

(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2007-137846
(P2007-137846A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 217/92 (2006.01)	C07C 217/92 CSP	2H068
G03G 5/07 (2006.01)	G03G 5/07 101	4H006
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/147 504	
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/06 313	
	G03G 5/147 502	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 28 頁)		

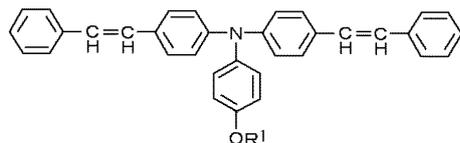
(21) 出願番号 特願2005-336505 (P2005-336505)	(71) 出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日 平成17年11月22日 (2005.11.22)	(74) 代理人 100105681 弁理士 武井 秀彦
(特許庁注：以下のものは登録商標)	(74) 代理人 100119437 弁理士 吉村 康男
1. テフロン	(72) 発明者 田村 宏 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
	(72) 発明者 鈴木 哲郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニレンビニレン化合物、これを用いた電子写真感光体、画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

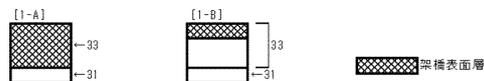
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐摩耗性、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好であるほか、特に架橋表面層の全層にわたり均一な硬化による膜の平滑性に優れ、クリアな架橋表面層の感光層を形成することにより、クリーニング特性が良好で、高耐久性を有し、かつ長期間にわたり高画質化を実現した電子写真感光体を提供する。

【解決手段】一般式1で示されるフェニレンビニレン化合物、これを用いた電子写真感光体。



一般式 1



(R¹ は炭素数 1 から 16 のアルキル基を表わす。)

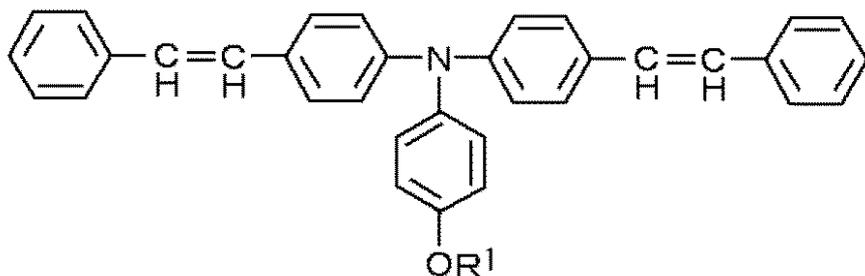
【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 1 で示されることを特徴とするフェニレンビニレン化合物。

【化 1】



一般式 1

10

(式中、R¹ は炭素数 1 から 16 のアルキル基を表わす。)

【請求項 2】

前記一般式 1 で示される化合物とアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから形成された感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

前記一般式 1 で示される化合物が感光層の最上層に用いられたことを特徴とする電子写真感光体。

20

【請求項 4】

前記一般式 1 で示される化合物とアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有するラジカル重合性モノマーとが感光層の最上層に用いられたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 5】

少なくとも、帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備した画像形成装置において、該電子写真感光体が請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のものであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも 1 つの手段とを一体的に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐摩耗性が高く、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好な感光層を用いることにより、高耐久性を有し、かつ長期間にわたり高画質化を実現した電子写真感光体に関する。また、それらは長寿命、高性能な感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、有機感光体 (OPC) は良好な性能、様々な利点から無機感光体に代わり複写機、ファクシミリ、レーザプリンタ及びこれらの複合機に多く用いられている。この理由としては、例えば (i) 光吸収波長域の広さ及び吸収量の大きさ等の光学特性、(ii) 高感度、安定な帯電特性等の電気的特性、(iii) 材料の選択範囲の広さ、(iv) 製造の容易さ、(v) 低コスト、(vi) 無毒性、等が挙げられる。

一方、最近画像形成装置の小型化から感光体の小径化が進み、機械の高速化やメンテナンスフリーの動きも加わり、感光体の高耐久化が切望されるようになってきた。この観点からみると、有機感光体は、表面層が低分子電荷輸送材料と不活性高分子を主成分として

50

いるため一般に柔らかく、電子写真プロセスにおいて繰り返し使用された場合、現像システムやクリーニングシステムによる機械的な負荷により摩耗が発生しやすいという欠点を有している。加えて高画質化の要求からトナー粒子の小粒径化に伴いクリーニング性を挙げる目的でクリーニングブレードのゴム硬度の上昇と当接圧力の上昇が余儀なくされ、このことも感光体の摩耗を促進する要因となっている。このような感光体の摩耗は、感度の劣化、帯電性の低下などの電気的特性を劣化させ、画像濃度低下、地肌汚れ等の異常画像の原因となる。また、摩耗が局所的に発生した傷は、クリーニング不良によるスジ状汚れ画像をもたらす。現状では感光体の寿命はこの摩耗や傷が律速となり、交換に至っている。

したがって、有機感光体の高耐久化においては前述の摩耗量を低減することが不可欠であり、これが当分野でもっとも解決が迫られている課題である。

10

【0003】

感光層の耐摩耗性を改良する技術としては、(1)表面層に硬化性バインダーを用いたもの(例えば、特許文献1参照)、(2)高分子型電荷輸送物質を用いたもの(例えば、特許文献2参照)、(3)表面層に無機フィラーを分散させたもの(例えば、特許文献3参照)等が挙げられる。これらの技術のうち、(1)の硬化性バインダーを用いたものは、電荷輸送物質との相溶性が悪いためや重合開始剤、未反応残基などの不純物により残留電位が上昇し画像濃度低下が発生し易い傾向がある。また、(2)の高分子型電荷輸送物質を用いたものは、ある程度の耐摩耗性向上が可能であるものの、有機感光体に求められている耐久性を十二分に満足させるまでには至っていない。また、高分子型電荷輸送物質は材料の重合、精製が難しく高純度なものが得にくい材料間の電気的特性が安定しにくい。更に塗工液が高粘度となる等の製造上の問題を起こす場合もある。(3)の無機フィラーを分散させたものは、通常低分子電荷輸送物質を不活性高分子に分散させた感光体に比べ高い耐摩耗性が発揮されるが、無機フィラー表面に存在するトラップにより残留電位が上昇し、画像濃度低下が発生し易い傾向にある。また、感光体表面の無機フィラーとバインダー樹脂の凹凸が大きい場合には、クリーニング不良が発生し、トナーフィルミングや画像流れの原因となることがある。これら(1)~(3)の技術では、有機感光体に求められる電気的な耐久性、機械的な耐久性をも含めた総合的な耐久性を十二分に満足するには至っていない。

20

更に、(1)の耐摩耗性と耐傷性を改良するために多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させた感光体も知られている(例えば、特許文献4参照)。しかし、この感光体においては、感光層上に設けた保護層に、この多官能のアクリレートモノマー硬化物を含有させる旨の記載があるものの、この保護層においては、電荷輸送物質を含有せしめてもよいことが記載されているのみで具体的な記載はなく、しかも、単に表面層に低分子の電荷輸送物を含有させた場合には、上記硬化物との相溶性の問題があり、これにより、低分子電荷輸送物質の析出、白濁現象が起こり、機械強度も低下してしまうことがあった。

30

さらに、この感光体は、具体的には高分子バインダーを含有した状態でモノマーを反応させるため、硬化が十分に進行しないことや、硬化物とバインダー樹脂との相溶性の問題があり、硬化時に相分離による表面凹凸が生じクリーニング不良を引き起こす傾向が見られた。

【0004】

これらに代わる感光層の耐摩耗技術として、炭素-炭素二重結合を有するモノマーと、炭素-炭素二重結合を有する電荷輸送材及びバインダー樹脂からなる塗工液を用いて形成した電荷輸送層を設けることが知られており(例えば、特許文献5参照)、このバインダー樹脂には、炭素-炭素二重結合を有し、上記電荷輸送剤に対して反応性を有するものと、上記二重結合を有せず反応性を有しないものが含まれる。この感光体は耐摩耗性と良好な電気的特性を両立しており注目されるが、バインダー樹脂として反応性を有しないものを使用した場合においては、バインダー樹脂と、上記モノマーと電荷輸送剤との反応により生成した硬化物との相溶性が悪く、層分離から架橋時に表面凹凸が生じ、クリーニング不良を引き起こす傾向が見られた。また、上記したように、この場合バインダー樹脂がモノマーの硬化を妨げるほか、この感光体において使用される上記モノマーとして具体的に

40

50

記載されているものは2官能性のものであり、この2官能性モノマーでは官能基数が少なく十分な架橋密度が得られず、これらの点で耐摩耗性の点では未だ満足するには至らなかった。また、反応性を有するバインダーを使用した場合においても、上記モノマーおよび上記したバインダー樹脂に含有される官能基数の低さから、上記電荷輸送物質の結合量と架橋密度との両立は難しく、電気特性及び耐摩耗性も充分とは言えないものであった。

また、同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を硬化した化合物を含有する感光層も知られている(例えば、特許文献6参照)。

しかし、この感光層は嵩高い正孔輸送性化合物が二つ以上の連鎖重合性官能基を有するため硬化物中に歪みが発生し内部応力が高くなり、表面層の荒れや経時におけるクラックが発生しやすい場合がある。

ポリアリレンビニレン化合物は知られている(例えば、特許文献7参照)が、耐摩耗性では十分とはいえない、また、アリレンビニレン化合物が知られている(例えば、特許文献8参照)が、分子量が大きくなるが高分子量とはいえず機械的耐久性には劣る。

これら従来技術における電荷輸送性構造を化学結合させた架橋感光層を有する感光体、あるいはアリレンビニレン化合物を含有した感光体においても、現状では十分な総合特性を有しているとは言えない。

10

20

30

40

50

【0005】

【特許文献1】特開昭56-48637号公報

【特許文献2】特開昭64-1728号公報

【特許文献3】特開平4-281461号公報

【特許文献4】特許第3262488号公報

【特許文献5】特許第3194392号公報

【特許文献6】特開2000-66425号公報

【特許文献7】特開2004-133063号公報

【特許文献8】特開2005-156797号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、耐摩耗性、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好であるほか、特に架橋表面層の全層にわたり均一な硬化による膜の平滑性に優れ、クリアな架橋表面層の感光層を形成することにより、クリーニング特性が良好で、高耐久性を有し、かつ長期間にわたり高画質化を実現した電子写真感光体を提供することであり、また、それらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することである。

【課題を解決するための手段】

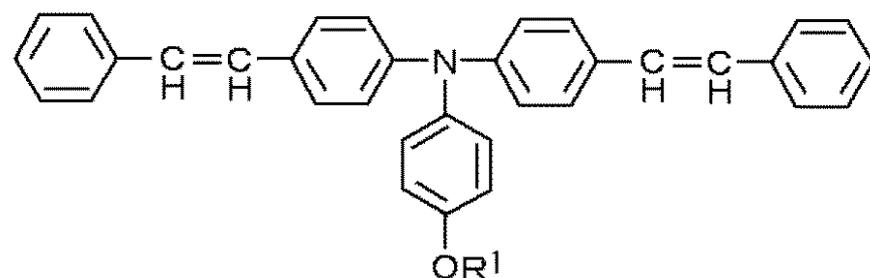
【0007】

上記課題は、本発明の(1)~(6)によって解決される。

(1)「下記一般式1で示されることを特徴とするフェニレンビニレン化合物；

【0008】

【化1】



一般式1

(式中、R¹は炭素数1から16のアルキル基を表わす。)

(2) 「前記一般式1で示される化合物とアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有するラジカル重合性モノマーとから形成された感光層を有することを特徴とする電子写真感光体」、

(3) 「前記一般式1で示される化合物が感光層の最上層に用いられたことを特徴とする電子写真感光体」、

(4) 「前記一般式1で示される化合物とアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有するラジカル重合性モノマーとが感光層の最上層に用いられたことを特徴とする電子写真感光体」、

(5) 「少なくとも、帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および電子写真感光体を具備した画像形成装置において、該電子写真感光体が前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載のものであることを特徴とする画像形成装置」、

(6) 「前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、クリーニング手段より選ばれる少なくとも1つの手段とを一体的に支持し、画像形成装置本体に着脱自在であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」

10

【発明の効果】

【0009】

本発明により、耐摩耗性、耐傷性が高く、且つ電気的特性が良好であるほか、特に架橋表面層の全層にわたり均一な硬化による膜の平滑性に優れ、クリアな架橋表面層の感光層を形成することにより、クリーニング特性が良好で、高耐久性を有し、かつ長期間にわたり高画質化を実現した電子写真感光体を提供することができ、また、それらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

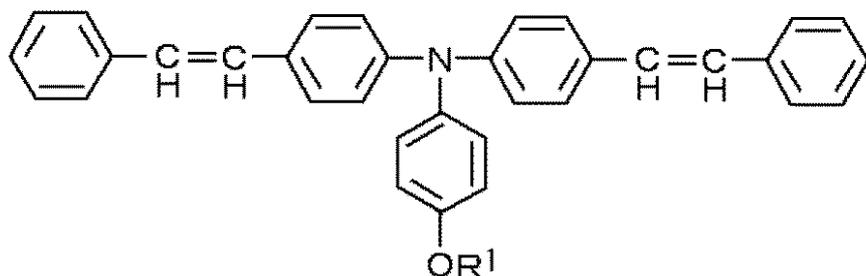
【0010】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、感光層の表面層が少なくとも下記一般式1のフェニレンビニレン基をもつトリフェニルアミン化合物を含有させた高感度感光体を提供するものである。

【0011】

【化2】

30



一般式1

【0012】

R¹ は炭素数1～16の直鎖、あるいは分岐のアルキル基であり、具体例としてメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-ペンタン、tert-ペンタン、n-ヘキサン、4-メチルペンタン、n-ヘプタン、iso-ヘプタン、n-オクタン、iso-オクタン、2-エチルヘキシル、n-ノナン、n-デカン、iso-デカン、n-ウンデカン、iso-ウンデカン、n-ドデカン、iso-ドデカン、n-トリデカン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン等が挙げられる。

40

一般式1で示されるフェニレンビニレン化合物は高感度であり、これらアルキル基はフィルムの相溶性の向上、フィルムの弾性率を向上させる、硬化時の体積収縮による応力を緩和し、クラック、シワのない平滑なクリアなフィルムを形成させていることが考えられる、また長鎖アルキル基置換による摩擦抵抗が低下する傾向をもつ。

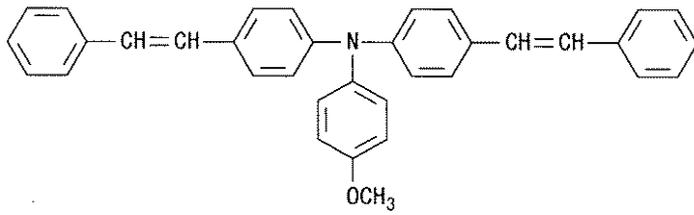
50

具体例として下記化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0013】

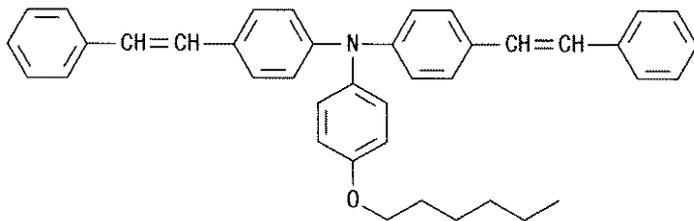
【化3】

No. 1



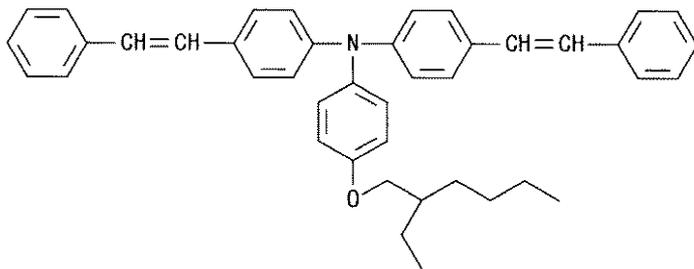
10

No. 2



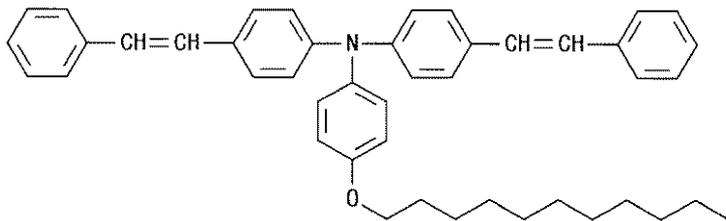
20

No. 3



30

No. 4

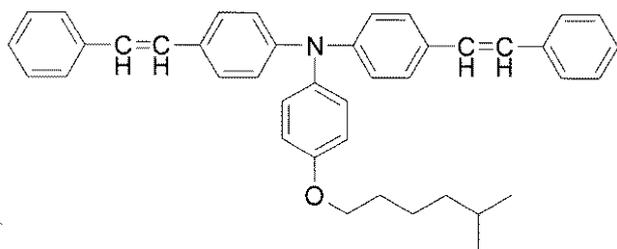


40

【0014】

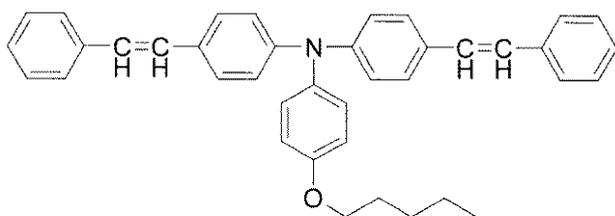
【化 4】

No. 5



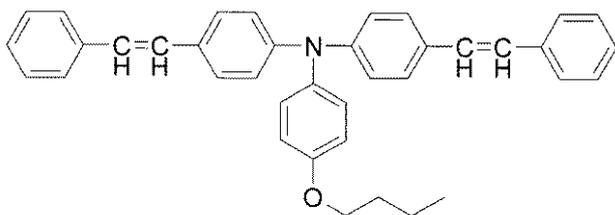
10

No. 6



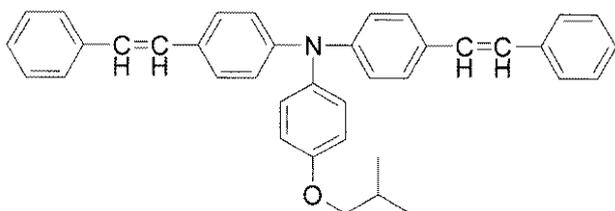
20

No. 7



30

No. 8

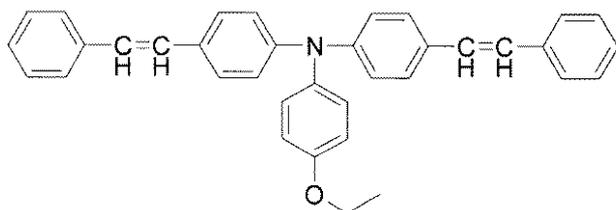


40

【 0 0 1 5 】

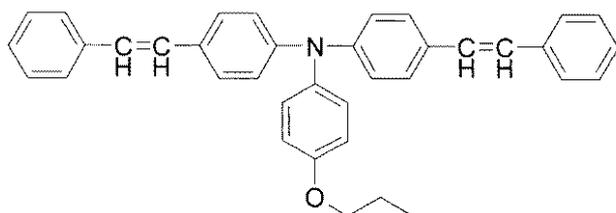
【化5】

No. 9



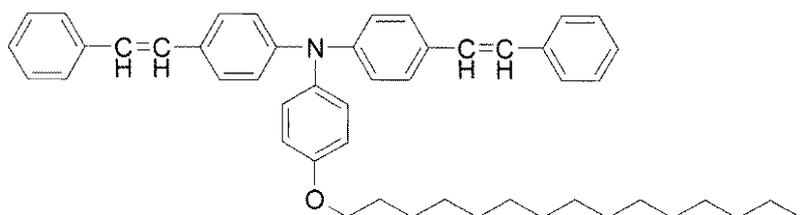
10

No. 10



20

No. 11

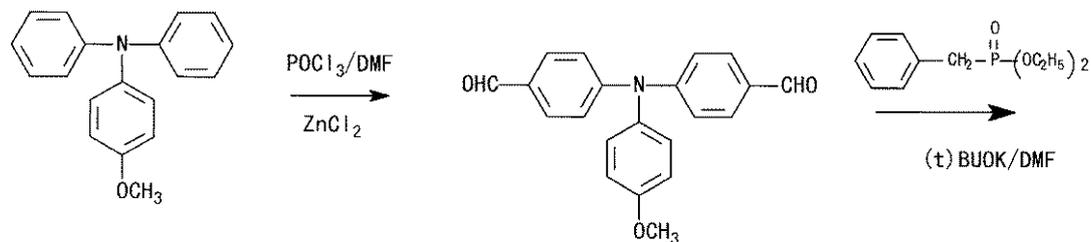


30

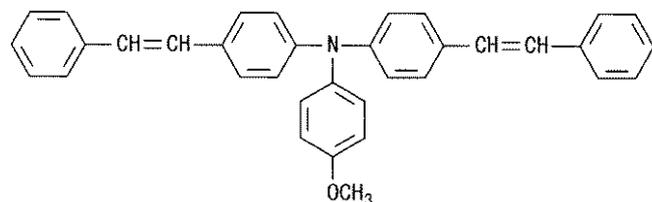
前記No. 1化合物の合成法は下記反応式で示される。

【0016】

【化6】



40

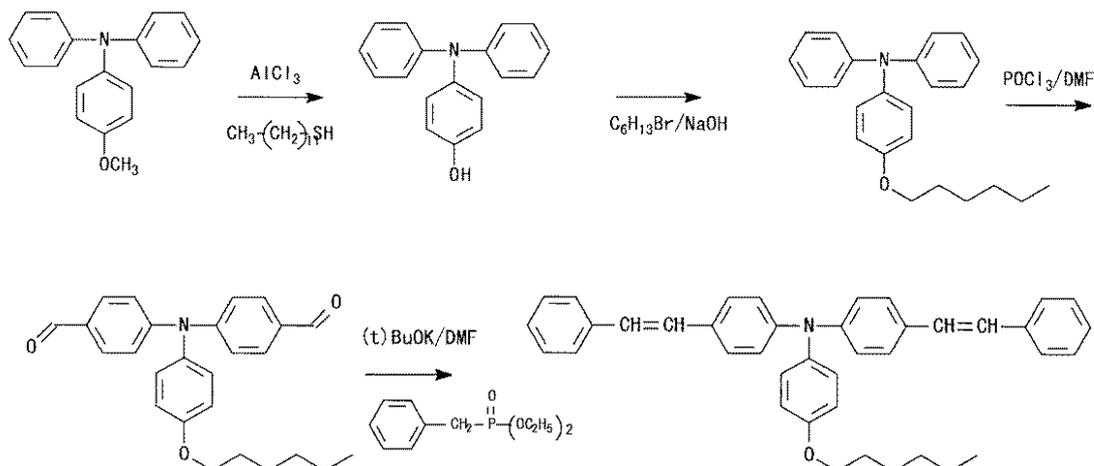


50

また、上記 No. 2 化合物の合成法は下記反応式で示される。

【0017】

【化7】



10

【0018】

< 合成例 1 >

[N , N - (4 , 4 ' - ジフォルミルジフェニル) - p - アニソールの合成]

DMF 11.53 g (0.03585 × 4.4 モル)、トルエン 30 ml を四径フラスコに取り、攪拌し 0 ~ 5 に冷却してオキシ塩化リン 24.2 g (0.03585 × 4.4 モル) を 30 分で滴下し、次いで N , N - ジフェニル - p - アニソール 9.87 g (0.03585 モル) のトルエン 50 ml 溶液を 20 分で滴下し、その中に塩化亜鉛 4.88 g (0.03585 モル) を加え 20 で 1 時間、80 で 50 時間反応した。反応後、水 200 ml 中に注ぎ、20% 水酸化ナトリウム水溶液で弱アルカリ性としてトルエン 200 ml で 2 回抽出して、抽出液を 200 ml 水で 2 回洗浄後硫酸マグネシウムで脱水して、減圧下トルエンを除き、シリカゲル (ワコー純薬 C - 200) とトルエン : 酢酸エチル = 4 : 1 Vol . でカラムクロマトしてジフォルミル体 7.03 g を得た。m . p . : 105.5 ~ 106 (I . R . : No . 1 (図 5 参照))

20

30

【0019】

[ビス - N , N - (4 - スチリル - フェニル) - p - アニソールの合成]

上記ジフォルミル体 5 g (0.015 モル)、ベンジルホスホン酸ジエチル (東京化成) 8.2 g (0.03 × 1.2 モル)、脱水 DMF 40 ml を四径フラスコに取り、攪拌し、25 ~ 28 で (tert) プチルオキシカリウムを 30 分で加えた、その後室温で 2 時間、40 で 2 時間反応した、反応液を水 200 ml 中に注ぎ、酢酸で酸性として析出物を濾別して、水 200 ml で洗浄後、乾燥して、シリカゲルとトルエンでカラムクロマトし、シクロヘキサン : エタノールから再結晶してスチリル体を得た。収量 5.29 g、m . p . : 174 ~ 175.5 (I . R . : No . 2 (図 6 参照))

40

【0020】

< 合成例 2 >

[4 - ヒドロキシトリフェニルアミンの合成]

N , N - ジフェニル - p - アニソール 20 g (0.0726 モル)、(n) ドデシルメルカプタン 44.1 g を四径フラスコに取り、20 で攪拌し、塩化アルミニウム 29 g (0.0726 × 3 モル) 1 時間で加えた、その後 2 時間反応して 300 ml の水に注ぎ、酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出し、抽出液を水 100 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水し、減圧下溶媒を留去した後シリカゲルとトルエンでカラムクロマト分離した。収量 18 g、m . p . : 131 ~ 132

【0021】

[4 - (n) ヘキシルオキシトリフェニルアミンの合成]

50

上記ヒドロキシ体 3 g、ジオキサン 15 ml、水酸化ナトリウム 0.55 g の水 4 ml 溶液を四径フラスコに取り、70 に加熱、攪拌し、(n) 1-ブロムヘキサン 1.58 g を 30 分で滴下し、15 時間反応した、反応液を水 150 に注ぎ、トルエン 100 ml で 2 回抽出し、100 ml 水で洗浄後、硫酸マグネシウムで脱水後、減圧下溶媒を留去した後シリカゲル(ワコー純薬 C-300)とトルエン:n-ヘキサン=1:3 vol. でカラムクロマト精製した。無色オイル状で収量 2 g であった。(I.R.: No. 3 (図 7 参照))

【0022】

[N, N-(4, 4'-ジフォルミルジフェニル)-p-ヘキシルオキシアニリンの合成]

DMF 50 g を四径フラスコに取り、0~5 に冷却し、オキシ塩化リン 39.7 g (0.0518 x 5 モル) を 1 時間で滴下し、その後室温に昇温し、上記ヘキシルオキシ体 17.9 g (0.0518 モル)、トルエン 30 ml 溶液を 1 時間かけて滴下した、その後塩化亜鉛 14.1 g (0.0518 x 2 モル) を添加し、35 時間 85 で反応した。反応液は 300 ml の水に注ぎ、20% 水酸化ナトリウム水溶液で弱アルカリ性とし、酢酸エチル 200 ml で 2 回抽出し、水 200 ml で 2 回洗浄後、硫酸マグネシウムで脱水後、減圧下溶媒を留去し、シリカゲルとトルエン:酢酸エチル=10:1 vol 溶媒でカラムクロマト精製した。黄色オイル状 15 g、(I.R.: No. 4 (図 8 参照))、¹H NMR (CDCl₃) 9.87 (s, 2H)、7.74-7.77 (d, 4H)、7.15-7.18 (d, 4H)、7.08-7.12 (d, 2H)、6.9-6.95 (d, 2H)、1.77-1.84 (q, 2H)、1.44-1.52 (q, 2H)、1.32-1.38 (m, 4H)、0.9-0.94 (t, 3H)

【0023】

[N, N-(4, 4'-ジフォルミルジフェニル)-p-2-エチルヘキシルオキシアニリンの合成]

N, N-(4, 4'-ジフォルミルジフェニル)-p-ヘキシルオキシアニリンの合成と同様にして合成した。I.R.: No. 5 (図 9 参照) ¹H NMR (CDCl₃) 9.87 (s, 2H)、7.75 (d, 4H)、7.25 (d, 4H)、7.1 (d, 2H)、6.9 (d, 2H)、3.87 (d, 2H)、1.53 (m, 1H) 1.33-1.55 (m, 8H)、0.9-0.97 (m, 6H)

【0024】

[ビス-N, N-(4-スチリル-フェニル)-p-ヘキシルオキシアニリンの合成]

ジフォルミル体 3.3 g (8.2 mmol)、ベンジルホスホン酸エチル 4.1 g (8.2 x 2.2 mmol)、DMF 20 ml を四径フラスコにとり攪拌下、24 で (tert) ブチルオキシカリウム 2.2 g (8.2 x 2.4 mmol) を 30 分で加え、その後 40 で 4 時間反応した、その後水 150 ml 中に注ぎ酢酸で酸性にし、トルエン 100 ml で 2 回抽出し、溶液は 2 回水洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水後減圧下溶媒を除去し、シリカゲルとシクロヘキサン:トルエン=2:1 vol. でカラムクロマト精製し、溶媒を除去後エタノールを加え晶析させた。収量は 2.7 g ガラス状 I.R.: No. 6 (図 10 参照)

【0025】

<合成例 3>

[ビス-N, N-(4-スチリル-フェニル)-p-2-エチルヘキシルオキシアニリンの合成]

ビス-N, N-(4-スチリル-フェニル)-p-ヘキシルオキシアニリンの合成と同様にして行なった。I.R.: No. 7 (図 11 参照)

【0026】

上記一般式 1 と共にアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有するラジカル重合性モノマーとで感光層を形成する。アクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基化合物は 2 官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはジエチレン

10

20

30

40

50

グリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等; 3官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、脂肪族トリ(メタ)アクリレート等; 4官能のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、脂肪族テトラ(メタ)アクリレート等が挙げられ; 5官能以上のモノマー、オリゴマー、ポリマーとしてはジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の他、ポリエステル骨格、ウレタン骨格、フォスファゼン骨格を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。本発明では、上記モノマーを1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

10

一般式1の化合物1部に対してアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物0.6~1.2部の混合比率で調合される。0.6以下であるとフィルム強度の低下、1.2部以上であると感度低下、残留電位上昇が確認される。

【0027】

一般式1とアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基化合物をラジカル重合させるには熱重合開始剤、あるいは、または光重合開始剤を含有させ硬化させる。熱重合開始剤、及び光重合開始剤として以下のものが挙げられる。

熱重合開始剤としては、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、p-クロルベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルオキシ)-ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(ジt-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、トリス-(t-ブチルパーオキシ)トリアジン、1,1-ジt-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジt-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、4,4-ジ-t-ブチルパーオキシバレリックアシッドn-ブチルエステル、2,2-ビス(4,4-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジt-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジt-ブチルパーオキシトリメチルアジベートなどの過酸化物、あるいはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキシルニトリルなどのアゾ系が使用される。

20

30

【0028】

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-2-モルフォリノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、などのアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4-ベンゾイルベンゼン

40

50

、などのベンゾフェノン系光重合開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、などのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10-フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物が挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

10

【0029】

これらの熱重合開始剤、光重合開始剤はそれぞれ処方液中に添加され、熱重合開始剤の1種又は2種以上、あるいは光重合開始剤の1種又は2種以上混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物100重量部に対し、0.5~40重量部、好ましくは1~20重量部である。熱重合開始剤の半減期は80以上が好ましく、50以下であると塗工液の保存性が悪くなり、硬化する。

【0030】

更に、本発明の塗工液は必要に応じて各種可塑剤(応力緩和や接着性向上の目的)、レベリング剤、ラジカル反応性を有しない低分子電荷輸送物質などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂に使用されているものが利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し20重量%以下、好ましくは10%以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し3重量%以下が適当である。

20

【0031】

本発明の塗工液は、一般式1とアクリロイルオキシ基及び/又はメタクリロイルオキシ基化合物ラジカル重合性化合物を含有する塗工液を塗布、硬化することにより形成される。かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

30

40

【0032】

本発明においては、かかる塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、架橋表面層を形成するものであるが、このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線がある。熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗工表面側あるいは支持体側から加熱することによって行なわれる。加熱温度は80以上、170以下が好ましく、80未満では反応速度が遅く、完全に反応が終了しない。170より高温では反応が不均一に進行し架

50

橋表面層中に大きな歪みが発生する。硬化反応を均一に進めるために、50 未満の比較的低温で加熱後、更に100 以上に加温し反応を完結させる方法も有効である。光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。照射光量は $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上、 $1000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 未満では硬化反応に時間を要する。 $1000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ より強いと反応の進行が不均一となり、架橋表面層の荒れが激しくなる。放射線のエネルギーとしては電子線を用いるものが挙げられる。これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱と光のエネルギーを用いたものが有用である。

本発明の光硬化開始剤と熱硬化開始剤を添加した系では、光エネルギー、熱エネルギーのどちらを先に与えても良く、また高圧水銀灯などの光エネルギーを与えた時には被射物は高温になり、80 以上になり、それで熱重合硬化が進行する。

本発明の架橋表面層の膜厚は、架橋表面層が用いられる感光体の層構造によって異なるため、層構造とともに以降に記載する。

【0033】

以下、本発明をその層構造に従い説明する。

< 電子写真感光体の層構造について >

本発明に用いられる電子写真感光体を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明の電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する感光層(33)が設けられた単層構造の感光体である。架橋表面層が感光層全体の場合を示したのが図1-Aであり、架橋表面層が感光層の表面部分である場合を示したのが図1-Bである。

図2は、導電性支持体(31)上に、電荷発生機能を有する電荷発生層(35)と、電荷輸送物機能を有する電荷輸送層(37)とが積層された積層構造の感光体である。架橋表面層が電荷輸送層全体の場合を示すのが図2-Aであり、架橋表面層が電荷輸送層の表面部分である場合を示すのが図2-Bである。

【0034】

< 導電性支持体について >

導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを押出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理を施した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0035】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体(31)として用いることができる。

この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、また、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などが挙げられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラ

10

20

30

40

50

ヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

【0036】

<感光層について>

次に感光層について説明する。感光層は積層構造でも単層構造でもよい。

積層構造の場合には、感光層は電荷発生機能を有する電荷発生層と電荷輸送機能を有する電荷輸送層とから構成される。また、単層構造の場合には、感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層である。

【0037】

以下、積層構造の感光層及び単層構造の感光層のそれぞれについて述べる。

<感光層が電荷発生層と電荷輸送層からなるもの>

(電荷発生層)

電荷発生層(35)は、電荷発生機能を有する電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を併用することもできる。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

無機系材料には、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレン-テルル、セレン-テルル-ハロゲン、セレン-ヒ素化合物や、アモルファス・シリコン等が挙げられる。アモルファス・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーブしたものが良好に用いられる。

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノ系顔料、キノイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノ及びナフトキノ系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0038】

電荷発生層(35)に必要なに応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。また、電荷発生層のバインダー樹脂として上述のバインダー樹脂の他に、電荷輸送機能を有する高分子電荷輸送物質、例えば、アリアルアミン骨格やベンジジン骨格やヒドラゾン骨格やカルバゾール骨格やスチルベン骨格やピラゾリン骨格等を有するポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリシロキサン、アクリル樹脂等の高分子材料やポリシラン骨格を有する高分子材料等を用いることができる。

【0039】

前者の具体的な例としては、特開平01-001728号公報、特開平01-009964号公報、特開平01-013061号公報、特開平01-019049号公報、特開平01-241559号公報、特開平04-011627号公報、特開平04-175337号公報、特開平04-183719号公報、特開平04-225014号公報、特開

10

20

30

40

50

平04 - 230767号公報、特開平04 - 320420号公報、特開平05 - 232727号公報、特開平05 - 310904号公報、特開平06 - 234836号公報、特開平06 - 234837号公報、特開平06 - 234838号公報、特開平06 - 234839号公報、特開平06 - 234840号公報、特開平06 - 234841号公報、特開平06 - 239049号公報、特開平06 - 236050号公報、特開平06 - 236051号公報、特開平06 - 295077号公報、特開平07 - 056374号公報、特開平08 - 176293号公報、特開平08 - 208820号公報、特開平08 - 211640号公報、特開平08 - 253568号公報、特開平08 - 269183号公報、特開平09 - 062019号公報、特開平09 - 043883号公報、特開平09 - 71642号公報、特開平09 - 87376号公報、特開平09 - 104746号公報、特開平09 - 110974号公報、特開平09 - 110976号公報、特開平09 - 157378号公報、特開平09 - 221544号公報、特開平09 - 227669号公報、特開平09 - 235367号公報、特開平09 - 241369号公報、特開平09 - 268226号公報、特開平09 - 272735号公報、特開平09 - 302084号公報、特開平09 - 302085号公報、特開平09 - 328539号公報等に記載の電荷輸送性高分子材料が挙げられる。

また、後者の具体例としては、例えば特開昭63 - 285552号公報、特開平05 - 19497号公報、特開平05 - 70595号公報、特開平10 - 73944号公報等に記載のポリシリレン重合体が例示される。

また、電荷発生層(35)には低分子電荷輸送物質を含有させることができる。

【0040】

電荷発生層(35)に併用できる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、たとえばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフエン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフエン-5,5-ジオキサイド、ジフェノキノ誘導体などの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。正孔輸送物質としては、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、プタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0041】

電荷発生層(35)を形成する方法には、真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャストリング法とが大きく挙げられる。

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、上述した無機系材料、有機系材料が良好に形成できる。

また、後述のキャストリング法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、ジオキサソラン、ジオキサソラン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソール、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンド

ミル、ビーズミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。また、必要に応じて、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のレベリング剤を添加することができる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ブレードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が適当であり、好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0042】

(電荷輸送層について)

電荷輸送層(37)は電荷輸送機能を有する層で、本発明の電荷輸送性構造を有する架橋表面層は電荷輸送層として有用に用いられる。架橋表面層が電荷輸送層(37)の全体である場合、前述の架橋表面層作製方法に記載したように電荷発生層(35)上に本発明のラジカル重合性組成物(電荷輸送性構造を有しないラジカル重合性モノマー及び1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物;以下同じ)を含有する塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。このとき、架橋表面層の膜厚は、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である。 $10 \mu\text{m}$ より薄いと十分な帯電電位が維持できず、 $30 \mu\text{m}$ より厚いと硬化時の体積収縮により下層との剥離が生じやすくなる。

また、架橋表面層が電荷輸送層(37)の表面部分に形成され、電荷輸送層(37)が積層構造である場合、電荷輸送層の下層部分は電荷輸送機能を有する電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層(35)上に塗布、乾燥することにより形成し、この上に上記本発明のラジカル重合性組成物を含有する塗工液を塗布し、外部エネルギーにより架橋硬化させる。

電荷輸送物質としては、前記電荷発生層(35)に記載した電子輸送物質、正孔輸送物質及び高分子電荷輸送物質を用いることができる。前述したように高分子電荷輸送物質を用いることにより、表面層塗工時の下層の溶解性を低減でき、とりわけ有用である。

【0043】

結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、 $20 \sim 300$ 重量部、好ましくは $40 \sim 150$ 重量部が適当である。但し、高分子電荷輸送物質を用いる場合は、単独でも結着樹脂との併用も可能である。

【0044】

電荷輸送層の下層部分の塗工に用いられる溶媒としては前記電荷発生層と同様なものが使用できるが、電荷輸送物質及び結着樹脂を良好に溶解するものが適している。これらの溶剤は単独で使用しても2種以上混合して使用しても良い。また、電荷輸送層の下層部分の形成には電荷発生層(35)と同様な塗工法が可能である。

また、必要により可塑剤、レベリング剤を添加することもできる。

電荷輸送層の下層部分に併用できる可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して $0 \sim 30$ 重量部程度が適当である。

電荷輸送層の下層部分に併用できるレベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、結着樹脂100重量部に対して $0 \sim 1$ 重量部程度が適当である。

10

20

30

40

50

電荷輸送層の下層部分の膜厚は、5 ~ 40 μm 程度が適当であり、好ましくは10 ~ 30 μm 程度が適当である。

【0045】

架橋表面層が電荷輸送層(37)の表面部分である場合、前述の架橋表面層作製方法に記載したように、かかる電荷輸送層の下層部分上に本発明のラジカル重合性組成物を含有する塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、熱や光の外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。このとき、架橋表面層の膜厚は、1 ~ 20 μm 、好ましくは2 ~ 10 μm である。1 μm より薄いと膜厚ムラによって耐久性がバラツキ、20 μm より厚いと電荷輸送層全体の膜厚が厚くなり電荷の拡散から画像の再現性が低下する。

【0046】

<感光層が単層のもの>

単層構造の感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層で、本発明の電荷輸送性構造を有する架橋表面層は電荷発生機能を有する電荷発生物質を含有させることにより、単層構造の感光層として有用に用いられる。上記の電荷発生層のキャスト形成方法に記載したように、電荷発生物質をラジカル重合性組成物を含有する塗工液と共に分散し、導電性支持体(31)上に塗布、必要に応じて乾燥後、光と熱エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。なお、電荷発生物質はあらかじめ溶媒と共に分散した液を本架橋表面層用塗工液に加えてもよい。このとき、架橋表面層の膜厚は、10 ~ 30 μm 、好ましくは10 ~ 25 μm である。10 μm より薄いと十分な帯電電位が維持できず、30 μm より厚いと硬化時の体積収縮により導電性基体または下引き層との剥離が生じやすくなる。

【0047】

また、架橋表面層が単層構造の感光層の表面部分である場合、感光層の下層部分は電荷発生機能を有する電荷発生物質と電荷輸送機能を有する電荷輸送物質と結着樹脂を適当な溶媒に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤等を添加することもできる。電荷発生物質の分散方法、それぞれ電荷発生物質、電荷輸送物質、可塑剤、レベリング剤は前記電荷発生層(35)、電荷輸送層(37)において既に述べたものと同様なものが使用できる。結着樹脂としては、先に電荷輸送層(37)の項で挙げた結着樹脂のほかに、電荷発生層(35)で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。また、先に挙げた高分子電荷輸送物質も使用可能で、架橋表面層への下層感光層組成物の混入を低減できる点で有用である。かかる感光層の下層部分の膜厚は、5 ~ 30 μm 程度が適当であり、好ましくは10 ~ 25 μm 程度が適当である。

【0048】

架橋表面層が単層構造の感光層の表面部分である場合、前述のようにかかる感光層の下層部分上に本発明のラジカル重合性組成物と電荷発生物質を含有する塗工液を塗布、必要に応じて乾燥後、熱と光の外部エネルギーにより硬化し、架橋表面層を形成する。このとき、架橋表面層の膜厚は、1 ~ 20 μm 、好ましくは2 ~ 10 μm である。1 μm より薄いと膜厚ムラによって耐久性のバラツキが生じる。

単層構造の感光層中に含有される電荷発生物質は感光層全量に対し1 ~ 30重量%が好ましく、感光層の下層部分に含有される結着樹脂は全量の20 ~ 80重量%、電荷輸送物質は10 ~ 70重量部が良好に用いられる。

【0049】

<中間層について>

本発明の感光体においては、架橋表面層が感光層の表面部分となる場合、架橋表面層と下層感光層の間に中間層を設けることが可能である。この中間層はラジカル重合性組成物を含有する架橋表面層中に下部感光層組成物の混入により生ずる、硬化反応の阻害や架橋表面層の凹凸を防止する。また、下層の感光層と表面架橋層の接着性を向上させることも可能である。

中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリ

10

20

30

40

50

アミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗工法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05~2μm程度が適当である。

【0050】

<下引き層について>

本発明の感光体においては、導電性支持体(31)と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアク
10
リル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0051】

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、A
20
l₂O₃を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物やSiO₂、SnO₂、TiO₂、ITO、CeO₂等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5μmが適当である。

【0052】

<各層への酸化防止剤の添加について>

また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、表面架橋層、感光層、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、中間層等の各層に酸化防止剤を添加することができる。

本発明に用いることができる酸化防止剤として、下記のもの挙げられる。

【0053】

(フェノール系化合物)

2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-
40
(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)
ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)ブチリックアジド]クリコ-ルエステル、トコフェロール類など。

【0054】

(パラフェニレンジアミン類)

N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジ-t-ブチル-p-フェニレンジアミンなど。

10

20

30

40

50

【0055】

(ハイドロキノン類)

2,5-ジ-t-オクチルハイドロキノン、2,6-ジドデシルハイドロキノン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノン、2-t-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルハイドロキノンなど。

【0056】

(有機硫黄化合物類)

ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3,3'-チオジプロピオネートなど。

10

【0057】

(有機燐化合物類)

トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2,4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

本発明における酸化防止剤の添加量は、添加する層の総重量に対して0.01~10重量%である。

【0058】

20

<画像形成方法及び装置について>

次に図面に基づいて本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置を詳しく説明する。

本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置とは、本発明は平滑な電荷輸送性表面架橋層を有する感光体を用い、例えば少なくとも感光体に帯電、画像露光、現像の過程を経た後、画像保持体(転写紙)へのトナー画像の転写、定着及び感光体表面のクリーニングというプロセスよりなる画像形成方法ならびに画像形成装置である。

場合により、静電潜像を直接転写体に転写し現像する画像形成方法等では、感光体に配した上記プロセスを必ずしも有するものではない。

【0059】

30

図3は、画像形成装置の一例を示す概略図である。感光体を平均的に帯電させる手段として、帯電チャージャ(3)が用いられる。この帯電手段としては、コロトロンデバイス、スコロトロンデバイス、固体放電素子、針電極デバイス、ローラ帯電デバイス、導電性ブラシデバイス等が用いられ、公知の方式が使用可能である。

特に本発明の構成は、接触帯電方式又は非接触近接配置帯電方式のような帯電手段からの近接放電により感光体組成物が分解する様な帯電手段を用いた場合に有効である。ここで言う接触帯電方式とは、感光体に帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電ブレード等が直接接触する帯電方式である。一方の近接帯電方式とは、例えば帯電ローラが感光体表面と帯電手段との間に200 μ m以下の空隙を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。この空隙は、大きすぎた場合には帯電が不安定になりやすく、また、小さすぎた場合には、感光体に残留したトナーが存在する場合に、帯電部材表面が汚染されてしまう可能性がある。したがって、空隙は10~200 μ m、好ましくは10~100 μ mの範囲が適当である。

40

次に、均一に帯電された感光体(1)上に静電潜像を形成するために画像露光部(5)が用いられる。この光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザ(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

次に、感光体(1)上に形成された静電潜像を可視化するために現像ユニット(6)が

50

用いられる。現像方式としては、乾式トナーを用いた一成分現像法、二成分現像法、湿式トナーを用いた湿式現像法がある。感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

次に、感光体上で可視化されたトナー像を転写体（９）上に転写するために転写チャージャ（１０）が用いられる。また、転写をより良好に行なうために転写前チャージャ（７）を用いてもよい。これらの転写手段としては、転写チャージャ、バイアスローラを用いる静電転写方式、粘着転写法、圧力転写法等の機械転写方式、磁気転写方式が利用可能である。静電転写方式としては、前記帯電手段が利用可能である。

10

次に、転写体（９）を感光体（１）より分離する手段として分離チャージャ（１１）、分離爪（１２）が用いられる。その他分離手段としては、静電吸着誘導分離、側端ベルト分離、先端グリップ搬送、曲率分離等が用いられる。分離チャージャ（１１）としては、前記帯電手段が利用可能である。

次に、転写後感光体上に残されたトナーをクリーニングするためにファークラシ（１４）、クリーニングブレード（１５）が用いられる。また、クリーニングをより効率的に行なうためにクリーニング前チャージャ（１３）を用いてもよい。その他クリーニング手段としては、ウェブ方式、マグネットブラシ方式等があるが、それぞれ単独又は複数の方式と一緒に用いてもよい。

次に、必要に応じて感光体上の潜像を取り除く目的で除電手段が用いられる。除電手段としては除電ランプ（２）、除電チャージャが用いられ、それぞれ前記露光光源、帯電手段が利用できる。

20

その他、感光体に近接していない原稿読み取り、給紙、定着、排紙等のプロセスは公知のものが利用できる。

【００６０】

本発明は、このような画像形成手段に本発明に係る電子写真感光体を用いる画像形成方法及び画像形成装置である。

この画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形態でそれら装置内に組み込まれ、着脱自在としたものであってもよい。プロセスカートリッジの一例を図４に示す。

30

画像形成装置用プロセスカートリッジとは、感光体（１０１）を内蔵し、他に帯電手段（１０２）、現像手段（１０４）、転写手段（１０６）、クリーニング手段（１０７）、除電手段（図示せず）の少なくとも一つを具備し、画像形成装置本体に着脱可能とした装置（部品）である。

図４に例示される装置による画像形成プロセスについて示すと、感光体（１０１）は、矢印方向に回転しながら、帯電手段（１０２）による帯電、露光手段（１０３）による露光により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成され、この静電潜像は、現像手段（１０４）でトナー現像され、該トナー現像は転写手段（１０６）により、転写体（１０５）に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の感光体表面は、クリーニング手段（１０７）によりクリーニングされ、さらに除電手段（図示せず）により除電され

40

て、再び以上の操作を繰り返すものである。

本発明は、平滑な電荷輸送性表面架橋層を有する感光体と帯電、現像、転写、クリーニング、除電手段の少なくとも一つを一体化した画像形成装置用プロセスカートリッジを提供するものである。

以上の説明から明らかなように、本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザビームプリンタ、CRTプリンタ、LEDプリンタ、液晶プリンタ及びレーザ製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができるものである。

【実施例】

【００６１】

<実施例１>

50

30 mmのアルミニウムシリンダー上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布、乾燥することにより、3.5 μmの下引き層、0.2 μmの電荷発生層、1.8 μmの電荷輸送層を形成した。この電荷輸送層上に下記組成の架橋表面層用塗工液をスプレー塗工し、メタルハライドランプ：160 W/cm、照射距離：120 mm、照射強度：500 mW/cm²、照射時間：30秒の条件で光照射を行ない、更に130℃で20分加熱を加え4 μmの表面架橋層を設け、本発明の電子写真感光体を得た。

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂	6部	
(ベッコゾール1307-60-EL、大日本インキ化学工業製)		10
メラミン樹脂	4部	
(スーパーベッカミン G-821-60、大日本インキ化学工業製)		
酸化チタン	40部	
メチルエチルケトン	50部	

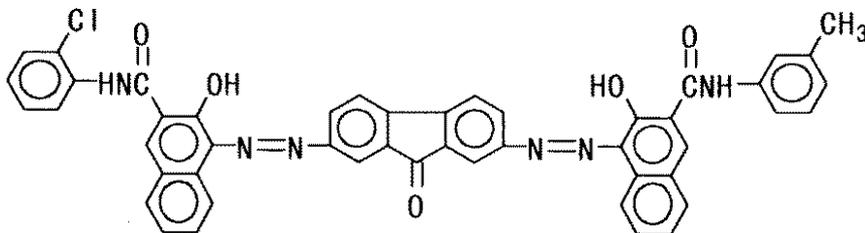
〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造式(I)のビスアゾ顔料	2.5部	
-----------------	------	--

【0062】

【化8】

構造式(I)

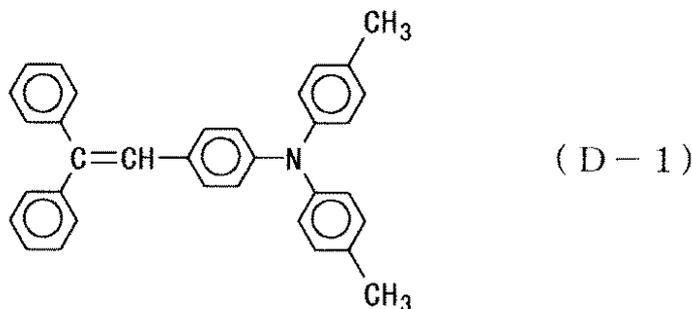


ポリビニルブチラール(XYHL、UCC製)	0.5部	30
シクロヘキサノン	200部	
メチルエチルケトン	80部	
〔電荷輸送層用塗工液〕		
ビスフェノールZポリカーボネート	10部	
(パンライトTS-2050、帝人化成製)		
下記構造式(II)の低分子電荷輸送物質(D-1)	7部	

【0063】

【化9】

構造式(II)



10

20

30

40

50

テトラヒドロフラン	100部	
1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液 (KF50-100CS、信越化学工業製)	0.2部	
〔架橋表面層用塗工液〕		
トリメチロールプロパントリアクリレート (KAYARAD TMPTA、日本化薬製)	1部	
例示化合物No. 1	1部	
光重合開始剤	0.2部	
1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)		10
テトラヒドロフラン	10部	

【0064】

<実施例2>

実施例1と同様にして実施例1の架橋表面層用塗工液に含有される例示化合物をNo. 2のフェニレンビニレン化合物に換えた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0065】

<実施例3>

実施例1と同様にして実施例1の架橋表面層用塗工液に含有される例示化合物をNo. 3のフェニレンビニレン化合物に換えた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0066】

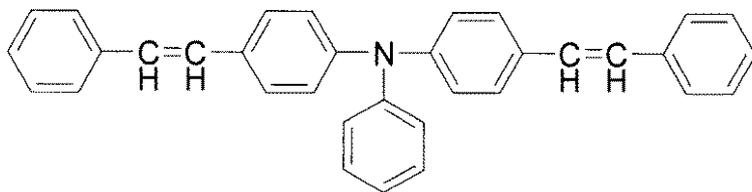
<比較例1>

実施例1と同様にして実施例1の架橋表面層用塗工液に含有されるフェニレンビニレン化合物を、構造式(III)の化合物に換えた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0067】

【化10】

構造式(III)



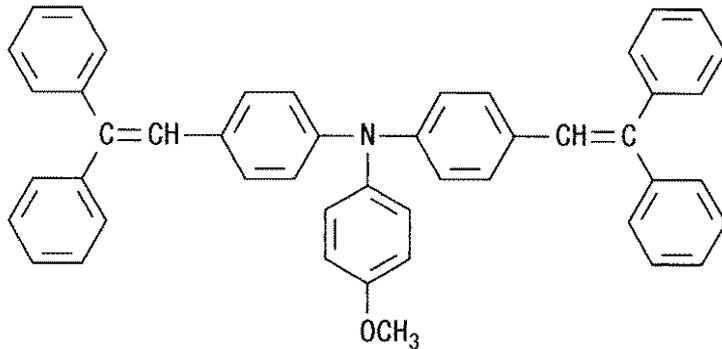
【0068】

<比較例2>

実施例1と同様にして実施例1の架橋表面層用塗工液に含有されるフェニレンビニレン化合物を、構造式(IV)の化合物に換えた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0069】

【化 1 1】
構造式 (IV)



10

【0070】

< 比較例 3 >

実施例 1 と同様に 30 mm のアルミニウムシリンダー上に、下引き層 3.5 μm、電荷発生層 0.2 μm を設け、電荷輸送層 2.2 μm を設け、架橋表面層は設けず、電子写真感光体を作成した。

【0071】

< 評価及び結果 >

20

・感光体外観

実施例 1 : 多少凹凸のあるものの透明感があり画像形成には問題なし

実施例 2 : クリアな成膜

実施例 3 : クリアな成膜

比較例 1 : シワがあり透明感がない

比較例 2 : 未硬化部があり、ベトベトしている

比較例 3 : クリア

【0072】

・硬度計測

フィシャー・インストルメンツ社製、微小硬度計 H-100 を用いて、圧子：ビッカース圧子 9.8 mN の力で 30 秒で押し込み、5 秒保持、9.8 mN の力で 30 秒間で抜き、マルテンス硬度、変形回復率を求めた。表 1 に結果を示す。

30

【0073】

【表 1】

	硬度 (N/mm ²)	回復率 (%)
実施例 1	230.5	55.0
実施例 2	216.6	56.2
実施例 3	212.4	59.7
比較例 1	235.1	53.2
比較例 2	—	—
比較例 3	195.0	38.5

40

【0074】

実施例 1 ~ 3、比較例 1、3 の電子写真感光体について、A4 サイズ 1 万枚の通紙試験を実施した。まず、前記感光体を電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、画像露光光源として 655 nm の半導体レーザを用いたリコー製 *imaging Neo 270* 改造機にて初期暗部電位を -700 V に設定した。その後通紙試験を開始し、初期と 3 万枚複写後の暗部 (VD) 及び露光部電位 (VL)、1 万枚複写後の膜厚減少量の測定を行った。その結果を表 2 に示す。なお、初期から画像不良が著しい感光体 (比較例 2) は通紙試験を中止した。

50

【 0 0 7 5 】

・膜厚計測

フィシャー・インストルメンツ社製、渦電流膜厚計フィシャースコープ M M S で計測。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

	減少磨耗量	画像
実施例 1	0. 2 μ以下	鮮明であった
実施例 2	同上	同上
実施例 3	同上	同上
比較例 1	同上	中間調画像に濃度むら
比較例 3	1. 5 μm	鮮明であった

10

【 0 0 7 7 】

< 実施例 4 >

100 mm アルミニウムシリンダー上に、下記組成の中間層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥することにより、3. 5 μm の中間層、0. 2 μm の電荷発生層、20 μm の電荷輸送層を形成した。更に、その上に架橋表面層用塗工液をスプレー法で塗工して、光硬化装置で光硬化させ、その後 150 で 30 分間乾燥させ 7 μ 硬化電荷輸送層を設けた。

20

〔 中間層用塗工液 〕

下記組成をボールミルで 24 時間分散して調整した。

アルキッド樹脂

(ベッコゾール 1307 - 60 - EL, 大日本インキ化学工業製) 6 部

メラミン樹脂

(スーパーベッカミン G - 821 - 60, 大日本インキ化学工業製) 4 部

酸化チタン (CREL 石原産業社製)

40 部

メチルエチルケトン

200 部

〔 電荷発生層用塗工液 〕

下記組成をボールミルで 24 時間分散して調整した。

オキソチニウムフタロシアニン顔料 2 部

ポリビニルブチラル (UCC : XYHL) 0. 2 部

テトラヒドロフラン 50 部

30

〔 電荷輸送層用塗工液 〕

下記組成を溶解し調整した。

ポリスチレン (MW1C 東洋スチレン社製) 12 部

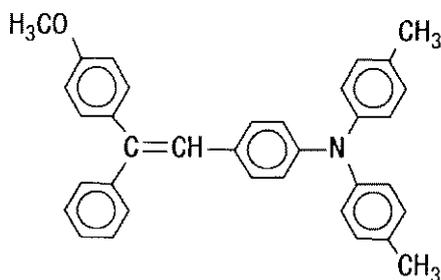
下記構造式 (V) の低分子電荷輸送物質 12 部

【 0 0 7 8 】

【化 1 2】

構造式 (V)

40



50

T H F 9 0 部
 1 % シリコンオイル (K F 5 0 信越シリコン社製) ジクロルメタン溶液 1 部

〔架橋表面層用塗工液〕

ペンタエリスリトールテトラアクリレート
 (S R - 2 9 5、日本化薬製) 0 . 7 5 部
 ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート
 (S R - 3 5 5、日本化薬製) 0 . 2 5 部
 例示化合物 N o . 3 1 部
 光重合開始剤 0 . 2 部
 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン
 (イルガキュア 1 8 4、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)
 テトラヒドロフラン 1 0 部

【 0 0 7 9 】

< 比較例 4 >

実施例 4 と同様に中間層、電荷発生層を設けた上に電荷輸送層バインダー樹脂を Z ポリカ樹脂 (T S 2 0 5 0、帝人化成社製) に変え、膜厚を 2 7 μ m を順次、塗布乾燥することにより感光体を作成した。

【 0 0 8 0 】

実施例 4、比較例 4 の感光体を図 3 に示した装置、リコー社製イマジオ N e o 1 0 5 20
 0 P r o に装着して 1 0 0 万枚の通紙試験を行なった。

【 0 0 8 1 】

【表 3】

	摩耗量 (μ m)	画 質
実施例 4	2	初期および 1 0 0 万後も鮮明
比較例 4	1 2	初期および 1 0 0 万後も鮮明 (装置内のプロセス制御がかかり電位制御して画質劣化を防止しているため、しかし摩耗のために耐久性は実施例 4 には遠く及ばないことがわかる)

* 本来比較例は架橋表面層がないものではあるが、使用した電荷輸送層バインダー樹脂がポリスチレン表層であると機械的強度がなく耐久試験には適さないため強靱な Z ポリカ樹脂とした。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 2 】

【図 1】本発明の電子写真感光体の断面図の一例である。

【図 2】本発明の電子写真感光体の断面図の他の例である。

【図 3】本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 4】本発明の画像形成装置用プロセスカートリッジの一例を示す概略図である。 40

【図 5】N o . 1 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【図 6】N o . 2 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【図 7】N o . 3 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【図 8】N o . 4 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【図 9】N o . 5 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【図 1 0】N o . 6 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【図 1 1】N o . 7 化合物の I . R . スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

【 0 0 8 3 】

1 感光体

10

20

30

40

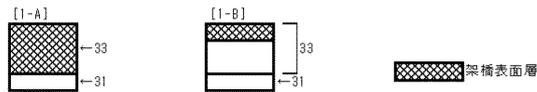
50

- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 4 イレーサ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写体
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ
- 12 分離爪
- 13 クリーニング前チャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブレード
- 31 導電性支持体
- 33 感光層
- 35 電荷発生層
- 37 電荷輸送層
- 101 感光ドラム
- 102 帯電装置
- 103 露光
- 104 現像装置
- 105 転写体
- 106 転写装置
- 107 クリーニングブレード

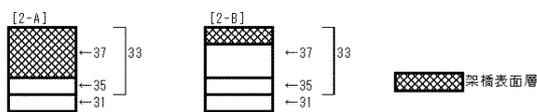
10

20

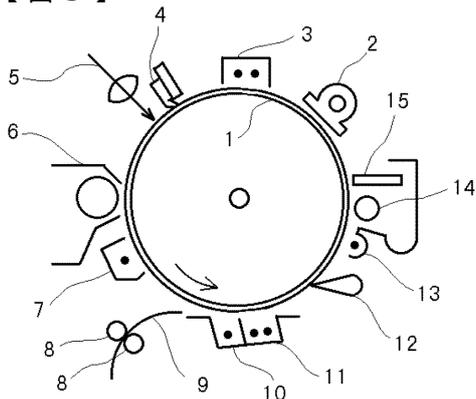
【図1】



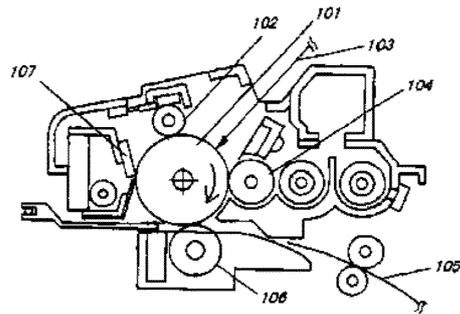
【図2】



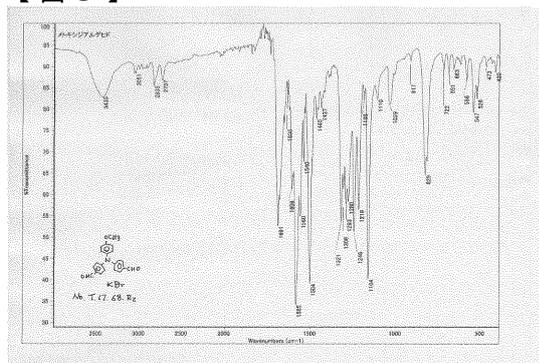
【図3】



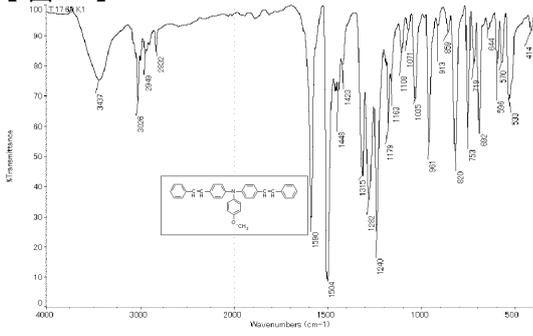
【図4】



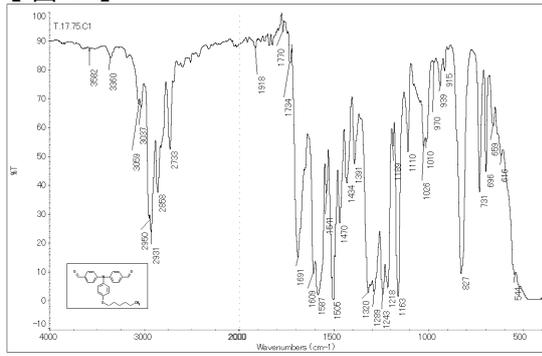
【図5】



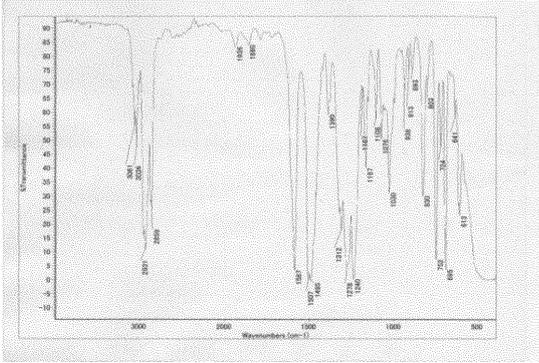
【 6 】



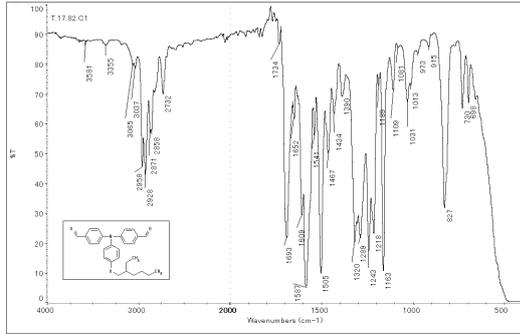
【 8 】



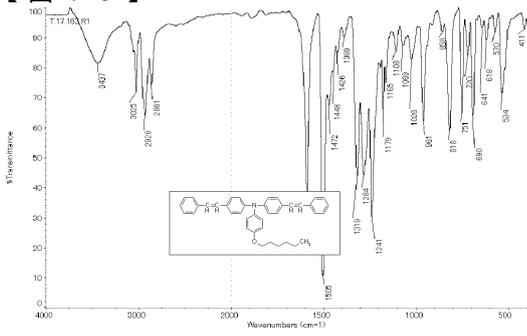
【 7 】



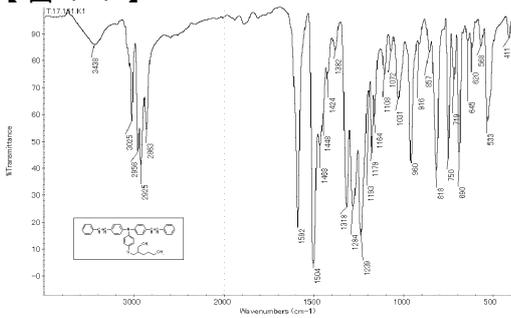
【 9 】



【 10 】



【 11 】



フロントページの続き

(72)発明者 永井 一清

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 堀内 保

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 李 洪国

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA13 AA20 AA39 BA13 BB06 BB49 FA03 FA11

FA27 FC15

4H006 AA01 AB76 BP50 BU46