

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-97279

(P2018-97279A)

(43) 公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 5/147 (2006.01)</b>	G03G 5/147 504	2H068
<b>G03G 5/00 (2006.01)</b>	G03G 5/147 502	
	G03G 5/00 101	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2016-243867 (P2016-243867)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成28年12月16日(2016.12.16)	(74) 代理人	110001254 特許業務法人光陽国際特許事務所
		(72) 発明者	堀口 治男 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	藤田 俊行 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	押山 智寛 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、画像形成装置、画像形成方法及び電子写真感光体の製造方法

(57) 【要約】

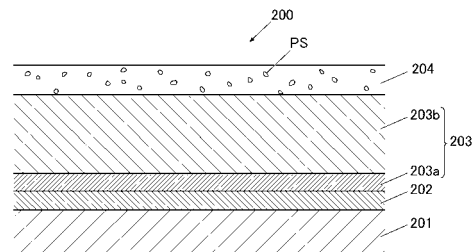
【課題】本発明の課題は、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性が高い電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体201上に少なくとも感光層203と保護層204とを順次積層してなり、保護層204が、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を405±50nmの範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物の硬化物を含有し、電荷輸送剤及び光重合開始剤が、下記式(A)を満たすことを特徴とする。

$$\text{式(A)}: G = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A) - E^* - 0.2 [eV]$$

(上記式(A)中、Gは、自由エネルギー変化を表し、 $E_{ox}(D/D^+)$ は、前記電荷輸送剤の酸化電位を表し、 $E_{red}(A^-/A)$ は、前記光重合開始剤の還元電位を表し、 $E^*$ は、前記電荷輸送剤の励起エネルギーを表す。)

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体であって、

前記保護層が、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を  $405 \pm 50$  nm の範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物の硬化物を含有し、

前記電荷輸送剤及び前記光重合開始剤が、下記式 (A) を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

$$\text{式 (A) : } G = E_{ox} (D / D^+) - E_{red} (A^- / A) - E^* - 0.2 [eV]$$

(上記式 (A) 中、 $G$  は、自由エネルギー変化を表し、 $E_{ox} (D / D^+)$  は、前記電荷輸送剤の酸化電位を表し、 $E_{red} (A^- / A)$  は、前記光重合開始剤の還元電位を表し、 $E^*$  は、前記電荷輸送剤の励起エネルギーを表す。)

## 【請求項 2】

前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド構造又は  $O$ -アシルオキシム構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 3】

前記保護層が、金属酸化物粒子を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 4】

前記金属酸化物粒子が、反応性有機基を有することを特徴とする請求項 3 に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体を備えることを特徴とする画像形成装置。

## 【請求項 6】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 7】

導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体の製造方法であって、

ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を  $405 \pm 50$  nm の範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物に紫外線を照射して硬化させ、前記保護層を形成する工程を有し、

前記電荷輸送剤及び前記光重合開始剤が、下記式 (A) を満たすことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

$$\text{式 (A) : } G = E_{ox} (D / D^+) - E_{red} (A^- / A) - E^* - 0.2 [eV]$$

(上記式 (A) 中、 $G$  は、自由エネルギー変化を表し、 $E_{ox} (D / D^+)$  は、前記電荷輸送剤の酸化電位を表し、 $E_{red} (A^- / A)$  は、前記光重合開始剤の還元電位を表し、 $E^*$  は、前記電荷輸送剤の励起エネルギーを表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真感光体、画像形成装置、画像形成方法及び電子写真感光体の製造方法に関する。本発明は、特に、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性が高い電子写真感光体、当該電子写真感光体を備えた画像形成装置、当該電子写真感光体を用いた画像形成方法、及び当該電子写真感光体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

20

30

40

50

従来、電子写真感光体の表面を帯電させた後、露光することにより当該電子写真感光体上に静電潜像を形成し、形成した静電潜像を現像剤により現像し、これを転写することで用紙上に画像を形成する電子写真方式の画像形成装置が提供されている。

【0003】

ここで、一般に電子写真感光体は、導電性支持体上に、中間層、電荷発生層、電荷輸送層、保護層等が積層されて構成されている。このように構成される感光体において、長寿命化及び高画質化を達成すべく、保護層に、硬化性バインダー樹脂、N型の金属酸化物粒子及び電荷輸送剤（CTM）を含有させる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

しかしながら、上記従来技術によれば、感光体の電位安定性が低いため、より厳しい画像形成条件、例えば、プレクリーニング部材が設けられていない、駆動線速が高速、低温低湿環境下等では、十分な長寿命及び高画質を得ることができない。

【0005】

感光体の電位を安定させるためには、ホール輸送性の高い電荷輸送剤を保護層に含有させる必要がある。電荷輸送剤は400nm未満の光吸収波長を有することが一般的であるが、ホール輸送性の高い電荷輸送剤は広い共役系を有し、共役系が広がることでその吸収波長が長波長側にシフトする。このため、ホール輸送性の高い電荷輸送剤を含有させると、硬化性バインダー樹脂を硬化させるための紫外線を電荷輸送剤が吸収するため、保護層を構成する樹脂の重合反応率が低下して硬度が低下し、耐摩耗性が低下してしまうという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-61625号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性が高い電子写真感光体、当該電子写真感光体を備えた画像形成装置、当該電子写真感光体を用いた画像形成方法、及び当該電子写真感光体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、保護層が、極大吸収波長を特定の波長範囲内に有する電荷輸送剤、一分子系の光重合開始剤等を含有し、これら電荷輸送剤と光重合開始剤とが特定の式を満たすことで、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性の高い電子写真感光体を提供できることを見いだした。

すなわち、本発明に係る課題は、以下の手段により解決される。

【0009】

1. 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体であって、

前記保護層が、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を $405 \pm 50$  nmの範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物の硬化物を含有し、前記電荷輸送剤及び前記光重合開始剤が、下記式(A)を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

$$\text{式(A)}: G = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A) - E^* - 0.2 [eV]$$

(上記式(A)中、Gは、自由エネルギー変化を表し、 $E_{ox}(D/D^+)$ は、前記電荷輸送剤の酸化電位を表し、 $E_{red}(A^-/A)$ は、前記光重合開始剤の還元電位を表

10

20

30

40

50

し、 $E^*$  は、前記電荷輸送剤の励起エネルギーを表す。)

【0010】

2. 前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド構造又はO-アシルオキシム構造を有することを特徴とする第1項に記載の電子写真感光体。

【0011】

3. 前記保護層が、金属酸化物粒子を含有することを特徴とする第1項又は第2項に記載の電子写真感光体。

【0012】

4. 前記金属酸化物粒子が、反応性有機基を有することを特徴とする第3項に記載の電子写真感光体。

【0013】

5. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体を備えることを特徴とする画像形成装置。

【0014】

6. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0015】

7. 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体の製造方法であって、

ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物に紫外線を照射して硬化させ、前記保護層を形成する工程を有し、

前記電荷輸送剤及び前記光重合開始剤が、下記式(A)を満たすことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

式(A):  $G = E_{ox}(D/D^+) - E_{red}(A^-/A) - E^* - 0.2 [eV]$

(上記式(A)中、 $G$  は、自由エネルギー変化を表し、 $E_{ox}(D/D^+)$  は、前記電荷輸送剤の酸化電位を表し、 $E_{red}(A^-/A)$  は、前記光重合開始剤の還元電位を表し、 $E^*$  は、前記電荷輸送剤の励起エネルギーを表す。)

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性が高い電子写真感光体、当該電子写真感光体を備えた画像形成装置、当該電子写真感光体を用いた画像形成方法、及び当該電子写真感光体の製造方法を提供することができる。

【0017】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

従来技術のように、電子写真感光体の電位安定性を向上させる目的でホール輸送性の高い電荷輸送剤を保護層に含有させると、そのような電荷輸送剤は硬化処理時に照射される紫外線と同程度の吸収波長を示すため、保護層の硬化が阻害されて耐摩耗性が不十分になる。本発明においては、ホール輸送性の高い電荷輸送剤と一分子系の光重合開始剤とが式(A)を満たすことにより、紫外線照射時に光重合開始剤が増感され、保護層の硬化反応を促進することができる。このため、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性の高い電子写真感光体を提供することが可能となる。

光重合開始剤は、電荷輸送剤が紫外線を吸収して励起し、励起状態の電荷輸送剤が光重合開始剤に作用して、電荷輸送剤が低いエネルギー準位へ遷移するとともに光重合開始剤が励起状態となることにより増感される。このような光重合開始剤の増感は、理論的には  $R_{ehm} - W_{eller}$  式に従い、光重合開始剤の還元電位が電荷輸送剤の還元電位よりも低くなれば、すなわち自由エネルギー変化  $G < 0$  となれば許容となる。しかしながら、実際には電荷輸送剤及び光重合開始剤の周辺環境(含有される溶媒、モノマー等)によ

10

20

30

40

50

る誤差が加わる。したがって、自由エネルギー変化  $G$  はより低い値にならなければならず、本発明者の更なる検討により、本発明に係る式 (A) の条件を満たすときに、光重合開始剤を保護層の硬化反応が十分に行えるレベルに増感できることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の電子写真感光体の一例を示す概略断面図

【図2】本発明の電子写真感光体を備える画像形成装置の一例を示す概略構成図

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体であって、前記保護層が、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物の硬化物を含有し、前記電荷輸送剤及び前記光重合開始剤が、下記式 (A) を満たすことを特徴とする。この特徴は、各請求項に共通する又は対応する技術的特徴である。

10

本発明においては、前記光重合開始剤が、アシルフォスフィンオキサイド構造又は  $O$ -アシルオキシム構造を有することが好ましい。これにより、光重合開始剤の還元電位が低くなり、光重合開始剤を増感させやすくすることができる。したがって、保護層の硬化反応においてより高い反応率が得られ、耐摩耗性を更に向上させることができる。

また、本発明においては、前記保護層が、金属酸化物粒子を含有することが好ましい。これにより、保護層の強度が向上し、耐摩耗性を更に向上させることができる。

20

また、本発明においては、前記金属酸化物粒子が、反応性有機基を有することが好ましい。これにより、金属酸化物粒子が、ラジカル重合性化合物と化学的な結合を形成するため、保護層の強度が向上し、耐摩耗性を更に向上させることができる。

【0020】

また、本発明の画像形成装置は、上記電子写真感光体を備えることを特徴とする。これにより、メンテナンス頻度を低減することができ、厳しい画像形成条件においても十分に高画質な画像を形成することができる。

【0021】

また、本発明の画像形成方法は、上記電子写真感光体を用いることを特徴とする。これにより、厳しい画像形成条件においても十分に高画質な画像を形成することができる。

30

【0022】

また、本発明の電子写真感光体の製造方法は、導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体の製造方法であって、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物に紫外線を照射して硬化させ、前記保護層を形成する工程を有し、前記電荷輸送剤及び前記光重合開始剤が、下記式 (A) を満たすことを特徴とする。これにより、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性が高い電子写真感光体を得ることができる。

【0023】

以下、本発明の構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

40

【0024】

《電子写真感光体》

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体であって、保護層が、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物の硬化物を含有し、電荷輸送剤及び光重合開始剤が、下記式 (A) を満たすことを特徴とする。

50

式 (A) :  $G = E_{ox} (D / D^+) - E_{red} (A^- / A) - E^* - 0.2 [eV]$

(上記式 (A) 中、 $G$  は、自由エネルギー変化を表し、 $E_{ox} (D / D^+)$  は、前記電荷輸送剤の酸化電位を表し、 $E_{red} (A^- / A)$  は、前記光重合開始剤の還元電位を表し、 $E^*$  は、前記電荷輸送剤の励起エネルギーを表す。)

【0025】

なお、保護層には、極大吸収波長を  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内に有する電荷輸送剤及び一分子系の光重合開始剤がそれぞれ複数種含有されていても良い。本発明に係る電荷輸送剤が複数種含有されている場合には、それぞれの電荷輸送剤に対して少なくとも一種、上記式 (A) を満たす関係にある光重合開始剤が含有されていることが好ましい。

10

このように、保護層には、式 (A) を満たす関係にある、極大吸収波長を  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内に有する電荷輸送剤と一分子系の光重合開始剤とが少なくとも一組含有されていれば良く、公知の電荷輸送剤や光重合開始剤が更に含有されていても良い。公知の電荷輸送剤としては、極大吸収波長が  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内になくとも良く、公知の光重合開始剤としては、一分子系でなくとも良い。

【0026】

感光層は、光を吸収して電荷を発生する機能と電荷を輸送する機能の両方を有する。感光層の層構成としては、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する単層構造であっても良く、また、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の積層構造であっても良い。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に中間層を設けても良い。感光層は、その層構成を特に制限するものではなく、保護層を含めた具体的な層構成として、例えば以下に示すものがある。

20

【0027】

(1) 導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とからなる感光層及び保護層が順次積層された層構成

(2) 導電性支持体上に、電荷輸送物質と電荷発生物質とが含有された単層の感光層及び保護層が順次積層された層構成

(3) 導電性支持体上に、中間層、電荷発生層と電荷輸送層とからなる感光層及び保護層が順次積層された層構成

(4) 導電性支持体上に、中間層、電荷輸送物質と電荷発生物質とが含有された単層の感光層及び保護層が順次積層された層構成

30

【0028】

本発明の電子写真感光体は、上記 (1) ~ (4) のいずれの層構成のものでも良く、これらの中でも、上記 (3) の層構成のものが特に好ましい。

【0029】

図1は、本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す断面図である。

図1に示すとおり、本発明の電子写真感光体200は、導電性支持体201上に、中間層202、感光層203及び保護層204が順次積層されて構成されている。

感光層203は、電荷発生層203a及び電荷輸送層203bから構成されている。

保護層204には、金属酸化物粒子PSが含有されている。

40

【0030】

なお、本発明の電子写真感光体は、有機感光体であり、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能が有機化合物によって発現される電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能とを高分子錯体で構成した感光体などを含むものとする。

【0031】

(式 (A) における  $G$  の算出方法)

本発明に係る式 (A) における  $G$  の値は次のようにして求めることができる。

すなわち、上記式 (A) 中の  $E_{ox} (D / D^+)$  は、本発明に係る電荷輸送剤の H O M

50

Oの逆符号に近似し、上記式(A)中の $E_{red}(A^-/A)$ は、本発明に係る光重合開始剤のLUMOの逆符号に近似する。電荷輸送剤及び光重合開始剤のHOMO、LUMO及び $E^*$ の値の算出には、米国Gaussian社製のGaussian09(Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.)ソフトウェアを用いることができ、計算手法として密度汎関数法(B3LYP/6-31G(d))を用いることができる。なお、ソフトウェアや計算手法に特に限定はなく、いずれを用いても同様の値を得ることができる。

このようにして得られた各値から、上記式(A)に従ってGの値を求めることができる。

#### 【0032】

##### 《保護層》

本発明に係る保護層は、ラジカル重合性化合物(バインダー樹脂)、極大吸収波長を $405 \pm 50$  nmの範囲内に有する電荷輸送剤、一分子系の光重合開始剤等を含有する組成物の硬化物を含有する。また、本発明に係る保護層は、更に金属酸化物粒子を含有しても良い。保護層を構成する材料について順次説明する。

#### 【0033】

##### [1] 光重合開始剤

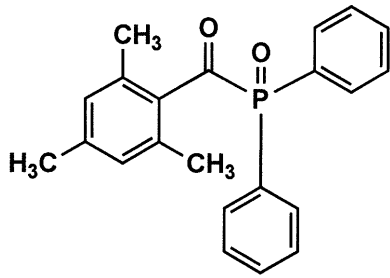
本発明に係る光重合開始剤としては、一分子系の光重合開始剤であって、上記式(A)を満たすものであればいずれであっても良いが、例えば、アシルフォスフィンオキサイド構造や、O-アシルオキシム構造を有するものが挙げられる。これらは一種単独で使用しても良いし、複数種を併用しても良い。なお、本発明において一分子系の光重合開始剤とは、一分子が単独で光重合開始剤として機能するものをいい、例えば二分子以上が揃って初めて光重合開始剤として機能するようなものを含まない。

#### 【0034】

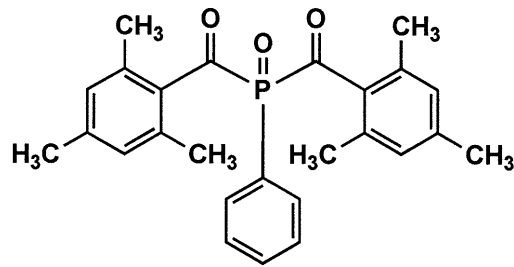
アシルフォスフィンオキサイド構造を有する光重合開始剤の具体例を以下に示す。

【化1】

イルガキュアTPO



イルガキュア819



10

【0035】

なお、上記イルガキュアTPOと、イルガキュア819の二つのうちでは、イルガキュア819の方が好ましい。

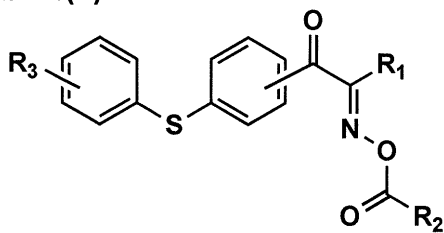
【0036】

本発明において、O-アシルオキシム構造としては、下記一般式(1)で表されることが好ましい。

【0037】

【化2】

一般式(1)



20

【0038】

一般式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、各々独立に、水素原子、置換基を有していても良い炭素数1~6のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数3~6のシクロアルキル基、又は置換基を有していても良いアリール基を表す。

30

$R_3$ は、水素原子、置換基を有していても良い炭素数1~6のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1~6のアルコキシ基、置換基を有していても良いアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、又は置換基を有していても良いカルボニル基を表す。

【0039】

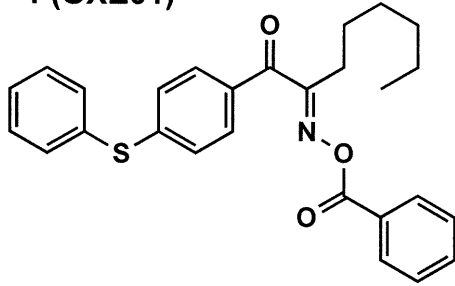
上記一般式(1)で表される構造を有する化合物の具体例を以下に示す。

【0040】

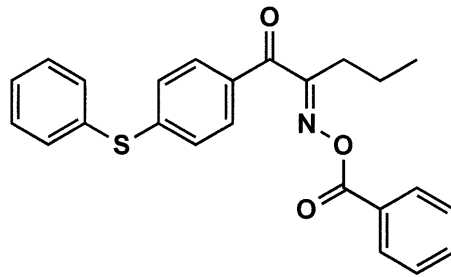


【化3】

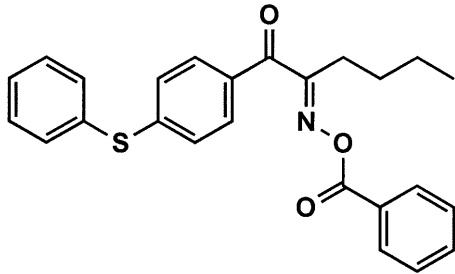
B-1 (OXE01)



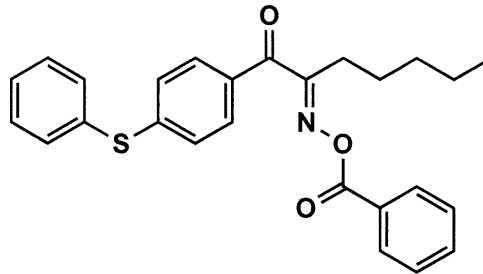
B-2



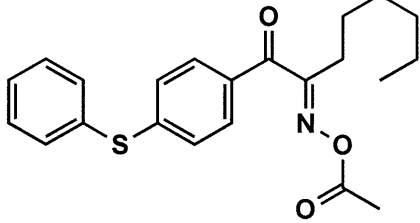
B-3



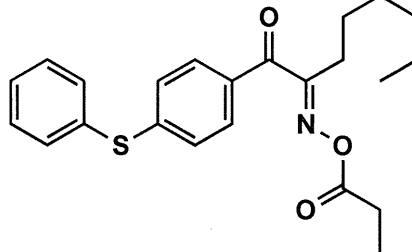
B-4



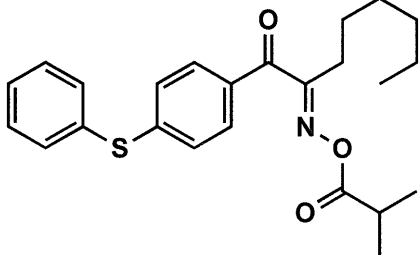
B-5



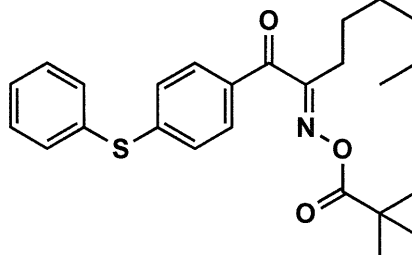
B-6



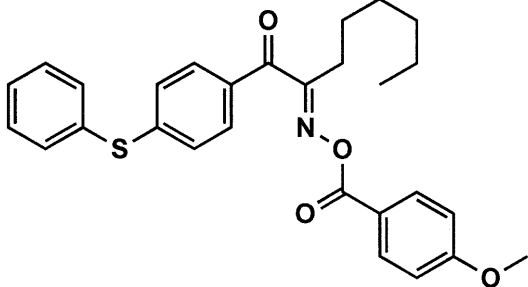
B-7



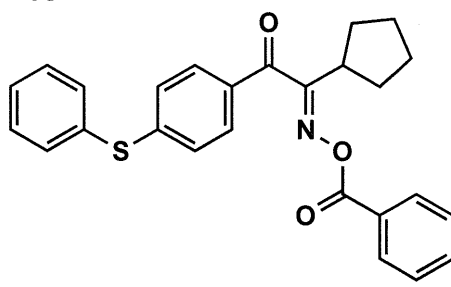
B-8



B-9



B-10



10

20

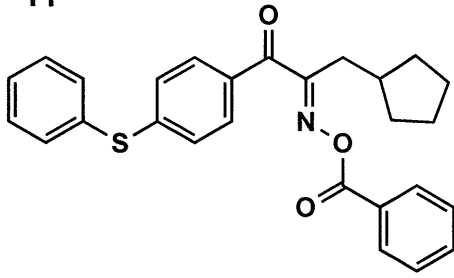
30

40

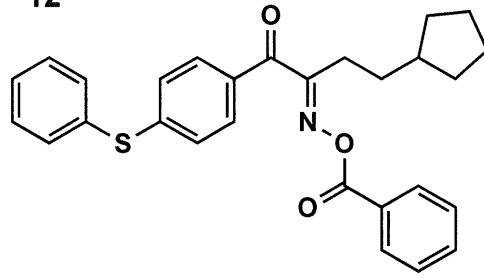
【0041】

【化4】

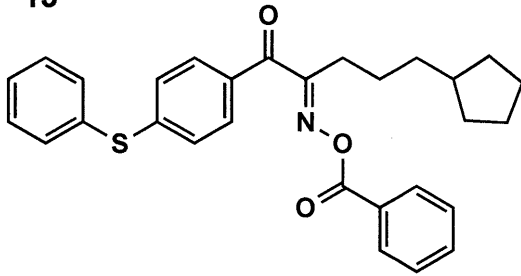
B-11



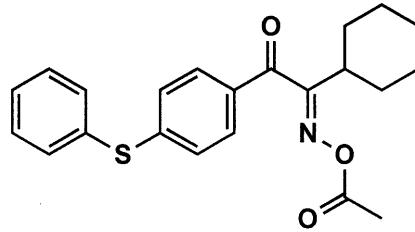
B-12



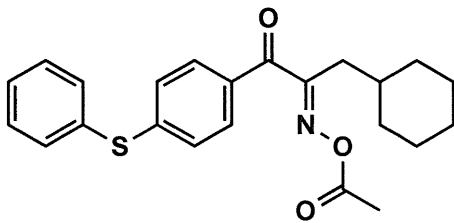
B-13



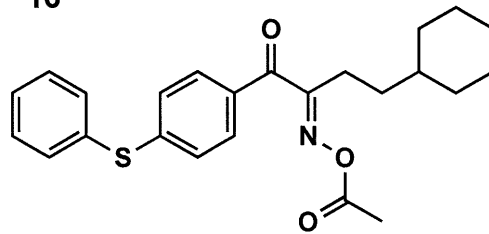
B-14



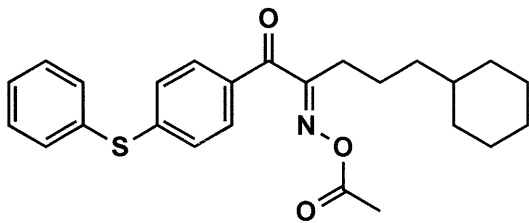
B-15



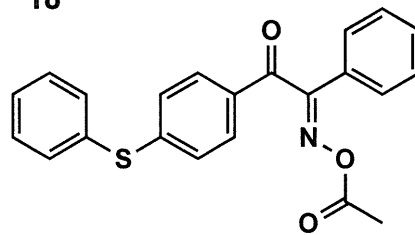
B-16



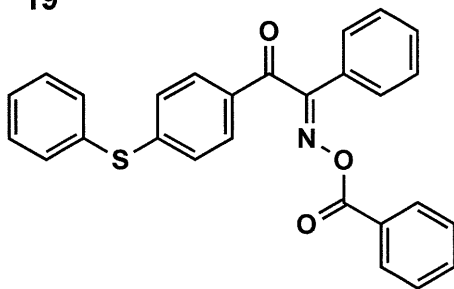
B-17



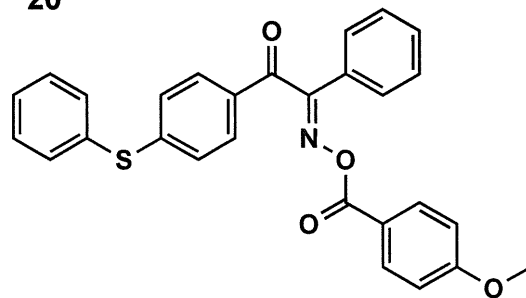
B-18



B-19



B-20



【0042】

10

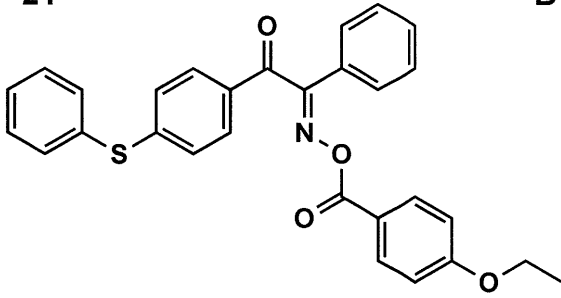
20

30

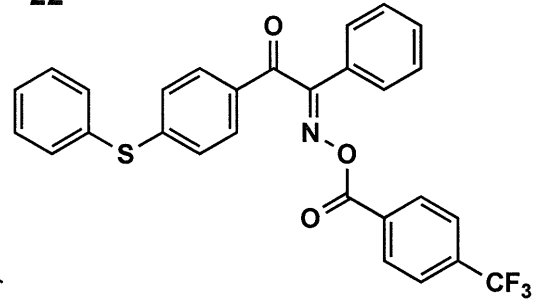
40

【化5】

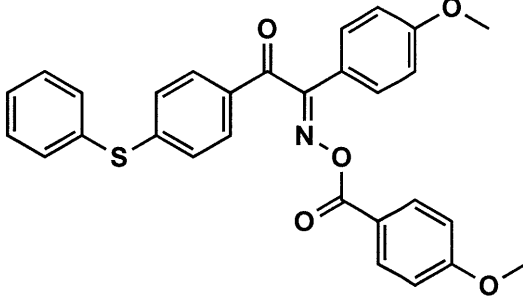
B-21



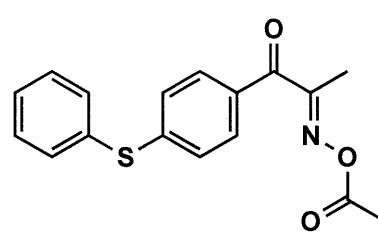
B-22



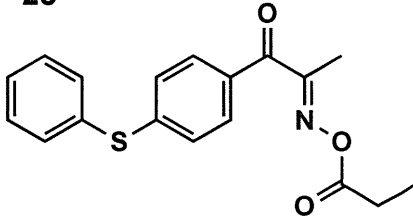
B-23



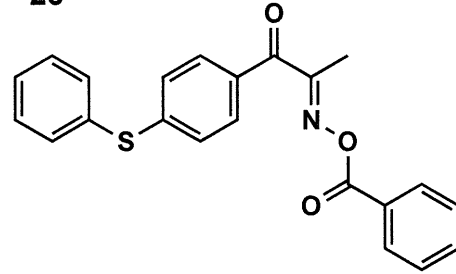
B-24



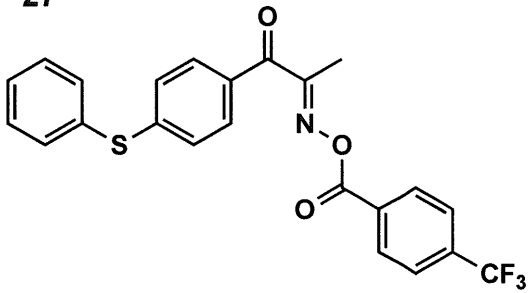
B-25



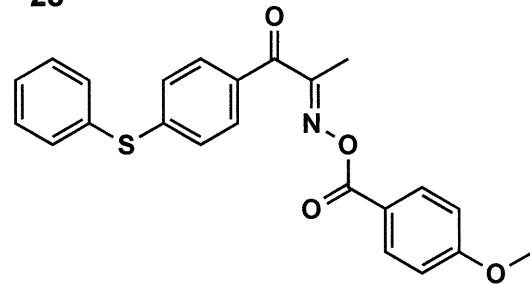
B-26



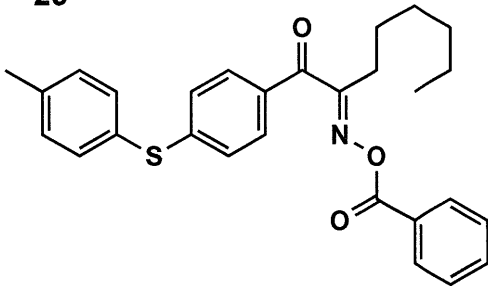
B-27



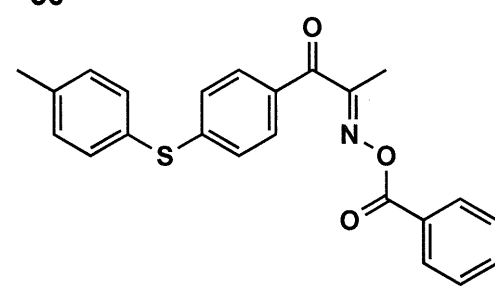
B-28



B-29



B-30



【0043】

10

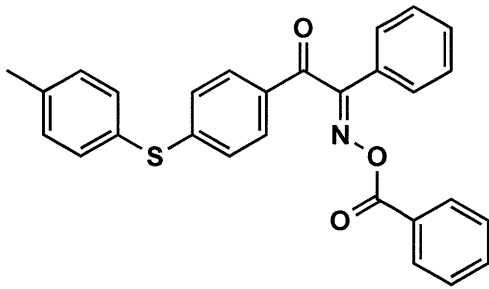
20

30

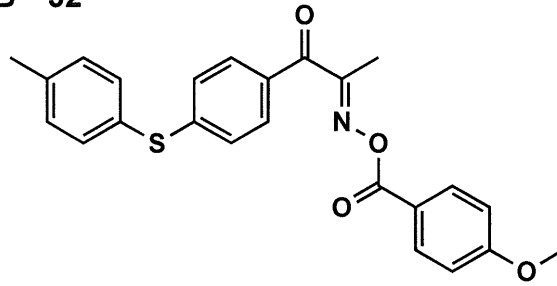
40

【化6】

B-31

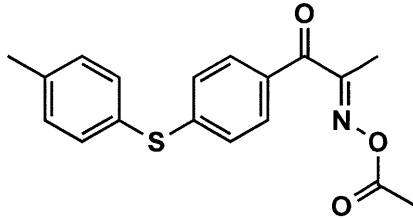


B-32

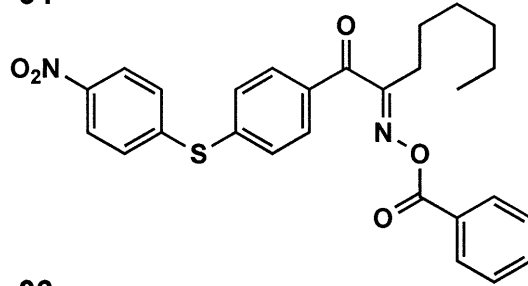


10

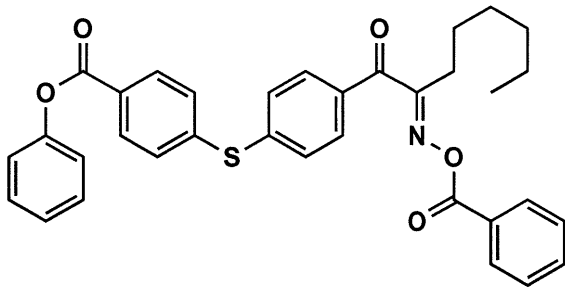
B-33



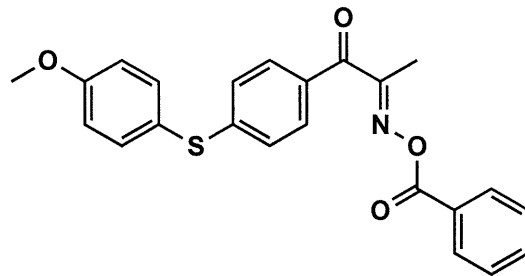
B-34



B-35

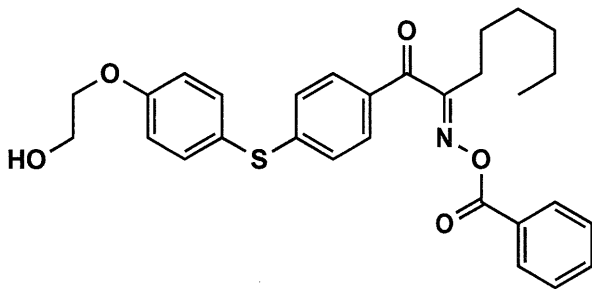


B-36

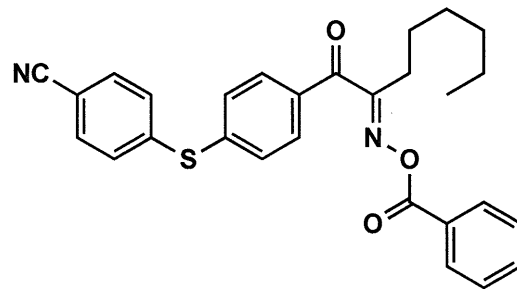


20

B-37

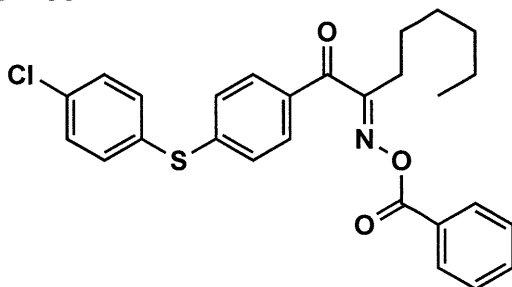


B-38



30

B-39



40

【0044】

また、本発明に係る光重合開始剤の添加割合は、ラジカル重合性化合物100質量部に対して0.1~20質量部の範囲内であることが好ましく、0.5~10質量部の範囲内

50

であることがより好ましい。

【0045】

また、上記したように、保護層は、本発明に係る光重合開始剤の他に、公知の光重合開始剤を更に含有していても良い。その場合、本発明に係る光重合開始剤の含有量は、保護層に含有される全光重合開始剤に対して20体積%以上であることが好ましく、30体積%以上であることがより好ましい。

【0046】

なお、O-アシルオキシム構造を有する光重合開始剤の市販品としては、例えば、上記例示化合物B-1のイルガキュアOXE01(BASFジャパン社製)の他に、化合物中にジスルフィド構造を有するO-アシルオキシム系開始剤であるPBG-305やPBG-329(いずれも常州強力電子新材料社製)等が挙げられる。

【0047】

[2]ラジカル重合性化合物

本発明に係るラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性官能基を有し、ラジカル重合開始剤により重合(硬化)して感光体のバインダー樹脂を構成するモノマーが用いられる。バインダー樹脂としては、例えば、ポリスチレンやポリアクリレート等を挙げることができる。本発明において紫外線とは、10~400nmの波長を有する電磁波をいう。

【0048】

ラジカル重合性化合物としては、高い耐久性を維持する観点から、架橋性の重合性化合物を用いることが好ましい。架橋性の重合性化合物としては、具体的には、2個以上のラジカル重合性官能基を有する重合性化合物(以下、「多官能ラジカル重合性化合物」ともいう。)が挙げられる。

【0049】

上記多官能ラジカル重合性化合物とともに、ラジカル重合性官能基を1個有する化合物(以下、「単官能ラジカル重合性化合物」ともいう。)を併用することもできる。単官能ラジカル重合性化合物を用いる場合においては、その割合は、バインダー樹脂を形成するためのモノマー全量に対して20質量%以下が好ましい。

ラジカル重合性官能基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。

【0050】

多官能ラジカル重合性化合物としては、少ない光量又は短い時間での硬化が可能であることから、ラジカル重合性官能基としてアクリロイル基( $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ )又はメタクリロイル基( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ )を2個以上有するアクリル系モノマー又はこれらのオリゴマーであることが特に好ましい。したがって、樹脂としてはアクリル系モノマー又はそのオリゴマーにより形成されるアクリル系樹脂が好ましい。

【0051】

本発明においては、多官能ラジカル重合性化合物は単独で用いても、複数種を混合して用いても良い。また、これらの多官能ラジカル重合性化合物は、モノマーを用いても良いが、オリゴマー化して用いても良い。

【0052】

以下、多官能ラジカル重合性化合物の具体例を示す。

【0053】

10

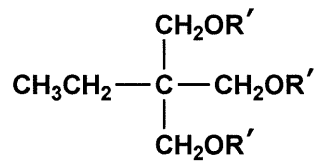
20

30

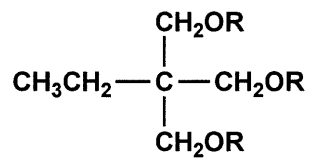
40

【化7】

M1

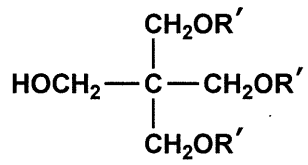


M2

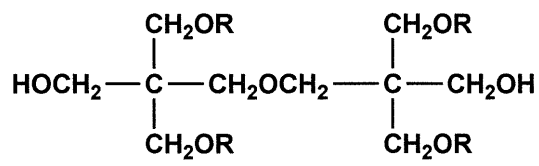


10

M3

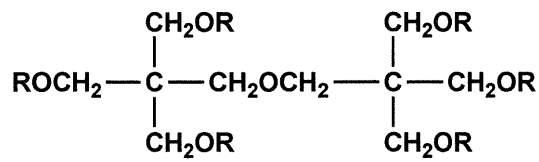


M4



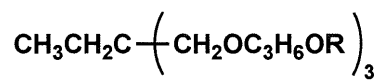
20

M5

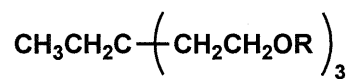


30

M6



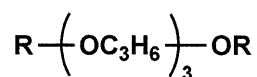
M7



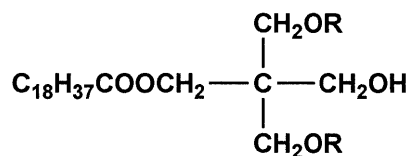
【0054】

【化 8】

M8

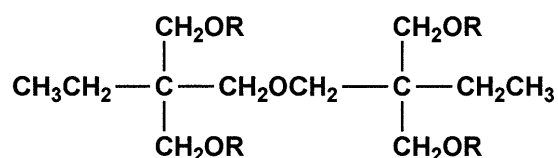


M9

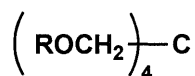


10

M10

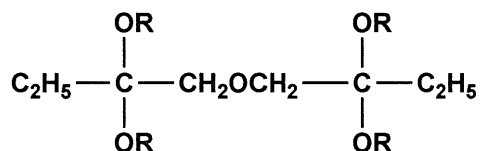


M11

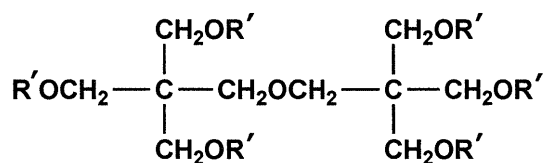


20

M12

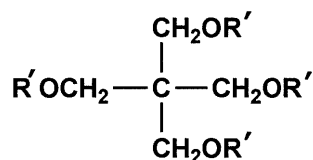


M13



30

M14



【 0 0 5 5】

40

上記の例示化合物 M 1 ~ M 1 4 を示す化学式において、R は、アクリロイル基 (  $\text{CH}_2 = \text{CHCO} -$  ) を表し、R' はメタクリロイル基 (  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} -$  ) を表す。

【 0 0 5 6】

[ 3 ] 電荷輸送剤

本発明に係る電荷輸送剤としては、分光吸収スペクトルにおいて極大吸収波長が  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内にあり、電荷輸送機能を持つ一般的なものを使用可能であるが、分子量  $250 \sim 800$  の範囲内であることが好ましい。分子量が  $250$  以上のものであると、電荷輸送機能が低下することを防止でき、ひいては、耐メモリー性が向上する。また、分子量が  $800$  以下のものであると、保護層の表面硬度を維持しやすい。

【 0 0 5 7】

50

また、本発明に係る電荷輸送剤は、分光吸収スペクトルにおいて極大吸収波長が  $405 \pm 50 \text{ nm}$  の範囲内にあるため、ホール輸送性が高く、その結果、電位安定性に優れた電子写真感光体とすることができる。

【0058】

保護層が、保護層の硬化（重合）反応のための光重合開始剤の光吸収波長である  $405 \text{ nm}$  付近に吸収領域を持つ電荷輸送剤、すなわち、ホール輸送性の高い電荷輸送剤を含有する場合、UV硬化に必要なエネルギーを光重合開始剤が受け取ることができない。そのため保護層の硬化不良（硬化阻害）が起きてしまうが、本発明では、式（A）を満たす光重合開始剤及び電荷輸送剤を用いることで、電位安定性に優れ、かつ、硬化不良を起こすことなく保護層を硬化させることができるため耐摩耗性を向上させることができる。

10

【0059】

本発明において、電荷輸送剤の極大吸収波長は、電荷輸送剤をテトラヒドロフランで  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  の濃度で溶解させた溶液の吸収波長を、通常の吸収分光光度計にて25℃で測定したときの吸収ピークの極大点をいう。極大吸収波長は、必ずしも最大吸収波長でなく、極大点は複数存在しても良い。

【0060】

以下に、本発明で使用可能な電荷輸送剤の化合物例を示すが、本発明はこれらに限定はされない。

【0061】

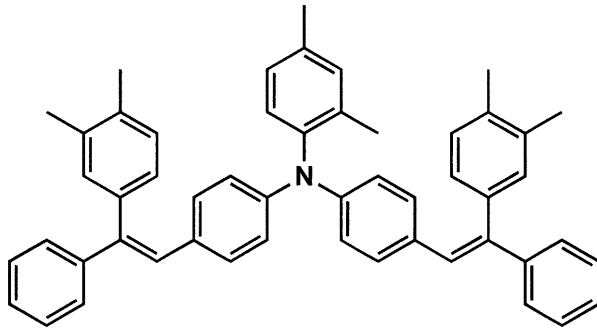


【化9】  
化合物例

構造

極大吸収波長  
[nm]

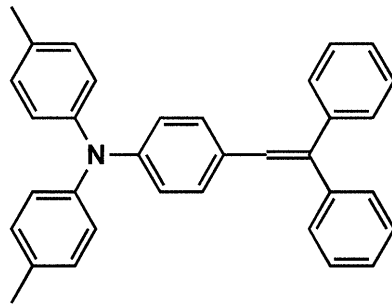
CTM-1



384

10

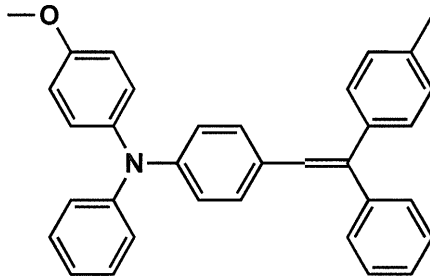
CTM-2



370

20

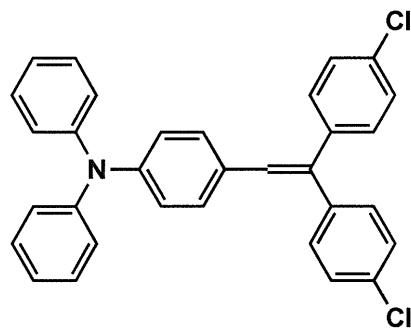
CTM-3



368

30

CTM-4

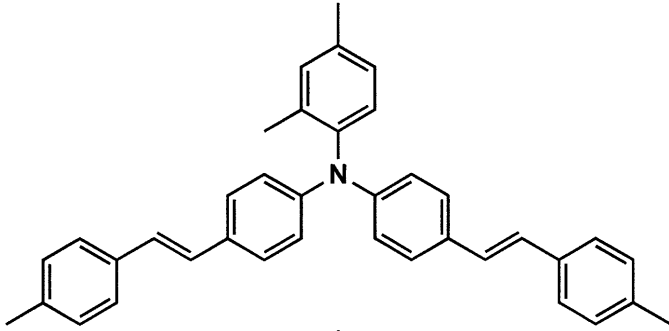
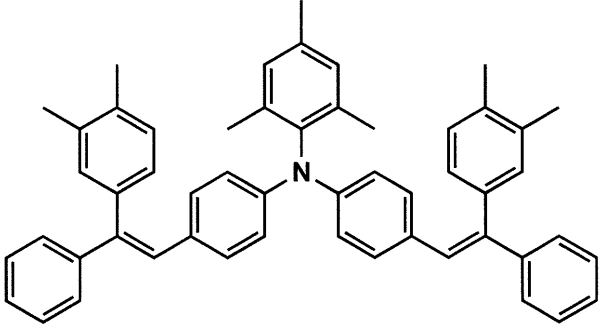
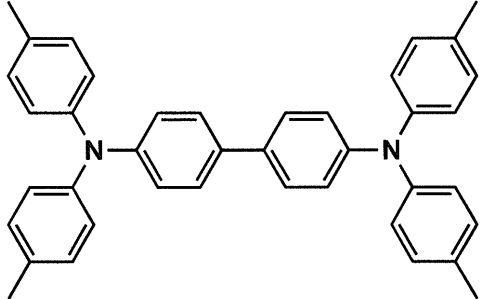
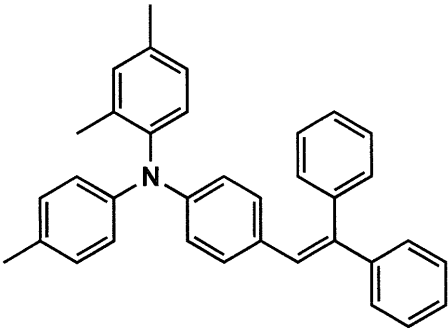


375

40

【0062】

【化 1 0】  
化合物例

	構造	分子量	
CTM-141		505.69	10
CTM-143		699.96	20
CTM-144		544.73	
CTM-145		465.63	30

【 0 0 6 3 】

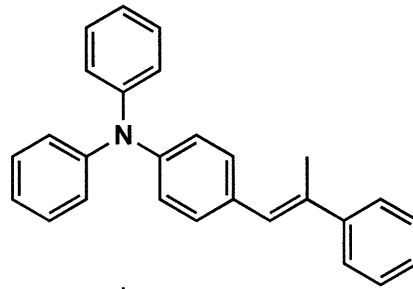
## 【化 1 1】

## 化合物例

## 構造

## 分子量

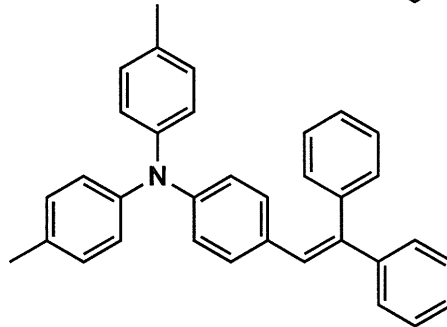
CTM-146



361.48

10

CTM-147



451.60

20

## 【0064】

上記電荷輸送剤は公知の合成方法、例えば、特開2006-143720号公報に記載の方法等で合成することができる。

なお、上記電荷輸送剤の分子量は、小数点以下有効数字二桁とした。

## 【0065】

また、本発明に係る電荷輸送剤の添加割合は、ラジカル重合性化合物100質量部に対して10～100質量部の範囲内であることが好ましく、20～60質量部の範囲内であることがより好ましい。

## 【0066】

また、上記したように、保護層は、本発明に係る電荷輸送剤の他に、公知の電荷輸送剤を更に含有していても良い。その場合、本発明に係る電荷輸送剤の含有量は、保護層に含有される全電荷輸送剤に対して50体積%以上であることが好ましく、70体積%以上であることがより好ましい。

30

## 【0067】

## [4] 金属酸化物粒子

本発明の保護層には、金属酸化物粒子が含有されていることが好ましい。

本発明に係る金属酸化物粒子は、遷移金属も含めた金属酸化物微粒子が好ましい。例えば、シリカ(二酸化ケイ素)、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウム等の金属酸化物微粒子が例示される。中でも、酸化スズ微粒子、酸化チタン微粒子、酸化亜鉛微粒子及びアルミナ微粒子のいずれかであることが、保護層の耐摩耗性を向上できるため好ましい。

40

## 【0068】

上記金属酸化物粒子は、公知の方法、例えば気相法、塩素法、硫酸法、プラズマ法及び電解法等の一般的な製造法で作製されたものが好ましい。

## 【0069】

上記金属酸化物粒子の個数平均一次粒径は、例えば、1～300nmの範囲内であることが好ましく、3～100nmの範囲内であることが特に好ましい。

## 【0070】

50

また、金属酸化物粒子の添加割合は、ラジカル重合性化合物100質量部に対して1～250質量部の範囲内であることが好ましく、10～200質量部の範囲内であることがより好ましい。

【0071】

[4.1] 金属酸化物粒子の粒径の測定法

上記金属酸化物粒子の粒径（個数平均一次粒径）は、走査型電子顕微鏡（日本電子製）により10000倍の拡大写真を撮影し、ランダムに300個の粒子をスキャナーにより取り込んだ写真画像（凝集粒子は除いた）を自動画像処理解析装置「ルーゼックス AP（LUZEX（登録商標）AP）」（（株）ニレコ製）ソフトウェアVer.1.32を使用して、2値化処理し、それぞれ水平方向フェレ径を算出、その平均値を個数平均一次粒径として算出する。ここで、水平方向フェレ径とは、金属酸化物粒子の画像を2値化処理したときの外接長方形の、x軸に平行な辺の長さをいう。

10

【0072】

[4.2] 表面修飾

本発明において、金属酸化物粒子は、反応性有機基を有することが好ましい。すなわち、分散性及び感光体の耐摩耗性の観点から、反応性有機基を有する表面修飾剤で表面修飾されたものであることが好ましい。

【0073】

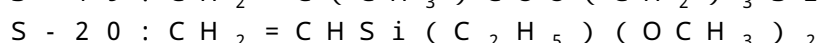
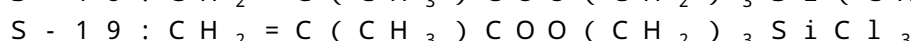
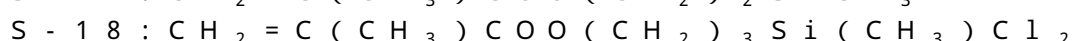
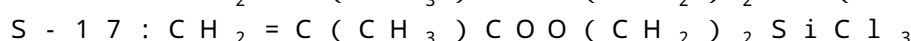
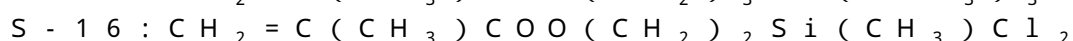
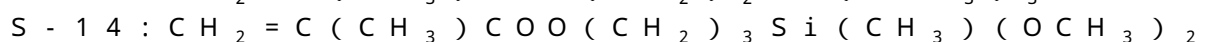
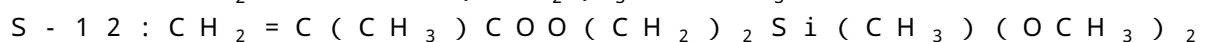
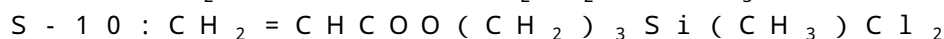
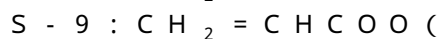
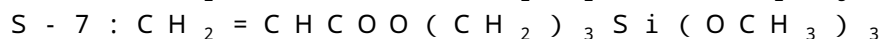
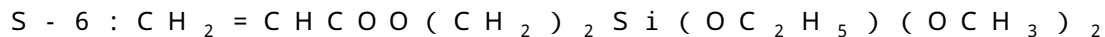
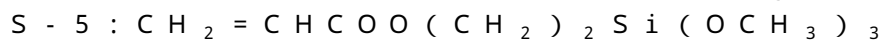
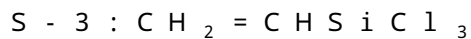
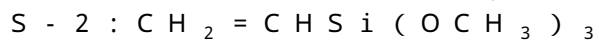
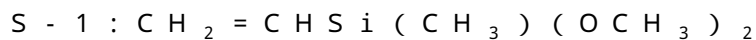
表面修飾剤としては、表面修飾前の金属酸化物粒子の表面に存在するヒドロキシ基などと反応する表面修飾剤を用いても良く、このような表面修飾剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

20

また、本発明においては、保護層の硬度を更に高める目的で、反応性有機基を有する表面修飾剤を用いることが好ましく、反応性有機基がラジカル重合性反応基であるものを用いることがより好ましい。ラジカル重合性反応基を有する表面修飾剤を用いることにより、保護層に含有されるラジカル重合性化合物とも反応するために強固な保護膜を形成することができる。

ラジカル重合性反応基を有する表面修飾剤としては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましく、このようなラジカル重合性反応基を有する表面修飾剤としては、下記に記すような公知の化合物が例示される。

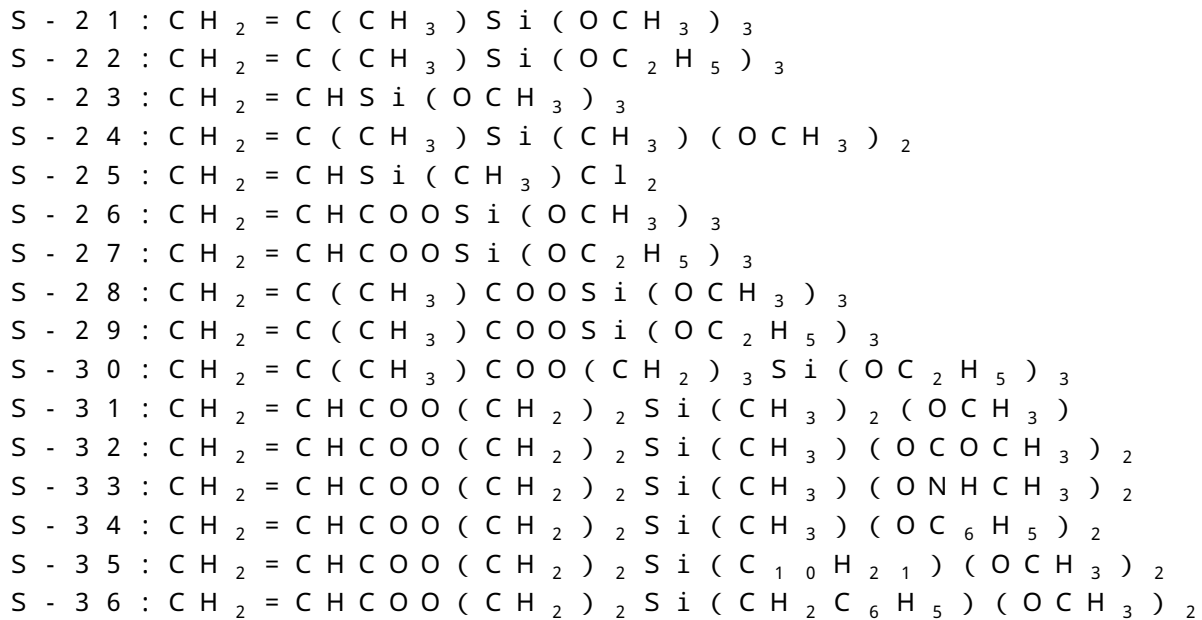
【0074】



30

40

50



10

20

30

40

50

## 【0075】

表面修飾剤としては、上記S-1～S-36以外にも、ラジカル重合反応を行うことができる反応性有機基を有するシラン化合物を用いることができる。これらの表面修飾剤は、単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

## 【0076】

また、表面修飾剤の使用量は、特に制限されないが、修飾前の金属酸化物粒子100質量部に対して、0.1～100質量部の範囲内であることが好ましい。

## 【0077】

## [4.3] 金属酸化物粒子の表面修飾方法

金属酸化物粒子の表面修飾は、具体的には、修飾前の金属酸化物粒子と表面修飾剤とを含むスラリー（固体粒子の懸濁液）を湿式粉碎することにより、金属酸化物粒子を微細化すると同時に粒子の表面修飾を進行させ、その後、溶媒を除去して粉体化することによって行うことができる。

## 【0078】

スラリーは、修飾前の金属酸化物粒子100質量部に対し、表面修飾剤0.1～100質量部、溶媒50～5000質量部の割合で混合されたものであることが好ましい。

## 【0079】

また、スラリーの湿式粉碎に用いる装置としては、湿式メディア分散型装置が挙げられる。

湿式メディア分散型装置とは、容器内にメディアとしてビーズを充填し、更に回転軸と垂直に取り付けられた攪拌ディスクを高速回転させることにより、金属酸化物粒子の凝集粒子を砕いて粉碎・分散する工程を有する装置であり、その構成としては、金属酸化物粒子に表面修飾を行う際に金属酸化物粒子を十分に分散させ、かつ表面修飾できる形式であれば問題なく、例えば、縦型・横型、連続式・回分式等、種々の様式のものを用いることができる。具体的には、サンドミル、ウルトラビスコムル、パールミル、グレンミル、ダイノミル、アジテータミル、ダイナミックミル等を使用することができる。これらの分散型装置は、ボール、ビーズ等の粉碎媒体（メディア）を使用して衝撃圧壊、摩擦、剪断、ズリ応力等によって微粉碎及び分散が行われる。

## 【0080】

湿式メディア分散型装置で用いるビーズとしては、ガラス、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、スチール、フリント石等を原材料としたボールを用いることができるが、特にジルコニア製やジルコン製のものを用いることが好ましい。また、ビーズの大きさとしては、通常、直径1～2mm程度のものを使用するが、本発明では0.1～1.0mm程度のものを用いることが好ましい。

## 【 0 0 8 1 】

湿式メディア分散型装置に使用するディスクや容器内壁には、ステンレス製、ナイロン製、セラミック製等種々の素材のものを使用することができるが、本発明では特にジルコニア又はシリコンカーバイドといったセラミック製のディスクや容器内壁であることが好ましい。

## 【 0 0 8 2 】

## [ 5 ] その他の添加剤

本発明に係る保護層には、ラジカル重合性化合物（バインダー樹脂）、電荷輸送剤、重合開始剤及び金属酸化物粒子の他に、他の成分が含有されていても良く、例えば、各種の酸化防止剤や、フッ素原子含有樹脂粒子などの各種の滑剤粒子を加えることもできる。フッ素原子含有樹脂粒子としては、例えば、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化塩化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂、及びこれらの共重合体の中から1種又は2種以上を適宜選択することが好ましいが、特に四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

10

## 【 0 0 8 3 】

## 《 導電性支持体 》

導電性支持体は、導電性を有するものであれば良く、例えば、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛、ステンレス等の金属をドラム又はシート状に成形したもの、アルミニウムや銅などの金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ等をプラスチックフィルムに蒸着したもの、導電性物質を単独又はバインダー樹脂とともに塗布して導電層を設けた金属、プラスチックフィルム又は紙などが挙げられる。

20

## 【 0 0 8 4 】

## 《 中間層 》

本発明の電子写真感光体においては、導電性支持体と感光層との間にバリアー機能と接着機能を有する中間層を設けることもできる。種々の故障防止などを考慮すると、中間層を設けることが好ましい。

## 【 0 0 8 5 】

このような中間層は、例えば、バインダー樹脂（以下、「中間層用バインダー樹脂」ともいう。）及び必要に応じて導電性粒子や金属酸化物粒子が含有されてなるものである。

30

## 【 0 0 8 6 】

中間層用バインダー樹脂としては、例えば、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ゼラチン等が挙げられる。これらの中でも、アルコール可溶性のポリアミド樹脂が好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

中間層には、抵抗調整の目的で各種の導電性粒子や金属酸化物粒子を含有させることができる。例えば、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス等の各種金属酸化物粒子を用いることができる。また、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズ又は酸化ジルコニウム等の超微粒子を用いることができる。

40

このような金属酸化物粒子の個数平均一次粒径は、例えば、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。当該金属酸化物粒子の個数平均一次粒径は、保護層に含有される金属酸化物粒子の個数平均一次粒径の測定方法と同様の方法で測定することができる。

これら金属酸化物粒子は、1種単独で、又は2種以上を混合して用いても良い。2種以上を混合した場合には、固溶体又は融着の形をとっても良い。

導電性粒子又は金属酸化物粒子の含有割合は、例えば、中間層用バインダー樹脂100質量部に対して20～400質量部の範囲内であることが好ましく、50～350質量部

50

の範囲内であることがより好ましい。

【0088】

中間層の厚さは、例えば、0.1～15 μmの範囲内であることが好ましく、0.3～10 μmの範囲内であることがより好ましい。

【0089】

《電荷発生層》

電荷発生層は、電荷発生物質及びバインダー樹脂（以下、「電荷発生層用バインダー樹脂」ともいう。）が含有されてなるものである。

【0090】

電荷発生物質としては、例えば、スーダンレッド、ダイアンブルー等のアゾ原料、ピレンキノン、アントアントロン等のキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インジゴ又はチオインジゴ等のインジゴ顔料、ピランスロン、ジフタロイルピレン等の多環キノン顔料、フタロシアニン顔料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、多環キノン顔料、チタニルフタロシアニン顔料が好ましい。

これらの電荷発生物質は、1種単独で、又は2種以上を混合して用いても良い。

【0091】

電荷発生層用バインダー樹脂としては、公知の樹脂を用いることができ、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、又はこれらの樹脂のうち二つ以上を含む共重合体樹脂（例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂）、ポリ-ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、ポリビニルブチラール樹脂が好ましい。

【0092】

電荷発生層中の電荷発生物質の含有割合は、例えば、電荷発生層用バインダー樹脂100質量部に対して1～600質量部の範囲内であることが好ましく、50～500質量部の範囲内であることがより好ましい。

【0093】

電荷発生層の厚さは、電荷発生物質の特性、電荷発生層用バインダー樹脂の特性、含有割合等により異なるが、例えば、0.01～5 μmの範囲内であることが好ましく、0.05～3 μmの範囲内であることがより好ましい。

【0094】

《電荷輸送層》

電荷輸送層は、電荷輸送物質及びバインダー樹脂（以下、「電荷輸送層用バインダー樹脂」ともいう。）が含有されてなるものである。

【0095】

電荷輸送層の電荷輸送物質としては、電荷を輸送する物質として、例えば、トリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、プタジエン化合物等が挙げられる。

【0096】

電荷輸送層用バインダー樹脂は、公知の樹脂を用いることができ、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられるが、ポリカーボネート樹脂が好ましい。さらには、BPA（ビスフェノールA）型、BPZ（ビスフェノールZ）型、ジメチルBPA型、BPA-ジメチルBPA共重合体型のポリカーボネート樹脂等が、耐クラック、耐磨耗性及び帯電特性の点で好ましい。

【0097】

電荷輸送層中の電荷輸送物質の含有割合は、例えば、電荷輸送層用バインダー樹脂10

10

20

30

40

50

0 質量部に対して、10 ~ 500 質量部の範囲内であることが好ましく、20 ~ 250 質量部の範囲内であることがより好ましい。

【0098】

電荷輸送層の厚さは、電荷輸送物質の特性、電荷輸送層用バインダー樹脂の特性、含有割合等によって異なるが、例えば、5 ~ 40  $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、10 ~ 30  $\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0099】

電荷輸送層中には、酸化防止剤、電子導電剤、安定剤、シリコンオイル等を添加しても良い。酸化防止剤は、特開2000-305291号公報、電子導電剤は、特開昭50-137543号公報、同58-76483号公報等に記載されているものが好ましい。

10

【0100】

《電子写真感光体の製造方法》

本発明の電子写真感光体の製造方法は、導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次積層してなる電子写真感光体の製造方法であって、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を405  $\pm$  50 nmの範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物に紫外線を照射して硬化させ、保護層を形成する工程を有し、電荷輸送剤及び光重合開始剤が、式(A)を満たすことを特徴とする。

【0101】

本発明の電子写真感光体の製造方法としては、例えば、下記工程を経ることにより製造することができる。

20

【0102】

工程(1)：導電性支持体の外周面に中間層形成用の塗布液を塗布し、乾燥することにより、中間層を形成する工程

工程(2)：導電性支持体上に形成された中間層の外周面に電荷発生層形成用の塗布液を塗布し、乾燥することにより電荷発生層を形成する工程

工程(3)：中間層上に形成された電荷発生層の外周面に電荷輸送層形成用の塗布液を塗布し、乾燥することにより電荷輸送層を形成する工程

工程(4)：電荷発生層上に形成された電荷輸送層の外周面に、保護層形成用の塗布液を塗布して塗膜を形成し、この塗膜に紫外線を照射して硬化させることにより、保護層を形成する工程

30

【0103】

以下、各工程について説明する。

【0104】

(工程(1)：中間層の形成)

中間層は、溶媒中に中間層用バインダー樹脂を溶解させて塗布液(以下、「中間層形成用塗布液」ともいう。)を調製し、必要に応じて導電性粒子や金属酸化物粒子を分散させた後、当該塗布液を導電性支持体上に一定の膜厚に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥することにより形成することができる。

【0105】

中間層形成用塗布液中に導電性粒子や金属酸化物粒子を分散する手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0106】

中間層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、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、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法等の公知の方法が挙げられる。

【0107】

塗膜の乾燥方法は、溶媒の種類、膜厚等に応じて適宜選択することができるが、熱乾燥が好ましい。

50



## 【0108】

中間層の形成工程において使用する溶媒としては、導電性粒子や金属酸化物粒子を良好に分散し、中間層用バインダー樹脂を溶解するものであれば良い。具体的には、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノール等の炭素数1~4のアルコール類が、バインダー樹脂の溶解性と塗布性能とに優れていることから好ましい。また、保存性、粒子の分散性等を向上するために、上記溶媒と併用でき、好ましい効果を得られる助溶媒としては、ベンジルアルコール、トルエン、ジクロロメタン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

## 【0109】

中間層形成用塗布液中の中間層用バインダー樹脂の濃度は、中間層の厚さや生産速度に合わせて適宜選択される。

## 【0110】

(工程(2): 電荷発生層の形成)

電荷発生層は、溶媒中に電荷発生層用バインダー樹脂を溶解させた溶液中に、電荷発生物質を分散して塗布液(以下、「電荷発生層形成用塗布液」ともいう。)を調製し、当該塗布液を中間層上に一定の膜厚に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥することにより形成することができる。

## 【0111】

電荷発生層形成用塗布液中に電荷発生物質を分散する手段としては、例えば、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等が使用できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0112】

電荷発生層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法等の公知の方法が挙げられる。

## 【0113】

塗膜の乾燥方法は、溶媒の種類、膜厚等に応じて適宜選択することができるが、熱乾燥が好ましい。

## 【0114】

電荷発生層の形成に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸t-ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソラン、1,3-ジオキサソラン、ピリジン、ジエチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0115】

(工程(3): 電荷輸送層の形成)

電荷輸送層は、溶媒中に電荷輸送層用バインダー樹脂及び電荷輸送物質を溶解させた塗布液(以下、「電荷輸送層形成用塗布液」ともいう。)を調製し、当該塗布液を電荷発生層上に一定の膜厚に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥することにより形成することができる。

## 【0116】

電荷輸送層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法等の公知の方法が挙げられる。

## 【0117】

塗膜の乾燥方法は、溶媒の種類、膜厚等に応じて適宜選択することができるが、熱乾燥

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0118】

電荷輸送層の形成に用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ピリジン、ジエチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0119】

(工程(4):保護層の形成)

本発明に係る保護層は、ラジカル重合性化合物と、極大吸収波長を $405 \pm 50$  nmの範囲内に有する電荷輸送剤と、一分子系の光重合開始剤と、を含有する組成物に紫外線を照射して硬化させ、形成する。そして、電荷輸送剤及び光重合開始剤が、式(A)を満たす。

10

【0120】

具体的には、例えば、ラジカル重合性化合物、極大吸収波長を $405 \pm 50$  nmの範囲内に有する電荷輸送剤、一分子系の光重合開始剤、必要に応じて金属酸化物粒子及び他の成分を公知の溶媒に添加して塗布液(以下、「保護層形成用塗布液」ともいう。)を調製する。そして、この保護層形成用塗布液を工程(3)により形成された電荷輸送層の外周面に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥し、紫外線を照射することによって塗膜中のラジカル重合性化合物を硬化処理することにより保護層を形成することができる。

20

【0121】

保護層の硬化処理においては、塗膜中のラジカル重合性化合物に紫外線を照射してラジカルを発生させて重合反応させ、かつ、分子間及び分子内で架橋反応による架橋結合を形成させて硬化させることにより、当該ラジカル重合性化合物が架橋型硬化性樹脂として形成されることが好ましい。

【0122】

保護層形成用塗布液においては、金属酸化物粒子は、バインダー樹脂(ラジカル重合性化合物)を形成するための全モノマー100体積部に対して5~60体積部の範囲内で含有されることが好ましく、より好ましくは10~60体積部の範囲内である。

また、電荷輸送剤は、バインダー樹脂(ラジカル重合性化合物)を形成するための全モノマー100体積部に対して5~75体積部の範囲内で含有されることが好ましく、より好ましくは5~50体積部の範囲内である。

30

また、光重合開始剤は、バインダー樹脂(ラジカル重合性化合物)を形成するための全モノマー100質量部に対して0.1~20質量部の範囲内で含有されることが好ましく、より好ましくは0.5~10質量部の範囲内である。

【0123】

保護層形成用塗布液中に金属酸化物粒子及び電荷輸送剤を分散する手段としては、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモキキサー等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

保護層の形成に用いられる溶媒としては、バインダー樹脂(ラジカル重合性化合物)を形成するためのモノマー、金属酸化物粒子、電荷輸送剤等を溶解又は分散させることができればいずれのものも使用できる。例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノール、ベンジルアルコール、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ピリジン、ジエチルアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0125】

保護層形成用塗布液の塗布方法としては、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコー

50

ティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法、円形スライドホッパー法等の公知の方法が挙げられる。

【0126】

塗膜に対しては、乾燥させることなく硬化処理を行っても良いが、自然乾燥又は熱乾燥を行った後、硬化処理を行うことが好ましい。

【0127】

乾燥の条件は、溶媒の種類、膜厚等によって適宜選択できる。乾燥温度は、好ましくは室温(25)~180の範囲内であり、特に好ましくは80~140の範囲内である。乾燥時間は、好ましくは1~200分間であり、特に好ましくは5~100分間である。

10

【0128】

紫外線光源としては、紫外線を発生する光源であれば制限なく使用できる。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、フラッシュ(パルス)キセノン等を用いることができる。

照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、例えば、紫外線の照射量は、通常5~500mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内、好ましくは5~100mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内である。

ランプの電力は、好ましくは0.1~5kWの範囲内であり、特に好ましくは0.5~3kWの範囲内である。

【0129】

必要な紫外線の照射量を得るための照射時間としては、0.1秒間~10分間が好ましく、作業効率の観点から0.1秒間~5分間がより好ましい。

20

【0130】

保護層の形成の工程においては、紫外線を照射する前後、及び紫外線を照射中に乾燥を行うことができ、乾燥を行うタイミングはこれらを組み合わせて適宜選択できる。

【0131】

《画像形成装置》

本発明の画像形成装置は、上記した電子写真感光体を備えて構成される。本発明の画像形成装置は、更に、当該電子写真感光体の表面を帯電させる第1帯電手段と、当該電子写真感光体の表面に光を照射して静電潜像を形成する露光手段と、静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を用紙に転写する転写手段と、用紙にトナー像を転写した後に電子写真感光体の表面を帯電させる第2帯電手段と、電子写真感光体上の残留トナーを除去するクリーニング手段とを備えることが好ましい。

30

【0132】

図2は、本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

画像形成装置100は、タンデム型カラー画像形成装置と称せられるもので、4組の画像形成ユニット10Y、10M、10C、10Bk、無端ベルト状中間転写体ユニット7、給紙手段21、定着手段24等を備えている。画像形成装置100の装置本体Aの上部には、原稿画像読み取り装置SCが配置されている。

【0133】

イエロー色の画像を形成する画像形成ユニット10Yは、ドラム状の感光体1Yの周囲に感光体1Yの回転方向に沿って順次配置された、第1帯電手段2Y、露光手段3Y、現像手段4Y、一次転写ローラー5Y、第2帯電手段9Y及びクリーニング手段6Yを有する。マゼンタ色の画像を形成する画像形成ユニット10Mは、ドラム状の感光体1Mの周囲に感光体1Mの回転方向に沿って順次配置された、第1帯電手段2M、露光手段3M、現像手段4M、一次転写ローラー5M、第2帯電手段9M及びクリーニング手段6Mを有する。シアン色の画像を形成する画像形成ユニット10Cは、ドラム状の感光体1Cの周囲に感光体1Cの回転方向に沿って順次配置された、第1帯電手段2C、露光手段3C、現像手段4C、一次転写ローラー5C、第2帯電手段9C及びクリーニング手段6Cを有する。黒色画像を形成する画像形成ユニット10Bkは、ドラム状の感光体1Bkの周囲

40

50

に感光体 1 B k の回転方向に沿って順次配置された、第 1 帯電手段 2 B k、露光手段 3 B k、現像手段 4 B k、一次転写ローラー 5 B k、第 2 帯電手段 9 B k 及びクリーニング手段 6 B k を有する。感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k としては、上記した本発明の電子写真感光体を用いる。

【 0 1 3 4 】

画像形成ユニット 1 0 Y、1 0 M、1 0 C、1 0 B k は、感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k 上に形成するトナー像の色が異なるのみで、同様に構成される。したがって、画像形成ユニット 1 0 Y を例にとって詳細に説明し、画像形成ユニット 1 0 M、1 0 C、1 0 B k の説明を省略する。

【 0 1 3 5 】

画像形成ユニット 1 0 Y は、像形成体である感光体 1 Y の周囲に、第 1 帯電手段 2 Y、露光手段 3 Y、現像手段 4 Y、一次転写ローラー 5 Y、第 2 帯電手段 9 Y 及びクリーニング手段 6 Y を配置し、感光体 1 Y 上にイエロー ( Y ) のトナー像を形成するものである。また、本実施形態においては、画像形成ユニット 1 0 Y のうち、少なくとも感光体 1 Y、第 1 帯電手段 2 Y、現像手段 4 Y、第 2 帯電手段 9 Y 及びクリーニング手段 6 Y が一体化されて設けられている。

10

【 0 1 3 6 】

第 1 帯電手段 2 Y は、感光体 1 Y に対して一様な電位を与える手段であって、例えば、コロナ放電型の帯電器が用いられる。

【 0 1 3 7 】

露光手段 3 Y は、第 1 帯電手段 2 Y によって一様な電位を与えられた感光体 1 Y 上に、画像信号 ( イエロー ) に基づいて露光を行い、イエローの画像に対応する静電潜像を形成する手段である。露光手段 3 Y としては、例えば、感光体 1 Y の軸方向にアレイ状に発光素子を配列した L E D と結像素子とから構成されるもの、又はレーザー光学系が用いられる。

20

【 0 1 3 8 】

現像手段 4 Y は、例えば、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ及び感光体 1 Y とこの現像スリーブとの間に直流及び / 又は交流バイアス電圧を印加する電圧印加装置よりなるものである。

【 0 1 3 9 】

一次転写ローラー 5 Y は、感光体 1 Y 上に形成されたトナー像を無端ベルト状の中間転写体 7 0 に転写する手段である。一次転写ローラー 5 Y は、中間転写体 7 0 と当接して配置されている。

30

【 0 1 4 0 】

第 2 帯電手段 9 Y は、中間転写体 7 0 にトナー像を転写した後に感光体 1 Y の表面を帯電 ( 除電 ) させる除電手段であり、プレクリーニング部材として設けられている。第 2 帯電手段 9 Y としては、例えば、コロナ放電型の帯電器が用いられる。

本発明の画像形成装置 1 0 0 によれば、本発明の電子写真感光体を備えることに加え、第 2 帯電手段 9 Y が設けられていることにより、十分な感光体の長寿命及び高画質を得ることができる。また、画像形成装置 1 0 0 は本発明の電子写真感光体を備えていることにより、第 2 帯電手段 9 Y が設けられていない、又は第 2 帯電手段 9 Y を使用しない画像形成条件においても、十分な感光体の長寿命及び高画質を得ることができる。

40

【 0 1 4 1 】

クリーニング手段 6 Y は、クリーニングブレードと、このクリーニングブレードより上流側に設けられたブラシローラーとにより構成される。

【 0 1 4 2 】

無端ベルト状中間転写体ユニット 7 は、複数のローラー 7 1、7 2、7 3、7 4 により巻回され、回動可能に支持された半導電性エンドレスベルト状の第 2 の像担持体としての無端ベルト状の中間転写体 7 0 を有する。無端ベルト状中間転写体ユニット 7 には、中間転写体 7 0 上にトナーを除去するクリーニング手段 6 b が配置されている。

50

## 【 0 1 4 3 】

また、上記画像形成ユニット 1 0 Y、1 0 M、1 0 C、1 0 B k と、無端ベルト状中間転写体ユニット 7 とにより筐体 8 が構成されている。筐体 8 は、装置本体 A から支持レール 8 2 L、8 2 R を介して引き出し可能に構成されている。

## 【 0 1 4 4 】

定着手段 2 4 は、例えば、内部に加熱源を備えた加熱ローラーと、この加熱ローラーに定着ニップ部が形成されるよう圧接された状態で設けられた加圧ローラーとにより構成されてなる熱ローラー定着方式のものが挙げられる。

## 【 0 1 4 5 】

なお、上記した実施形態においては、画像形成装置 1 0 0 が、カラーのレーザープリンターであるものとしたが、モノクロのレーザープリンター、コピー機、複合機等であっても良い。また、露光光源は、レーザー以外の光源、例えば LED 光源等であっても良い。

10

## 【 0 1 4 6 】

## 《画像形成方法》

本発明の画像形成方法は、本発明の電子写真感光体を用いて行うことを特徴とする。

具体的には、本発明の電子写真感光体を備える上記画像形成装置 1 0 0 を用いて以下のようにして行うことができる。

## 【 0 1 4 7 】

すなわち、まず、第 1 帯電手段 2 Y、2 M、2 C、2 B k により感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k の表面に放電して負に帯電させる。次いで、露光手段 3 Y、3 M、3 C、3 B k で、感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k の表面を画像信号に基づいて露光し、静電潜像を形成する。次いで、現像手段 4 Y、4 M、4 C、4 B k により、感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k の表面にトナーを付与して現像し、トナー像を形成する。

20

## 【 0 1 4 8 】

次いで、一次転写ローラー 5 Y、5 M、5 C、5 B k により、感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k 上にそれぞれ形成した各色のトナー像を、回動する中間転写体 7 0 上に逐次転写（一次転写）させて、中間転写体 7 0 上にカラー画像を形成する。

## 【 0 1 4 9 】

そして、感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k の表面を第 2 帯電手段 9 Y、9 M、9 C、9 B k によって除電する。その後、感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k の表面に残存したトナーを、クリーニング手段 6 Y、6 M、6 C、6 B k で除去する。そして、次の画像形成プロセスに備えて、帯電手段 2 Y、2 M、2 C、2 B k により感光体 1 Y、1 M、1 C、1 B k を負に帯電させる。

30

## 【 0 1 5 0 】

一方、給紙カセット 2 0 から給紙手段 2 1 により用紙 P を給紙し、複数の中間ローラー 2 2 A、2 2 B、2 2 C、2 2 D、レジストローラー 2 3 を経て二次転写部 5 b に搬送する。そして、二次転写部 5 b により、用紙 P 上にカラー画像を転写（二次転写）する。

## 【 0 1 5 1 】

このようにしてカラー画像が転写された用紙 P を、定着手段 2 4 で定着処理した後、排紙ローラー 2 5 で挟持して装置外に排紙し、排紙トレイ 2 6 上に載置する。また、用紙 P が中間転写体 7 0 から分離された後、クリーニング手段 6 b により中間転写体 7 0 上の残存トナーを除去する。

40

以上のようにして、用紙 P 上に画像を形成することができる。

## 【実施例】

## 【 0 1 5 2 】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

## 【 0 1 5 3 】

## 《電子写真感光体 1 0 1 の作製》

50

(導電性支持体の用意)

まず、直径80mmの円筒形アルミニウム支持体の表面を切削加工し、導電性支持体を用意した。

【0154】

(中間層の形成)

下記組成の分散液を同じ混合溶媒にて1.5倍に希釈し、一夜静置後に、日本ボール社製リジメッシュ5 $\mu$ mフィルターを使用して濾過し、中間層形成用塗布液を調製した。

バインダー：ポリアミド樹脂CM8000(東レ社製) 100質量部

金属酸化物粒子：酸化チタンSMT500SAS(テイカ社製) 120質量部

金属酸化物粒子：酸化チタンSMT150MK(テイカ社製) 155質量部

溶媒：エタノール/n-PrOH/テトラヒドロフラン(体積比60:20:20) 1290質量部

10

【0155】

調製した中間層形成用塗布液に対し、分散機としてサンドミルを用いて、バッチ式で5時間の分散を行った。

分散後の中間層形成用塗布液を導電性支持体上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥後の層厚が2 $\mu$ mの中間層を形成した。

【0156】

(電荷発生層の形成)

下記成分を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層形成用塗布液を調製した。調製した電荷発生層形成用塗布液を中間層上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥後の層厚が0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。

電荷発生物質：チタニルフタロシアニン顔料(Cu-K 特性X線回折スペクトル測定で、少なくとも27.3°の位置に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン顔料)

20質量部

バインダー：ポリビニルブチラール樹脂#6000-C(デンカ社製)

10質量部

溶媒：酢酸t-ブチル 700質量部

溶媒：4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン 300質量部

20

30

【0157】

(電荷輸送層の形成)

下記成分を混合し、溶解させて電荷輸送層形成用塗布液を調製した。調製した電荷輸送層形成用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥後の層厚が20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。このようにして、電荷発生層と電荷輸送層からなる感光層を形成した。

電荷輸送剤：CTM-1 225質量部

バインダー樹脂：ポリカーボネート(Z300:三菱ガス化学社製)

300質量部

酸化防止剤：Irganox1010(BASFジャパン社製)

6質量部

溶媒：テトラヒドロフラン 1600質量部

溶媒：トルエン 400質量部

レベリング剤：シリコーンオイル(KF-54:信越化学社製)

1質量部

40

【0158】

(保護層の形成)

まず、次のようにして、金属酸化物粒子としてのシリカに反応性有機基を付与する表面処理を行った。

50

シリカ（日本アエロジル社製、個数平均一次粒径：20 nm）100部、上記表面修飾剤 S - 15（ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ）30部、トルエン/イソプロピルアルコール = 1/1（質量比）の混合溶媒300部を混合した。当該混合物を、ジルコニアビーズとともにサンドミルに入れ、約40 で、回転速度1500 rpmで撹拌した。さらに、撹拌後の混合物を取り出し、ヘンシェルミキサーに投入して回転速度1500 rpmで15分間撹拌した後、120 で3時間乾燥することによって、表面処理済みシリカを得た。得られた表面処理済みシリカにおいて、自動TG/DTA同時測定装置DTG - 60A（島津製作所社製）により25 から600 まで昇温し、質量減少量を測定することで、シリカの粒子表面が表面修飾剤 S - 15により被覆されていることを確認した。

10

## 【0159】

次に、下記成分を混合撹拌し、十分に溶解・分散し、保護層形成用塗布液を調製した。調製した保護層形成用塗布液を感光層上に円形スライドホッパー塗布機を用いて塗布し、紫外線照度計UIT - 201（ウシオ電機社製）を用いて波長365 nmの光の照度が100 mW/cm<sup>2</sup>となる条件で、水銀キセノンランプにより紫外線（波長：365 nm、405 nm等）を1分間照射後、80 で70分間乾燥を行った。これにより、乾燥後の層厚が3.0 μmの保護層を形成した。

このようにして電子写真感光体101を作製した。

上記表面処理済みシリカ	54 質量部	
ラジカル重合性化合物：上記例示化合物 M 1	100 質量部	20
電荷輸送剤：CTM - 1	43 質量部	
光重合開始剤：イルガキュア OXE 01（BASF ジャパン社製、上記 B - 1）	9.81 質量部	
溶媒：2 - ブタノール	160 質量部	
溶媒：2 - メチルテトラヒドロフラン	160 質量部	

## 【0160】

なお、保護層に含有される電荷輸送剤及び光重合開始剤について、上記した方法により式（A）における Gを算出したところ、 $G = -0.38 [eV]$ であった。

## 【0161】

## 《電子写真感光体102の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される電荷輸送剤をCTM - 3に変更した以外は同様にして、電子写真感光体102を作製した。

30

## 【0162】

## 《電子写真感光体103の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される電荷輸送剤及び光重合開始剤をそれぞれ、CTM - 3、イルガキュア819（BASF ジャパン社製）に変更した以外は同様にして、電子写真感光体103を作製した。

## 【0163】

## 《電子写真感光体104の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に金属酸化物粒子を添加しなかった以外は同様にして、電子写真感光体104を作製した。

40

## 【0164】

## 《電子写真感光体105の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される金属酸化物粒子としてのシリカに対し、表面処理を行わなかった以外は同様にして、電子写真感光体105を作製した。なお、保護層形成用塗布液に添加される、表面処理されていないシリカの含有量は54質量部とした。

## 【0165】

## 《電子写真感光体106、107の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される金属酸化

50

物粒子をそれぞれ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（CIKナノテック社製、個数平均一次粒径：30nm）、SnO<sub>2</sub>（CIKナノテック社製、個数平均一次粒径：20nm）に変更した以外は同様に、電子写真感光体106、107を作製した。

【0166】

《電子写真感光体108の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される光重合開始剤を、イルガキュアOXE01（BASFジャパン社製）とイルガキュア819（BASFジャパン社製）の混合物（質量比3：7）に変更した以外は同様に、電子写真感光体108を作製した。

【0167】

《電子写真感光体109、110（比較例）の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される光重合開始剤をそれぞれ、イルガキュア819（BASFジャパン社製）、イルガキュア379EG（BASFジャパン社製）に変更した以外は同様に、電子写真感光体109、110を作製した。

【0168】

《電子写真感光体111（比較例）の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層形成用塗布液に含有される光重合開始剤を、二分子系光重合開始剤に変更した以外は同様に、電子写真感光体111を作製した。

なお、当該二分子系光重合開始剤としては、HABI（東京化成工業社製、2,2-ビス（2-クロロフェニル）-4,4,5,5-テトラフェニル-1,2-ピイミダゾール）とMBO（東京化成工業社製、2-メルカプトベンゾオキサゾール）の混合物（質量比2：1）を用いた。また、MBOは連鎖移動剤の効果を有し、紫外線照射により励起されてラジカルを発生することなく、増感には寄与しないため、電荷輸送剤とMBOとの組み合わせについては式（A）におけるGを求めている。

【0169】

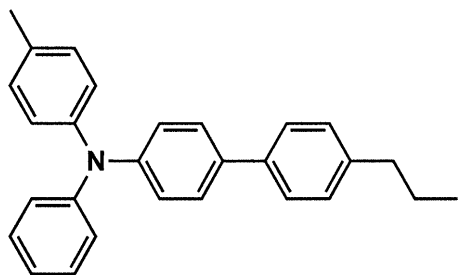
《電子写真感光体112（比較例）の作製》

上記電子写真感光体101の作製において、保護層に含有される電荷輸送剤、光重合開始剤及び金属酸化物粒子をそれぞれ、下記式で表される比較CTM（極大吸収波長：320nm）、イルガキュア819（BASFジャパン社製）、SnO<sub>2</sub>（CIKナノテック社製、個数平均一次粒径：20nm）に変更した以外は同様に、電子写真感光体112を作製した。

【0170】

【化12】

比較CTM



【0171】

《電子写真感光体の評価方法》

上記のようにして作製した各電子写真感光体について、下記の各評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0172】

評価機として、図2に示す画像形成装置100と略同様の構成を有するコニカミノルタ

10

20

30

40

50



社製「bizhub PRESS C1085」を用い、当該評価機に上記作製した各電子写真感光体を搭載して、評価を行った。

【0173】

23・50%RH環境で、画像面積比率15%の文字画像をA4横送りで各300000枚両面連続でプリントを行う耐久試験を行い、下記方法で電位安定性及び耐摩耗性(値)を評価した。

【0174】

(1) 電位安定性の評価

評価機の露光手段における初期(耐久試験前)の帯電電位を $600 \pm 50$  Vに調整し、評価機内のプローブにより耐久試験前後で露光手段電位の変化量(V)を測定し、下記基準に従って評価した。

○ : Vが50V未満(良好)

○ : Vが50~100V(実用上問題なし)

× : Vが100Vより大きい(実用上問題あり)

【0175】

(2) 耐摩耗性の評価

耐久試験前後の感光層の層厚差を測定し、100krot(10万回転)あたりの減耗量を値として算出した。

膜厚測定器としては、渦電流方式の膜厚測定器EDDY560C(HELMUT FISCHER GmbH CO社製)を用いた。また、各電子写真感光体の感光層の均一層厚部分(層形成時における塗布の先端部及び後端部の層厚変動部分を、層厚プロフィールを作製して除く。)をランダムに10か所測定し、その平均値を感光層の層厚とした。

値が0.2μm以下であれば、本発明においては基準を満たすレベルといえる。

【0176】

【表1】

表I

電子写真感光体 No.	電荷輸送剤	光重合開始剤	ΔG [eV]	金属酸化物粒子		評価		備考
				粒子種類	反応性有機基	電位安定性	耐摩耗性(α値) [nm]	
101	CTM-1	イルガキュアOXE01	-0.38	SiO <sub>2</sub>	有	◎	0.14	本発明
102	CTM-3	イルガキュアOXE01	-0.71	SiO <sub>2</sub>	有	○	0.16	本発明
103	CTM-3	イルガキュア819	-0.51	SiO <sub>2</sub>	有	◎	0.18	本発明
104	CTM-1	イルガキュアOXE01	-0.38	—	—	◎	0.20	本発明
105	CTM-1	イルガキュアOXE01	-0.38	SiO <sub>2</sub>	無	◎	0.18	本発明
106	CTM-1	イルガキュアOXE01	-0.38	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	○	0.14	本発明
107	CTM-1	イルガキュアOXE01	-0.38	SnO <sub>2</sub>	有	○	0.15	本発明
108	CTM-1	イルガキュアOXE01	-0.38	SiO <sub>2</sub>	有	◎	0.20	本発明
		イルガキュア819	-0.18					
109	CTM-1	イルガキュア819	-0.18	SiO <sub>2</sub>	有	◎	3.30	比較例
110	CTM-1	イルガキュア379EG	0.65	SiO <sub>2</sub>	有	◎	4.10	比較例
111	CTM-1	HABI	-0.55	SiO <sub>2</sub>	有	○	0.41	比較例
		MBO	—					
112	比較CTM	イルガキュア819	-0.72	SnO <sub>2</sub>	有	×	0.13	比較例

【0177】

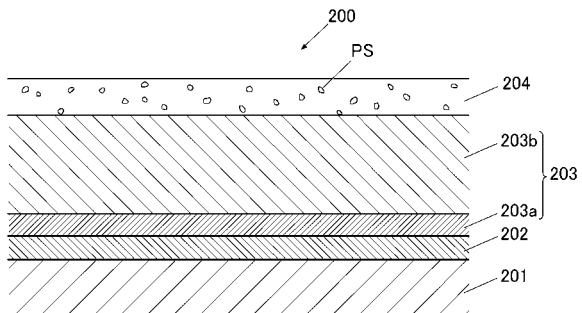
表Iに示すように、電子写真感光体101~108は、電子写真感光体109~112と比較して、電位安定性に優れ、かつ耐摩耗性が高いことが分かる。

【符号の説明】

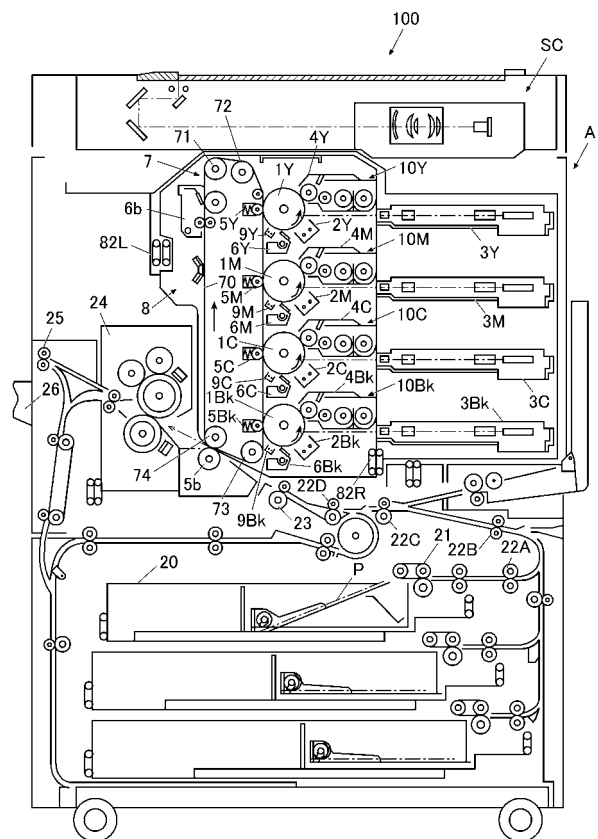
【0178】

- 100 画像形成装置
- 200 電子写真感光体
- 201 導電性支持体
- 202 感光層
- 203 保護層
- PS 金属氧化物粒子

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 BA12 BA13 BA58 BB07 BB08 BB59 CA06 CA33  
CA37 EA18 FA03