装置として、三菱化学 (株) 製の抵抗率計 (商品名: ロレスタ GP) を用いた。測定対象の金属酸化物粒子は、 $500 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で固めて、ペレット状の測定用サンプルにする。印加電圧は 100 V とする。

【0043】

本発明において、導電層に用いる金属酸化物粒子として、芯材粒子 (酸化チタン (TiO_2) 粒子) を有する P/W/F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子を用いるのは、導電層用塗布液における金属酸化物粒子の分散性の向上を図るためである。リン (P)、タングステン (W)、フッ素 (F) がドープされている酸化スズ (SnO_2) のみからなる粒子を用いた場合、導電層用塗布液における金属酸化物粒子の粒径が大きくなりやすく、導電層の表面に凸状のブツ欠陥が発生し、電子写真感光体の耐リーク性が低下したり、導電層用塗布液の安定性が低下したりする場合がある。

【0044】

また、芯材粒子として酸化チタン (TiO_2) 粒子を用いるのは、電子写真感光体の耐リーク性を向上させやすいからである。さらに、芯材粒子として酸化チタン (TiO_2) 粒子を用いた場合、金属酸化物粒子としての透明性が低くなるため、支持体の表面の欠陥を隠蔽しやすいという利点がある。これに対して、例えば、芯材粒子として硫酸バリウム粒子を用いた場合、導電層中を流れる電荷の量が多くなりやすく、電子写真感光体の耐リーク性を向上させにくい。また、芯材粒子として硫酸バリウム粒子を用いた場合、金属酸化物粒子としての透明性が高くなるために、支持体の表面の欠陥を隠蔽するための材料が別途必要になる場合がある。

【0045】

また、金属酸化物粒子として、非被覆の酸化チタン (TiO_2) 粒子ではなく、リン (P)、タングステン (W)、フッ素 (F) がドープされている酸化スズ (SnO_2) で被覆されている酸化チタン (TiO_2) 粒子を用いるのは、非被覆の酸化チタン (TiO_2) 粒子では、画像形成時に電荷の流れが滞りやすくなり、残留電位が上昇しやすくなり、暗部電位や明部電位の変動が生じやすくなるからである。

【0046】

導電層用塗布液の調製に用いられる結着材料としては、例えば、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルアセタール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエステルなどの樹脂が挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上用いることができる。また、これらの樹脂の中でも、他層へのマイグレーション (溶け込み) の抑制、支持体への密着性、P/W/F ドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の分散性・分散安定性、層形成後の耐溶剤性などの観点から、硬化性樹脂が好ましく、熱硬化性樹脂がより好ましい。また、熱硬化性樹脂の中でも、熱硬化性のフェノール樹脂、熱硬化性のポリウレタンが好ましい。導電層の結着材料として硬化性樹脂を用いる場合、導電層用塗布液に含有させる結着材料は、該硬化性樹脂のモノマーおよび/またはオリゴマーとなる。

【0047】

導電層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールや、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトンや、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルや、酢酸メチル、酢酸エチル

10

20

30

40

50

などのエステルや、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。

【0048】

また、本発明において、導電層用塗布液における金属酸化物粒子（P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子）（P）と結着材料（B）の質量比（P/B）は、1.5/1.0以上3.5/1.0以下である。質量比（P/B）が1.5/1.0以上であれば、画像形成時に電荷の流れが滞りにくくなり、残留電位が上昇しにくくなり、暗部電位や明部電位の変動が生じにくくなる。また、導電層の体積抵抗率を $5.0 \times 10^{-12} \cdot \text{cm}$ 以下に調整しやすくなる。質量比（P/B）が3.5/1.0以下であれば、導電層の体積抵抗率を $1.0 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}$ 以上に調整しやすくなり、また、金属酸化物粒子（P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子）の結着が容易になり、導電層にクラックが

10

【0049】

導電層の膜厚は、支持体の表面の欠陥を隠蔽するという観点から、10 μm 以上40 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以上35 μm 以下であることがより好ましい。

【0050】

なお、本発明においては、導電層を含む電子写真感光体の各層の膜厚の測定装置として（株）フィッシャーインストルメンツ製のFISCHERSCOPE MMSを用いた。

【0051】

また、導電層用塗布液におけるP/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の平均粒径は、0.10 μm 以上0.45 μm 以下であることが好ましく、0.15 μm 以上0.40 μm 以下であることがより好ましい。平均粒径が0.10 μm 以上であれば、導電層用塗布液の調製後にP/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の再凝集が起こりにくく、導電層用塗布液の安定性が低下しにくく、その結果、形成される導電層の表面にクラックが発生しにくい。平均粒径が0.45 μm 以下であれば、導電層の表面が荒れにくく、感光層への局所的な電荷注入が起こりにくくなり、出力画像の白地における黒ポチが生じにくくなる。

20

【0052】

導電層用塗布液におけるP/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子などの金属酸化物粒子の平均粒径の測定は、以下のとおり、液相沈降法によって行うことができる。

30

【0053】

まず、導電層用塗布液を、その調製に用いた溶剤で透過率が0.8～1.0の間になるように希釈する。次に、超遠心式自動粒度分布測定装置を用いて、金属酸化物粒子の平均粒径（体積標準D50）および粒度分布のヒストグラムを作成する。本発明においては、超遠心式自動粒度分布測定装置として、（株）堀場製作所製の超遠心式自動粒度分布測定装置（商品名：CAPA700）を用い、回転数3000 rpmの条件で測定を行った。

【0054】

また、導電層の表面で反射した光が干渉して出力画像に干渉縞が発生することを抑制するため、導電層用塗布液には、導電層の表面を粗面化するための表面粗し付与材を含有させてもよい。表面粗し付与材としては、平均粒径が1 μm 以上5 μm 以下の樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子としては、例えば、硬化性ゴム、ポリウレタン、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、シリコーン樹脂、アクリル・メラミン樹脂などの硬化性樹脂の粒子が挙げられる。これらの中でも、凝集しにくいシリコーン樹脂の粒子が好ましい。樹脂粒子の比重（0.5～2）は、P/W/Fドーブ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の比重（4～7）に比べて小さいため、導電層形成時に効率的に導電層の表面を粗面化することができる。ただし、導電層中の表面粗し付与材の含有量が多いほど、導電層の体積抵抗率が上昇する傾向にあるため、導電層の体積抵抗率を $5.0 \times 10^{-12} \cdot \text{cm}$ 以下に調整するためには、導電層用塗布液における表面粗し付与材の含有量は、導電層用塗布液中の結着材料に対して1～80質量%であることが好ましい。

40

【0055】

50

また、導電層用塗布液には、導電層の表面性を高めるためのレベリング剤を含有させてもよい。また、導電層用塗布液には、導電層の隠蔽性を向上させるための顔料粒子を含有させてもよい。

【0056】

本発明の電子写真感光体の製造方法において、導電層と感光層との間には、導電層から感光層への電荷注入を阻止するために、電氣的バリア性を有する下引き層（バリア層）を設けてもよい。

【0057】

下引き層は、樹脂（結着樹脂）を含有する下引き層用塗布液を導電層上に塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

10

【0058】

下引き層に用いられる樹脂（結着樹脂）としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸類、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリグルタミン酸、カゼイン、でんぷんなどの水溶性樹脂や、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリグルタミン酸エステルなどが挙げられる。これらの中でも、下引き層の電氣的バリア性を効果的に発現させるためには、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂の中でも、熱可塑性のポリアミドが好ましい。ポリアミドとしては、共重合ナイロンが好ましい。

【0059】

下引き層の膜厚は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

20

【0060】

また、下引き層において電荷の流れが滞らないようにするために、下引き層には、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。

【0061】

電子輸送物質としては、例えば、2, 4, 7 - トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7 - テトラニトロフルオレノン、クロラニル、テトラシアノキノジメタンなどの電子吸引性物質や、これらの電子吸引性物質を高分子化したものなども挙げられる。

【0062】

導電層（下引き層）上には、感光層が設けられる。

【0063】

30

感光層に用いられる電荷発生物質としては、例えば、モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾなどのアゾ顔料や、金属フタロシアニン、非金属フタロシアニンなどのフタロシアニン顔料や、インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ顔料や、ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミドなどのペリレン顔料や、アンスラキノン、ピレンキノンなどの多環キノン顔料や、スクワリリウム色素や、ピリリウム塩およびチアピリリウム塩や、トリフェニルメタン色素や、キナクリドン顔料や、アズレニウム塩顔料や、シアニン染料や、キサントゲン色素や、キノンイミン色素や、スチリル色素などが挙げられる。これらの中でも、オキシチタニ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、クロロガリウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンが好ましい。

【0064】

40

感光層が積層型の感光層である場合、電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂とともに溶剤に分散させることによって得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。分散方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いた方法が挙げられる。

【0065】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ブチラール樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアセタール、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン、スチレン - ブタジエン共重合体、アルキッド樹脂、エポキシ

50

樹脂、尿素樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。これらは、単独、混合または共重合体として１種または２種以上用いることができる。

【００６６】

電荷発生物質と結着樹脂との割合（電荷発生物質：結着樹脂）は、１０：１～１：１０（質量比）の範囲が好ましく、５：１～１：１（質量比）の範囲がより好ましい。

【００６７】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、アルコール、スルホキシド、ケトン、エーテル、エステル、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族化合物などが挙げられる。

【００６８】

電荷発生層の膜厚は、５μm以下であることが好ましく、０．１μm以上２μm以下であることがより好ましい。

【００６９】

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。

【００７０】

電子輸送物質としては、例えば、２，４，７ - トリニトロフルオレノン、２，４，５，７ - テトラニトロフルオレノン、クロラニル、テトラシアノキノジメタンなどの電子吸引性物質や、これらの電子吸引性物質を高分子化したものなども挙げられる。

【００７１】

感光層に用いられる電荷輸送物質としては、例えば、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、チアゾール化合物、トリアリルメタン化合物などが挙げられる。

【００７２】

感光層が積層型の感光層である場合、電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を溶剤に溶解させることによって得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

【００７３】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、不飽和樹脂などが挙げられる。これらは、単独、混合物または共重合体として１種または２種以上用いることができる。

【００７４】

電荷輸送物質と結着樹脂との割合（電荷輸送物質：結着樹脂）は、２：１～１：２（質量比）の範囲が好ましい。

【００７５】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンや、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステルや、ジメトキシメタン、ジメトキシエタンなどのエーテルや、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン原子で置換された炭化水素などが挙げられる。

【００７６】

電荷輸送層の膜厚は、帯電均一性や画像再現性の観点から、３μm以上４０μm以下であることが好ましく、４μm以上３０μm以下であることがより好ましい。

【００７７】

また、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。

【００７８】

10

20

30

40

50

感光層が単層型の感光層である場合、単層型の感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質、結着樹脂および溶剤を含有する単層型の感光層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。電荷発生物質、電荷輸送物質、結着樹脂および溶剤は、例えば、上記の各種のものをを用いることができる。

【0079】

また、感光層上には、感光層を保護することを目的として、保護層を設けてもよい。

【0080】

保護層は、樹脂（結着樹脂）を含有する保護層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥および／または硬化させることによって形成することができる。

【0081】

保護層の膜厚は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0082】

上記各層用の塗布液を塗布する際には、例えば、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、スピンナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などの塗布方法を用いることができる。

【0083】

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

【0084】

図1において、1はドラム状（円筒状）の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。

【0085】

回転駆動される電子写真感光体1の表面（周面）は、帯電手段（一次帯電手段、帯電ローラーなど）3により、正または負の所定電位に均一に帯電される。次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）から出力される露光光（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。帯電手段3に印加する電圧は、直流電圧のみであってもよいし、交流電圧を重ねた直流電圧であってもよい。

【0086】

電子写真感光体1の周面に形成された静電潜像は、現像手段5のトナーにより現像されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体1の周面に形成されたトナー像が、転写手段（転写ローラーなど）6からの転写バイアスによって、転写材（紙など）Pに転写される。転写材Pは、電子写真感光体1の回転と同期して転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体1と転写手段6との間（当接部）に給送されてくる。

【0087】

トナー像の転写を受けた転写材Pは、電子写真感光体1の周面から分離されて定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0088】

トナー像転写後の電子写真感光体1の周面は、クリーニング手段（クリーニングブレードなど）7によって転写残りのトナーの除去を受ける。さらに、電子写真感光体1の周面は、前露光手段（不図示）からの前露光光11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。なお、帯電手段が帯電ローラーなどの接触帯電手段である場合には、前露光は必ずしも必要ではない。

【0089】

上述の電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5、転写手段6およびクリーニング手段7などから選択される少なくとも1つの構成要素とを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に支持し、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してもよい。図1では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5およびク

10

20

30

40

50

リーニング手段 7 とを一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段 10 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 9 としている。電子写真装置は、上述の電子写真感光体 1、ならびに、帯電手段 3、露光手段、現像手段 5 および転写手段 6 を有する構成としてもよい。

【実施例】

【0090】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【0091】

金属酸化物粒子の製造例

水 500 ml に、酸化チタン粒子（硫酸法により製造された純度 98.0%、平均一次粒径が 210 nm、BET 値が $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の球状の酸化チタン粒子）からなる粉末 100 g とヘキサメタリン酸 1 g を加え、これらをビーズミルに入れて分散処理した。分散処理中は、使用した酸化チタン粒子の等電点を避けた pH（ $\text{pH} = 9 \sim 11$ ）を保持した。分散処理後、スラリーを 95 に加温した。この分散液に、酸化スズ換算で 80 g となるように塩化スズ水溶液を加えた。その際、酸化スズの質量に対し、リンが 1 質量%となるように塩化スズ水溶液にリン酸を加えておいた。加水分解反応により、酸化チタン粒子の表面にスズの水酸化物の結晶を析出させた。このように処理（湿式処理）した酸化チタン粒子の粉末を取り出して、洗浄し、乾燥させた。上記湿式処理で加えた塩化スズは、実質的に全量が加水分解され、酸化チタン粒子の表面に水酸化第二スズ化合物として析出した。乾燥させた酸化チタン粒子の粉末 20 g を石英管状炉に入れ、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、温度を $700 \pm 50^\circ\text{C}$ の範囲で制御しながら、2 時間、窒素雰囲気中にて焼成した。焼成後、粉末への水分付与工程として、80/90% RH の環境下で 60 分間粉末を保持した。その後、粉碎工程を経て、リンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子（平均一次粒径：230 nm、粉体抵抗率： $5.0 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 、含水率：1.5 質量%、BET 値： $46.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を得た。

【0092】

導電層用塗布液の調製例

（導電層用塗布液 1 の調製例）

上記金属酸化物粒子の製造例で得られた、金属酸化物粒子としてのリン（P）がドーブされている酸化スズ（ SnO_2 ）で被覆されている酸化チタン（ TiO_2 ）粒子 207 部、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（株）製、樹脂固形分：60 質量%）144 部、および、溶剤としての 1-メトキシ-2-プロパノール 98 部を、直径 0.8 mm のガラスビーズ 450 部を用いたサンドミルに入れ、回転数：2000 rpm、分散処理時間：4.5 時間、冷却水の設定温度：18 の条件で分散処理を行い、分散液を得た。

【0093】

この分散液からメッシュ（目開き：150 μm ）でガラスビーズを取り除いた。

ガラスビーズを取り除いた後の分散液中の金属酸化物粒子と結着材料の合計質量に対して 15 質量%になるように、表面粗し付与材としてのシリコーン樹脂粒子（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 μm ）を分散液に添加し、また、分散液中の金属酸化物粒子と結着材料の合計質量に対して 0.01 質量%になるように、レベリング剤としてのシリコーンオイル（商品名：SH28 PA、東レ・ダウコーニング（株）製）を分散液に添加した。

【0094】

次に、分散液中の金属酸化物粒子と結着材料と表面粗し付与材の合計質量（すなわち、固形分の質量）が分散液の質量に対して 67 質量%になるように、メタノールと 1-メトキシ-2-プロパノールの混合溶剤（質量比 1:1）を分散液に添加し、攪拌することによって、導電層用塗布液 1 を調製した。

【0095】

なお、表面粗し付与材を添加する前の分散液中の金属酸化物粒子と結着材料の合計質量の分散液の質量に対する割合や、表面粗し付与材を添加した後の分散液中の金属酸化物粒子と結着材料と表面粗し付与材の合計質量の分散液の質量に対する割合は、以下のようにして電子天秤を用いて測定した。

1. アルミケーキカップを秤量する (A [mg])。
 2. 上記アルミケーキカップが電子天秤に載った状態で 0 mg にする。
 3. 上記アルミケーキカップ内に分散液をスポイトで 1 g 程度滴下し、分散液を秤量する (B [mg])。
 4. 分散液が入ったアルミケーキカップを 150 に設定された乾燥機内に 30 分間保管する。
 5. 乾燥機からアルミケーキカップを取り出し秤量する (C [mg])。
 6. 次の式により上記分散液の質量に対する割合 (固形分) を算出する。
- 上記分散液の質量に対する割合 (固形分) = $\{(C - A) / B\} \times 100$ [質量%]

【0096】

(導電層用塗布液 2 ~ 60 および C1 ~ C75 の調製例)

導電層用塗布液の調製の際に用いた金属酸化物粒子の種類、含水率、粉体抵抗率および量 (部数)、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) の量 (部数)、ならびに、分散処理時間を、それぞれ表 1 ~ 8 に示すようにした以外は、導電層用塗布液 1 の調製例と同様の操作で、導電層用塗布液 2 ~ 60 および C1 ~ C75 を調製した。

表 1 ~ 8 中、酸化スズは「SnO₂」であり、酸化チタンは「TiO₂」である。なお、特開 2012 - 18371 号公報の実施例で使用されているリン / タングステンドープ酸化スズ被覆酸化チタン粒子の含水率は、すべて 0.9 質量% 以下であった。また、特開 2012 - 18370 号公報の実施例で使用されている金属酸化物粒子の含水率は、すべて 0.9 質量% 以下であった。

【0097】

10

20

【表 1】

表1

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液におけるP/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の60質量%)		
1	リンがドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子(平均一次粒子径230nm)	1.5	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
2		1.1	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
3		1.2	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
4		1.4	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
5		1.0	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
6		1.8	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
7		1.9	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
8		2.0	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
9		1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
10		1.4	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
11		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
12		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
13		1.4	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
14		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
15		1.4	5.0×10^3	176	195	6.0	1.5/1
16		1.4	5.0×10^3	228	109	1.5	3.5/1
17		1.4	1.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
18		1.4	5.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
19		1.4	5.0×10^4	207	144	4.5	2.4/1
20		1.4	5.0×10^5	207	144	4.5	2.4/1

【 0 0 9 8 】

【表 2】

表2

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液におけるP/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の60質量%)		
21	タングステンがドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子(平均一次粒子径230nm)	1.5	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
22		1.1	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
23		1.2	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
24		1.4	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
25		1.0	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
26		1.8	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
27		1.9	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
28		2.0	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
29		1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
30		1.4	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
31		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
32		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
33		1.4	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
34		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
35		1.4	5.0×10^3	176	195	6.0	1.5/1
36		1.4	5.0×10^3	228	109	1.5	3.5/1
37		1.4	1.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
38		1.4	5.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
39		1.4	5.0×10^4	207	144	4.5	2.4/1
40		1.4	5.0×10^5	207	144	4.5	2.4/1

【 0 0 9 9 】

【表 3】

表3

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液におけるP/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の60質量%)		
41	フッ素がドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子(平均一次粒子径230nm)	1.5	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
42		1.1	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
43		1.2	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
44		1.4	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
45		1.0	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
46		1.8	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
47		1.9	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
48		2.0	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
49		1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
50		1.4	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
51		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
52		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
53		1.4	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
54		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
55		1.4	5.0×10^3	176	195	6.0	1.5/1
56		1.4	5.0×10^3	228	109	1.5	3.5/1
57		1.4	1.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
58		1.4	5.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
59		1.4	5.0×10^4	207	144	4.5	2.4/1
60		1.4	5.0×10^5	207	144	4.5	2.4/1

【0100】

【表 4】

表4

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液におけるP/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の60質量%)		
C1	リンがドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子(平均一次粒子径230nm)	0.8	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C2		0.9	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C3		2.1	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C4		2.2	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C5		0.9	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C6		2.1	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C7		0.9	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C8		2.1	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C9		1.0	5.0×10^3	171	203	4.5	1.4/1
C10		2.0	5.0×10^3	171	203	4.5	1.4/1
C11		1.0	5.0×10^3	285	132	4.5	3.6/1
C12		2.0	5.0×10^3	285	132	4.5	3.6/1
C13		1.4	5.0×10^3	176	195	8.0	1.5/1
C14		1.4	5.0×10^3	228	109	1.0	3.5/1
C15	タングステンがドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子(平均一次粒子径230nm)	0.8	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C16		0.9	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C17		2.1	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C18		2.2	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C19		0.9	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C20		2.1	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C21		0.9	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C22		2.1	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C23		1.0	5.0×10^3	171	203	4.5	1.4/1
C24		2.0	5.0×10^3	171	203	4.5	1.4/1
C25		1.0	5.0×10^3	285	132	4.5	3.6/1
C26		2.0	5.0×10^3	285	132	4.5	3.6/1
C27		1.4	5.0×10^3	176	195	8.0	1.5/1
C28		1.4	5.0×10^3	228	109	1.0	3.5/1

【表 5】

表5

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液における P/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の 60質量%)		
C29	フッ素がドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子(平均一次粒子径230nm)	0.8	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C30		0.9	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C31		2.1	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C32		2.2	5.0×10^3	207	144	4.5	2.4/1
C33		0.9	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C34		2.1	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C35		0.9	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C36		2.1	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C37		1.0	5.0×10^3	171	203	4.5	1.4/1
C38		2.0	5.0×10^3	171	203	4.5	1.4/1
C39		1.0	5.0×10^3	285	132	4.5	3.6/1
C40		2.0	5.0×10^3	285	132	4.5	3.6/1
C41		1.4	5.0×10^3	176	195	8.0	1.5/1
C42		1.4	5.0×10^3	228	109	1.0	3.5/1

【 0 1 0 2 】

【表 6】

表6

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液におけるP/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の60質量%)		
C43	リンがドーピングされている酸化スズ粒子 (平均一次粒子径230nm)	1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C44		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C45		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C46		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C47	リンがドーピングされている酸化スズで被覆されている硫酸バリウム粒子 (平均一次粒子径230nm)	1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C48		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C49		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C50		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C51	酸素欠損型の酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子 (平均一次粒子径230nm)	1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C52		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C53		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C54		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C55	アンチモンがドーピングされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子 (平均一次粒子径230nm)	1.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C56		2.0	5.0×10^3	176	195	4.5	1.5/1
C57		1.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C58		2.0	5.0×10^3	228	109	4.5	3.5/1
C59	アルミナ粒子 (平均一次粒子径500nm)	1.0	$>1.0 \times 10^7$	176	195	4.5	1.5/1
C60		2.0	$>1.0 \times 10^7$	176	195	4.5	1.5/1
C61		1.0	$>1.0 \times 10^7$	228	109	4.5	3.5/1
C62		2.0	$>1.0 \times 10^7$	228	109	4.5	3.5/1

【表 7】

表7

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液におけるP/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は下記の60質量%)		
C63	特開2012-18371号公報に記載の導電層用塗布液IIに使用のリンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	4.0×10^1	207	144	4.5	2.4/1
C64	特開2012-18371号公報に記載の導電層用塗布液4Iに使用のリンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	5.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
C65	特開2012-18371号公報に記載の導電層用塗布液10Iに使用のタングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	2.5×10^1	207	144	4.5	2.4/1
C66	特開2012-18371号公報に記載の導電層用塗布液13Iに使用のタングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	6.9×10^1	207	144	4.5	2.4/1
C67	特開2012-18370号公報に記載の導電層用塗布液L-7に使用のリンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	1.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1

10

20

30

40

【表 8】

表8

導電層用塗布液	金属酸化物粒子(P)				結着材料(B) (フェノール樹脂)	分散処理時間 [h]	導電層用塗布液における P/B
	種類	含水率 [質量%]	粉体抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	量 [部]	量 [部] (内、樹脂固形分は 下記の 60質量%)		
C68	特開2012-18370号公報に記載の導電層用塗布液L-21に使用のリンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	5.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
C69	特開2012-18370号公報に記載の導電層用塗布液L-10に使用のタングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	1.5×10^2	207	144	4.5	2.4/1
C70	特開2012-18370号公報に記載の導電層用塗布液L-22に使用のタングステンがドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	5.5×10^2	207	144	4.5	2.4/1
C71	特開2012-18370号公報に記載の導電層用塗布液L-30に使用のフッ素がドーブされている酸化スズで被覆されている酸化チタン粒子	0.80	3.0×10^2	207	144	4.5	2.4/1
C72	酸化チタン粒子 (平均一次粒子径 200nm)	1.0	$>1.0 \times 10^7$	176	195	4.5	1.5/1
C73		2.0	$>1.0 \times 10^7$	176	195	4.5	1.5/1
C74		1.0	$>1.0 \times 10^7$	228	109	4.5	3.5/1
C75		2.0	$>1.0 \times 10^7$	228	109	4.5	3.5/1

【0105】

電子写真感光体の製造例

(電子写真感光体1の製造例)

押し出し工程および引き抜き工程を含む製造方法により製造された、長さ246mm、直径24mmのアルミニウムシリンダー(JIS-A3003、アルミニウム合金)を支持体とした。

【0106】

常温常湿(23 / 50%RH)環境下で、導電層用塗布液1を支持体上に浸漬塗布し、得られた塗膜を30分間150 で乾燥および熱硬化させることによって、膜厚が30 μm の導電層を形成した。導電層の体積抵抗率を前述の方法で測定したところ、 $1.0 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ であった。

【0107】

次に、N-メトキシメチル化ナイロン(商品名:トレジンEF-30T、ナガセケムテックス(株)製)4.5部および共重合ナイロン樹脂(商品名:アミランCM8000、

10

20

30

40

50

東レ（株）製）１．５部を、メタノール６５部／ｎ－ブタノール３０部の混合溶剤に溶解させることによって下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を６分間７０℃で乾燥させることによって、膜厚が０．８５μｍの下引き層を形成した。

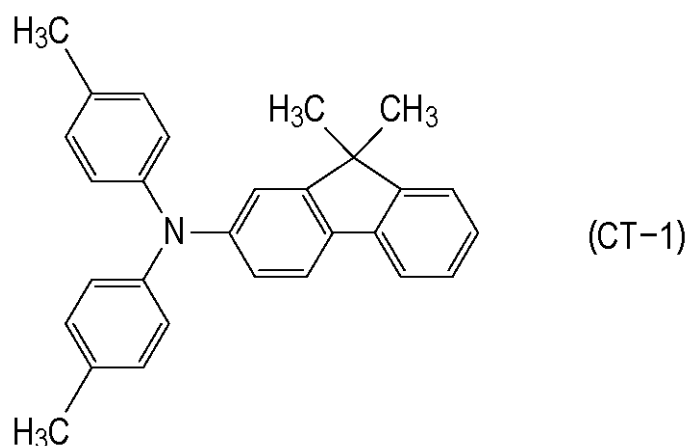
【０１０８】

次に、CuKα特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 7.5° 、 9.9° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 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（電荷発生物質）１０部、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業（株）製）５部およびシクロヘキサノン２５０部を、直径０．８mmのガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、分散処理時間：３時間の条件で分散処理を行い、次に、酢酸エチル２５０部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を１０分間１００℃で乾燥させることによって、膜厚が０．１５μｍの電荷発生層を形成した。

【０１０９】

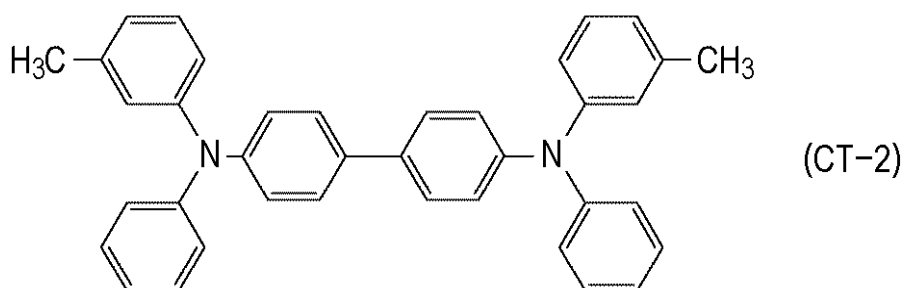
次に、下記式（CT-1）で示されるアミン化合物（電荷輸送物質）５．６部、

【化１】



下記式（CT-2）で示されるアミン化合物（電荷輸送物質）２．４部、

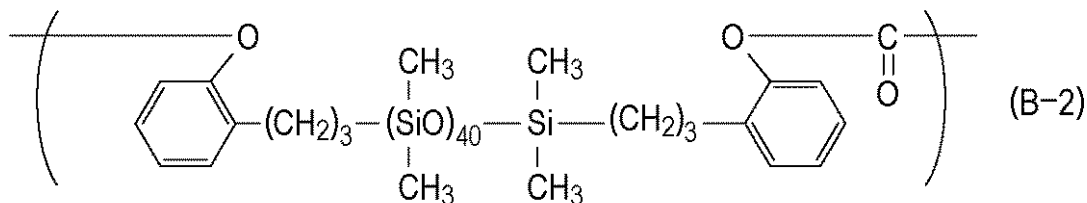
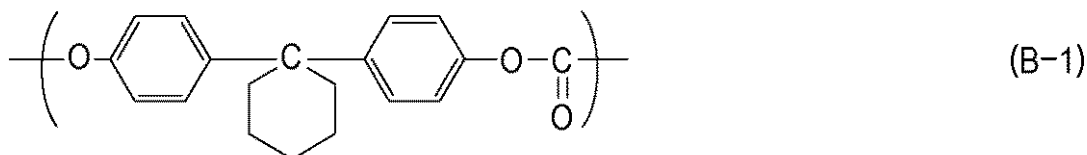
【化２】



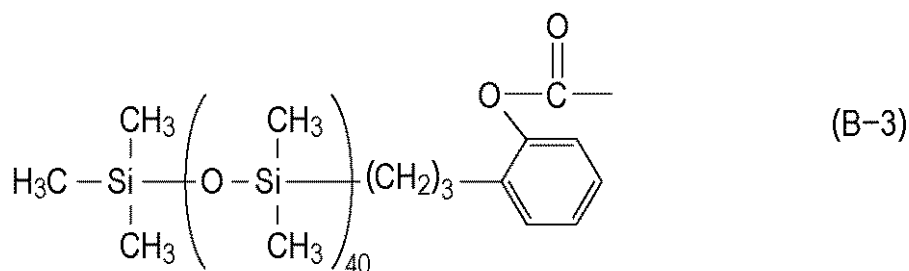
ビスフェノールZ型のポリカーボネート（商品名：Z200、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）１０部、ならびに、

下記式（B-1）で示される繰り返し構造単位および下記式（B-2）で示される繰り返し構造単位を有し、下記式（B-3）で示される末端構造を有するシロキサン変性ポリカーボネート（（B-1）：（B-2）＝９５：５（モル比））０．３６部を、

【化 3】



10



20

o - キシレン 60 部 / ジメトキシメタン 40 部 / 安息香酸メチル 2.7 部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 30 分間 120℃ で乾燥させることによって、膜厚が 7.0 μm の電荷輸送層を形成した。このようにして、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 1 を製造した。

【0110】

(電子写真感光体 2 ~ 60 および C1 ~ C75 の製造例)

30

電子写真感光体 1 の製造の際に用いた導電層用塗布液を、導電層用塗布液 1 から、それぞれ導電層用塗布液 2 ~ 60、C1 ~ C75 に変更した以外は、電子写真感光体 1 の製造例と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 2 ~ 60 および C1 ~ C75 を製造した。なお、電子写真感光体 2 ~ 60 および C1 ~ C75 の導電層の体積抵抗率に関しても、電子写真感光体 1 の導電層と同様、前述の方法で測定した。その結果を表 9 および 10 に示す。なお、電子写真感光体 1 ~ 60 および C1 ~ C75 について、導電層の体積抵抗率の測定の際に、それらの導電層の表面を光学顕微鏡で観察したところ、電子写真感光体 C11、C12、C25、C26、C39 および C40 の導電層に関しては、クラックの発生が確認された。

【0111】

40

【表 9】

表9

電子 写真 感光体	導電 層用 塗布液	導電層の 体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	導電層の クラック	電子 写真 感光体	導電 層用 塗布液	導電層の 体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	導電層の クラック
1	1	1.0×10^{10}	無	31	31	1.0×10^{11}	無
2	2	1.0×10^{10}	無	32	32	1.0×10^9	無
3	3	1.0×10^{10}	無	33	33	1.0×10^9	無
4	4	1.0×10^{10}	無	34	34	1.0×10^9	無
5	5	1.0×10^{10}	無	35	35	5.0×10^{12}	無
6	6	1.0×10^{10}	無	36	36	1.0×10^8	無
7	7	1.0×10^{10}	無	37	37	5.0×10^8	無
8	8	1.0×10^{10}	無	38	38	1.0×10^9	無
9	9	1.0×10^{11}	無	39	39	1.0×10^{11}	無
10	10	1.0×10^{11}	無	40	40	5.0×10^{11}	無
11	11	1.0×10^{11}	無	41	41	1.0×10^{10}	無
12	12	1.0×10^9	無	42	42	1.0×10^{10}	無
13	13	1.0×10^9	無	43	43	1.0×10^{10}	無
14	14	1.0×10^9	無	44	44	1.0×10^{10}	無
15	15	5.0×10^{12}	無	45	45	1.0×10^{10}	無
16	16	1.0×10^8	無	46	46	1.0×10^{10}	無
17	17	5.0×10^8	無	47	47	1.0×10^{10}	無
18	18	1.0×10^9	無	48	48	1.0×10^{10}	無
19	19	1.0×10^{11}	無	49	49	1.0×10^{11}	無
20	20	5.0×10^{11}	無	50	50	1.0×10^{11}	無
21	21	1.0×10^{10}	無	51	51	1.0×10^{11}	無
22	22	1.0×10^{10}	無	52	52	1.0×10^9	無
23	23	1.0×10^{10}	無	53	53	1.0×10^9	無
24	24	1.0×10^{10}	無	54	54	1.0×10^9	無
25	25	1.0×10^{10}	無	55	55	5.0×10^{12}	無
26	26	1.0×10^{10}	無	56	56	1.0×10^8	無
27	27	1.0×10^{10}	無	57	57	5.0×10^8	無
28	28	1.0×10^{10}	無	58	58	1.0×10^9	無
29	29	1.0×10^{11}	無	59	59	1.0×10^{11}	無
30	30	1.0×10^{11}	無	60	60	5.0×10^{11}	無

【 0 1 1 2 】

【表 10】

表10

電子 写真 感光体	導電 層用 塗布液	導電層の 体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	導電層の クラック	電子 写真 感光体	導電 層用 塗布液	導電層の 体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	導電層の クラック
C1	C1	1.0×10^{10}	無	C37	C37	5.0×10^{11}	無
C2	C2	1.0×10^{10}	無	C38	C38	5.0×10^{11}	無
C3	C3	1.0×10^{10}	無	C39	C39	5.0×10^8	有
C4	C4	1.0×10^{10}	無	C40	C40	5.0×10^8	有
C5	C5	1.0×10^{11}	無	C41	C41	1.0×10^{13}	無
C6	C6	1.0×10^{11}	無	C42	C42	5.0×10^7	無
C7	C7	1.0×10^9	無	C43	C43	1.0×10^{11}	無
C8	C8	1.0×10^9	無	C44	C44	1.0×10^{11}	無
C9	C9	5.0×10^{11}	無	C45	C45	1.0×10^9	無
C10	C10	5.0×10^{11}	無	C46	C46	1.0×10^9	無
C11	C11	5.0×10^8	有	C47	C47	1.0×10^{11}	無
C12	C12	5.0×10^8	有	C48	C48	1.0×10^{11}	無
C13	C13	1.0×10^{13}	無	C49	C49	1.0×10^9	無
C14	C14	5.0×10^7	無	C50	C50	1.0×10^9	無
C15	C15	1.0×10^{10}	無	C51	C51	1.0×10^{11}	無
C16	C16	1.0×10^{10}	無	C52	C52	1.0×10^{11}	無
C17	C17	1.0×10^{10}	無	C53	C53	1.0×10^9	無
C18	C18	1.0×10^{10}	無	C54	C54	1.0×10^9	無
C19	C19	1.0×10^{11}	無	C55	C55	1.0×10^{11}	無
C20	C20	1.0×10^{11}	無	C56	C56	1.0×10^{11}	無
C21	C21	1.0×10^9	無	C57	C57	1.0×10^9	無
C22	C22	1.0×10^9	無	C58	C58	1.0×10^9	無
C23	C23	5.0×10^{11}	無	C59	C59	1.0×10^{12}	無
C24	C24	5.0×10^{11}	無	C60	C60	1.0×10^{12}	無
C25	C25	5.0×10^8	有	C61	C61	1.0×10^{10}	無
C26	C26	5.0×10^8	有	C62	C62	1.0×10^{10}	無
C27	C27	1.0×10^{13}	無	C63	C63	2.0×10^8	無
C28	C28	5.0×10^7	無	C64	C64	1.0×10^9	無
C29	C29	1.0×10^{10}	無	C65	C65	1.0×10^8	無
C30	C30	1.0×10^{10}	無	C66	C66	3.0×10^8	無
C31	C31	1.0×10^{10}	無	C67	C67	5.0×10^8	無
C32	C32	1.0×10^{10}	無	C68	C68	1.0×10^9	無
C33	C33	1.0×10^{11}	無	C69	C69	6.0×10^8	無
C34	C34	1.0×10^{11}	無	C70	C70	2.0×10^9	無
C35	C35	1.0×10^9	無	C71	C71	8.0×10^8	無
C36	C36	1.0×10^9	無	C72	C72	1.0×10^{12}	無
				C73	C73	1.0×10^{12}	無
				C74	C74	1.0×10^{10}	無
				C75	C75	1.0×10^{10}	無

(実施例 1 ～ 60 および比較例 1 ～ 75)

電子写真感光体 1 ～ 60 および C 1 ～ C 75 を、それぞれヒューレットパッカード社製のレーザービームプリンター（商品名：HP LaserJet P1505）に装着して、低温低湿環境（15 / 10 % RH）下にて通紙耐久試験を行い、出力画像の評価を行った。通紙耐久試験では、印字率 2 % の文字画像をレター紙に 1 枚ずつ出力する間欠モードでプリント操作を行い、3000 枚の画像出力を行った。

【0114】

そして、通紙耐久試験開始時、ならびに、1500 枚画像出力終了後および 3000 枚画像出力終了後に各 1 枚の画像評価用のサンプル（1 ドット桂馬パターンのハーフトーン画像）を出力した。

画像の評価の基準は以下のとおりである。結果を表 11 ～ 14 に示す。

A：画像にリークの発生による画像不良は観測されない。

B：画像にリークの発生による小さな黒点がわずかに観測される。

C：画像にリークの発生による大きな黒点をはっきり観測される。

D：画像にリークの発生による大きな黒点と短い横黒スジが観測される。

E：画像にリークの発生による長い横黒スジが観測される。

【0115】

また、通紙耐久試験開始時ならびに 3000 枚画像出力終了後の画像評価用のサンプルを出力した後に、帯電電位（暗部電位）と露光時の電位（明部電位）を測定した。電位測定は、白ベタ画像と黒ベタ画像を各 1 枚ずつ用いて行った。初期（通紙耐久試験開始時）の暗部電位を V_d 、初期（通紙耐久試験開始時）の明部電位を V_l とした。3000 枚画像出力終了後の暗部電位を V_d' 、3000 枚画像出力終了後の明部電位を V_l' とした。3000 枚画像出力終了後の暗部電位 V_d' と初期の暗部電位 V_d との差である暗部電位変動量 $V_d (= |V_d'| - |V_d|)$ と、3000 枚画像出力終了後の明部電位 V_l' と初期の明部電位 V_l との差である明部電位変動量 $V_l (= |V_l'| - |V_l|)$ とをそれぞれ求めた。結果を表 11 ～ 14 に示す。

【0116】

さらに、上記の通紙耐久試験を行った電子写真感光体 1 ～ 60 および C 1 ～ C 75 とは別に、もう 1 つずつ電子写真感光体 1 ～ 60 および C 1 ～ C 75 を用意し、これらをそれぞれ過酷な環境（高温高湿環境：40 / 90 % RH）下で 30 日間保管し、その後、それぞれヒューレットパッカード社製のレーザービームプリンター（商品名：HP LaserJet P1505）に装着して、低温低湿環境（15 / 10 % RH）下にて通紙耐久試験を行い、出力画像の評価を行った。通紙耐久試験では、印字率 2 % の文字画像をレター紙に 1 枚ずつ出力する間欠モードでプリント操作を行い、3000 枚の画像出力を行った。

【0117】

そして、通紙耐久試験開始時、ならびに、1500 枚画像出力終了後および 3000 枚画像出力終了後に、各 1 枚の図 5 に示すゴースト評価用のサンプルを出力した。図 5 中、501 は黒ベタ部分（ベタ画像）であり、502 は白部分（白画像）であり、503 はゴーストが観測されうる部分（ゴースト）であり、504 はハーフトーン部分（1 ドット桂馬パターン画像）である。1 ドット桂馬パターン画像とは、図 6 に示すパターンのハーフトーン画像である。

ゴーストの評価の基準は以下のとおりである。結果を表 11 ～ 14 に示す。

A：画像にゴーストがほとんど観測されない（マクベス濃度差が 0.02 未満）。

B：画像にゴーストがかすかに観測される（マクベス濃度差が 0.02 以上 0.04 未満）。

C：画像にゴーストが少し観測される（マクベス濃度差が 0.04 以上 0.06 未満）。

D：画像にゴーストをはっきり観測される（マクベス濃度差が 0.06 以上）。

【0118】

なお、本評価で発生したゴーストは、いずれも、ゴースト部分の濃度が、周囲の1ドット桂馬パターンのハーフトーン部分の濃度に対して濃くなる、いわゆるポジゴーストであった。なお、マクベス濃度差とは、ゴーストが観測されうる部分503とハーフトーン部分504との濃度差（ゴーストが観測されうる部分503の濃度（マクベス濃度） - ハーフトーン部分504の濃度（マクベス濃度））を意味する。また、マクベス濃度は、分光濃度計（商品名：X-Rite 504 / 508、X-Rite（株）製）を用いて測定した。ゴーストが観測されうる部分503の5箇所のマクベス濃度を測定し、マクベス濃度差を5つ得て、これらの平均値をゴースト評価用のサンプルにおけるマクベス濃度差とした。マクベス濃度差が大きいほど、ゴーストの程度が大きいことを意味する。

【0119】

【表 1 1】

表11

実施例	電子写真感光体	リーク			電位変動量 [V]		過酷保管後のゴースト		
		通紙耐久試験開始時	1500枚画像出力終了後	3000枚画像出力終了後	ΔV_d	ΔV_l	通紙耐久試験開始時	1500枚画像出力終了後	3000枚画像出力終了後
1	1	A	A	A	+12	+18	A	A	B
2	2	A	A	B	+10	+17	A	A	A
3	3	A	A	A	+12	+18	A	A	B
4	4	A	A	A	+12	+18	A	A	B
5	5	A	A	B	+10	+17	A	A	A
6	6	A	A	A	+12	+18	A	A	B
7	7	A	A	A	+12	+18	A	A	B
8	8	A	A	A	+12	+20	A	B	B
9	9	A	A	B	+10	+17	A	A	A
10	10	A	A	A	+11	+18	A	A	B
11	11	A	A	A	+12	+20	A	B	B
12	12	A	A	B	+10	+17	A	A	A
13	13	A	A	A	+12	+18	A	A	B
14	14	A	A	A	+12	+20	A	B	B
15	15	A	A	A	+12	+18	A	A	B
16	16	A	A	A	+12	+18	A	A	B
17	17	A	A	A	+11	+16	A	A	B
18	18	A	A	A	+11	+17	A	A	B
19	19	A	A	A	+12	+20	A	A	B
20	20	A	A	A	+12	+20	A	A	B
21	21	A	A	B	+12	+20	A	A	B
22	22	A	B	B	+10	+19	A	A	A
23	23	A	A	B	+12	+20	A	A	B
24	24	A	A	B	+12	+20	A	A	B
25	25	A	B	B	+10	+19	A	A	A
26	26	A	A	B	+12	+20	A	A	B
27	27	A	A	B	+12	+20	A	A	B
28	28	A	A	B	+12	+22	A	B	B
29	29	A	B	B	+10	+19	A	A	A
30	30	A	A	B	+11	+20	A	A	B

【 0 1 2 0 】

【表 1 2】

表12

実施例	電子写真感光体	リーク			電位変動量 [V]		過酷保管後のゴースト		
		通紙耐久試験開始時	1500枚画像出力終了後	3000枚画像出力終了後	ΔV_d	ΔV_l	通紙耐久試験開始時	1500枚画像出力終了後	3000枚画像出力終了後
31	31	A	A	B	+12	+22	A	B	B
32	32	A	B	B	+10	+19	A	A	A
33	33	A	A	B	+12	+20	A	A	B
34	34	A	A	B	+12	+22	A	B	B
35	35	A	A	B	+12	+20	A	A	B
36	36	A	A	B	+12	+20	A	A	B
37	37	A	A	B	+11	+18	A	A	B
38	38	A	A	B	+11	+19	A	A	B
39	39	A	A	B	+12	+22	A	A	B
40	40	A	A	B	+12	+22	A	A	B
41	41	A	A	B	+14	+22	A	A	B
42	42	A	B	B	+12	+21	A	A	A
43	43	A	B	B	+14	+22	A	A	B
44	44	A	A	B	+14	+22	A	A	B
45	45	A	B	B	+12	+21	A	A	A
46	46	A	A	B	+14	+22	A	A	B
47	47	A	A	B	+14	+22	A	A	B
48	48	A	A	B	+14	+24	A	B	B
49	49	A	B	B	+12	+21	A	A	A
50	50	A	A	B	+13	+22	A	A	B
51	51	A	A	B	+14	+24	A	B	B
52	52	A	B	B	+12	+21	A	A	A
53	53	A	A	B	+14	+22	A	A	B
54	54	A	A	B	+14	+24	A	B	B
55	55	A	A	B	+14	+22	A	A	B
56	56	A	B	B	+14	+22	A	A	B
57	57	A	B	B	+13	+20	A	A	B
58	58	A	B	B	+13	+21	A	A	B
59	59	A	A	B	+14	+24	A	A	B
60	60	A	A	B	+14	+24	A	A	B

【 0 1 2 1】

【表 1 3】

表13

比較 例	電子 写真 感光体	リーク			電位変動量 [V]		過酷保管後のゴースト		
		通紙耐久 試験 開始時	1500枚 画像出力 終了後	3000枚 画像出力 終了後	ΔV_d	ΔV_l	通紙耐久 試験 開始時	1500枚 画像出力 終了後	3000枚 画像出力 終了後
1	C1	B	B	C	+10	+17	A	A	A
2	C2	B	B	B	+10	+17	A	A	A
3	C3	A	A	A	+12	+25	B	B	B
4	C4	A	A	A	+12	+30	C	C	C
5	C5	B	B	B	+10	+17	A	A	A
6	C6	A	A	A	+12	+25	B	B	B
7	C7	B	B	B	+10	+17	A	A	A
8	C8	A	A	A	+12	+25	B	B	B
9	C9	A	B	B	+12	+35	B	B	B
10	C10	A	A	A	+12	+35	C	C	C
11	C11	E	E	E	+10	+17	A	A	A
12	C12	D	D	D	+10	+17	A	B	B
13	C13	A	A	A	+13	+40	B	B	B
14	C14	B	B	C	+11	+17	A	A	B
15	C15	B	C	C	+10	+19	A	A	A
16	C16	B	B	C	+10	+19	A	A	A
17	C17	A	A	B	+12	+27	B	B	B
18	C18	A	A	B	+12	+32	C	C	C
19	C19	B	B	C	+10	+19	A	A	A
20	C20	A	A	B	+12	+27	B	B	B
21	C21	B	B	C	+10	+19	A	A	A
22	C22	A	A	B	+12	+27	B	B	B
23	C23	B	B	B	+12	+37	B	B	B
24	C24	A	A	B	+12	+37	C	C	C
25	C25	E	E	E	+10	+19	A	A	A
26	C26	D	D	E	+10	+19	A	B	B
27	C27	A	A	B	+13	+42	B	B	B
28	C28	B	C	C	+11	+19	A	A	B
29	C29	C	C	C	+12	+21	A	A	A
30	C30	B	C	C	+12	+21	A	A	A
31	C31	A	B	B	+14	+29	B	B	B
32	C32	A	B	B	+14	+34	C	C	C
33	C33	B	C	C	+12	+21	A	A	A
34	C34	A	B	B	+14	+29	B	B	B
35	C35	B	C	C	+12	+21	A	A	A
36	C36	A	B	B	+14	+29	B	B	B

【表 1 4】

表14

比較 例	電子 写真 感光体	リーク			電位変動量 [V]		過酷保管後のゴースト		
		通紙耐久 試験 開始時	1500枚 画像出力 終了後	3000枚 画像出力 終了後	ΔV_d	ΔV_i	通紙耐久 試験 開始時	1500枚 画像出力 終了後	3000枚 画像出力 終了後
37	C37	B	B	C	+14	+39	B	B	B
38	C38	A	B	B	+14	+39	C	C	C
39	C39	E	E	E	+12	+21	A	A	A
40	C40	D	E	E	+12	+21	A	B	B
41	C41	A	B	B	+15	+44	B	B	B
42	C42	C	C	C	+13	+21	A	A	B
43	C43	C	D	D	+10	+19	B	C	C
44	C44	B	B	B	+14	+35	C	C	D
45	C45	D	D	D	+11	+18	B	C	C
46	C46	B	C	C	+13	+30	C	D	D
47	C47	D	D	E	+10	+18	B	B	C
48	C48	B	B	B	+14	+34	C	C	C
49	C49	D	E	E	+11	+17	B	B	C
50	C50	B	C	C	+13	+29	C	C	C
51	C51	B	C	C	+10	+17	B	B	B
52	C52	B	B	B	+12	+25	B	B	C
53	C53	C	C	C	+10	+17	B	B	B
54	C54	B	B	C	+12	+25	B	B	C
55	C55	E	E	E	+10	+17	B	B	B
56	C56	D	D	D	+11	+18	B	B	B
57	C57	E	E	E	+10	+17	B	B	B
58	C58	D	D	E	+11	+18	B	B	B
59	C59	C	C	C	+15	+45	C	C	D
60	C60	B	B	B	+16	+50	C	D	D
61	C61	C	C	C	+15	+44	C	C	D
62	C62	B	B	B	+16	+49	C	D	D
63	C63	C	C	C	+11	+17	A	A	A
64	C64	B	C	C	+11	+18	A	A	A
65	C65	C	C	C	+11	+17	A	A	A
66	C66	C	C	C	+11	+17	A	A	A
67	C67	C	C	C	+11	+17	A	A	A
68	C68	B	C	C	+11	+18	A	A	A
69	C69	C	C	C	+11	+17	A	A	A
70	C70	B	C	C	+11	+18	A	A	A
71	C71	C	C	C	+13	+20	A	A	A
72	C72	C	C	C	+15	+45	C	C	D
73	C73	B	B	B	+16	+50	C	D	D
74	C74	C	C	C	+15	+44	C	C	D
75	C75	B	B	B	+16	+49	C	D	D

【 0 1 2 3 】

(電子写真感光体 6 1 の製造例)

電荷輸送層の膜厚を 7 . 0 μm から 4 . 5 μm に変更した以外は、電子写真感光体 1 の製造例と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 6 1 を製造した。

【 0 1 2 4 】

(電子写真感光体 6 2 ~ 1 2 0 および C 7 6 ~ C 1 5 0 の製造例)

10

20

30

40

50

電子写真感光体 6 1 の製造の際に用いた導電層用塗布液を、導電層用塗布液 1 から、それぞれ導電層用塗布液 2 ~ 6 0、C 1 ~ C 7 5 に変更した以外は、電子写真感光体 6 1 の製造例と同様の操作で、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体 6 2 ~ 1 2 0 および C 7 6 ~ C 1 5 0 を製造した。

【 0 1 2 5 】

(実施例 6 1 ~ 1 2 0 および比較例 7 6 ~ 1 5 0)

電子写真感光体 6 1 ~ 1 2 0 および C 7 6 ~ C 1 5 0 の針耐圧試験を以下のようにして行った。結果を表 1 5 および 1 6 に示す。

【 0 1 2 6 】

図 4 に針耐圧試験装置を示す。針耐圧試験は、常温常湿環境 (2 3 / 5 0 % R H) 下において行った。試験対象の電子写真感光体 1 4 0 1 の両端を固定台 1 4 0 2 に載せ、動かないように固定した。電子写真感光体 1 4 0 1 の表面に針電極 1 4 0 3 の先端を接触させた。この針電極 1 4 0 3 に、電圧を印加するための電源 1 4 0 4 と、電流を測定するための電流計 1 4 0 5 を、それぞれ接続した。電子写真感光体 1 4 0 1 の支持体に接触する部分 1 4 0 6 をアースに接続した。針電極 1 4 0 3 から 2 秒間印加する電圧を 0 V から 1 0 V ずつ上昇させ、針電極 1 4 0 3 の先端が接触している電子写真感光体 1 4 0 1 の内部でリークが発生し、電流計 1 4 0 5 の値が 1 0 倍以上大きくなり始めた電圧を針耐圧値とした。この測定を、電子写真感光体 1 4 0 1 の表面の 5 箇所について実施し、その平均値を、当該試験対象の電子写真感光体 1 4 0 1 の針耐圧値とした。

【 0 1 2 7 】

10

20

【表 1 5】

表15

実施例	電子写真 感光体	針耐圧値 [-V]	実施例	電子写真 感光体	針耐圧値 [-V]
61	61	4900	91	91	4980
62	62	4200	92	92	3980
63	63	4600	93	93	4740
64	64	4770	94	94	4940
65	65	4100	95	95	4800
66	66	4920	96	96	4680
67	67	4940	97	97	4630
68	68	4980	98	98	4680
69	69	4150	99	99	4840
70	70	4790	100	100	4860
71	71	5000	101	101	4860
72	72	4000	102	102	4160
73	73	4760	103	103	4560
74	74	4960	104	104	4730
75	75	4820	105	105	4060
76	76	4700	106	106	4880
77	77	4650	107	107	4900
78	78	4700	108	108	4940
79	79	4860	109	109	4110
80	80	4880	110	110	4750
81	81	4880	111	111	4960
82	82	4180	112	112	3960
83	83	4580	113	113	4720
84	84	4750	114	114	4920
85	85	4080	115	115	4780
86	86	4900	116	116	4660
87	87	4920	117	117	4610
88	88	4960	118	118	4660
89	89	4130	119	119	4820
90	90	4770	120	120	4840

【表 16】

表16

比較例	電子写真感光体	針耐圧値 [-V]	比較例	電子写真感光体	針耐圧値 [-V]
76	C76	2900	114	C114	2460
77	C77	3100	115	C115	2960
78	C78	4980	116	C116	4800
79	C79	5000	117	C117	3720
80	C80	3150	118	C118	3150
81	C81	4990	119	C119	4500
82	C82	3000	120	C120	3000
83	C83	4960	121	C121	4460
84	C84	4200	122	C122	3050
85	C85	5000	123	C123	4400
86	C86	2500	124	C124	2900
87	C87	3000	125	C125	4360
88	C88	4840	126	C126	3350
89	C89	3760	127	C127	4700
90	C90	2880	128	C128	3200
91	C91	3080	129	C129	4660
92	C92	4960	130	C130	2150
93	C93	4980	131	C131	3000
94	C94	3130	132	C132	2000
95	C95	4970	133	C133	4360
96	C96	2980	134	C134	3350
97	C97	4940	135	C135	4700
98	C98	4180	136	C136	3200
99	C99	4980	137	C137	2960
100	C100	2480	138	C138	2700
101	C101	2980	139	C139	2800
102	C102	4820	140	C140	2650
103	C103	3740	141	C141	2750
104	C104	2860	142	C142	2600
105	C105	3060	143	C143	2800
106	C106	4940	144	C144	2600
107	C107	4960	145	C145	2800
108	C108	3110	146	C146	2700
109	C109	4950	147	C147	3350
110	C110	2960	148	C148	4700
111	C111	4920	149	C149	3200
112	C112	4160	150	C150	2960
113	C113	4960			

【符号の説明】

【0129】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段（一次帯電手段）
- 4 露光光（画像露光光）
- 5 現像手段
- 6 転写手段（転写ローラーなど）
- 7 クリーニング手段（クリーニングブレードなど）

10

20

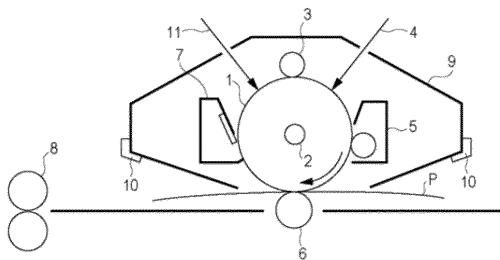
30

40

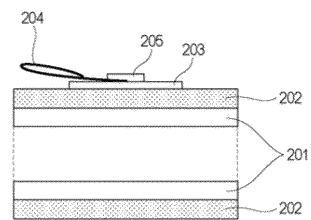
50

- 8 定着手段
- 9 プロセカートリッジ
- 10 案内手段
- 11 前露光光
- P 転写材（紙など）

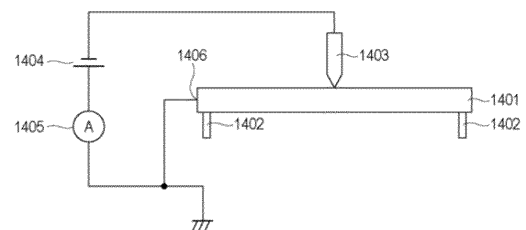
【図 1】



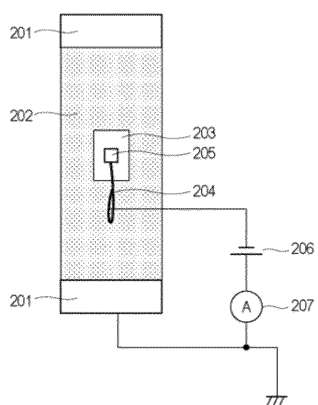
【図 3】



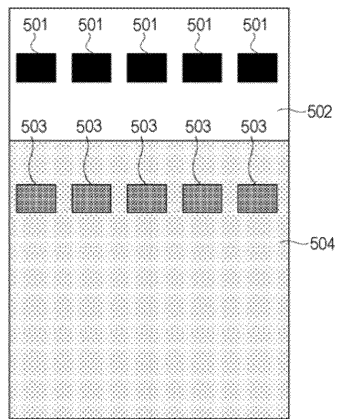
【図 4】



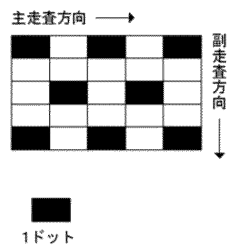
【図 2】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (74)代理人 100174230
弁理士 田中 尚文
- (72)発明者 藤井 淳史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 松岡 秀彰
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 辻 晴之
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 中村 延博
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 志田 和久
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2012-018371(JP,A)
特開2005-141119(JP,A)
特開2012-018370(JP,A)
特開平06-207118(JP,A)
国際公開第2005/008685(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/14