

(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2011-141484

(P2011-141484A)

(43) 公開日 平成23年7月21日(2011.7.21)

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

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 60 頁)

| | | | |
|-----------|--------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2010-3093 (P2010-3093) | (71) 出願人 | 000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂九丁目7番3号 |
| (22) 出願日 | 平成22年1月8日 (2010.1.8) | (74) 代理人 | 100079049 弁理士 中島 淳 |
| | | (74) 代理人 | 100084995 弁理士 加藤 和詳 |
| | | (74) 代理人 | 100099025 弁理士 福田 浩志 |
| | | (72) 発明者 | 滝本 整 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岩崎 真宏 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ、および画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0%以上20.0%以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 基体と、前記基体上に感光層と、を有し、最外表面を構成する層が、グアミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物、フッ素系樹脂粒子、並びにフッ化アルキル基含有共重合体を含む、エネルギー分散型X線分析(EDS)により測定した前記最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0質量%以上20.0質量%以下である電子写真感光体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体と、

前記基体上に感光層と、を有し、

最外表面を構成する層が、グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ および $-COOH$ から選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物、フッ素系樹脂粒子、並びにフッ化アルキル基含有共重合体を含有し、

エネルギー分散型X線分析(EDS)により測定した前記最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0質量%以上20.0質量%以下である電子写真感光体。

10

【請求項 2】

前記最外表面を構成する層が、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアナミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下であり、且つ環状脂肪族ケトン化合物を含有する塗布液を塗布し架橋して形成された層である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記環状脂肪族ケトン化合物の環を構成する炭素の数が4以上7以下である請求項2に記載の電子写真感光体。

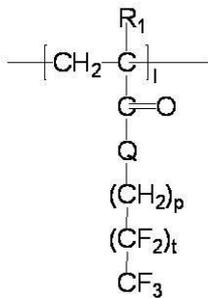
20

【請求項 4】

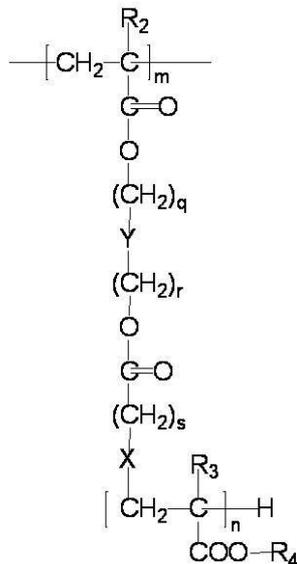
前記フッ化アルキル基含有共重合体が下記構造式(1)および構造式(2)で表される繰り返し単位を含む請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【化 1】

構造式(1)



構造式(2)



30

40

〔構造式(1)および構造式(2)において、 l 、 m および n は1以上の正数を、 p 、 q 、 r および s は0または1以上の正数を、 t は1以上7以下の正数を、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子またはアルキル基を、 X はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ または単結合を、 Y はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-(C_zH_{2z-1}(OH))-$ または単結合を、 z は1以上の正数を、 Q は $-O-$ または $-NH-$ を表す。〕

【請求項 5】

50

最外表面を構成する層以外の層を形成した基体を準備する基体準備工程、並びにグアミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ化アルキル基含有共重合体と、環状脂肪族ケトン化合物と、を含有し、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下である塗布液を前記基体上に塗布し、架橋して最外表面を構成する層を形成する最外表面層形成工程、を有する電子写真感光体の製造方法。

10

【請求項6】

前記環状脂肪族ケトン化合物の環を構成する炭素の数が4以上7以下である請求項5に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項7】

潜像保持体の表面の静電潜像を現像して得られたトナー像を記録媒体に転写して、該記録媒体上に画像を形成する画像形成装置に対して着脱自在であり、

前記潜像保持体としての請求項1～請求項4の何れか1項に記載の電子写真感光体と、帯電装置、現像装置およびクリーニング装置から選択された少なくとも1つと、を備えたプロセスカートリッジ。

20

【請求項8】

請求項1～請求項4の何れか1項に記載の電子写真感光体と、前記電子写真感光体を帯電する帯電装置と、帯電した前記電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する潜像形成装置と、前記電子写真感光体の表面に形成された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装置と、前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を記録媒体に転写する転写装置と、を備えた画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ、および画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式の画像形成装置は、一般的には以下のプロセスを有する。即ち、電子写真感光体表面を帯電手段で定められた極性および電位に帯電させ、帯電後の電子写真感光体表面を、像露光により選択的に除電することで静電潜像を形成させた後、現像手段で該静電潜像にトナーを付着させてトナー像として現像し、該トナー像を転写手段によって記録媒体に転写させて画像形成物として排出させる。

40

【0003】

ここで、前記電子写真感光体の表面に保護層を設ける態様が提案されている。保護層を形成する材料系としては、例えば、導電粉をフェノール樹脂に分散したものが提案されている（例えば特許文献1参照）。また、有機-無機ハイブリッド材料によるもの（例えば特許文献2参照）、連鎖重合性材料によるもの（例えば特許文献3参照）、アクリル系材料によるもの（例えば特許文献4参照）、アルコール可溶性電荷輸送材料とフェノール樹脂によるもの（例えば特許文献5参照）等が提案されている。

【0004】

また、前記保護層としては、アルキルエーテル化ベンゾグアミン・ホルムアルデヒド樹脂と、電子受容性カルボン酸、あるいは電子受容性ポリカルボン酸無水物の硬化膜を用

50

いたもの（例えば特許文献 6 参照）、ベンゾグアナミン樹脂にヨウ素、有機スルホン酸化合物、あるいは塩化第二鉄などをドーピングした硬化膜を用いたもの（例えば特許文献 7 参照）、特定の添加剤とフェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、シロキサン樹脂、あるいはウレタン樹脂との硬化膜を用いたもの（例えば特許文献 8 参照）等が提案されている。

【 0 0 0 5 】

また、前記画像の形成に用いられるトナーとして、乳化重合等により作製される重合トナーが使用されることがある。特にこの重合トナーを用いる場合において、感光体のクリーニング性を改善すべく、感光層の特性を改善する検討がなされており、その一つとして、感光体の表面層中にフッ素系樹脂粒子を分散することにより感光体表面の表面エネルギーを低減する方法が提案されている（例えば特許文献 9 参照）。

10

【 0 0 0 6 】

さらには、感光体表面に不飽和重合性官能基を有した化合物を重合させた保護層中に、フッ素系樹脂粒子を分散することが提案されている（例えば特許文献 10 参照）。

【 0 0 0 7 】

また、電子写真感光体の最外表面を構成する表面層を形成する表面層形成工程において、潤滑剤および溶剤として環状構造を有するフッ素系溶剤を含有する表面層用塗布液を用いて表面層を形成する方法が提案されている（例えば特許文献 11 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特許第 3 2 8 7 6 7 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 1 2 - 0 1 9 7 4 9 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 5 - 2 3 4 5 4 6 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 0 - 6 6 4 2 4 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 2 - 8 2 4 6 9 号公報

【 特許文献 6 】 特開昭 6 2 - 2 5 1 7 5 7 号公報

【 特許文献 7 】 特開平 7 - 1 4 6 5 6 4 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 6 - 8 4 7 1 1 号公報

【 特許文献 9 】 特開昭 6 3 - 2 2 1 3 5 5 号公報

30

【 特許文献 10 】 特開 2 0 0 5 - 9 1 5 0 0 号公報

【 特許文献 11 】 特開 2 0 0 5 - 2 9 2 5 6 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が 1 . 0 質量%以上 2 0 . 0 質量%以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

40

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

請求項 1 に係る発明は、

基体と、

前記基体上に感光層と、を有し、

最外表面を構成する層が、グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも 1 種と、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ および $-COOH$ から選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物、フッ素系樹脂粒子、並びにフッ化アルキル基含有共重合体を含有し、

エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により測定した前記最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が 1 . 0 質量%以上 2 0 . 0 質量%以下である電子写真感

50

光体である。

【0011】

請求項2に係る発明は、

前記最外表面を構成する層が、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアナミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下であり、且つ環状脂肪族ケトン化合物を含有する塗布液を塗布し架橋して形成された層である請求項1に記載の電子写真感光体である。

【0012】

請求項3に係る発明は、

前記環状脂肪族ケトン化合物の環を構成する炭素の数が4以上7以下である請求項2に記載の電子写真感光体である。

【0013】

請求項4に係る発明は、

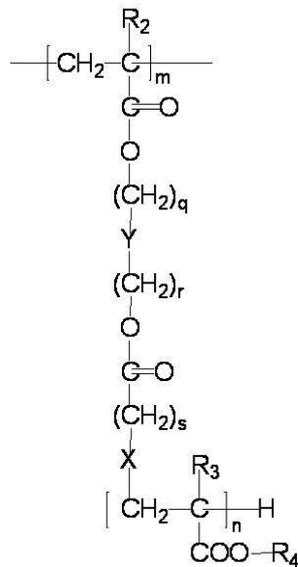
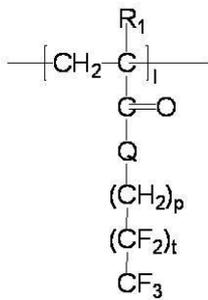
前記フッ化アルキル基含有共重合体が下記構造式(1)および構造式(2)で表される繰り返し単位を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の電子写真感光体である。

【0014】

【化1】

構造式(1)

構造式(2)



【0015】

〔構造式(1)および構造式(2)において、 l 、 m および n は1以上の正数を、 p 、 q 、 r および s は0または1以上の正数を、 t は1以上7以下の正数を、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子またはアルキル基を、 X はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ または単結合を、 Y はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-(\text{C}_z\text{H}_{2z-1}(\text{OH}))-$ または単結合を、 z は1以上の正数を、 Q は $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表す。〕

【0016】

請求項5に係る発明は、

最外表面を構成する層以外の層を形成した基体を準備する基体準備工程、

並びにグアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ および $-\text{COOH}$ から選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ化アルキル基含有共重合体と、

10

20

30

40

50

環状脂肪族ケトン化合物と、を含有し、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下である塗布液を前記基体上に塗布し、架橋して最外表面を構成する層を形成する最外表面層形成工程、を有する電子写真感光体の製造方法である。

【0017】

請求項6に係る発明は、

前記環状脂肪族ケトン化合物の環を構成する炭素の数が4以上7以下である請求項5に記載の電子写真感光体の製造方法である。

10

【0018】

請求項7に係る発明は、

潜像保持体の表面の静電潜像を現像して得られたトナー像を記録媒体に転写して、該記録媒体上に画像を形成する画像形成装置に対して着脱自在であり、

前記潜像保持体としての請求項1～請求項4の何れか1項に記載の電子写真感光体と、帯電装置、現像装置およびクリーニング装置から選択された少なくとも1つと、を備えたプロセスカートリッジである。

【0019】

請求項8に係る発明は、

請求項1～請求項4の何れか1項に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電する帯電装置と、

帯電した前記電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する潜像形成装置と、

前記電子写真感光体の表面に形成された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装置と、

前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を記録媒体に転写する転写装置と、

を備えた画像形成装置である。

20

【発明の効果】

【0020】

請求項1に係る発明によれば、最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0質量%以上20.0質量%以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体が提供される。

30

【0021】

請求項2に係る発明によれば、前記塗布液が環状脂肪族ケトン化合物を含有しない場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体が提供される。

【0022】

請求項3に係る発明によれば、環状脂肪族ケトン化合物の環を構成する炭素の数が4以上7以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体が提供される。

40

【0023】

請求項4に係る発明によれば、フッ化アルキル基含有共重合体が前記構造式(1)および構造式(2)で表される繰り返し単位を含まない場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体が提供される。

【0024】

請求項5に係る発明によれば、前記塗布液が環状脂肪族ケトン化合物を含有しない場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体が得られる製造方法が提供される。

【0025】

請求項6に係る発明によれば、環状脂肪族ケトン化合物の環を構成する炭素の数が4以

50

上7以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れた電子写真感光体が得られる製造方法が提供される。

【0026】

請求項7に係る発明によれば、電子写真感光体の最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0質量%以上20.0質量%以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においてもクリーニング性能に優れたプロセスカートリッジが提供される。

【0027】

請求項8に係る発明によれば、電子写真感光体の最外表面を構成する層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0質量%以上20.0質量%以下の範囲を外れる場合に比べ、使用開始直後においても画質に優れた画像が形成される画像形成装置が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本実施形態の第1の態様に係る電子写真感光体を示す概略部分断面図である。

【図2】本実施形態の第2の態様に係る電子写真感光体を示す概略部分断面図である。

【図3】本実施形態の第3の態様に係る電子写真感光体を示す概略部分断面図である。

【図4】本実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

【図5】他の実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

20

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0030】

<電子写真感光体>

本実施形態に係る電子写真感光体（以下単に「感光体」と称す場合がある）は、基体と、前記基体上に感光層と、を有し、最外表面を構成する層（以下単に「最外表面層」と称す場合がある）が、グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物、フッ素系樹脂粒子、並びにフッ化アルキル基含有共重合体を含む含有し、エネルギー分散型X線分析（EDS）により測定した前記最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率が1.0質量%以上20.0質量%以下であることを特徴とする。

30

【0031】

本実施形態に係る感光体は、上記の通り最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率が上記範囲であり、これは即ち本実施形態に係る感光体の最表面において、フッ素系樹脂粒子が露出していることを表す。

最外表面層を形成するための塗布液を塗布し架橋して最外表面層を形成する際、前記塗布液中のうちフッ素系樹脂粒子を除く組成物がフッ素系樹脂粒子の表面を覆ってしまうと、フッ素系樹脂粒子の最表面への露出は十分ではなくなる。

これに対し本実施形態に係る感光体は、フッ素原子の存在率が上記範囲となるようにフッ素系樹脂粒子が最表面に露出していることから、使用開始直後においても、該感光体の表面エネルギーが低くなる。そのため、使用開始直後から、機械的強度が高く且つクリーニング性能に優れた感光体が提供され、画質に優れた画像が得られるものと推察される。

40

【0032】

尚、「使用開始直後」とは、電子写真方式の画像形成装置に用いる場合であれば、該画像形成装置に装着して画像の形成を開始した初期の段階を表し、本明細書においては画像形成枚数が1枚目から50枚目の範囲とする。

【0033】

上記フッ素原子の存在率が下限値未満であると、使用開始直後におけるクリーニング性能に劣り、一方上限値を超えると、感光体の表面粗さが大きくなり、感光体とクリーニングブレードの間をトナーがすり抜けることに起因する画質欠陥が発生する。

50

尚、上記最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率は、更に1.5%質量以上12.0%質量%以下であることがより望ましく、1.5%質量%以上8.0%質量%以下であることが特に望ましい。

【0034】

ここで、最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率の測定（即ちエネルギー分散型X線分析（EDS）による測定）は、日本電子（株）製の「JED-2300F」を用い、加速電圧10kVの条件にて行われる。

【0035】

[制御方法]

尚、前記最外表面層は、下記(1)乃至(3)の要件を満たす塗布液を塗布し架橋して形成された層であることが望ましい。

- (1)フッ素系樹脂粒子およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、グアミン化合物およびメラミン化合物の総含有率が0.1%質量%以上20%質量%以下
- (2)フッ素系樹脂粒子およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記電荷輸送性材料の含有率が80%質量%以上99.9%質量%以下
- (3)環状脂肪族ケトン化合物を含有する

溶媒として環状脂肪族ケトン化合物を含有することにより、最外表面層を形成する際の塗布液の表面張力および粘度が調整され、該塗布液中においてフッ素系樹脂粒子が弾かれ易くなり、その結果フッ素系樹脂粒子が効果的に最表面に露出し、前記最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率が上記数値範囲に調整されるものと推察される。

【0036】

尚、フッ素系樹脂粒子およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対するグアミン化合物およびメラミン化合物の含有率が0.1%質量%以上であることにより、緻密な膜の最外表面層が得られ優れた強度が得られる。一方20%質量%以下であることにより、電気特性や耐ゴースト性に優れる。

また、フッ素系樹脂粒子およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する前記電荷輸送性材料の含有率が80%質量%以上であることにより、電気特性に優れる。一方99.9%質量%以下であることにより、スクラッチ耐性、耐摩耗性に優れる等の利点がある。

【0037】

上記グアミン化合物およびメラミン化合物の含有率は、更に0.1%質量%以上10.0%質量%以下が望ましく、0.5%質量%以上5.0%質量%以下が特に望ましい。

一方、前記電荷輸送性材料の含有率は、更に90%質量%以上99.9%質量%以下が望ましく、95.0%質量%以上99.5%質量%以下が特に望ましい。

【0038】

また、前記塗布液（最外表面層を形成するための塗布液）中に溶媒として含有される前記環状脂肪族ケトン化合物は、環を構成する炭素の数が4以上7以下であることが望ましい。上記下限値以上であることにより、加熱下において安定となり、一方上記上限値以下であることにより、沸点が高すぎず、最外表面層を形成する際の加熱により容易に揮発する。

尚、上記炭素数は更に5以上6以下であることが特に望ましい。

【0039】

更に、前述の最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率を達成する観点から、前記フッ化アルキル基含有共重合体は下記構造式(1)および構造式(2)で表される繰り返し単位を含む共重合体であることがより望ましい。

【0040】

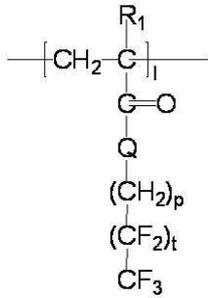
10

20

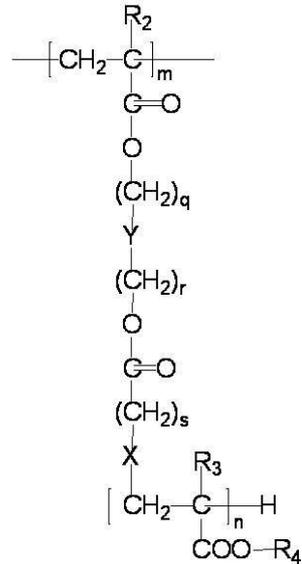
30

40

【化 2】
構造式 (1)



構造式 (2)



10

【0041】

20

〔構造式 (1) および構造式 (2) において、 l 、 m および n は 1 以上の正数を、 p 、 q 、 r および s は 0 または 1 以上の正数を、 t は 1 以上 7 以下の正数を、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素原子またはアルキル基を、 X はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ または単結合を、 Y はアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-(C_z H_{2z-1}(OH))-$ または単結合を、 z は 1 以上の正数を、 Q は $-O-$ または $-NH-$ を表す。〕

【0042】

フッ化アルキル基含有共重合体として上記構造式 (1) および構造式 (2) で表される繰り返し単位を含む共重合体を用いることにより、最外表面層を形成する際の塗布液中におけるフッ素系樹脂粒子の分散性が向上し、フッ素系樹脂粒子の凝集が抑制されるものと推察される。その結果、フッ素系樹脂粒子は粒径が小さいままの状態で存在することから、最表面へ露出する可能性もより向上し、前記最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率が上記数値範囲に調整されるものと推察される。

30

次いで、本実施形態に係る感光体の構成について説明する。

【0043】

〔感光体の構成〕

本実施形態に係る感光体は、基体上に感光層を少なくとも有し、且つ最外表面層が、

(A) グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも 1 種と、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ および $-COOH$ から選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物

40

(B) フッ素系樹脂粒子

(C) フッ化アルキル基含有共重合体

を含有し、且つ、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により測定した前記最外表面層の最表面におけるフッ素原子の存在率が前述の数値範囲を満たすものであれば、その層構成等に特に限定はない。

本実施形態に係る感光層は電荷輸送能と電荷発生能とを併せ持つ機能一体型の感光層であってもよいし、電荷輸送層と電荷発生層とを含む機能分離型の感光層であってもよい。さらには、下引層や保護層等のその他の層を設けてもよい。

【0044】

以下、本実施形態に係る感光体の構成について、図 1 乃至図 3 を参照して説明するが、

50

本実施形態は図1乃至図3によって限定されることはない。

図1は、本実施形態に係る感光体の層構成の一例を示す模式断面図であり、図1中、1は基体、2は感光層、2Aは電荷発生層、2Bは電荷輸送層、4は下引層、5は保護層を表す。

図1に示す感光体は、基体1上に、下引層4、電荷発生層2A、電荷輸送層2B、保護層5がこの順に積層された層構成を有し、感光層2は電荷発生層2Aおよび電荷輸送層2Bの2層から構成される(第1の態様)。

尚、図1に示す感光体においては保護層5が最外表面層であり、該保護層5が前記(A)および(B)の必須成分を含有し、且つ前述の最表面におけるフッ素原子の存在率の数値範囲を満たす。

【0045】

図2は、本実施形態に係る感光体の層構成の他の例を示す模式断面図であり、図2中に示した符号は、図1中に示したものと同様である。

図2に示す感光体は、基体1上に、下引層4、電荷発生層2A、電荷輸送層2Bがこの順に積層された層構成を有し、感光層2は電荷発生層2Aおよび電荷輸送層2Bの2層から構成される(第2の態様)。

尚、図2に示す感光体においては電荷輸送層2Bが最外表面層であり、該電荷輸送層2Bが前記(A)および(B)の必須成分を含有し、且つ前述の最表面におけるフッ素原子の存在率の数値範囲を満たす。

【0046】

図3は、本実施形態に係る感光体の層構成の他の例を示す模式断面図であり、図3中、6は機能一体型の感光層を表し、他は、図1中に示したものと同様である。

図3に示す感光体は、基体1上に、下引層4、感光層6がこの順に積層された層構成を有し、感光層6は、図1に示す電荷発生層2Aおよび電荷輸送層2Bの機能が一体となった層である(第3の態様)。

尚、図3に示す感光体においては機能一体型の感光層6が最外表面層であり、該感光層6が前記(A)および(B)の必須成分を含有し、且つ前述の最表面におけるフッ素原子の存在率の数値範囲を満たす。

【0047】

以下、本実施形態に係る感光体の例として、上記第1乃至第3の態様のそれぞれについて説明する。

【0048】

(第1の態様：最外表面層 = 保護層)

第1の態様に係る感光体は、図1に示す通り、基体1上に、下引層4、電荷発生層2A、電荷輸送層2B、保護層5がこの順に積層された層構成を有し、保護層5が最外表面層である。

【0049】

・基体

基体1としては、導電性を有する基体がいられ、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等の金属または合金を用いて構成される金属板、金属ドラム、および金属ベルト、または、導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属または合金を塗布、蒸着またはラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。ここで、「導電性」とは体積抵抗率が 10^{-3} cm未満であることをいう。

【0050】

第1の態様に係る感光体がレーザープリンターに使用される場合であれば、基体1の表面は中心線平均粗さRaで $0.04 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下に粗面化することが望ましい。但し、非干渉光を光源に用いる場合には粗面化は特に行わなくてもよい。

【0051】

粗面化の方法としては、研磨剤を水に懸濁させて支持体に吹き付けることによって行う

10

20

30

40

50

湿式ホーニング、または回転する砥石に支持体を接触させ、連続的に研削加工を行うセンタレス研削、陽極酸化処理等が望ましい。

【0052】

また、他の粗面化の方法としては、基体1表面を粗面化することなく、導電性または半導電性粉体を樹脂中に分散させて、支持体表面上に層を形成し、その層中に分散させる粒子により粗面化する方法も望ましく用いられる。

【0053】

ここで、陽極酸化による粗面化処理は、アルミニウムを陽極とし電解質溶液中で陽極酸化することによりアルミニウム表面に酸化膜を形成するものである。電解質溶液としては、硫酸溶液、シュウ酸溶液等が挙げられる。しかし、陽極酸化により形成された多孔質陽極酸化膜は、そのままの状態では化学的に活性であるため、陽極酸化膜の微細孔を加圧水蒸気または沸騰水中（ニッケル等の金属塩を加えてもよい）で水和反応による体積膨張でふさが、より安定な水和酸化物に変える封孔処理を行うことが望ましい。陽極酸化膜の膜厚については、0.3 μm以上15 μm以下が望ましい。

10

【0054】

また、基体1には、酸性水溶液による処理またはペーマイト処理を施してもよい。

リン酸、クロム酸およびフッ酸を含む酸性処理液による処理は以下のようにして実施される。まず、酸性処理液を調製する。酸性処理液におけるリン酸、クロム酸およびフッ酸の配合割合は、リン酸が10質量%以上11質量%以下の範囲、クロム酸が3質量%以上5質量%以下の範囲、フッ酸が0.5質量%以上2質量%以下の範囲であって、これらの酸全体の濃度は13.5質量%以上18質量%以下の範囲が望ましい。処理温度は42以上48以下が望ましい。被膜の膜厚は、0.3 μm以上15 μm以下が望ましい。

20

【0055】

ペーマイト処理は、90以上100以下の純水中に5分間以上60分間以下浸漬すること、または90以上120以下の加熱水蒸気に5分間以上60分間以下接触させることにより行われる。被膜の膜厚は、0.1 μm以上5 μm以下が望ましい。これをさらにアジピン酸、硼酸、硼酸塩、燐酸塩、フタル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩等の他種に比べ被膜溶解性の低い電解質溶液を用いて陽極酸化処理してもよい。

【0056】

30

・下引層

下引層4は、例えば、結着樹脂に無機粒子を含有した層として構成される。

無機粒子としては、粉体抵抗（体積抵抗率） $10^2 \cdot \text{cm}$ 以上 $10^{11} \cdot \text{cm}$ 以下のものが望ましく用いられる。

【0057】

中でも上記抵抗値を有する無機粒子としては、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の無機粒子（導電性金属酸化物）を用いるのが望ましく、特に酸化亜鉛は望ましく用いられる。

【0058】

また、無機粒子は表面処理を行ったものでもよく、表面処理の異なるもの、または、粒子径の異なるものなど2種以上混合して用いてもよい。無機粒子の体積平均粒径は50 nm以上2000 nm以下（望ましくは60以上1000以下）の範囲であることが望ましい。

40

【0059】

また、無機粒子としては、BET法による比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものが望ましく用いられる。

【0060】

さらに無機粒子に加えて、アクセプター性化合物を含有させてもよい。アクセプター性化合物としてはいかなるものでも使用し得るが、例えば、クロラニル、プロモアニル等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2,4,7-トリニトロフルオレ

50

ノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールや2, 5-ビス(4-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3, 3', 5, 5'-テトラ-t-ブチルジフェノキノン等のジフェノキノン化合物等の電子輸送性物質などが望ましく、特にアントラキノン構造を有する化合物が望ましい。さらに、ヒドロキシアントラキノン系化合物、アミノアントラキノン系化合物、アミノヒドロキシアントラキノン系化合物等、アントラキノン構造を有するアクセプター性化合物が望ましく用いられ、具体的にはアントラキノン、アリザリン、キニザリン、アントラルフィン、ブルプリン等が挙げられる。

10

【0061】

これらのアクセプター性化合物の含有量は任意に設定してもよいが、望ましくは無機粒子に対して0.01質量%以上20質量%以下含有される。さらに0.05質量%以上10質量%以下が望ましい。

【0062】

アクセプター化合物は、下引層4の塗布時に添加するだけでもよいし、無機粒子表面にあらかじめ付着させておいてもよい。無機粒子表面にアクセプター化合物を付与させる方法としては、乾式法、または、湿式法が挙げられる。

【0063】

乾式法にて表面処理を施す場合には無機粒子をせん断力の大きなミキサ等で攪拌しながら、直接または有機溶媒に溶解させたアクセプター化合物を滴下、乾燥空気や窒素ガスとともに噴霧させることによって処理される。添加または噴霧する際には溶剤の沸点以下の温度で行われることが望ましい。添加または噴霧した後、さらに100以上で焼き付けを行ってもよい。焼き付けの温度、時間については任意の範囲で実施される。

20

【0064】

湿式法としては、無機粒子を溶剤中で攪拌し、超音波、サンドミルやアトライター、ボールミル等を用いて分散し、アクセプター化合物を添加し攪拌または分散したのち、溶剤除去することで処理される。溶剤除去方法はろ過または蒸留により除去される。溶剤除去後にはさらに100以上で焼き付けを行ってもよい。焼き付けの温度、時間については任意の範囲で実施される。湿式法においては表面処理剤を添加する前に無機粒子含有水分を除去してもよく、その例として表面処理に用いる溶剤中で攪拌加熱しながら除去する方法、溶剤と共沸させて除去する方法を用いてもよい。

30

【0065】

また、無機粒子はアクセプター化合物を付与する前に表面処理を施してもよい。表面処理剤としては、公知の材料から選択される。例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、界面活性材等が挙げられる。特に、シランカップリング剤が望ましく用いられる。さらにアミノ基を有するシランカップリング剤も望ましく用いられる。

【0066】

アミノ基を有するシランカップリング剤としてはいかなる物を用いてもよいが、具体的例としては -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(- (アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(- (アミノエチル) - -アミノプロピルメチルメトキシシラン、N,N-ビス(-ヒドロキシエチル) - -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

40

【0067】

また、シランカップリング剤は2種以上混合して使用してもよい。前記アミノ基を有するシランカップリング剤と併用して用いてもよいシランカップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、 -メタクリルオキシプロピル-トリス(-メトキシエトキシ)シラン、 - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、 -メルカプ

50

トプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(γ -ヒドロキシエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0068】

表面処理方法は公知の方法であればいかなる方法でも使用し得るが、乾式法または湿式法を用いることがよい。また、アクセプター付与とカップリング剤等による表面処理とを並行して行ってもよい。

【0069】

下引層4中の無機粒子に対するシランカップリング剤の量は、任意に設定されるが、無機粒子に対して0.5質量%以上10質量%以下が望ましい。

【0070】

下引層4に含有される結着樹脂としては、公知のいかなるものでも使用し得るが、例えばポリビニルブチラール等のアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の公知の高分子樹脂化合物、また電荷輸送性基を有する電荷輸送性樹脂やポリアニリン等の導電性樹脂等が用いられる。中でも上層の塗布溶剤に不溶な樹脂が望ましく用いられ、特にフェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が望ましく用いられる。これらを2種以上組み合わせる場合には、その混合割合は、必要に応じて設定される。

【0071】

尚、下引層形成用塗布液中のアクセプター性を付与した金属酸化物とバインダー樹脂、または無機粒子とバインダー樹脂との比率は、任意に設定される。

【0072】

下引層4中には種々の添加剤を用いてもよい。添加剤としては、多環縮合系、アゾ系等の電子輸送性顔料、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等の公知の材料が用いられる。シランカップリング剤は金属酸化物の表面処理に用いられるが、添加剤としてさらに塗布液に添加して用いてもよい。ここで用いられるシランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピル-トリス(γ -メトキシエトキシ)シラン、 γ -((3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス(γ -ヒドロキシエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン等である。

ジルコニウムキレート化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシド等が挙げられる。

【0073】

10

20

30

40

50

チタニウムキレート化合物の例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等が挙げられる。

【0074】

アルミニウムキレート化合物の例としては、アルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)等が挙げられる。

10

【0075】

これらの化合物は単独で若しくは複数の化合物の混合物または重縮合物として用いてもよい。

【0076】

下引層形成用塗布液を調製するための溶媒としては公知の有機溶剤、例えばアルコール系、芳香族系、ハロゲン化炭化水素系、ケトン系、ケトンアルコール系、エーテル系、エステル系等から選択される。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤が用いられる。

20

【0077】

また、これらの分散に用いる溶剤は単独または2種以上混合して用いてもよい。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤としてバインダー樹脂を溶かし得る溶剤であれば、いかなるものでも使用される。

【0078】

分散方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカーなどの公知の方法が用いられる。さらにこの下引層4を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。

30

【0079】

このようにして得られた下引層形成用塗布液を用い、基体1上に下引層4が成膜される。

また、下引層4は、ピッカース強度が35以上とされていることが望ましい。

さらに、下引層4はいかなる厚さに設定してもよいが、厚さが15 μm 以上が望ましく、さらに望ましくは15 μm 以上50 μm 以下とされていることが望ましい。

【0080】

また、下引層4の表面粗さ(十点平均粗さ)はモアレ像防止のために、使用される露光用レーザー波長の $1/4n$ (n は上層の屈折率)から $1/2$ までに調整される。表面粗さ調整のために下引層中に樹脂などの粒子を添加してもよい。樹脂粒子としてはシリコン樹脂粒子、架橋型ポリメタクリル酸メチル樹脂粒子等が用いられる。

40

【0081】

また、表面粗さ調整のために下引層を研磨してもよい。研磨方法としては、パフ研磨、サンドブラスト処理、湿式ホーニング、研削処理等が用いられる。

【0082】

塗布したものを乾燥させて下引層を得るが、通常、乾燥は溶剤を蒸発させ、製膜し得る温度で行われる。

【0083】

50

・電荷発生層

電荷発生層 2 A は、少なくとも電荷発生材料および結着樹脂を含有する層であることが望ましい。

電荷発生材料としては、ビスアゾ、トリスアゾ等のアゾ顔料、ジプロモアントアントロン等の縮環芳香族顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料、酸化亜鉛、三方晶系セレン等が挙げられる。これらの中でも、近赤外域のレーザー露光に対しては、金属および/または無金属フタロシアニン顔料が望ましく、特に、特開平 5 - 2 6 3 0 0 7 号公報、特開平 5 - 2 7 9 5 9 1 号公報等に掲載されたヒドロキシガリウムフタロシアニン、特開平 5 - 9 8 1 8 1 号公報等に掲載されたクロロガリウムフタロシアニン、特開平 5 - 1 4 0 4 7 2 号公報、特開平 5 - 1 4 0 4 7 3 号公報等に掲載されたジクロロ 10
ロスフタロシアニン、特開平 4 - 1 8 9 8 7 3 号公報、特開平 5 - 4 3 8 2 3 号公報等に掲載されたチタニルフタロシアニンがより望ましい。また、近紫外域のレーザー露光に対してはジプロモアントアントロン等の縮環芳香族顔料、チオインジゴ系顔料、ポルフィラジン化合物、酸化亜鉛、三方晶系セレン等がより望ましい。電荷発生材料としては、3 8 0 n m 以上 5 0 0 n m の露光波長の光源を用いる場合には無機顔料が望ましく、7 0 0 n m 以下 8 0 0 n m の露光波長の光源を用いる場合には、金属および無金属フタロシアニン顔料が望ましい。

【0084】

電荷発生材料としては、6 0 0 n m 以上 9 0 0 n m 以下の波長域での分光吸収スペクトルにおいて、8 1 0 n m 以上 8 3 9 n m 以下の範囲に最大ピーク波長を有するヒドロキシ 20
ガリウムフタロシアニン顔料を用いることが望ましい。このヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、従来の V 型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料とは異なるものであり、分光吸収スペクトルの最大ピーク波長を従来の V 型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料よりも短波長側にシフトさせたものである。

【0085】

また、上記の 8 1 0 n m 以上 8 3 9 n m 以下の範囲に最大ピーク波長を有するヒドロキシ 30
ガリウムフタロシアニン顔料は、平均粒径が特定の範囲であり、且つ、BET 比表面積が特定の範囲であることが望ましい。具体的には、平均粒径が 0 . 2 0 μ m 以下であることが望ましく、0 . 0 1 μ m 以上 0 . 1 5 μ m 以下であることがより望ましく、一方、BET 比表面積が 4 5 m² / g 以上であることが望ましく、5 0 m² / g 以上であることがより望ましく、5 5 m² / g 以上 1 2 0 m² / g 以下であることが特に望ましい。平均粒径は、体積平均粒径 (d₅₀ 平均粒径) でレーザ回折散乱式粒度分布測定装置 (L A - 7 0 0、堀場製作所社製) にて測定した値である。また、BET 式比表面積測定器 (島津製作所製: フローソープ I I 2 3 0 0) を用い窒素置換法にて測定した値である。

【0086】

また、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の最大粒径 (一次粒子径の最大値) は、1 . 2 μ m 以下であることが望ましく、1 . 0 μ m 以下であることがより望ましく、更に望ましくは 0 . 3 μ m 以下である。

【0087】

更に、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、平均粒径が 0 . 2 μ m 以下、最 40
大粒径が 1 . 2 μ m 以下であり、且つ、比表面積値が 4 5 m² / g 以上であることが望ましい。

【0088】

また、上記のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、Cu K 特性 X 線を用いた X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 (2 ± 0 . 2 °) 7 . 5 °、9 . 9 °、1 2 . 5 °、1 6 . 3 °、1 8 . 6 °、2 5 . 1 ° および 2 8 . 3 ° に回折ピークを有するものであることが望ましい。

【0089】

また、上記のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、2 5 から 4 0 0 まで昇温したときの熱重量減少率が 2 . 0 % 以上 4 . 0 % 以下であることが望ましく、2 . 5 % 以 50

上 3 . 8 % 以下であることがより望ましい。

【 0 0 9 0 】

電荷発生層 2 A に使用される結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択され、また、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシラン等の有機光導電性ポリマーから選択してもよい。望ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノール類と芳香族 2 価カルボン酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等が挙げられる。これらの結着樹脂は 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いられる。電荷発生材料と結着樹脂の配合比は質量比で 1 0 : 1 から 1 : 1 0 までの範囲内であることが望ましい。ここで、「絶縁性」とは、体積抵抗率が $1 0^{13}$ c m 以上であることをいう。

10

【 0 0 9 1 】

電荷発生層 2 A は、例えば、上記電荷発生材料および結着樹脂を溶剤中に分散した塗布液を用いて形成される。

分散に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、n - ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸 n - ブチル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン等が挙げられ、これらは 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いられる。

20

【 0 0 9 2 】

また、電荷発生材料および結着樹脂を溶剤中に分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法が用いられる。さらにこの分散の際、電荷発生材料の平均粒径を 0 . 5 μ m 以下、望ましくは 0 . 3 μ m 以下、さらに望ましくは 0 . 1 5 μ m 以下にすることが有効である。

【 0 0 9 3 】

また、電荷発生層 2 A を形成する際には、ブレード塗布法、マイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。

30

【 0 0 9 4 】

このようにして得られる電荷発生層 2 A の膜厚は、望ましくは 0 . 1 μ m 以上 5 . 0 μ m 以下、さらに望ましくは 0 . 2 μ m 以上 2 . 0 μ m 以下である。

【 0 0 9 5 】

・電荷輸送層

電荷輸送層 2 B は、少なくとも電荷輸送材料と結着樹脂とを含有する層であるか、または高分子電荷輸送材を含有する層であることが望ましい。

電荷輸送材料としては、p - ベンゾキノン、クロラニル、プロマニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2 , 4 , 7 - トリニトロフルオレノン等のフルオレノン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物等の電子輸送性化合物、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物などの正孔輸送性化合物が挙げられる。これらの電荷輸送材料は 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いられるが、これらに限定されるものではない。

40

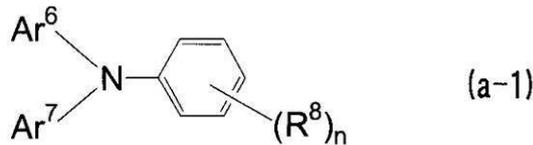
【 0 0 9 6 】

電荷輸送材料としては電荷移動度の観点から、下記構造式 (a - 1) で示されるトリアリールアミン誘導体、および下記構造式 (a - 2) で示されるベンジジン誘導体が望ましい。

【 0 0 9 7 】

50

【化3】



【0098】

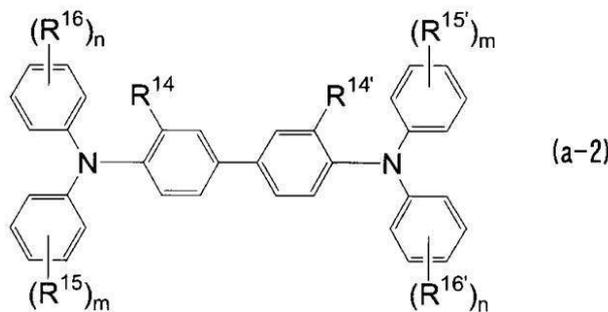
10

(構造式(a-1)中、 R^8 は、水素原子またはメチル基を示す。 n は1または2を示す。 Ar^6 および Ar^7 は各々独立に置換若しくは未置換のアリール基、 $-C_6H_4-C(R^9)=C(R^{10})(R^{11})$ 、または $-C_6H_4-CH=CH-CH=C(R^{12})(R^{13})$ を示し、 R^9 乃至 R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、または置換若しくは未置換のアリール基を表す。置換基としてはハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、または炭素数1以上3以下のアルキル基で置換された置換アミノ基を示す。)

【0099】

【化4】

20



30

【0100】

(構造式(a-2)中、 R^{14} および $R^{14'}$ は同一でも異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、を示す。 R^{15} 、 $R^{15'}$ 、 R^{16} 、および $R^{16'}$ は同一でも異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、炭素数1以上2以下のアルキル基で置換されたアミノ基、置換若しくは未置換のアリール基、 $-C(R^{17})=C(R^{18})(R^{19})$ 、または $-CH=CH-CH=C(R^{20})(R^{21})$ を示し、 R^{17} 乃至 R^{21} は各々独立に水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、または置換若しくは未置換のアリール基を表す。 m および n は各々独立に0以上2以下の整数を示す。)

40

【0101】

ここで、上記構造式(a-1)で示されるトリアリールアミン誘導体、および上記構造式(a-2)で示されるベンジジン誘導体のうち、特に、「 $-C_6H_4-CH=CH-CH=C(R^{12})(R^{13})$ 」を有するトリアリールアミン誘導体、および「 $-CH=CH-CH=C(R^{20})(R^{21})$ 」を有するベンジジン誘導体が望ましい。

【0102】

電荷輸送層2Bに用いる結着樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合

50

体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンアルキッド樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、スチレン - アルキッド樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリシラン等が挙げられる。また、上述のように、特開平 8 - 176293号公報、特開平 8 - 208820号公報に開示されているポリエステル系高分子電荷輸送材等の高分子電荷輸送材を用いてもよい。これらの結着樹脂は1種を単独でまたは2種以上を混合して用いられる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は質量比で10 : 1から1 : 5までが望ましい。

【0103】

結着樹脂としては、特に限定されないが、粘度平均分子量50000以上80000以下のポリカーボネート樹脂、および粘度平均分子量50000以上80000以下のポリアリレート樹脂の少なくとも1種が望ましい。

10

【0104】

また、電荷輸送材料として高分子電荷輸送材を用いてもよい。高分子電荷輸送材としては、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリシランなどの電荷輸送性を有する公知のものが用いられる。特に、特開平 8 - 176293号公報、特開平 8 - 208820号公報等に開示されているポリエステル系高分子電荷輸送材は特に望ましい。高分子電荷輸送材はそれだけでも成膜し得るものであるが、後述する結着樹脂と混合して成膜してもよい。

【0105】

電荷輸送層 2 B は、例えば、上記構成材料を含有する電荷輸送層形成用塗布液を用いて形成される。電荷輸送層形成用塗布液に用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2 - ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を単独または2種以上混合して用いられる。また、上記各構成材料の分散方法としては、公知の方法が使用される。

20

【0106】

電荷輸送層形成用塗布液を電荷発生層 2 A の上に塗布する際の塗布方法としては、ブレード塗布法、マイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が用いられる。

30

【0107】

電荷輸送層 2 B の膜厚は、望ましくは5 μm以上50 μm以下、より望ましくは10 μm以上30 μm以下である。

【0108】

・保護層

保護層 5 は、第 1 の態様に係る感光体における最外表面層である。第 1 の態様において最外表面層となる保護層 5 は、既述の通り、

(A) グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料(以下単に「特定の電荷輸送性材料」と称す)と、が架橋された架橋物

40

(B) フッ素系樹脂粒子

(C) フッ化アルキル基含有共重合体

を含有し、更に

(D) その他の組成物、を含有してもよく

且つ、エネルギー分散型X線分析(EDS)により測定した最表面におけるフッ素原子の存在率が前述の数値範囲を満たす。

【0109】

(A) グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置

50

換基を持つ電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物

第1の態様において最外表面層となる保護層5は、グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ および $-COOH$ から選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料(特定の電荷輸送性材料)と、が架橋された架橋物を含有する。尚、最外表面層となる保護層5は、後述のフッ素系樹脂粒子および後述のフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、グアナミン化合物およびメラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、且つフッ素系樹脂粒子およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、特定の電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下である塗布液を塗布し架橋して形成された層であることが望ましい。

10

【0110】

まず、グアナミン化合物について説明する。

グアナミン化合物は、グアナミン骨格(構造)を有する化合物であり、例えば、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ホルモグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、シクロヘキシルグアナミンなどが挙げられる。

【0111】

グアナミン化合物としては、特に下記一般式(A)で示される化合物およびその多量体の少なくとも1種であることが望ましい。ここで、多量体は、一般式(A)で示される化合物を構造単位として重合されたオリゴマーであり、その重合度は例えば2以上200以下(望ましくは2以上100以下)である。なお、一般式(A)で示される化合物は、一

20

【0112】

【化5】



一般式(A)

30

【0113】

一般式(A)中、R¹は、炭素数1以上10以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキル基、炭素数6以上10以下の置換若しくは未置換のフェニル基、または炭素数4以上10以下の置換若しくは未置換の脂環式炭化水素基を示す。R²乃至R⁵は、それぞれ独立に水素、 $-CH_2-OH$ 、または $-CH_2-O-R^6$ を示す。R⁶は、水素、または炭素数1以上10以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキル基を示す。

【0114】

一般式(A)において、R¹を示すアルキル基は、炭素数が1以上10以下であるが、望ましくは炭素数が1以下8以上であり、より望ましくは炭素数が1以上5以下である。また、当該アルキル基は、直鎖状であってもよし、分鎖状であってもよい。

40

【0115】

一般式(A)中、R¹を示すフェニル基は、炭素数6以上10以下であるが、より望ましくは6以上8以下である。当該フェニル基に置換される置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

【0116】

一般式(A)中、R¹を示す脂環式炭化水素基は、炭素数4以上10以下であるが、より望ましくは5以上8以下である。当該脂環式炭化水素基に置換される置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

50

【0117】

一般式(A)中、 R^2 乃至 R^5 を示す「 $-CH_2-O-R^6$ 」において、 R^6 を示すアルキル基は、炭素数が1以上10以下であるが、望ましくは炭素数が1以下8以上であり、より望ましくは炭素数が1以上6以下である。また、当該アルキル基は、直鎖状であってもよし、分鎖状であってもよい。望ましくは、メチル基、エチル基、ブチル基などが挙げられる。

【0118】

一般式(A)で示される化合物としては、特に望ましくは、 R^1 が炭素数6以上10以下の置換若しくは未置換のフェニル基を示し、 R^2 乃至 R^5 がそれぞれ独立に $-CH_2-O-R^6$ を示される化合物である。また、 R^6 は、メチル基またはn-ブチル基から選ばれることが望ましい。

10

【0119】

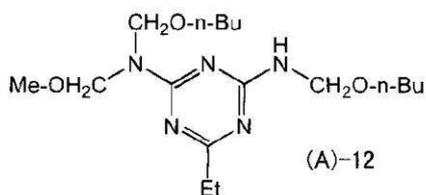
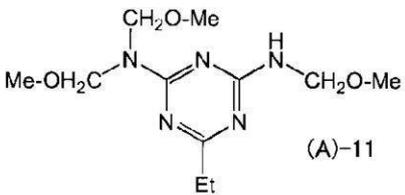
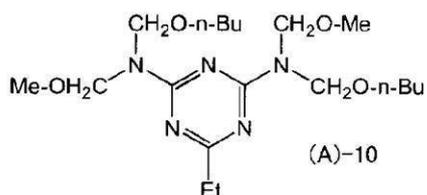
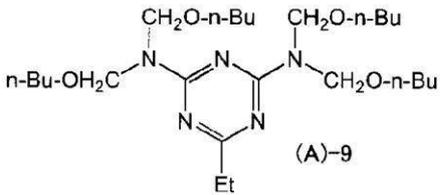
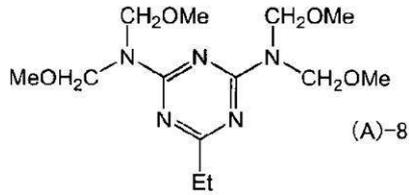
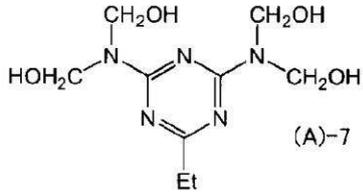
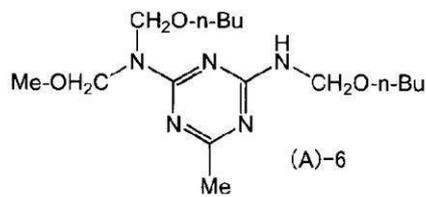
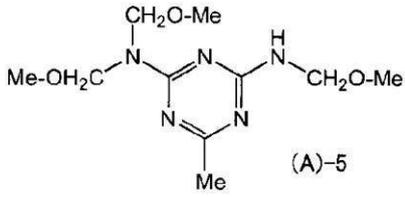
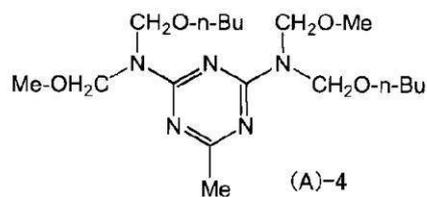
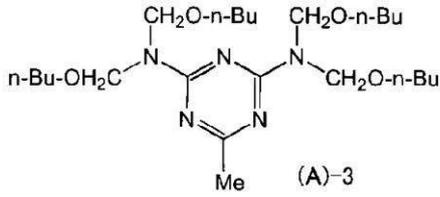
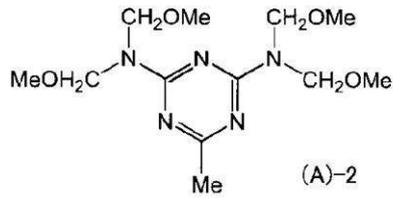
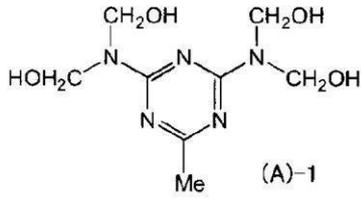
一般式(A)で示される化合物は、例えば、グアナミンとホルムアルデヒドとを用いて公知の方法(例えば、実験化学講座第4版、28巻、430ページ参照)で合成される。

【0120】

以下、一般式(A)で示される化合物の具体例を示すが、これらに限られるわけではない。また、以下の具体例は、単量体のものを示すが、これらを構造単位とする多量体(オリゴマー)であってもよい。

【0121】

【化 6】



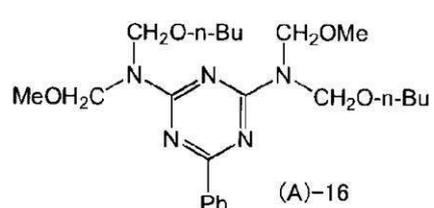
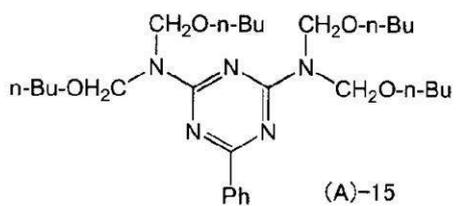
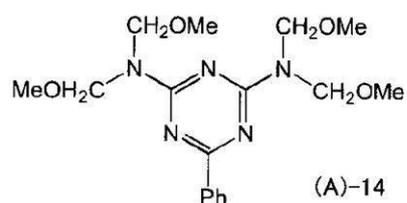
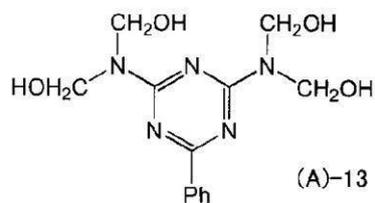
10

20

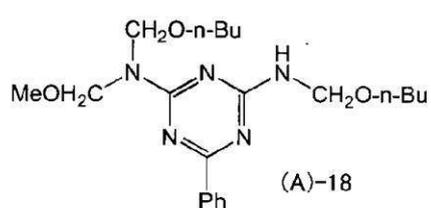
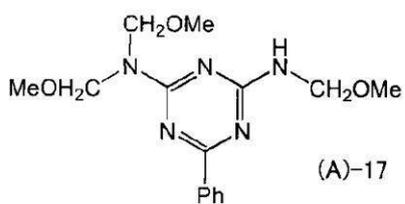
30

【 0 1 2 2 】

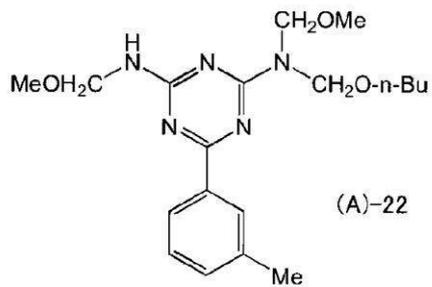
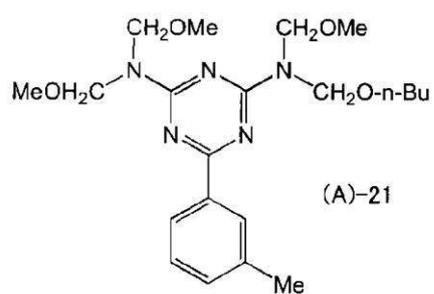
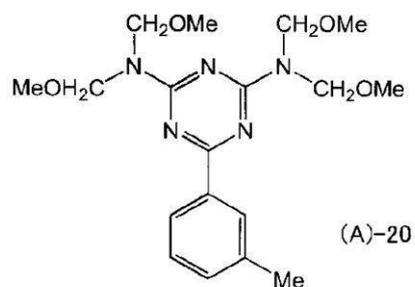
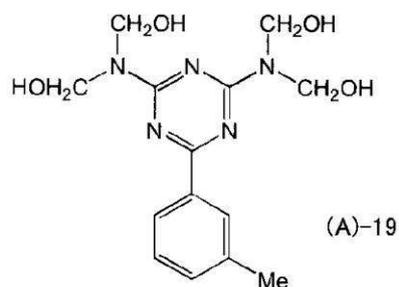
【化 7】



10



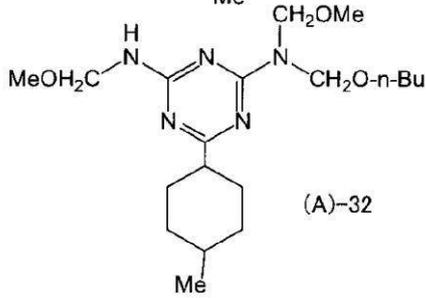
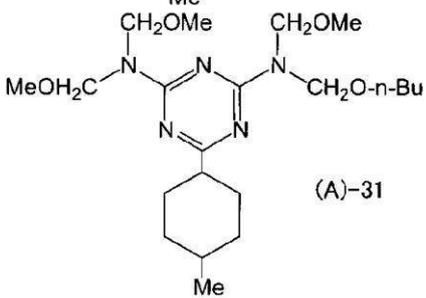
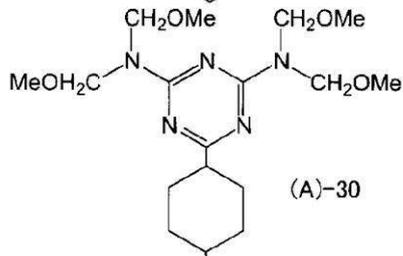
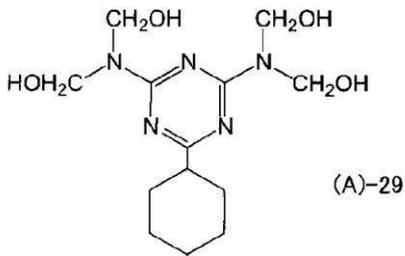
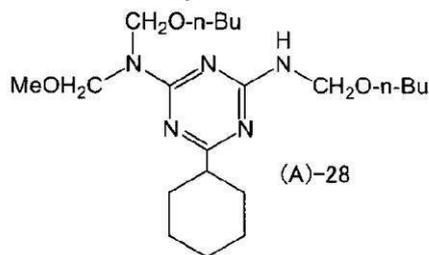
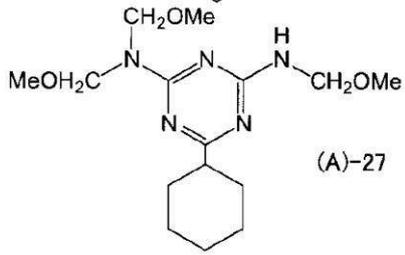
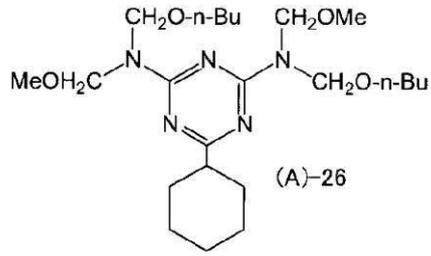
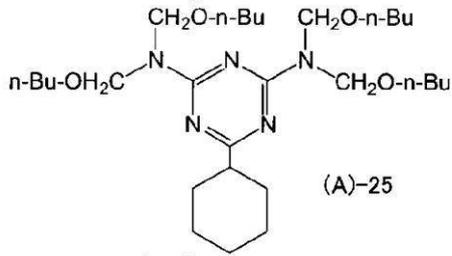
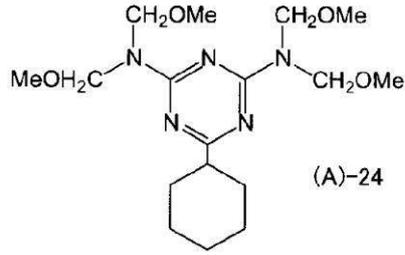
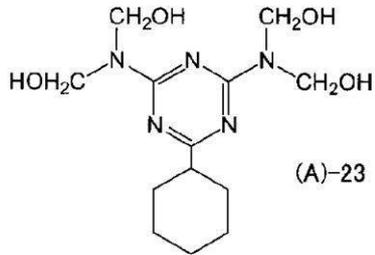
20



30

【 0 1 2 3 】

【化 8】



【 0 1 2 4 】

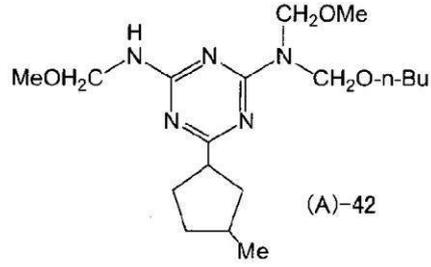
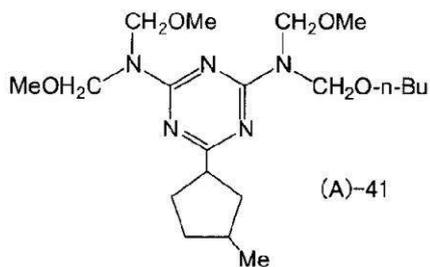
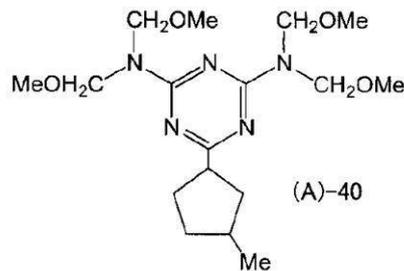
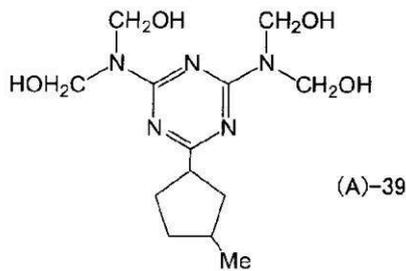
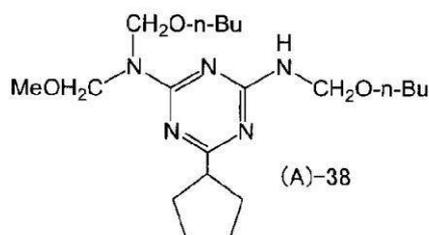
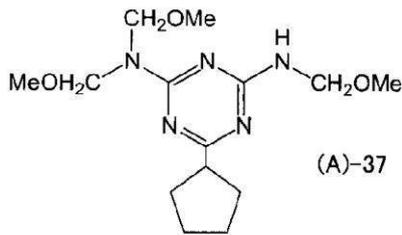
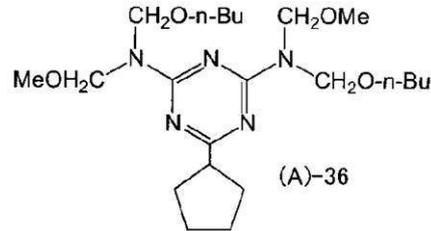
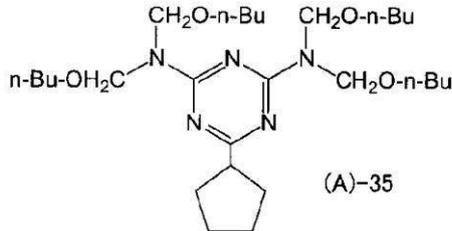
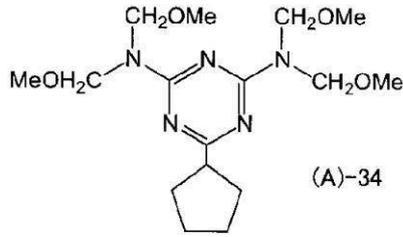
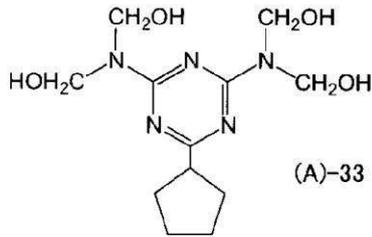
10

20

30

40

【化 9】



10

20

30

40

50

【 0 1 2 5】

一般式(A)で示される化合物の市販品としては、例えば、“スーパーベッカミン(R)L-148-55、スーパーベッカミン(R)13-535、スーパーベッカミン(R)L-145-60、スーパーベッカミン(R)TD-126”以上DIC社製、“ニカラックBL-60、ニカラックBX-4000”以上日本カーバイド社製、などが挙げられる。

【 0 1 2 6】

また、一般式(A)で示される化合物(多量体を含む)は、合成後または市販品の購入後、残留触媒の影響を取り除くために、トルエン、キシレン、酢酸エチル、などの適当な溶剤に溶解し、蒸留水、イオン交換水などで洗浄してもよいし、イオン交換樹脂で処理して除去してもよい。

【 0 1 2 7 】

次に、メラミン化合物について説明する。

メラミン化合物としては、メラミン骨格（構造）であり、特に下記一般式（B）で示される化合物およびその多量体の少なくとも1種であることが望ましい。ここで、多量体は、一般式（A）と同様に、一般式（B）で示される化合物を構造単位として重合されたオリゴマーであり、その重合度は例えば2以上200以下（望ましくは2以上100以下）である。なお、一般式（B）で示される化合物またはその多量体は、1種単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。また、前記一般式（A）で示される化合物またはその多量体と併用してもよい。

【 0 1 2 8 】

【 化 1 0 】



一般式（B）

10

20

【 0 1 2 9 】

一般式（B）中、 R^7 乃至 R^{12} はそれぞれ独立に、水素原子、 $-CH_2-OH$ 、 $-CH_2-O-R^{13}$ を示し、 R^{13} は炭素数1以上5以下の分岐してもよいアルキル基を示す。 R^{13} としてはメチル基、エチル基、ブチル基などが挙げられる。

【 0 1 3 0 】

一般式（B）で示される化合物は、例えば、メラミンとホルムアルデヒドとを用いて公知の方法（例えば、実験化学講座第4版、28巻、430ページのメラミン樹脂と同様に合成される）で合成される。

【 0 1 3 1 】

以下、一般式（B）で示される化合物の具体例を示すが、これらに限られるわけではない。また、以下の具体例は、単量体のものを示すが、これらを構造単位とする多量体（オリゴマー）であってもよい。

30

【 0 1 3 2 】

【化 1 1】



(B)-1



(B)-2



(B)-3



(B)-4



(B)-5



(B)-6



(B)-7

【 0 1 3 3 】

一般式 (B) で示される化合物の市販品としては、例えば、スーパーメラミン 90 (日油社製)、スーパーベッカミン (R) TD-139-60 (DIC社製)、ユーバン 2020 (三井化学)、スミテックスレジン M-3 (住友化学工業)、ニカラック MW-30 (日本カーバイド社製)、などが挙げられる。

【 0 1 3 4 】

また、一般式 (B) で示される化合物 (多量体を含む) は、合成後または市販品の購入後、残留触媒の影響を取り除くために、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの適当な溶剤に溶解し、蒸留水、イオン交換水などで洗浄してもよいし、イオン交換樹脂で処理して除去してもよい。

【 0 1 3 5 】

次いで、特定の電荷輸送性材料について説明する。

特定の電荷輸送性材料としては、例えば、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SH、および-COOHから選択される置換基 (以下単に「特定の反応性官能基」と称す場合がある) の少なくとも1つを持つものが好適に挙げられる。特に、特定の電荷輸送性材料としては、上記特定の反応性官能基を少なくとも2つ持つものが好適に挙げられ、さらには3つ持つものが好適に挙げられる。

10

20

30

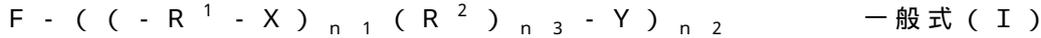
40

50

【0136】

特定の電荷輸送性材料としては、下記一般式(I)で示される化合物であることが望ましい。

【0137】



一般式(I)中、Fは正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1以上5以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキレン基を示し、 n_1 は0または1を示し、 n_2 は1以上4以下の整数を示し、 n_3 は0または1を示す。Xは酸素、NH、または硫黄原子を示し、Yは-OH、-OCH₃、-NH₂、-SH、または-COOH(即ち上記特定の反応性官能基)を示す。

10

【0138】

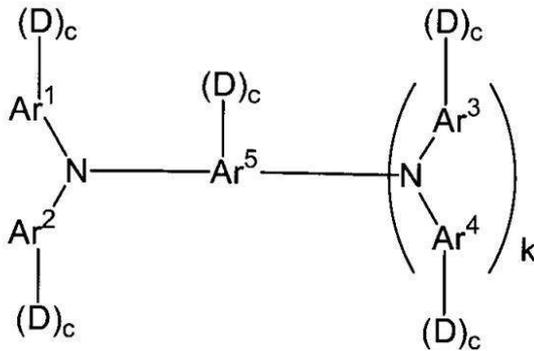
一般式(I)中、Fで示される正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基における正孔輸送能を有する化合物としては、アリールアミン誘導体が好適に挙げられる。アリールアミン誘導体としては、トリフェニルアミン誘導体、テトラフェニルベンジジン誘導体が好適に挙げられる。

【0139】

そして、一般式(I)で示される化合物は、下記一般式(II)で示される化合物であることが望ましい。

【0140】

【化12】



(II)

20

30

【0141】

一般式(II)中、 Ar^1 乃至 Ar^4 は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立に置換若しくは未置換のアリール基を示し、 Ar^5 は置換若しくは未置換のアリール基または置換若しくは未置換のアリーレン基を示し、Dは $(-R^1 - X)_{n_1} (R^2)_{n_3} - Y$ を示し、cはそれぞれ独立に0または1を示し、kは0または1を示し、Dの総数は1以上4以下である。また、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1以上5以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキレン基を示し、 n_1 は0または1を示し、 n_3 は0または1を示し、Xは酸素、NH、または硫黄原子を示し、Yは-OH、-OCH₃、-NH₂、-SH、または-COOHを示す。

40

【0142】

一般式(II)中、Dを示す「 $(-R^1 - X)_{n_1} (R^2)_{n_3} - Y$ 」は、一般式(I)と同様であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1以上5以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキレン基である。また、 n_1 として望ましくは、1である。また、Xとして望ましくは、酸素である。また、Yとして望ましくは水酸基である。

【0143】

50

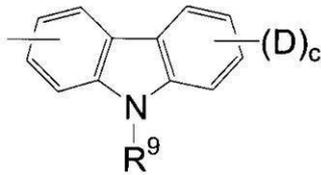
なお、一般式 (I I) における D の総数は、一般式 (I) における n 2 に相当し、望ましくは、2 以上 4 以下であり、さらに望ましくは 3 以上 4 以下である。つまり、一般式 (I) や一般式 (I I) において、望ましくは一分子中に 2 以上 4 以下、さらに望ましくは 3 以上 4 以下の、上記特定の反応性官能基を有することが望ましい。

【0144】

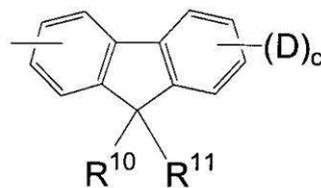
一般式 (I I) 中、Ar¹ 乃至 Ar⁴ としては、下記式 (1) 乃至 (7) のうちのいずれかであることが望ましい。なお、下記式 (1) 乃至 (7) は、各 Ar¹ 乃至 Ar⁴ に連結され得る「-(D)_c」と共に示す。

【0145】

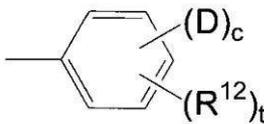
【化13】



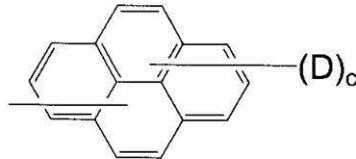
(1)



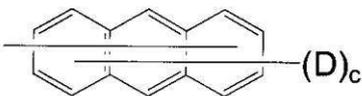
(2)



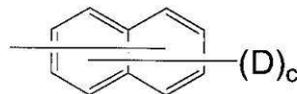
(3)



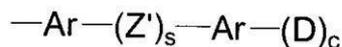
(4)



(5)



(6)



(7)

【0146】

[式 (1) 乃至 (7) 中、R⁹ は水素原子、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基もしくは炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、未置換のフェニル基、炭素数 7 以上 10 以下のアラルキル基からなる群より選ばれる 1 種を表し、R¹⁰ 乃至 R¹² はそれぞれ水素原子、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、未置換のフェニル基、炭素数 7 以上 10 以下のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる 1 種を表し、Ar は置換または未置換のアリーレン基を表し、D および c は一般式 (I I) における「D」、「c」と同様であり、s はそれぞれ 0 または 1 を表し、t は 1 以上 3 以下の整数を表す。]

【0147】

ここで、式 (7) 中の Ar としては、下記式 (8) または (9) で表されるものが望ま

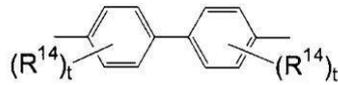
しい。

【 0 1 4 8 】

【 化 1 4 】



(8)



(9)

10

【 0 1 4 9 】

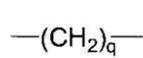
[式 (8)、(9) 中、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ水素原子、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、未置換のフェニル基、炭素数 7 以上 10 以下のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる 1 種を表し、 t は 1 以上 3 以下の整数を表す。]

【 0 1 5 0 】

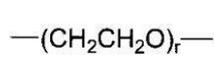
また、式 (7) 中の Z' としては、下記式 (10) 乃至 (17) のうちのいずれかで表されるものが望ましい。

【 0 1 5 1 】

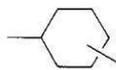
【 化 1 5 】



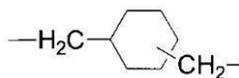
(10)



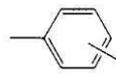
(11)



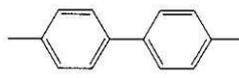
(12)



(13)

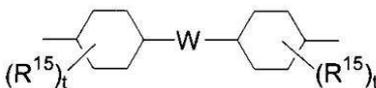


(14)

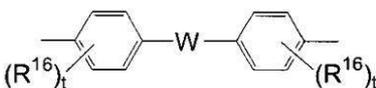


(15)

30



(16)



(17)

40

【 0 1 5 2 】

[式 (10) 乃至 (17) 中、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ水素原子、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基もしくは炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、未置換のフェニル基、炭素数 7 以上 10 以下のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる 1 種を表し、 W は 2 価の基を表し、 q および r はそれぞれ 1 以上 10 以下の整数を表し、 t はそれぞれ 1 以上 3 以下の整数を表す。]

【 0 1 5 3 】

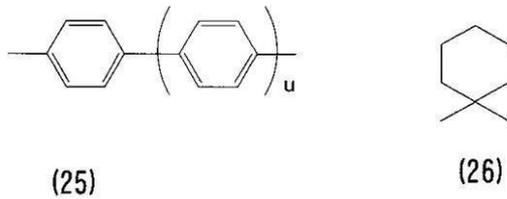
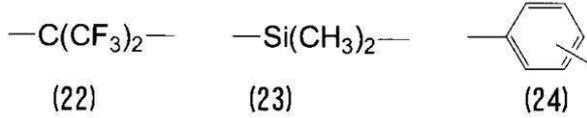
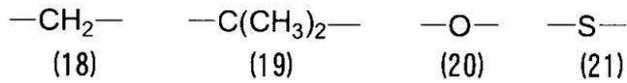
上記式 (16) 乃至 (17) 中の W としては、下記 (18) 乃至 (26) で表される 2 価の基のうちのいずれかであることが望ましい。但し、式 (25) 中、 u は 0 以上 3 以下

50

の整数を表す。

【 0 1 5 4 】

【 化 1 6 】



10

【 0 1 5 5 】

20

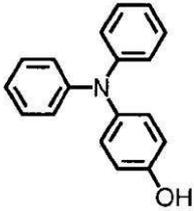
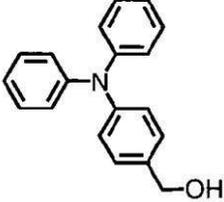
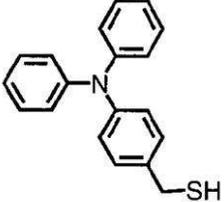
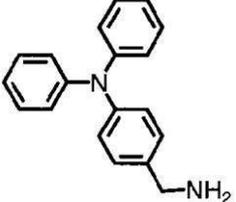
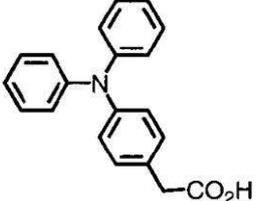
また、一般式 (I I) 中、 Ar^5 は、 k が 0 のときは Ar^1 乃至 Ar^4 の説明で例示された上記 (1) 乃至 (7) のアリール基であり、 k が 1 のときはかかる上記 (1) 乃至 (7) のアリール基から 1 つの水素原子を除いたアリーレン基であることが望ましい。

【 0 1 5 6 】

一般式 (I) で示される化合物の具体例としては、以下に示す化合物 I - 1 乃至 I - 3 4 が挙げられる。なお、上記一般式 (I) で示される化合物は、これらにより何ら限定されるものではない。

【 0 1 5 7 】

【化 1 7】

| | |
|-----|--|
| I-1 |  <chem>Oc1ccc(cc1)CN(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> |
| I-2 |  <chem>OCCc1ccc(cc1)CN(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> |
| I-3 |  <chem>SCC1=CC=C(C=C1)CN(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> |
| I-4 |  <chem>NCC1=CC=C(C=C1)CN(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> |
| I-5 |  <chem>OC(=O)CC1=CC=C(C=C1)CN(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> |

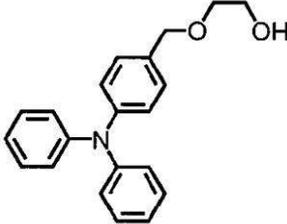
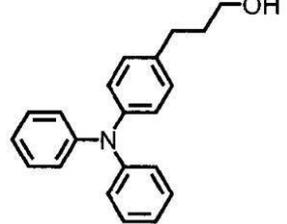
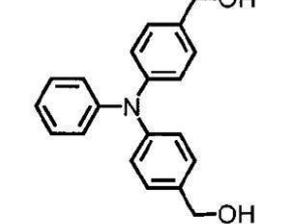
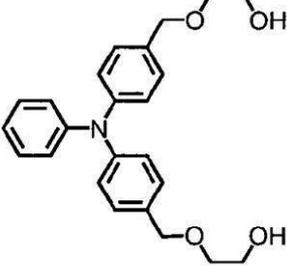
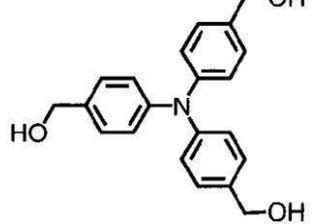
10

20

30

【 0 1 5 8 】

【化 1 8】

| | |
|------|---|
| I-6 |  |
| I-7 |  |
| I-8 |  |
| I-9 |  |
| I-10 |  |

10

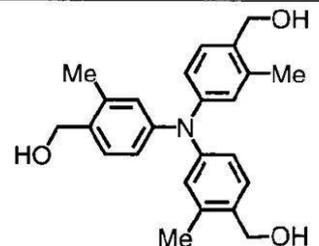
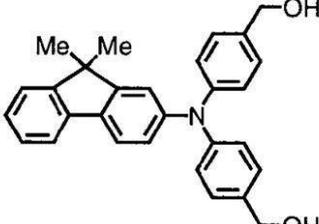
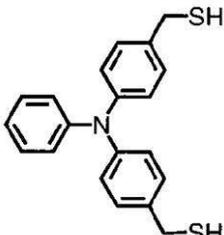
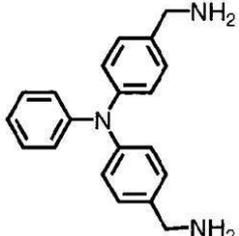
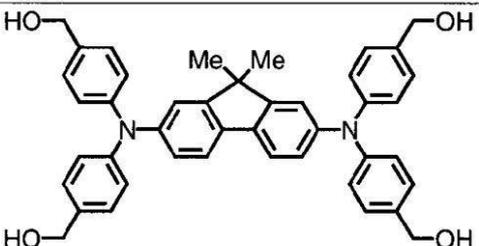
20

30

【 0 1 5 9 】

40

【化 1 9】

| | |
|------|---|
| I-11 |  |
| I-12 |  |
| I-13 |  |
| I-14 |  |
| I-15 |  |

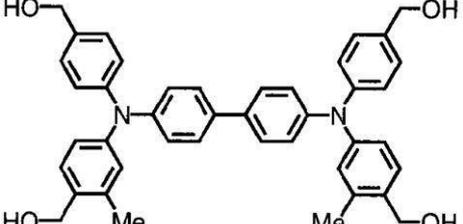
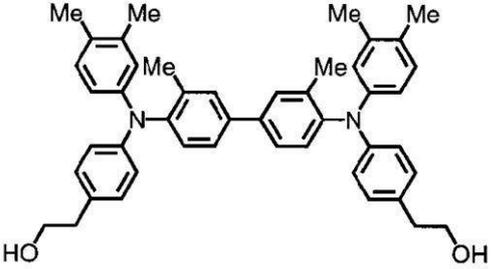
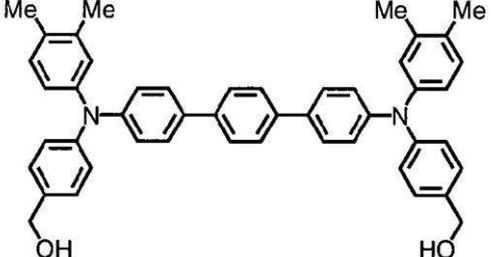
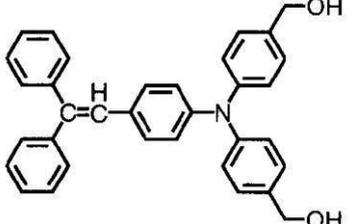
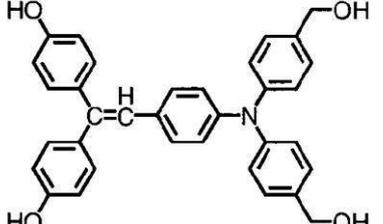
10

20

30

【 0 1 6 0 】

【化 2 0】

| | |
|------|---|
| I-16 |  |
| I-17 |  |
| I-18 |  |
| I-19 |  |
| I-20 |  |

10

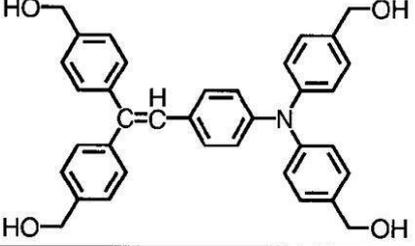
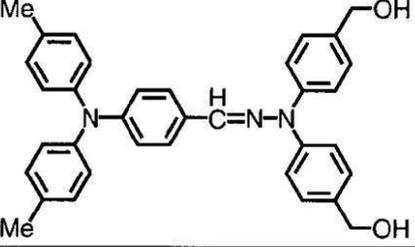
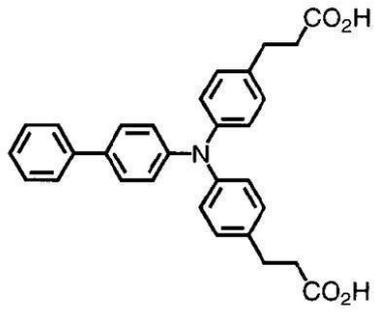
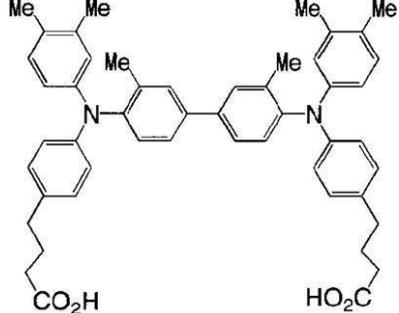
20

30

40

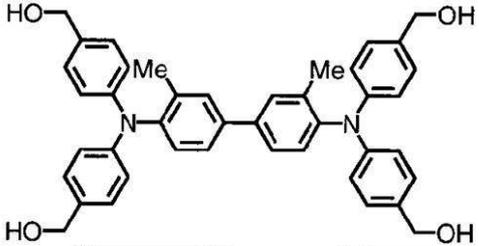
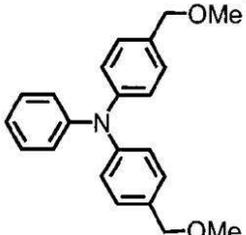
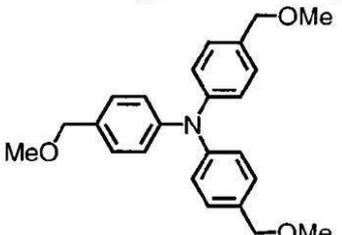
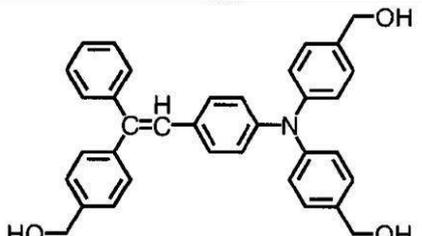
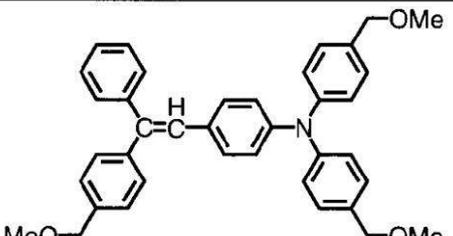
【 0 1 6 1】

【化 2 1】

| | | |
|------|---|----|
| I-21 |  | |
| I-22 |  | 10 |
| I-23 |  | 20 |
| I-24 |  | 30 |

【 0 1 6 2 】

【化 2 2】

| | |
|------|---|
| I-25 |  |
| I-26 |  |
| I-27 |  |
| I-28 |  |
| I-29 |  |

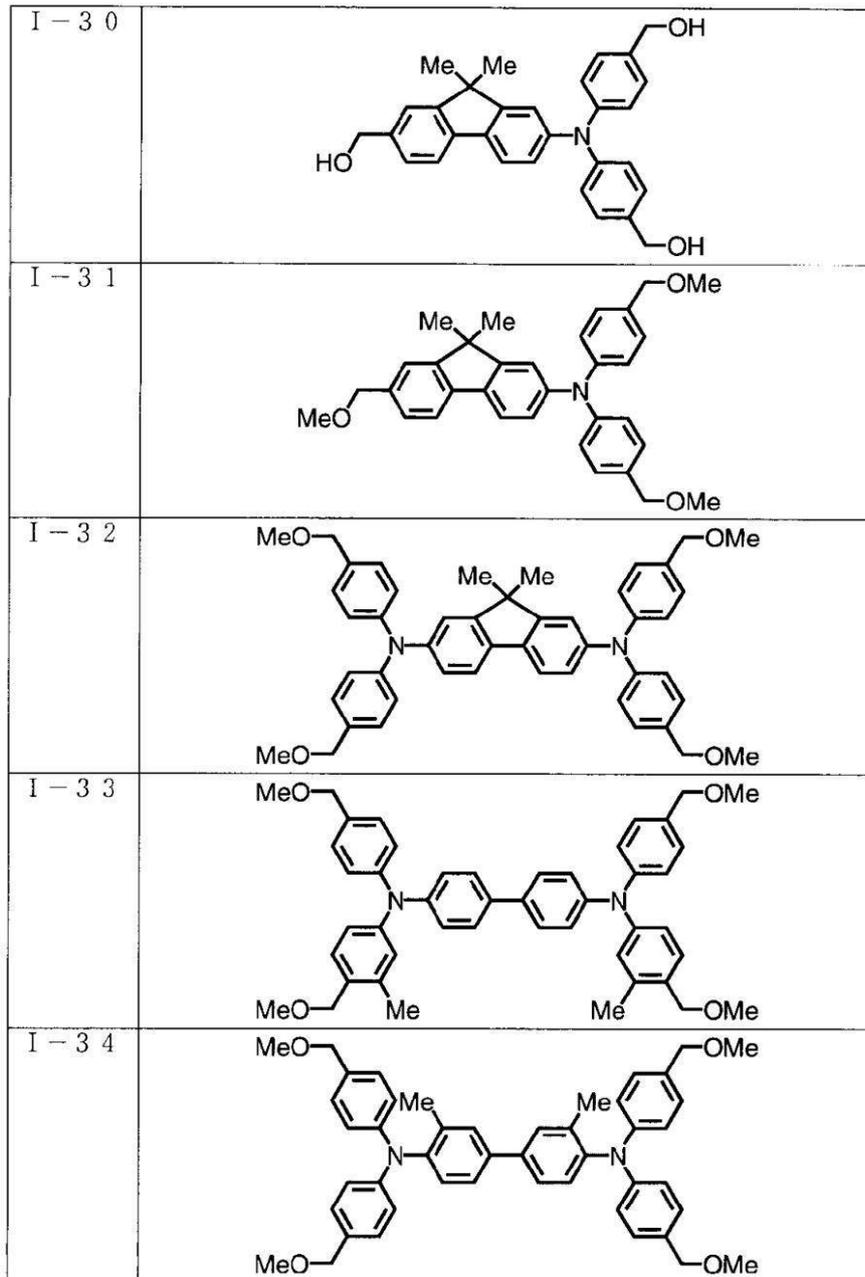
10

20

30

【 0 1 6 3 】

【化 2 3】



10

20

30

【0164】

(B) フッ素系樹脂粒子

40

第1の態様において最外表面層である保護層5は、フッ素系樹脂粒子を含有する。

該フッ素系樹脂粒子としては、特に限定されるものではないが、4フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、3フッ化塩化エチレン樹脂、6フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2フッ化2塩化エチレン樹脂およびそれらの共重合体の中から1種あるいは2種以上を選択するのが望ましいが、さらに望ましくは4フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂であり、特に望ましくは4フッ化エチレン樹脂である。

【0165】

フッ素系樹脂粒子の平均一次粒径は0.05 μm以上1 μm以下が望ましく、更には0.1 μm以上0.5 μm以下が望ましい。

尚、上記フッ素系樹脂粒子の平均一次粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置LA-

50

920 (堀場製作所製)を用いて、フッ素系樹脂粒子が分散された分散液と同じ溶剤に希釈した測定液を屈折率1.35で測定した値をいう。

【0166】

最外表面層である保護層5の固形分全量に対するフッ素系樹脂粒子の含有量は1質量%以上30質量%以下が望ましく、2質量%以上20質量%以下がさらに望ましい。

【0167】

(C)フッ化アルキル基含有共重合体

第1の態様において最外表面層である保護層5には、フッ化アルキル基含有共重合体を含有する。

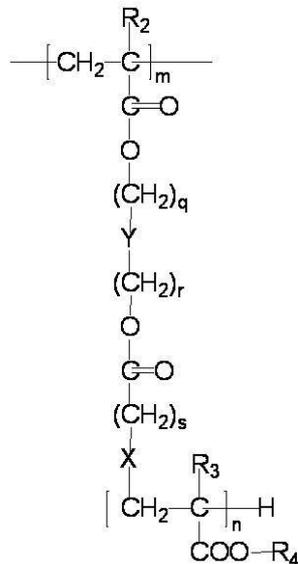
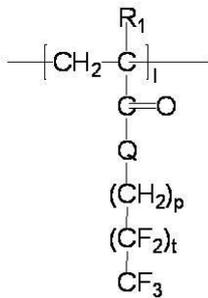
該フッ化アルキル基含有共重合体としては、特に限定されるものではないが、下記構造式(1)および構造式(2)で表される繰り返し単位を含むフッ素系グラフトポリマーであることが望ましく、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、等からなるマクロモノマーおよびパーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレートを用いて例えばグラフト重合により合成される樹脂であることがより望ましい。ここで、(メタ)アクリレートはアクリレートまたはメタクリレートを示す。

【0168】

【化24】

構造式(1)

構造式(2)



【0169】

[構造式(1)および構造式(2)において、l、mおよびnは1以上の正数を、p、q、rおよびsは0または1以上の正数を、tは1以上7以下の正数を、R₁、R₂、R₃およびR₄は水素原子またはアルキル基を、Xはアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、-S-、-O-、-NH-または単結合を、Yはアルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、-(C_zH_{2z-1}(OH))-または単結合を、zは1以上の正数を、Qは-O-または-NH-を表す。]

【0170】

フッ化アルキル基含有共重合体の重量平均分子量は、10000以上100000以下が望ましく、さらに望ましくは30000以上100000以下である。

【0171】

フッ化アルキル基含有共重合体において、構造式(1)と構造式(2)との含有比即ちl:mは、1:9乃至9:1が望ましく、3:7乃至7:3がさらに望ましい。

【0172】

10

20

30

40

50

構造式(1)および構造式(2)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 としては、水素原子、メチル基が望ましく、これらの中でもメチル基がさらに望ましい。

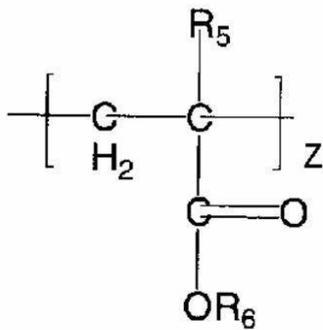
【0173】

フッ化アルキル基含有共重合体は、構造式(3)で表される繰り返し単位をさらに含んでもよい。構造式(3)の含有量は、構造式(1)および構造式(2)の含有量の合計即ち $1+m$ との比で、 $1+m:z$ として10:0乃至7:3が望ましく、9:1乃至7:3がさらに望ましい。

【0174】

構造式(3)

【化25】



10

20

【0175】

〔構造式(3)において、 R_5 および R_6 は水素原子またはアルキル基を、 z は1以上の正数を表す。〕

【0176】

尚、 R_5 、 R_6 としては、水素原子、メチル基、エチル基が望ましく、これらの中でもメチル基がさらに望ましい。

30

【0177】

最外表面層である保護層5におけるフッ化アルキル基含有共重合体の含有量は、フッ素系樹脂粒子の質量に対して1質量%以上10質量%以下であることが望ましい。

【0178】

(D)その他の組成物

保護層5には、前述のグアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、特定の電荷輸送性材料と、が架橋された架橋物と共に、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの他の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。また、スピロアセタール系グアナミン樹脂(例えば「CTU-グアナミン」(味の素ファインテクノ(株)))など、一分子中の官能基のより多い化合物を当該架橋物中の材料に共重合させてもよい。

40

【0179】

また、保護層5にははじき等の表面欠陥を防止することを目的に界面活性剤を添加してもよい。用いる界面活性剤としては、フッ素原子、アルキレンオキサイド構造、シリコン構造のうち少なくとも一種類以上の構造を含む界面活性剤が好適に挙げられる。

【0180】

保護層5には、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系またはヒンダードアミン系が望ましく、有機イオウ系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系酸化防止剤、チオウレア系酸化防止剤、ベンズイミダゾール系酸化防止剤、などの公知の酸化防止剤を用いてもよい。酸化防止剤の添加量

50

としては20質量%以下が望ましく、10質量%以下がより望ましい。

【0181】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、*N,N'*-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマイド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、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'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2-*t*-ブチル-6-(3-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等が挙げられる。

10

【0182】

保護層5には、グアミン化合物およびメラミン化合物や前記特定の電荷輸送材料の硬化を促進するための硬化触媒を含有させてもよい。硬化触媒として酸系の触媒が望ましく用いられる。酸系の触媒としては、酢酸、クロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、乳酸などの脂肪族カルボン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などの芳香族カルボン酸、メタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、などの脂肪族、および芳香族スルホン酸類などが用いられるが、含硫黄系材料を用いることが望ましい。

20

【0183】

硬化触媒としての含硫黄系材料は、常温(例えば25℃)、または加熱後に酸性を示すものが望ましく、有機スルホン酸およびその誘導体の少なくとも1種が最も望ましい。保護層5中にこれら触媒の存在は、エネルギー分散型X線分析(EDS)、X線光電子分光法(XPS)等により容易に確認される。

【0184】

有機スルホン酸および/またはその誘導体としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸(DNNSA)、ジニルナフタレンジスルホン酸(DNDSA)、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸等が挙げられる。これらの中でも、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸が望ましい。また、硬化性樹脂組成物中で、解離し得るものであれば、有機スルホン酸塩を用いてもよい。

30

【0185】

また、熱をかけた際に触媒能力が高くなる、所謂熱潜在性触媒を用いてもよい。

熱潜在性触媒として、たとえば有機スルホン化合物等をポリマーで粒子状に包んだマイクロカプセル、ゼオライトの如く空孔化合物に酸等を吸着させたもの、プロトン酸および/またはプロトン酸誘導体を塩基でブロックした熱潜在性プロトン酸触媒や、プロトン酸および/またはプロトン酸誘導体を一級もしくは二級のアルコールでエステル化したもの、プロトン酸および/またはプロトン酸誘導体をビニルエーテル類および/またはビニルチオエーテル類でブロックしたもの、三フッ化ホウ素のモノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素のピリジン錯体などが挙げられる。

40

【0186】

中でも、プロトン酸および/またはプロトン酸誘導体を塩基でブロックしたものが望ましい。

熱潜在性プロトン酸触媒のプロトン酸として、硫酸、塩酸、酢酸、ギ酸、硝酸、リン酸、スルホン酸、モノカルボン酸、ポリカルボン酸類、プロピオン酸、シュウ酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フタル酸、マレイン酸、ベンゼンスルホン酸、*o*、*m*、*p*-トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼン

50

スルホン酸、トリデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。また、プロトン酸誘導体として、スルホン酸、リン酸等のプロトン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属円などの中和物、プロトン酸骨格が高分子鎖中に導入された高分子化合物（ポリビニルスルホン酸等）等が挙げられる。プロトン酸をブロックする塩基として、アミン類が挙げられる。

【0187】

アミン類は、1級、2級または3級アミンに分類される。特に制限はなく、いずれも使用してもよい。

【0188】

1級アミンとして、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*t*-ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、セカンダリーブチルアミン、アリルアミン、メチルヘキシルアミン等が挙げられる。

10

【0189】

2級アミンとして、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ*t*-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、*N*-イソプロピル*N*-イソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジセカンダリーブチルアミン、ジアリルアミン、*N*-メチルヘキシルアミン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2,4-ルペチジン、2,6-ルペチジン、3,5-ルペチジン、モルホリン、*N*-メチルベンジルアミン等が挙げられる。

20

【0190】

3級アミンとして、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ*n*-プロピルアミン、トリアイソプロピルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、トリアイソブチルアミン、トリ*t*-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリ(2-エチルヘキシル)アミン、*N*-メチルモルホリン、*N,N*-ジメチルアリルアミン、*N*-メチルジアリルアミン、トリアリルアミン、*N,N*-ジメチルアリルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,2-ジアミノエタン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、*N,N,N'*,*N'*-テトラアリル-1,4-ジアミノブタン、*N*-メチルピペリジン、ピリジン、4-エチルピリジン、*N*-プロピルジアリルアミン、3-ジメチルアミノプロパノール、2-エチルピラジン、2,3-ジメチルピラジン、2,5-ジメチルピラジン、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、3,4-ルチジン、3,5-ルチジン、2,4,6-コリジン、2-メチル-4-エチルピリジン、2-メチル-5-エチルピリジン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、*N*-エチル-3-ヒドロキシピペリジン、3-メチル-4-エチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン、4-(5-ノニル)ピリジン、イミダゾール、*N*-メチルピペラジン等が挙げられる。

30

【0191】

市販品としては、キングインダストリーズ社製の「NACURE 2501」（トルエンスルホン酸解離、メタノール/イソプロパノール溶媒、pH 6.0以上pH 7.2以下、解離温度 80℃）、「NACURE 2107」（*p*-トルエンスルホン酸解離、イソプロパノール溶媒、pH 8.0以上pH 9.0以下、解離温度 90℃）、「NACURE 2500」（*p*-トルエンスルホン酸解離、イソプロパノール溶媒、pH 6.0以上pH 7.0以下、解離温度 65℃）、「NACURE 2530」（*p*-トルエンスルホン酸解離、メタノール/イソプロパノール溶媒、pH 5.7以上pH 6.5以下、解離温度 65℃）、「NACURE 2547」（*p*-トルエンスルホン酸解離、水溶液、pH 8.0以上pH 9.0以下、解離温度 107℃）、「NACURE 2558」（*p*-トルエンスルホン酸解離、エチレングリコール溶媒、pH 3.5以上pH 4.5以下、解離温度 80℃）、「NACURE XP-357」（*p*-トルエンスルホン酸解離、メタノール溶媒、pH 2.0以上pH 4.0以下、解離温度 65℃）、「NACURE XP-386」（*p*-トルエンスルホン酸解離、水溶液、pH 6.1以上pH 6.4以下、解離温度 80℃）、「N

40

50

ACUREXC-2211」(p-トルエンスルホン酸解離、pH7.2以上pH8.5以下、解離温度80)、「NACURE5225」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、イソプロパノール溶媒、pH6.0以上pH7.0以下、解離温度120)、「NACURE5414」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、キシレン溶媒、解離温度120)、「NACURE5528」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、イソプロパノール溶媒、pH7.0以上pH8.0以下、解離温度120)、「NACURE5925」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、pH7.0以上pH7.5以下、解離温度130)、「NACURE1323」(ジニルナフタレンスルホン酸解離、キシレン溶媒、pH6.8以上pH7.5以下、解離温度150)、「NACURE1419」(ジニルナフタレンスルホン酸解離、キシレン/メチルイソブチルケトン溶媒、解離温度150)、
 「NACURE1557」(ジニルナフタレンスルホン酸解離、ブタノール/2-ブトキシエタノール溶媒、pH6.5以上pH7.5以下、解離温度150)、
 「NACUREX49-110」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、イソブタノール/イソプロパノール溶媒、pH6.5以上pH7.5以下、解離温度90)、
 「NACURE3525」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、イソブタノール/イソプロパノール溶媒、pH7.0以上pH8.5以下、解離温度120)、
 「NACUREXP-383」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、キシレン溶媒、解離温度120)、
 「NACURE3327」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、イソブタノール/イソプロパノール溶媒、pH6.5以上pH7.5以下、解離温度150)、
 「NACURE4167」(リン酸解離、イソプロパノール/イソブタノール溶媒、pH6.8以上pH7.3以下、解離温度80)、
 「NACUREXP-297」(リン酸解離、水/イソプロパノール溶媒、pH6.5以上pH7.5以下、解離温度90)、
 「NACURE4575」(リン酸解離、pH7.0以上pH8.0以下、解離温度110)等が挙げられる。

これらの熱潜在性触媒は単独または二種類以上組み合わせても使用される。

【0192】

ここで、触媒の配合量は、塗布液におけるフッ素系樹脂粒子およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対し、0.1質量%以上10質量%以下の範囲であることが望ましく、特に0.1質量%以上5質量%以下が望ましい。

【0193】

(保護層の形成方法)

ここで、本実施形態に係る感光体を製造する方法において、最外表面層を形成する工程の一例として、第1の態様における最外表面層である保護層5の形成方法について説明する。

まず、第1の態様に係る感光体の製造方法は、最外表面層(即ち保護層5)以外の層(即ち下引層4、電荷発生層2Aおよび電荷輸送層2B等)を形成した基体1を準備する基体準備工程、並びにグアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料(特定の電荷輸送性材料)と、フッ素系樹脂粒子と、フッ化アルキル基含有共重合体と、環状脂肪族ケトン化合物と、を含有し、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアナミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記特定の電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下である塗布液を前記基体上に塗布し、架橋して最外表面層(即ち保護層5)を形成する最外表面層形成工程、を有することが望ましい。

【0194】

以上の構成の保護層5は、上記グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、上記特定の電荷輸送性材料の少なくとも1種と、フッ素系樹脂粒子と、フッ化アルキル基含有共重合体と、を含む塗布液(皮膜形成用塗布液)を用いて形成さ

れる。この皮膜形成用塗布液には、上記保護層 5 の構成成分が添加される。

【0195】

当該皮膜形成用塗布液には、溶媒として 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して使用し得るが、前述の通り該溶媒として少なくとも環状脂肪族ケトン化合物を用いることが望ましい。また、環状脂肪族ケトン化合物を 1 種単独で用いることがより望ましい。

環状脂肪族ケトン化合物を使用することにより、最外表面層としての保護層 5 に含まれるフッ素樹脂粒子が最表面に露出し、表面エネルギーが低下し、使用開始直後からクリーニング性に優れた特性が発揮される。

【0196】

上記最外表面層としての保護層 5 の形成に使用される溶媒としては、前述の通り、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等の環状脂肪族ケトン化合物を用いることが望ましい。また、該脂肪族環状ケトン化合物と他の溶媒とを併用してもよく、併用される該他の溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロペンタノール等の環状或いは直鎖状アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等の直鎖状ケトン類；；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状或いは直鎖状エーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒等の溶媒が挙げられる。

10

【0197】

前記環状脂肪族ケトン化合物としては、環を構成する炭素の数が 4 以上 7 以下のものが望ましく、5 以上 6 以下のものが特に望ましい。

20

【0198】

尚、溶媒量は特に限定されないが、グアナミン化合物およびメラミン化合物 1 質量部に対し 0.5 質量部以上 30 質量部以下、望ましくは、1 質量部以上 20 質量部以下で使用する事が望ましい。

【0199】

上記最外表面層としての保護層 5 を形成するための皮膜形成用塗布液の塗布法としては、突き上げ塗布法、リング塗布法、ブレード塗布法、マイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法、インクジェット塗布法等の方法が挙げられる。塗布後は、例えば温度 100 以上 170 以下で加熱し硬化（架橋）させることで、保護層 5 が得られる。

30

【0200】

（第 2 の態様：最外表面層 = 電荷輸送層）

本実施形態における一例である第 2 の態様に係る感光体は、図 2 に示す通り、基体 1 上に、下引層 4、電荷発生層 2 A、電荷輸送層 2 B がこの順に積層された層構成を有し、電荷輸送層 2 B が最外表面層である。

【0201】

第 2 の態様における基体 1、下引層 4、電荷発生層 2 A としては、前述の図 1 に示す第 1 の態様における基体 1、下引層 4、電荷発生層 2 A がそのまま適用される。

【0202】

・電荷輸送層

40

第 2 の態様に係る感光体において、電荷輸送層 2 B は最外表面層である。第 2 の態様において最外表面層となる電荷輸送層 2 B は、既述の通り、

（A）グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも 1 種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SH および -COOH から選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料（特定の電荷輸送性材料）と、が架橋された架橋物

（B）フッ素系樹脂粒子

（C）フッ化アルキル基含有共重合体

を含有し、更に

（D）その他の組成物、を含有してもよく

且つ、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）により測定した最表面におけるフッ素原子の

50

存在率が前述の数値範囲を満たす。

【0203】

第2の態様において最外表面層である電荷輸送層2Bに含有される前記(A)乃至(C)の組成物としては、前述の第1の態様における保護層5において説明した(A)乃至(C)の組成物がそのまま適用される。また、電荷輸送層2Bに含有される前記(D)の組成物としては、前述の第1の態様における保護層5において説明した(D)の組成物に加え、前述の第1の態様における電荷輸送層2Bに含有される各種組成物が挙げられる。

【0204】

また、第2の態様における最外表面層である電荷輸送層2Bの形成については、前述の第1の態様における最外表面層である保護層5の形成方法に準じて製造することが望ましい。

即ち、第2の態様に係る感光体の製造方法は、最外表面層(即ち電荷輸送層2B)以外の層(即ち下引層4および電荷発生層2A等)を形成した基体1を準備する基体準備工程、並びにグアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料(特定の電荷輸送性材料)と、フッ素系樹脂粒子と、フッ化アルキル基含有共重合体と、環状脂肪族ケトン化合物と、を含有し、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアナミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記特定の電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下である塗布液を前記基体上に塗布し、架橋して最外表面層(即ち電荷輸送層2B)を形成する最外表面層形成工程、を有することが望ましい。

【0205】

第2の態様において電荷輸送層2Bの形成に用いられる環状脂肪族ケトン化合物や他の溶媒、これら溶媒の使用量、塗布液の塗布法等については、前述の第1の態様における(保護層の形成方法)において説明した通りである。

【0206】

(第3の態様：最外表面層＝機能一体型の感光層)

本実施形態における一例である第3の態様に係る感光体は、図3に示す通り、基体1上に、下引層4、機能一体型の感光層6がこの順に積層された層構成を有し、機能一体型の感光層6が最外表面層である。

【0207】

第3の態様における基体1、下引層4としては、前述の図1に示す第1の態様における基体1、下引層4がそのまま適用される。

【0208】

・機能一体型の感光層

第3の態様に係る感光体において、機能一体型の感光層6は最外表面層である。第3の態様において最外表面層となる感光層6は、既述の通り、

(A)グアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料(特定の電荷輸送性材料)と、が架橋された架橋物

(B)フッ素系樹脂粒子

(C)フッ化アルキル基含有共重合体

を含有し、更に

(D)その他の組成物、を含有してもよく

且つ、エネルギー分散型X線分析(EDS)により測定した最表面におけるフッ素原子の存在率が前述の数値範囲を満たす。

【0209】

第3の態様において最外表面層である感光層6に含有される前記(A)乃至(C)の組

成物としては、前述の第1の態様における保護層5において説明した(A)乃至(C)の組成物がそのまま適用される。また、感光層6に含有される前記(D)の組成物としては、前述の第1の態様における保護層5において説明した(D)の組成物に加え、前述の第1の態様における電荷発生層2A(例えば電荷発生材料)や電荷輸送層2Bに含有される各種組成物が挙げられる。

【0210】

また、第3の態様における最外表面層である感光層6の形成については、前述の第1の態様における最外表面層である保護層5の形成方法に準じて製造することが望ましい。

即ち、第3の態様に係る感光体の製造方法は、最外表面層(即ち感光層6)以外の層(即ち下引層4等)を形成した基体1を準備する基体準備工程、並びにグアナミン化合物およびメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH₃、-NH₂、-SHおよび-COOHから選択される少なくとも一つの置換基を持つ電荷輸送性材料(特定の電荷輸送性材料)と、フッ素系樹脂粒子と、環状脂肪族ケトン化合物と、を含有し、且つフッ化アルキル基含有共重合体を含有し、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記グアナミン化合物および前記メラミン化合物の総含有率が0.1質量%以上20質量%以下であり、前記フッ素系樹脂粒子および前記フッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する、前記特定の電荷輸送性材料の含有率が80質量%以上99.9質量%以下である塗布液を前記基体上に塗布し、架橋して最外表面層(即ち感光層6)を形成する最外表面層形成工程、を有することが望ましい。

10

20

【0211】

第3の態様において感光層6の形成に用いられる環状脂肪族ケトン化合物や他の溶媒、これら溶媒の使用量、塗布液の塗布法等については、前述の第1の態様における(保護層の形成方法)において説明した通りである。

【0212】

<プロセスカートリッジおよび画像形成装置>

次に、本実施形態の電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジおよび画像形成装置について説明する。

本実施形態のプロセスカートリッジは、本実施形態の電子写真感光体を用いたものであれば特に限定されないが、具体的には、潜像保持体の表面の静電潜像を現像して得られたトナー像を記録媒体に転写して、該記録媒体上に画像を形成する画像形成装置に対して着脱自在であり、前記潜像保持体としての前述の本実施形態に係る電子写真感光体と、帯電装置、現像装置およびクリーニング装置から選択された少なくとも1つと、を備えた構成であることが望ましい。

30

【0213】

また、本実施形態の画像形成装置は、本実施形態の電子写真感光体を用いたものであれば特に限定されないが、具体的には、本実施形態に係る電子写真感光体と、前記電子写真感光体を帯電する帯電装置と、帯電した前記電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する潜像形成装置と、前記電子写真感光体の表面に形成された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装置と、前記電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を記録媒体に転写する転写装置と、を備えた構成であることが望ましい。なお、本実施形態の画像形成装置は、各色のトナーに対応した感光体を複数有するいわゆるタンデム機であってもよく、この場合、全ての感光体が本実施形態の電子写真感光体であることが望ましい。また、トナー像の転写は、中間転写体を利用した中間転写方式であってもよい。

40

【0214】

図4は、本実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。画像形成装置100は、図4に示すように、電子写真感光体7を備えるプロセスカートリッジ300と、露光装置9と、転写装置40と、中間転写体50とを備える。なお、画像形成装置100において、露光装置9はプロセスカートリッジ300の開口部から電子写真感光体7に露光し得る位置に配置されており、転写装置40は中間転写体50を介して電子写真感光体7に

50

対向する位置に配置されており、中間転写体 50 はその一部が電子写真感光体 7 に接触して配置されている。

【0215】

図 4 におけるプロセスカートリッジ 300 は、ハウジング内に、電子写真感光体 7、帯電装置 8、現像装置 11 およびクリーニング装置 13 を一体に支持している。クリーニング装置 13 は、クリーニングブレード（クリーニング部材）を有しており、クリーニングブレード 131 は、電子写真感光体 7 の表面に接触するように配置されている。

【0216】

また、潤滑材 14 を感光体 7 の表面に供給する繊維状部材 132（ロール状）、クリーニングをアシストする繊維状部材 133（平ブラシ状）を用いた例を示してあるが、これらは使用しても、使用しなくてもよい。

10

【0217】

帯電装置 8 としては、例えば、導電性または半導電性の帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電フィルム、帯電ゴムブレード、帯電チューブ等を用いた接触型帯電器が使用される。また、非接触方式のローラ帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器等のそれぞれ公知の帯電器等も使用される。

【0218】

なお、図示しないが、電子写真感光体 7 の周囲には、電子写真感光体 7 の温度を上昇させ、相対温度を低減させるための感光体加熱部材を設けてもよい。

【0219】

露光装置 9 としては、例えば、感光体 7 表面に、半導体レーザー光、LED 光、液晶シャッタ光等の光を、定められた像様に露光する光学系機器等が挙げられる。光源の波長は感光体の分光感度領域にあるものが使用される。半導体レーザーの波長としては、780 nm 付近に発振波長を有する近赤外が主流である。しかし、この波長に限定されず、600 nm 台の発振波長レーザーや青色レーザーとして 400 nm 以上 450 nm 以下近傍に発振波長を有するレーザーも利用してもよい。また、カラー画像形成のためにはマルチビームを出力し得るタイプの面発光型のレーザー光源も有効である。

20

【0220】

現像装置 11 としては、例えば、磁性若しくは非磁性の一分系現像剤または二成分系現像剤等を接触または非接触させて現像する一般的な現像装置を用いて行ってもよい。その現像装置としては、上述の機能を有している限り特に制限はなく、目的に応じて選択される。例えば、上記一分系現像剤または二成分系現像剤をブラシ、ローラ等を用いて感光体 7 に付着させる機能を有する公知の現像器等が挙げられる。中でも現像剤を表面に保持した現像ローラを用いるものが望ましい。

30

【0221】

以下、現像装置 11 に使用されるトナーについて説明する。

本実施形態の画像形成装置に用いられるトナーは、平均形状係数 $(ML^2/A) \times (1/4) \times 100$ 、ここで ML は粒子の最大長を表し、 A は粒子の投影面積を表す) が 100 以上 150 以下であることが望ましく、105 以上 145 以下であることがより望ましく、110 以上 140 以下であることがさらに望ましい。さらに、トナーとしては、体積平均粒子径が $3 \mu m$ 以上 $12 \mu m$ 以下であることが望ましく、 $3.5 \mu m$ 以上 $9 \mu m$ 以下であることがさらに望ましい。

40

【0222】

トナーは、特に製造方法により限定されるものではないが、例えば、結着樹脂、着色剤および離型剤、やその他更に帯電制御剤等を加えて混練、粉碎、分級する混練粉碎法；混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法；結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤および離型剤、その他更に帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂を得るための重合性単量体と、着色剤および離型剤、その他更に帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法；結着樹脂と、着色剤お

50

よび離型剤、その他更に帯電制御剤等の溶液とを水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法等により製造されるトナーが使用される。

【0223】

また上記方法で得られたトナーをコアにして、さらに凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法等、公知の方法が使用される。なお、トナーの製造方法としては、形状制御、粒度分布制御の観点から水系溶媒にて製造する懸濁重合法、乳化重合凝集法、溶解懸濁法が望ましく、乳化重合凝集法が特に望ましい。

【0224】

トナー母粒子は、結着樹脂、着色剤および離型剤を含有することが望ましく、更にシリカや帯電制御剤を含有してもよい。

10

【0225】

トナー母粒子に使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体および共重合体、ジカルボン酸類とジオール類との共重合によるポリエステル樹脂等が挙げられる。

20

【0226】

特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン - アクリル酸アルキル共重合体、スチレン - メタクリル酸アルキル共重合体、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、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル樹脂等が挙げられる。さらに、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等が挙げられる。

【0227】

また、着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー17、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示される。

30

【0228】

離型剤としては、低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、フィッシュアトロピッシュワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等を代表的なものとして例示される。

40

【0229】

また、帯電制御剤としては、公知のものが使用されるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤が用いられる。湿式製法でトナーを製造する場合、水に溶解しにくい素材を使用することが望ましい。また、トナーとしては、磁性材料を内包する磁性トナーおよび磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

【0230】

現像装置11に用いるトナーとしては、上記トナー母粒子および上記外添剤をヘンシェルミキサーまたはVブレンダー等で混合することによって製造される。また、トナー母粒子を湿式にて製造する場合は、湿式にて外添してもよい。

50

【0231】

現像装置11に用いるトナーには滑性粒子を添加してもよい。滑性粒子としては、グラファイト、二硫化モリブデン、滑石、脂肪酸、脂肪酸金属塩等の固体潤滑剤や、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪族アミド類やカルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等の植物系ワックス、ミツロウの動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシワックス等の鉱物、石油系ワックス、およびそれらの変性物が使用される。これらは、1種を単独で、または2種以上を併用して使用される。但し、平均粒径としては0.1 μ m以上10 μ m以下の範囲が望ましく、上記化学構造のものを粉碎して、粒径をそろえてもよい。トナーへの添加量は望ましくは0.05質量%以上2.0質量%以下、より望ましくは0.1質量%以上1.5質量%以下の範囲である。

10

【0232】

現像装置11に用いるトナーには、無機粒子、有機粒子、該有機粒子に無機粒子を付着させた複合粒子等を加えてもよい。

【0233】

無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガン、酸化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の各種無機酸化物、窒化物、ホウ化物等が好適に使用される。

20

【0234】

また、上記無機粒子を、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス(ジオクチルパイロフォスフェート)オキシアセテートチタネート等のチタンカップリング剤、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N -
 - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトエリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、o-メチルフェニルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤等で処理を行ってもよい。また、シリコンオイル、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩によって疎水化処理したのも望ましく使用される。

30

【0235】

有機粒子としては、スチレン樹脂粒子、スチレンアクリル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子等が挙げられる。

40

【0236】

粒子径としては、個数平均粒子径で望ましくは5nm以上1000nm以下、より望ましくは5nm以上800nm以下、さらに望ましくは5nm以上700nm以下でのものが使用される。また、上述した粒子と滑性粒子との添加量の和が0.6質量%以上であることが望ましい。

【0237】

トナーに添加されるその他の無機酸化物としては、1次粒径が40nm以下の小径無機酸化物を用い、更にそれより大径の無機酸化物を添加することが望ましい。これらの無機酸化物粒子は公知のものが使用されるが、シリカと酸化チタンを併用することが望ましい。

【0238】

50

また、小径無機粒子については表面処理してもよい。さらに、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩や、ハイドロタルサイト等の無機鉱物を添加することも望ましい。

【0239】

また、電子写真用カラートナーはキャリアと混合して使用されるが、キャリアとしては、鉄粉、ガラスビーズ、フェライト粉、ニッケル粉またはそれ等の表面に樹脂を被覆したものが使用される。また、キャリアとの混合割合は、必要に応じて設定される。

【0240】

転写装置40としては、例えば、ベルト、ローラ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン転写帯電器やコロトロン転写帯電器等のそれ自体公知の転写帯電器が挙げられる。

【0241】

中間転写体50としては、半導電性を付与したポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ゴム等のベルト状のもの（中間転写ベルト）が使用される。また、中間転写体50の形態としては、ベルト状以外にドラム状のものが用いられる。

【0242】

画像形成装置100は、上述した各装置の他に、例えば、感光体7に対して光除電を行う光除電装置を備えていてもよい。

【0243】

図5は、他の実施形態に係る画像形成装置を示す概略断面図である。画像形成装置120は、図5に示すように、プロセスカートリッジ300を4つ搭載したタンデム方式のフルカラー画像形成装置である。画像形成装置120では、中間転写体50上に4つのプロセスカートリッジ300がそれぞれ並列に配置されており、1色につき1つの電子写真感光体を使用される構成となっている。なお、画像形成装置120は、タンデム方式であること以外は、画像形成装置100と同様の構成を有している。

【0244】

また、本実施形態に係る画像形成装置（プロセスカートリッジ）において、現像装置は、電子写真感光体の移動方向（回転方向）に対して逆方向に移動（回転）する現像剤保持体である現像ローラを有してもよい。ここで、現像ローラは表面に現像剤を保持する円筒状の現像スリーブを有しており、また、現像装置はこの現像スリーブに供給する現像剤の量を規制する規制部材を有する構成のものが挙げられる。現像装置の現像ローラを電子写真感光体の回転方向に対して逆方向に移動（回転）させることで、現像ローラと電子写真感光体との間に留まるトナーで電子写真感光体表面が摺擦される。

【0245】

また、本実施形態の画像形成装置においては、現像スリーブと感光体との間隔を200 μm 以上600 μm 以下とすることが望ましく、300 μm 以上500 μm 以下とすることがより望ましい。また、現像スリーブと上述の現像剤量を規制する規制部材である規制ブレードとの間隔を300 μm 以上1000 μm 以下とすることが望ましく、400 μm 以上750 μm 以下とすることがより望ましい。

【0246】

更に、現像ロール表面の移動速度の絶対値を、感光体表面の移動速度の絶対値（プロセススピード）の1.5倍以上2.5倍以下とすることが望ましく、1.7倍以上2.0倍以下とすることがより望ましい。

【0247】

また、本実施形態に係る画像形成装置（プロセスカートリッジ）において、現像装置（現像手段）は、磁性体を有する現像剤保持体を備え、磁性キャリアおよびトナーを含む2成分系現像剤で静電潜像を現像するものであることが望ましい。

【実施例】

【0248】

以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下

10

20

30

40

50

の実施例に何ら限定されるものではない。

【0249】

<実施例1>

以下の如く電子写真感光体を作製した。

(下引層の作製)

酸化亜鉛：(平均粒子径70nm：テイカ社製：比表面積値15m²/g)100質量部をトルエン500質量部と攪拌混合し、シランカップリング剤(KBM503：信越化学社製)1.3質量部を添加し、2時間攪拌した。その後トルエンを減圧蒸留にて留去し、120で3時間焼き付けを行い、シランカップリング剤表面処理酸化亜鉛を得た。

【0250】

前記表面処理を施した酸化亜鉛60質量部と、アリザリン0.6質量部と、硬化剤(ブロック化イソシアネート スミジュール3175、住友バイエルンウレタン社製)：13.5質量部とブチラル樹脂(エスレックBM-1、積水化学社製)15質量部をメチルエチルケトン85質量部に溶解した溶液38質量部とメチルエチルケトン：25質量部とを混合し、1mmのガラスビーズを用いてサンドミルにて2時間の分散を行い分散液を得た。

【0251】

得られた分散液に触媒としてジオクチルスズジラウレート：0.005質量部、シリコーン樹脂粒子(トスパール145、GE東芝シリコーン社製)：40質量部を添加し、下引層用塗布液を得た。この塗布液を浸漬塗布法にて直径30mmのアルミニウム基材上に塗布し、170、40分の乾燥硬化を行い厚さ19μmの下引層を得た。

【0252】

(電荷発生層の作製)

電荷発生物質としてのCuK特性X線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度(2±0.2°)が少なくとも7.3°、16.0°、24.9°、28.0°の位置に回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン15質量部、結着樹脂としての塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂(VMCH、日本ユニカー社製)10質量部、n-酢酸ブチル200質量部からなる混合物を、直径1mmのガラスビーズを用いてサンドミルにて4時間分散した。得られた分散液にn-酢酸ブチル175質量部、メチルエチルケトン180質量部を添加し、攪拌して電荷発生層用塗布液を得た。この電荷発生層用塗布液を下引層上に浸漬塗布し、常温(25)で乾燥して、膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0253】

(電荷輸送層の作製)

N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1']ピフェニル-4,4'-ジアミン45質量部およびビスフェノールZポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量：5万)55質量部をクロルベンゼン800質量部に加えて溶解し、電荷輸送層用塗布液を得た。この塗布液を電荷発生層上に塗布し、130、45分の乾燥を行って膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。

【0254】

(保護層の作製)

4フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロンL-2(ダイキン工業製)5質量部、および下記構造式(4)で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体(重量平均分子量50,000、l:m=1:1、s=1、n=60)0.25質量部を、シクロペンタノン(環状脂肪族ケトン化合物)17質量部に十分に攪拌混合して、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

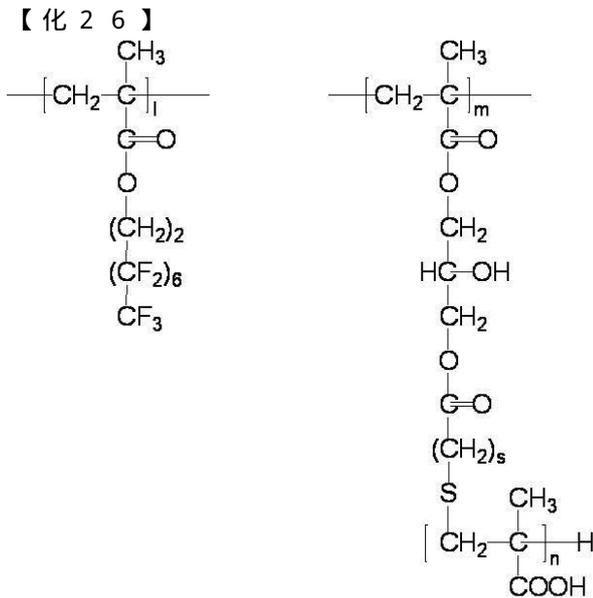
【0255】

10

20

30

40



構造式 (4)

10

20

【0256】

次にメラミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 16) で示される化合物 95 質量部、をシクロペンタノン 220 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4 フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンパーを装着した高圧ホジナイザー (吉田機械興業製 YSNM - 1500AR) を用いて、700 kgf/cm² まで昇圧しての分散処理を 20 回繰返した後、触媒として NACURE 5225 (キングインダストリー社製) 0.2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。この塗布液を電荷輸送層の上に突き上げ塗布法により塗布し、150

で 1 時間加熱処理して硬化させ、膜厚 4 μm の保護層を形成して実施例 A1 の感光体を作製した。

30

【0257】

富士ゼロックス製 DocuCentre Color f450 の電子写真感光体を、上記で得られた電子写真感光体で置き換えることにより、富士ゼロックス製 DocuCentre Color f450 改造機を得た。

【0258】

上記で得られた電子写真感光体および電子写真装置を用い、以下の測定および評価を行った。

得られた結果を表 1 に示す。

【0259】

<画質評価>

画質評価として、以下のようにして、クリーニング性能によるトナー付着に起因する筋状濃度ムラ、および、感光層の磨耗に起因する背景部のカブリの評価を行った。

40

【0260】

(ソリッド部の筋状濃度ムラ)

上記改造機を用い、温度 10、湿度 15% 環境下にて、A3 用紙 (富士ゼロックス製、C2 紙) 5 万枚に、エリアカバレッジ 5% のフルカラー画像を形成した。

まず、1 枚目の画像について、ソリッド部の筋状濃度ムラを目視で発生の有無を確認した。

次に、5 万枚の画像形成中、ソリッド部における筋状濃度ムラを目視で確認し、下記評価基準に従って繰り返し特性を評価した。

50

なお、画像形成テストには、富士ゼロックスオフィスサプライ製 P 紙 (A 3 サイズ) を用いた。

- 評価基準 -

A : 良好。

B : 画質上問題にならないが、部分的に軽微な筋状濃度ムラ発生。

C : 画質上問題となる筋状濃度ムラ発生。

【 0 2 6 1 】

(背景部のカブリ)

上記ソリッド部の筋状濃度ムラの評価と並行して、背景部のカブリを評価した。

まず、1枚目の画像について、背景部のカブリを目視で発生の有無を確認した。

10

次に、5万枚の画像形成中、背景部のカブリを目視で確認し、下記評価基準に従って評価した。

- 評価基準 -

A : 5万枚目においても背景部のカブリは発生しなかった。

B : 画像形成2万枚以上5万枚未満で背景部のカブリが発生したが、実用上の許容範囲内であった。

C : 画像形成2万枚未満で背景部のカブリが発生し、実用上の許容範囲を超えていた。

【 0 2 6 2 】

< 実施例 2 >

4フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロン L - 2 (ダイキン工業製) 8 質量部、および前記構造式 (4) で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体 (重量平均分子量 5 0 , 0 0 0 、 $l : m = 1 : 1$ 、 $s = 1$ 、 $n = 6 0$) 0 . 4 0 質量部とシクロペンタノン 2 7 質量部に十分に攪拌混合して、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

20

【 0 2 6 3 】

次にメラミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 1 6) で示される化合物 9 5 質量部、をシクロペンタノン 2 1 0 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンパーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興業製 Y S N M - 1 5 0 0 A R) を用いて、 $7 0 0 \text{ kg f / cm}^2$ まで昇圧しての分散処理を 2 0 回繰返した後、触媒として N A C U R E 5 2 2 5 (キングインダストリー社製) 0 . 2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

30

【 0 2 6 4 】

< 実施例 3 >

4フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロン L - 2 (ダイキン工業製) 4 0 質量部、および前記構造式 (4) で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体 (重量平均分子量 5 0 , 0 0 0 、 $l : m = 1 : 1$ 、 $s = 1$ 、 $n = 6 0$) 2 . 0 質量部とシクロペンタノン 1 3 3 質量部に十分に攪拌混合して、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

40

【 0 2 6 5 】

次にメラミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 1 6) で示される化合物 9 5 質量部、をシクロペンタノン 1 2 0 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンパーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興業製 Y S N M - 1 5 0 0 A R) を用いて、 $7 0 0 \text{ kg f / cm}^2$ まで昇圧しての分散処理を 2 0 回繰返した後、触媒として N A C U R E 5 2 2 5 (キングインダストリー社製) 0 . 2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実

50

施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

【0266】

<実施例 4>

4フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロン L - 2 (ダイキン工業製) 8 質量部、および前記構造式 (4) で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体 (重量平均分子量 50,000、 $l:m=1:1$ 、 $s=1$ 、 $n=60$) 0.4 質量部とシクロヘキサノン 27 質量部に十分に攪拌混合して、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

【0267】

次にメラミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 16) で示される化合物 95 質量部、をシクロヘキサノン 210 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンパーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興業製 YSNM - 1500AR) を用いて、 700 kgf/cm^2 まで昇圧しての分散処理を 20 回繰返した後、触媒として NACURE 5225 (キングダストリー社製) 0.2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

【0268】

<実施例 5>

4フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロン L - 2 (ダイキン工業製) 8 質量部、および前記構造式 (4) で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体 (重量平均分子量 50,000、 $l:m=1:1$ 、 $s=1$ 、 $n=60$) 0.4 質量部とシクロペンタノン 27 質量部に十分に攪拌混合して、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

【0269】

次にグアナミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 16) で示される化合物 95 質量部、をシクロペンタノン 210 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンパーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興業製 YSNM - 1500AR) を用いて、 700 kgf/cm^2 まで昇圧しての分散処理を 20 回繰返した後、触媒として NACURE 5225 (キングダストリー社製) 0.2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

【0270】

<実施例 6>

4フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロン L - 2 (ダイキン工業製) 8 質量部、および前記構造式 (4) で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体 (重量平均分子量 50,000、 $l:m=1:1$ 、 $s=1$ 、 $n=60$) 0.40 質量部とシクロペンタノン 27 質量部に十分に攪拌混合して、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

【0271】

メラミン樹脂 21 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 16) で示される化合物 79 質量部、をシクロペンタノン 210 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンパーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興業製 YSNM - 1500AR) を用いて、 700 kgf/cm^2 まで昇圧しての分散処理を 20 回繰返した後、触媒として NACURE 5225 (キングダストリー社製) 0.2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

10

20

30

40

50

【 0 2 7 2 】

< 比較例 1 >

メラミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 1 6) で示される化合物 9 5 質量部、をシクロペンタノン 2 4 0 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、触媒として N A C U R E 5 2 2 5 (キングインダストリー社製) 0 . 2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

【 0 2 7 3 】

< 比較例 2 >

4 フッ化エチレン樹脂粒子としてルブロン L - 2 (ダイキン工業製) 8 質量部、および前記構造式 (4) で表される繰り返し単位を含むフッ化アルキル基含有共重合体 (重量平均分子量 5 0 , 0 0 0 、 $l : m = 1 : 1$ 、 $s = 1$ 、 $n = 6 0$) 0 . 4 0 質量部とトルエン 2 7 質量部に十分に攪拌混合して、4 フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を作製した。

【 0 2 7 4 】

メラミン樹脂 5 質量部、電荷輸送物質として前述の (I - 1 6) で示される化合物 9 5 質量部、をテトロヒドロフラン (T H F) 1 4 0 質量部およびトルエン 3 3 質量部に加えて、十分に溶解混合した後に、前記 4 フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液を加えて、攪拌混合した後、微細な流路をもつ貫通式チャンバーを装着した高圧ホモジナイザー (吉田機械興業製 Y S N M - 1 5 0 0 A R) を用いて、 $7 0 0 \text{ kg f / c m } ^ 2$ まで昇圧しての分散処理を 2 0 回繰返した後、触媒として N A C U R E 5 2 2 5 (キングインダストリー社製) 0 . 2 質量部を加えて保護層形成用塗布液を調製した。次に、上記で得られた保護層形成用塗布液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。更に、得られた電子写真感光体について実施例 1 と同様にして、電子写真装置の作製および評価試験を行った。

【 0 2 7 5 】

10

20

【表 1】

| 実施例 | フッ素原子存在率 [質量%] | 熱硬化性材料含有率 [質量%] (※1) | 電荷輸送性材料含有率 [質量%] (※1) | PTFE濃度 [質量%] | 溶剤 | 画質 (1枚目) | | 画質 (繰返し特性) | |
|-------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | | | | | | ソリッド部 筋状濃度ムラ | 背景部 カブリ | ソリッド部 筋状濃度ムラ | 背景部 カブリ |
| 実施例 1 | 2.0 | メラミン 5.0 | 95 | 4.8 | シクロペンタノン | 発生無し | 発生無し | A | A |
| 実施例 2 | 3.0 | メラミン 5.0 | 95 | 7.4 | シクロペンタノン | 発生無し | 発生無し | A | A |
| 実施例 3 | 11.8 | メラミン 5.0 | 95 | 28.2 | シクロペンタノン | 発生無し | 発生無し | A | A |
| 実施例 4 | 3.0 | メラミン 5.0 | 95 | 7.4 | シクロペンタノン ハキサノン | 発生無し | 発生無し | A | A |
| 実施例 5 | 2.9 | グアナミン 5.0 | 95 | 7.4 | シクロペンタノン | 発生無し | 発生無し | A | A |
| 実施例 6 | 3.1 | メラミン 21.0 | 79 | 7.4 | シクロペンタノン | 発生無し | 発生無し | A | A |
| | | | | | | (ゴースト発生) (※2) | | | |
| 比較例 1 | 0 | メラミン 5.0 | 95 | 0 | シクロペンタノン | 微小発生 | 発生無し | C | C |
| 比較例 2 | 0.1 | メラミン 5.0 | 95 | 7.4 | THF/ トルエン | 微小発生 | 発生無し | A | A |

【0276】

尚、上記表 1 において () 印が付されている、「熱硬化性材料含有率」および「電

10

20

30

40

50

荷輸送性材料含有率」は、フッ素系樹脂粒子（４フッ化エチレン樹脂粒子）およびフッ化アルキル基含有共重合体を除いた全固形分に対する含有率である。

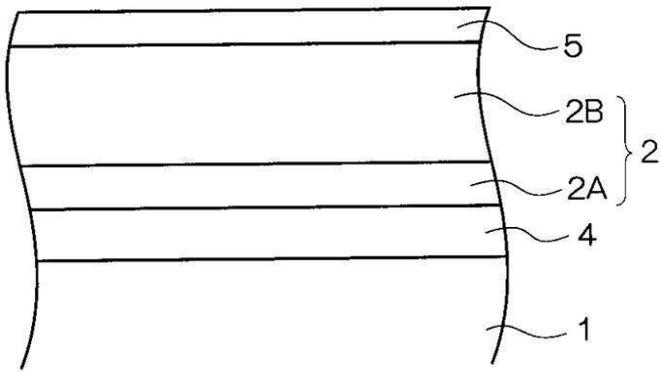
また、上記表１において（ ２ ）印が付されている、「ゴースト発生」との評価は、ゴーストとは、画像形成において印字した次のサイクルで前サイクルの露光履歴（露光像）が残る現象が生じたことを表す。尚、ゴーストは印字した画像を基準とする画像と比較する官能評価によって評価した。

【符号の説明】

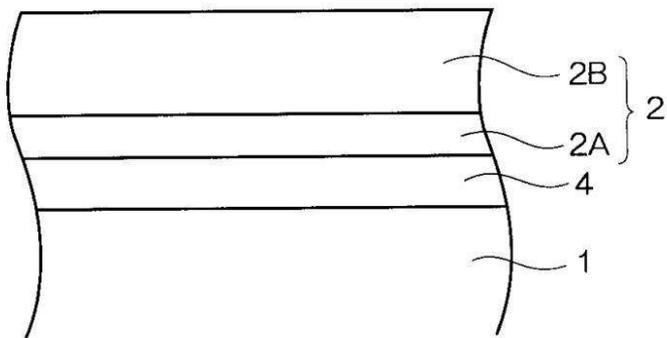
【 0 2 7 7 】

- | | | |
|-------|--------------|----|
| 1 | 基体 | |
| 2 | 感光層 | 10 |
| 2 A | 電荷発生層 | |
| 2 B | 電荷輸送層 | |
| 4 | 下引層 | |
| 5 | 保護層 | |
| 6 | 機能一体型の感光層 | |
| 7 | 電子写真感光体 | |
| 8 | 帯電装置 | |
| 9 | 露光装置 | |
| 1 1 | 現像装置 | |
| 1 3 | クリーニング装置 | 20 |
| 1 4 | 潤滑剤 | |
| 4 0 | 転写装置 | |
| 5 0 | 中間転写体 | |
| 1 0 0 | 画像形成装置 | |
| 1 2 0 | 画像形成装置 | |
| 1 3 2 | 繊維状部材（ロール状） | |
| 1 3 3 | 繊維状部材（平ブラシ状） | |

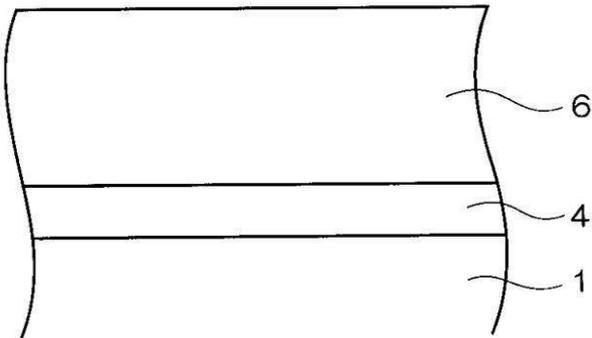
【 図 1 】



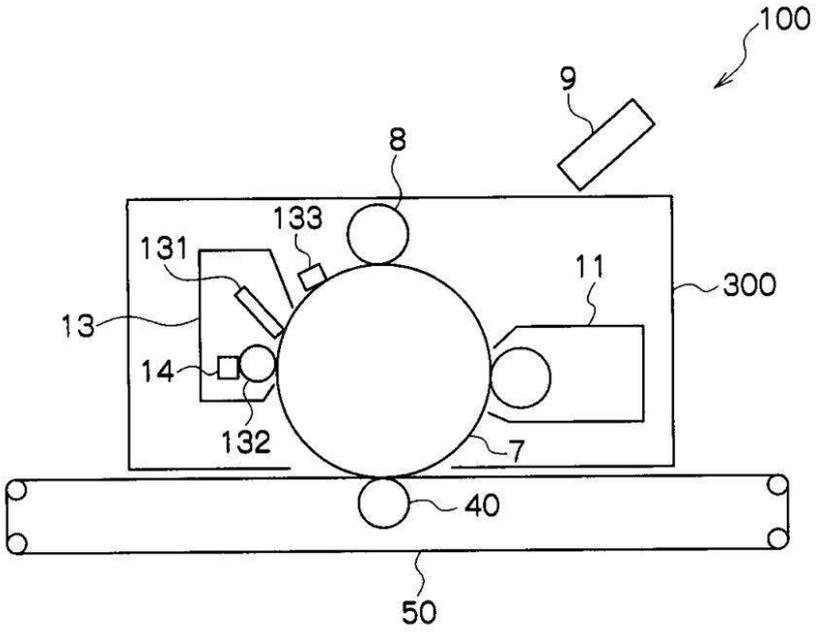
【 図 2 】



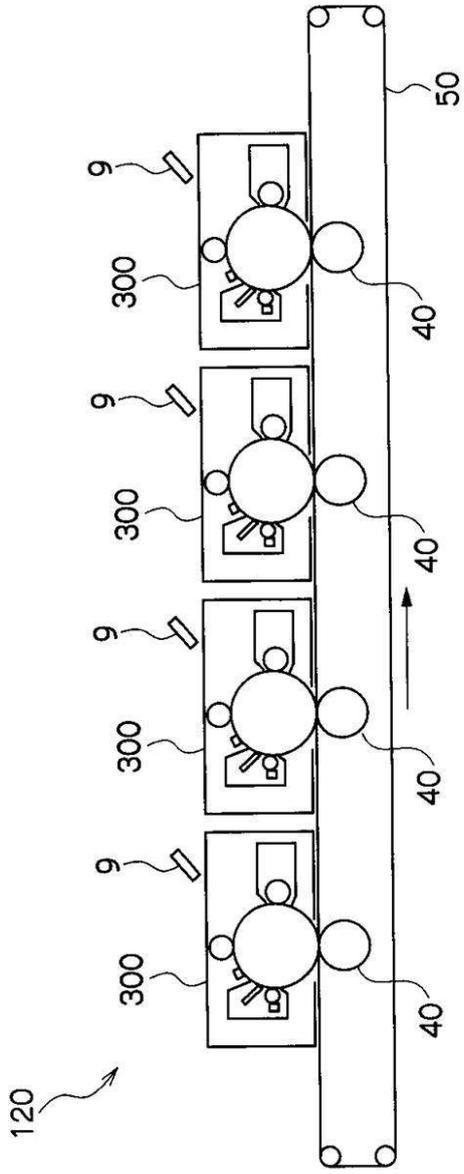
【 図 3 】



【 図 4 】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 春山 大輔
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 額田 秀美
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 中村 光秀
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 坂東 浩二
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA08 EA14