

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-25707

(P2018-25707A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/14 101Z	2H068
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/147 503	
G03G 5/047 (2006.01)	G03G 5/147 502	
	G03G 5/147 504	
	G03G 5/047	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 39 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-158407 (P2016-158407)
 (22) 出願日 平成28年8月12日 (2016.8.12)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 西村 一国
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 倉地 雅彦
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA29 AA35 AA37
 AA44 BA12 BB08 BB59 CA29
 CA37 FA11 FC17

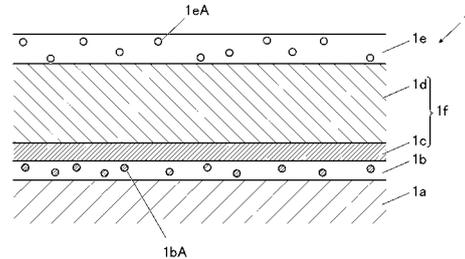
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真画像形成装置及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できる電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも、中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に有し、かつ、イレーズレス方式の電子写真画像形成装置に用いられる電子写真感光体であって、前記中間層が、酸化チタン粒子として、ルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子を含有し、前記酸化チタン粒子の平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

導電性支持体上に少なくとも、中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に有し、かつ、イレーズ方式の電子写真画像形成装置に用いられる電子写真感光体であって、

前記中間層が、酸化チタン粒子として、ルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子を含有し、

前記酸化チタン粒子の平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記ルチル型酸化チタン粒子及び前記アナターゼ型酸化チタン粒子のそれぞれの平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

10

【請求項 3】

前記中間層が含有する前記酸化チタン粒子の全量に対する前記アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が、0.60～0.95の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

架橋性の重合性化合物が重合反応してなる硬化樹脂中に、金属酸化物微粒子と電荷輸送物質とを含有する保護層を、前記電荷輸送層の上に有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

20

【請求項 5】

前記アナターゼ型酸化チタン粒子及び前記ルチル型酸化チタン粒子の表面が、有機系化合物で修飾されており、

前記有機系化合物の種類が、前記アナターゼ型酸化チタン粒子と前記ルチル型酸化チタン粒子とで、それぞれ異なることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記アナターゼ型酸化チタン粒子及び前記ルチル型酸化チタン粒子の表面が、無機系化合物で修飾されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 7】

前記中間層が含有する前記酸化チタン粒子の全量に対する前記アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が、0.60～0.80の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記電荷輸送層の厚さが、10～20μmの範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

電子写真感光体を備え、帯電プロセス、露光プロセス、現像プロセス及び転写プロセスを有する電子写真画像形成装置であって、

前記電子写真感光体が、請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体であり、

40

かつ、光による除電手段を有さないことを特徴とする電子写真画像形成装置。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電子写真画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジであって、当該プロセスカートリッジが、少なくとも請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段又はクリーニング手段の少なくとも一つを一体として有しており、当該電子写真画像形成装置に出し入れ可能に構成されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真画像形成装置及びプロセスカートリッジに関する。より詳しくは、本発明は、いわゆる「イレーズレス(eraseless)」条件下において、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できる電子写真感光体等に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真画像形成装置(以下、単に「画像形成装置」ともいう。)の省スペース化、低コスト化及び電子写真感光体(以下、単に「感光体」ともいう。)への光ダメージ低減などの点から、転写後に光除電を行わないプロセス(いわゆる、「イレーズレス」)に対応した感光体が求められている。しかしながら、イレーズレス方式の画像形成装置に対し、従来の感光体を採用した場合、耐メモリ性や黒ポチ、カブリ等の画像欠陥が発生し、問題となっている。これらの問題に対して、例えば、中間層に導電性金属酸化物とアクセプター性化合物とを含有してなるイレーズレスに対応した感光体が提案されている(例えば、特許文献1参照。)

10

【0003】

これらのイレーズレスに対応した感光体をより長期間にわたって使用できるようにするためには、感光体表面への保護層導入等、感光体層構成の変更を伴う。このため、イレーズレスに対応した感光体には、さらなる耐メモリ性の改善が要求される。

20

【0004】

中間層に電子伝導性の高い金属酸化物粒子を導入することで、耐メモリ性をさらに改善することはできる。しかしながら、この構成では、導電性支持体から感光層への正孔注入ブロッキング性が弱まるため、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の抑制と両立することができなくなる。

また、金属酸化物粒子として酸化チタン粒子を用いる場合としては、電子伝導性の高い粒子としてアナターゼ型酸化チタン粒子と、ブロッキング性の高いルチル型酸化チタン粒子と、の併用が検討されてきた(例えば、特許文献2参照。)

しかし、この場合、耐メモリ性のさらなる改善と、黒ポチ、カブリ等画像欠陥の抑制を両立する条件を見いだすことは困難であった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006-221094号公報

【特許文献2】特開2009-069410号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、イレーズレス条件下において、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できる電子写真感光体を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、電子写真感光体が、特定の酸化チタン粒子を特定の条件で含有する中間層を有することにより、イレーズレス条件下において、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0008】

1. 導電性支持体上に少なくとも、中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に有し

50

、かつ、イレースレス方式の電子写真画像形成装置に用いられる電子写真感光体であって、

前記中間層が、酸化チタン粒子として、ルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子を含有し、

前記酸化チタン粒子の平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする電子写真感光体。

【0009】

2．前記ルチル型酸化チタン粒子及び前記アナターゼ型酸化チタン粒子のそれぞれの平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする第1項に記載の電子写真感光体。

10

【0010】

3．前記中間層が含有する前記酸化チタン粒子の全量に対する前記アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が、0.60～0.95の範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の電子写真感光体。

【0011】

4．架橋性の重合性化合物が重合反応してなる硬化樹脂中に、金属酸化物微粒子と電荷輸送物質とを含有する保護層を、前記電荷輸送層の上に有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0012】

5．前記アナターゼ型酸化チタン粒子及び前記ルチル型酸化チタン粒子の表面が、有機系化合物で修飾されており、

20

前記有機系化合物の種類が、前記アナターゼ型酸化チタン粒子と前記ルチル型酸化チタン粒子とで、それぞれ異なることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0013】

6．前記アナターゼ型酸化チタン粒子及び前記ルチル型酸化チタン粒子の表面が、無機系化合物で修飾されていることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0014】

7．前記中間層が含有する前記酸化チタン粒子の全量に対する前記アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が、0.60～0.80の範囲内であることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

30

【0015】

8．前記電荷輸送層の厚さが、10～20μmの範囲内であることを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【0016】

9．電子写真感光体を備え、帯電プロセス、露光プロセス、現像プロセス及び転写プロセスを有する電子写真画像形成装置であって、

前記電子写真感光体が、第1項から第8項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体であり、

40

かつ、光による除電手段を有さないことを特徴とする電子写真画像形成装置。

【0017】

10．第9項に記載の電子写真画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジであって、当該プロセスカートリッジが、少なくとも第1項から第8項までのいずれか一項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段又はクリーニング手段の少なくとも一つを一体として有しており、当該電子写真画像形成装置に出し入れ可能に構成されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の効果】

【0018】

本発明の上記手段により、イレースレス条件下において、長期間にわたって耐メモリ性

50

が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できる電子写真感光体等を提供することができる。

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

【0019】

[パターンメモリの発生原因]

従来、光除電プロセスを有する画像形成装置では、連続露光履歴により、電荷発生層と中間層界面に負電荷が蓄積し、この結果、感光体の感度が低下する。加えて、感光体が保護層を有する場合には、保護層と電荷輸送層との界面に正電荷が残留蓄積し、さらなる感光体の感度低下をもたらす。これに伴い露光後、潜像形成部の電位が背景部の電位に対して低下し、パターンメモリが発生する。

本発明者は、イレーズレス条件下では、光除電による残留電荷除去工程がないため、パターンメモリ発生を防止するためには、残留電荷の蓄積をより一層軽減する必要があると考えた。

【0020】

[電荷発生層/中間層間の残留負電荷の低減・画像欠陥抑制]

本発明者は、電子輸送性の高いアナターゼ型酸化チタン粒子を総酸化チタン量に対して一定量(好ましくは、60%以上)中間層に導入すると、電荷発生層/中間層間の残留負電荷を十分な水準まで低減することができることを見いだした。また、イレーズレス条件下では、電子ブロック性の高いルチル型酸化チタンを総酸化チタン量に対して一定量(好ましくは、5%以上)導入すれば、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥を抑制することができる。

なお、イレーズレス条件下では、光除電による余分なエネルギー注入がなくなったため、比較的少量のルチル型酸化チタン粒子でも十分な電子ブロック性を発揮すると考えられる。加えて、酸化チタン粒子の平均粒径を10~50nmの範囲内にすることで、分散性が良く均一な中間層の膜形成が可能となり、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の抑制につながった。

【0021】

[保護層/電荷輸送層間の残留正電荷の分散]

正電荷の蓄積による感度低下に対しては、以下のようなメカニズムにより改善することができたと考える。連続露光履歴により残留した正電荷は、通常、保護層と電荷輸送層との界面に集中して蓄積するため、高い電荷密度による急峻な局所電場を生じ、電荷移動の障壁となってしまう。保護層の設計改良のみでは、この電荷移動の障壁を解消することができなかった。

ここで、本発明者は、中間層に電子保持性が高いルチル型酸化チタンを総酸化チタン量に対して一定量(好ましくは、5%以上)導入すると、電荷輸送層を通じて界面正電荷のうち一定量を引き寄せることができることを見いだした。これにより、保護層と電荷輸送層との界面に蓄積した正電荷が電荷輸送層に適度に分散し、前記の急峻な局所電場が緩和され、結果として感度低下の抑制につながる。

この効果により、パターンメモリの発生を抑制することができ、耐メモリ性を改善することができたと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す部分断面図

【図2】本発明に係る電子写真感光体を用いる画像形成装置の一例を示す模式断面図

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に少なくとも、中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に有し、かつ、イレーズレス方式の電子写真画像形成装置に用いられる電子写真感光体であって、前記中間層が、酸化チタン粒子として、ルチル型酸化チタン粒

10

20

30

40

50

子及びアナターゼ型酸化チタン粒子を含有し、前記酸化チタン粒子の平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする。この特徴は各請求項に係る発明に共通又は対応する技術的特徴である。これにより、本発明は、イレスレス条件下において、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できるという効果を得られる。

【0024】

前記ルチル型酸化チタン粒子及び前記アナターゼ型酸化チタン粒子のそれぞれの平均粒径が、10～50nmの範囲内であることが好ましい。これにより、パターンメモリ及び黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生をより抑制できる。

【0025】

前記中間層が含有する前記酸化チタン粒子の全量に対する前記アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が、0.60～0.95の範囲内であることが好ましい。これにより、パターンメモリ及び黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生をより抑制できる。

【0026】

架橋性の重合性化合物が重合反応してなる硬化樹脂中に、金属酸化物微粒子と電荷輸送物質とを含有する保護層を、前記電荷輸送層の上に有することが好ましい。これにより、感光体の耐久性と耐メモリ性との向上を両立できる。

【0027】

前記アナターゼ型酸化チタン粒子及び前記ルチル型酸化チタン粒子の表面が、有機系化合物で修飾されており、前記有機系化合物の種類が、前記アナターゼ型酸化チタン粒子と前記ルチル型酸化チタン粒子とで、それぞれ異なることが好ましい。これにより、中間層の電子ブロック性が適度に向上する。

【0028】

前記アナターゼ型酸化チタン粒子及び前記ルチル型酸化チタン粒子の表面が、無機系化合物で修飾されていることが好ましい。これにより、中間層の電子ブロック性及び酸化チタン粒子の電子保持性が適度に向上する。

【0029】

前記中間層が含有する前記酸化チタン粒子の全量に対する前記アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が、0.60～0.80の範囲内であることが好ましい。これにより、パターンメモリ及び黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生をより抑制できる。

【0030】

前記電荷輸送層の厚さが、10～20μmの範囲内であることが好ましい。これにより、感光体の内部電場が強まり、連続露光履歴による蓄積電荷が低減される。

【0031】

本発明の電子写真感光体は、帯電プロセス、露光プロセス、現像プロセス及び転写プロセスを有する電子写真画像形成装置であって、光による除電手段を有さない電子写真画像形成装置に好適に採用できる。これにより、イレスレス条件下であっても、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できる。

【0032】

また、本発明の電子写真感光体は、電子写真画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジであって、当該プロセスカートリッジが、少なくとも、帯電手段、露光手段、現像手段又はクリーニング手段の少なくとも一つを一体として有しており、当該電子写真画像形成装置に出し入れ可能に構成されているプロセスカートリッジに好適に採用できる。これにより、イレスレス条件下であっても、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できる。

【0033】

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

10

20

30

40

50

【0034】

なお、本発明において、イレースレス方式の電子写真画像形成装置とは、転写後に光除電を行わない方式の電子写真画像形成装置をいう。

【0035】

電子写真感光体の概要

本発明の電子写真感光体（以下、単に「感光体」ともいう。）は、導電性支持体上に少なくとも、中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に有し、かつ、イレースレス方式の電子写真画像形成装置に用いられる電子写真感光体であって、前記中間層が、酸化チタン粒子として、ルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子を含有し、前記酸化チタン粒子の平均粒径が、10～50nmの範囲内であることを特徴とする。

10

図1に、本発明の感光体の好ましい概略構成の具体例を示す。図1に示すように、本発明に係る感光体は、導電性支持体1a上に、中間層1b、電荷発生層1c、電荷輸送層1d及び保護層1eがこの順に積層されて電子写真感光体1が形成されてなり、電荷発生層1c及び電荷輸送層1dから有機感光層1fが構成されていることが好ましい。中間層1b中には、後述の表面修飾剤で表面が修飾された（以下、「表面修飾された」ともいう。）酸化チタン粒子1bAが含有され、また、保護層1e中には、金属酸化物微粒子1eA及び電荷輸送物質が含有されていることが好ましい。

【0036】

[中間層]

中間層は、酸化チタン粒子として、ルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子（以下、特に区別する必要がない場合、これらをまとめて単に「酸化チタン粒子」ともいう。）を含有する。

20

本発明の感光体を構成する中間層は、具体的には、例えば、バインダー樹脂（以下、「中間層用バインダー樹脂」ともいう。）中に特定のルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子が含有されてなるものである。

なお、中間層は、導電性支持体と有機感光層との間にバリアー機能と接着機能とを付与するものである。

【0037】

中間層用バインダー樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂及びゼラチンなどが挙げられる。これらの中でも、後述する電荷発生層形成用塗布液を中間層上に塗布するときに当該中間層用バインダー樹脂が溶解されることを抑制する観点などから、ポリアミド樹脂を用いることが好ましい。また、有機処理されたルチル型酸化チタン粒子はアルコール類に分散させることが好適であるため、メトキシメチロール化ポリアミド樹脂などのアルコール可溶性のポリアミド樹脂を用いることがより好ましい。

30

【0038】

<酸化チタン粒子>

本発明に係る酸化チタン粒子の平均粒径は、10～50nmの範囲内である。特に、後述の、ルチル型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子のそれぞれの平均粒径は、10～50nmの範囲内であることが、パターンメモリ及び黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生をより抑制できるため好ましい。

40

また、酸化チタン粒子における粒度分布のピークトップが、10～50nmの範囲内に存在する。ピークトップは、複数でもよく、単数でもよいが、複数である場合はいずれのピークトップも10～50nmの範囲内に存在することが、本願発明の効果発現の観点から好ましい。

【0039】

酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型及びブルカイト型の3種類の結晶形態があるがブルカイトについては工業的な応用は少ない。3結晶形態中最も安定な結晶がルチル型であり、転移制御剤や促進剤のない場合、アナターゼ型は 915 ± 15 でルチル型に転

50

移し、ブルカイトは650以上でルチル型に転移する。これらの結晶型は、粉末X線回折により各結晶固有のX線回折像により同定することが可能である。

アナターゼ型とルチル型という二つの結晶型はそれぞれ電子伝導度、誘電率等の物性が異なる。これらの酸化チタンの粒径及び添加量を適切に制御することで中間層の電子輸送性と電子ブロック性を適正值にすることができる。

【0040】

本発明に用いられる酸化チタン粒子は、公知技術である気相法、塩素法、硫酸法、プラズマ法で作製可能である。その混合比は、全酸化チタン量とアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンのそれぞれを計量し、全酸化チタン量に対する質量の割合である。中間層が含有する酸化チタン粒子は、アナターゼ型酸化チタン粒子の全酸化チタン粒子に対する質量割合が0.60~0.95の範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.60~0.80の範囲内である。アナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合が0.6以上であれば、電荷発生層と中間層界面への負電荷蓄積に起因するパターンメモリの発生をより抑えることができ、逆に、ルチル型酸化チタンの質量割合が0.05以上であれば、中間層の電子ブロック性が充分となるため、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生をより抑えることができる。

10

【0041】

本発明に用いられる酸化チタン粒子は、表面修飾剤によって表面が修飾されていることが好ましい。表面修飾剤としては、例えば、無機系化合物、有機系化合物が挙げられ、有機系化合物としては、反応性有機ケイ素化合物、有機チタン化合物などが挙げられる。表面修飾剤は、単独でも、2種以上を用いてもよい。中でも、アナターゼ型酸化チタン粒子及びルチル型酸化チタン粒子の表面が有機系化合物で修飾されている場合、有機系化合物の種類が、アナターゼ型酸化チタン粒子とルチル型酸化チタン粒子とで、それぞれ異なることが好ましい。これにより、ルチル型酸化チタン粒子が偏在し、この結果、中間層の電子ブロック性が適度に向上する。また、アナターゼ型酸化チタン粒子及びルチル型酸化チタン粒子の表面が、無機系化合物で修飾された場合は、中間層の電子ブロック性及び酸化チタン粒子の電子保持性が適度に向上するため、好ましい。

20

【0042】

無機系化合物の表面修飾剤としては、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニアやそれらの水和物などが挙げられる。このうち、酸化チタン粒子の疎水化度を制御しやすいことから、特にアルミナ、シリカ、アルミナ及びシリカの組み合わせが好ましい。これらは、単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、無機系化合物による表面修飾が施された酸化チタン粒子として、シリカ、アルミナ処理が施されている市販品の酸化チタン粒子などを使用してもよい。このような市販品としては、例えば、F-1S02（昭和電工社製）T-805（日本アエロジル社製）、STT-30A、STT-65S-S（チタン工業社製）、TAF-500T、TAF-1500T（富士チタン工業社製）、MT-100S、MT-100T、MT-500SA、MT-100SA（テイカ社製）、IT-S（石原産業社製）などが挙げられる。

30

【0043】

反応性有機ケイ素化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシブチルメチルジメトキシシラン、などのアルコキシシラン；ヘキサメチルジシラザン、及びメチルヒドロジェンポリシロキサンなどのポリシロキサン化合物などが挙げられる。このうち、酸化チタン粒子の疎水化度を制御しやすいことから、特に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルヒドロジェンポリシロキサンが好ましい。

40

50

【0044】

有機チタン化合物としては、アルコキシチタン（即ち、チタンアルコキシド）、チタンポリマー、チタンアシレート、チタンキレート、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及びビス（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を使用できる。このうち、特にチタンアシレート及びチタンキレートが好ましい。

【0045】

表面修飾剤による酸化チタン粒子の表面修飾は、公知の方法により行うことができ、特に限定されず、湿式処理又は乾式処理を採用することができる。乾式処理としては、酸化チタン粒子を攪拌等によりクラウド状に分散させたものに、アルコール等で溶解した疎水化処理剤溶液を噴霧するか又は気化した疎水化処理剤を接触させて付着させることができる。また、湿式処理による表面修飾方法としては、例えば、表面修飾剤を水又は有機溶媒に分散させた溶液に、酸化チタン粒子を添加して混合・攪拌する又は酸化チタン粒子を溶液中に分散させ、その中に疎水化処理剤を滴下して付着させることができる。また、湿式処理の際、ビーズミル等によって湿式解砕処理を行ってもよい。その後、得られた溶液をろ過、乾燥し、得られた酸化チタン粒子をアニール処理（焼き付け）することにより行うことができる。

10

【0046】

湿式処理の際の混合・攪拌時の温度は、25～150 程度であることが好ましく、30～60 がより好ましい。混合・攪拌時間は、0.1～10時間であることが好ましく、0.2～5時間がより好ましい。アニール処理温度は、例えば100～220、好ましくは110～150 とすることができる。アニール処理時間は0.5～10時間が好ましく、より好ましくは1～5時間である。湿式解砕処理を行う場合の処理温度は20～50 が好ましく、より好ましくは30～40 である。湿式解砕処理の時間は、好ましくは10～120分が好ましく、より好ましくは20～70分である。

20

【0047】

湿式の表面修飾方法においては、表面修飾剤の使用量は、目的や表面修飾剤の種類によって異なるため一概に規定することはできず、適宜選択して表面修飾することが好ましい。例えば、反応性有機ケイ素化合物の場合には、未処理酸化チタン粒子100質量部に対して0.1～20質量部、より好ましくは1～15質量部を使用することができる。有機チタン化合物の場合には、未処理酸化チタン粒子100質量部に対して0.1～20質量部、より好ましくは2～15質量部を使用することができる。溶媒の添加量は、未処理酸化チタン粒子100質量部に対して100～600質量部、より好ましくは200～500質量部であることが好ましい。

30

【0048】

表面修飾剤の使用量がそれぞれ上記の下限値以上であれば、未処理酸化チタン粒子に対して十分な表面修飾を行える。一方、表面修飾剤の使用量がそれぞれ上記の上限値以下であれば、表面修飾剤同士が反応することにより、酸化チタン粒子の表面に均一な被膜が付着されず、リークが発生しやすくなることを防止できる。

40

【0049】

なお、中間層に含まれる酸化チタン粒子が表面修飾されているかどうかは、製造工程の確認又は中間層に含まれる酸化チタン粒子の表面の無機分析を、透過型、エネルギー分散型X線分析法（TEM-EDX）や、波長分散型蛍光X線分析（WDX）によって行うことにより、確認することができる。

【0050】

（平均粒径の測定方法）

本発明に係る粒子の平均粒径は、以下のように測定されるものである。すなわち、試料となる粒子（例えば、酸化チタン粒子）を走査型電子顕微鏡により倍率100000倍で撮影し、自動画像処理解析装置を使用して試料となる粒子について2値化処理し、無作為

50

に選んだ粒子100個についての水平方向フェレ径を算出し、その平均値（数平均一次粒径）を「平均粒径」として求めるものとする。ここで水平方向フェレ径とは、試料となる粒子の画像を2値化処理したときの外接長方形のx軸に平行な辺の長さをいう。

【0051】

（粒度分布のピークトップ）

まず、上記のように測定されたランダムに選択された100個の粒子を一次粒子のフェレ方向平均径を測定し、粒度分布を求める。この粒度分布において、ピークの極大点における粒径を「粒度分布のピークトップ」とする。

【0052】

（質量割合）

中間層が含有する酸化チタン粒子の全量に対するアナターゼ型酸化チタン粒子の質量割合は、下記式から求められる。

アナターゼ型酸化チタンの質量割合 = アナターゼ型酸化チタン質量 / 総酸化チタン質量
 なお、結晶型が既知の酸化チタン粉末を混合する場合は、添加量の比をそのまま採用する。

【0053】

ここで、感光体から酸化チタン量を検出する方法としては、中間層から抽出して質量を測定し、X線回折によりアナターゼ型とルチル型の割合を算出する方法がある。アナターゼ型とルチル型の割合は以下の式で求められ、酸化チタンの粉末X線回折において、アナターゼ型の最強干渉線（面指数101）の強度IAとルチル型の最強干渉線（面指数110）の強度IRを測定し、以下の式で算出する。

アナターゼ型の割合（%） = $100 / (1 + 1.265 \times IR / IA)$

【0054】

以上の中間層には、上記の酸化チタン粒子以外の、その他の金属酸化物微粒子が含まれていてもよい。その他の金属酸化物微粒子としては特に制限はなく、例えば、酸化亜鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、シリカ（酸化ケイ素）、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウムなどの金属酸化物微粒子、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズ及び酸化ジルコニウムなどの微粒子を用いることができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。2種以上を組み合わせ使用した場合には、固溶体又は融着体とされていてもよい。このような粒子の平均粒径は、例えば300nm以下であることが好ましく、より好ましくは100nm以下である。

【0055】

〔中間層の形成方法〕

以上のような中間層は、例えば、中間層用バインダー樹脂を溶媒に溶解又は分散させ、次いで、酸化チタン粒子を均質に分散させて分散液を得、この分散液を静置後、濾過して中間層形成用塗布液を調製し、この中間層形成用塗布液を導電性支持体の表面に塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥することにより形成することができる。

【0056】

中間層の形成に用いられる溶媒としては、中間層用バインダー樹脂を溶解させることができ、かつ、酸化チタン粒子の良好な分散性が得られるものであればよく、例えば中間層用バインダー樹脂としてポリアミド樹脂を用いる場合には、ポリアミド樹脂について良好な溶解性と塗布性能を発現することができることから、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノールなどのアルコール類が好ましく用いられる。これらの溶媒は1種単独で又は2種以上の混合溶媒として用いることができる。

また、保存性や酸化チタン粒子の分散性を向上させるために、助溶媒を併用してもよい。助溶媒としては、例えばベンジルアルコール、トルエン、シクロヘキサノン、テトラヒ

10

20

30

40

50

ドロフランなどが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

酸化チタン粒子の分散手段としては、超音波分散機、ビーズミル、ボールミル、サンドミル及びホモキサーなどを用いることができる。

【 0 0 5 8 】

中間層形成用塗布液における中間層用バインダー樹脂の濃度は、中間層の層厚や塗布方法によっても異なるが、例えば中間層用バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対する溶媒の使用量が 1 0 0 ~ 3 0 0 0 質量部であることが好ましく、より好ましくは 5 0 0 ~ 2 0 0 0 質量部である。

【 0 0 5 9 】

中間層形成用塗布液の塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、浸漬塗布法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法、スライドホッパー法などが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

塗布膜の乾燥方法は、溶媒の種類や形成する中間層の層厚に応じて公知の乾燥方法を適宜に選択することができ、特に熱乾燥することが好ましい。乾燥条件は、例えば 1 0 0 ~ 1 5 0 で 1 0 ~ 6 0 分間とすることができる。

【 0 0 6 1 】

中間層の厚さは、0 . 5 ~ 1 5 μm であることが好ましく、1 ~ 7 μm であることがより好ましい。

中間層の厚さが 0 . 5 μm 以上であれば、導電性支持体の表面全体を十分に被覆することができるため、導電性支持体からの正孔の注入を十分にブロックすることができ、この結果、黒ポチ、カブリなど画像欠陥の発生をより抑制することができる。一方、中間層の厚さが 1 5 μm 以下であれば、電気抵抗を適切にでき、十分な電子輸送性が得られ、この結果、濃度ムラの発生をより抑制することができる。

【 0 0 6 2 】

[導電性支持体]

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

【 0 0 6 3 】

[電荷発生層]

電荷発生層は、電荷発生物質 (C G M) を含有し、必要に応じてバインダー樹脂 (以下、「電荷発生層用バインダー樹脂」ともいう。) が含有されてなり、さらに、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【 0 0 6 4 】

電荷発生物質としては、例えば、スーダンレッド、ダイアンプルーなどのアゾ原料、ピレンキノン、アントアントロンなどのキノン化合物、キノシアニン化合物、ペリレン化合物、インジゴ及びチオインジゴなどのインジゴ化合物、ピランスロン、ジフタロイルピレンなどの多環キノン化合物、フタロシアニン化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのなかでも、フタロシアニン化合物が好ましい。これらの電荷発生物質は 1 種単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 6 5 】

フタロシアニン化合物としては、例えば中心金属を有するフタロシアニン化合物を用いることができ、中心金属が T i、F e、V、G a、S i、P b、A l、Z n 及び M g の少なくとも 1 種を有するものを用いることが好ましい。これらの中でも、中心金属として T i を有するチタニルフタロシアニン化合物を用いることがより好ましく、C u K 線によ

10

20

30

40

50

る X 線回折においてブラッグ角 (2 ± 0.2) 27.3° に最大ピークを有し、 7.4° 、 9.7° 、 24.2° に明瞭な回折ピークを示す Y 型チタニルフタロシアニンや、ブラッグ角 (2 ± 0.2) 8.3° 、 24.7° 、 25.1° 、 26.5° に明瞭な回折ピークを示す 2, 3 - ブタンジオール付加体チタニルフタロシアニンが、高感度であり、特に好ましい。

【0066】

電荷発生層用バインダー樹脂としては、公知の樹脂を用いることができ、例えば、ホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂などが挙げられる。

【0067】

電荷発生層中の電荷発生物質の含有割合は、電荷発生層用バインダー樹脂 100 質量部に対して 20 ~ 600 質量部であることが好ましく、より好ましくは 50 ~ 500 質量部である。

電荷発生層用バインダー樹脂と電荷発生物質との混合割合が上記の範囲にあることにより、後述する電荷発生層形成用塗布液に高い分散安定性が得られ、かつ、形成された感光体において電気抵抗が低く抑制されて繰り返し使用に伴う残留電位の増加を極めて抑制することができる。

【0068】

以上のような電荷発生層は、例えば、電荷発生物質を、公知の溶媒で溶解した電荷発生層用バインダー樹脂中に添加して分散させて電荷発生層形成用塗布液を調製し、この電荷発生層形成用塗布液を中間層の表面に塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥することにより形成することができる。

【0069】

電荷発生層の形成に用いられる溶媒としては、電荷発生層用バインダー樹脂を溶解させることができるものを用いればよく、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジグライムなどのエーテル系溶媒、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブタノールなどのアルコール類、その酢酸エチル、酢酸 t - ブチルなどのエステル系溶媒、トルエン、クロロベンゼンなどの芳香族溶媒、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン系溶媒など多数を挙げることができるが、これら

【0070】

電荷発生物質の分散手段としては、中間層形成用塗布液における酸化チタン粒子の分散手段と同じ方法を挙げることができる。

また、電荷発生層形成用塗布液の塗布方法としては、中間層形成用塗布液の塗布方法として挙げた方法と同じ方法を挙げることができる。

【0071】

電荷発生層の層厚は、電荷発生物質の特性、電荷発生層用バインダー樹脂の特性や含有割合などによっても異なるが、好ましくは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.15 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

【0072】

[電荷輸送層]

電荷輸送層は、ホール輸送性の電荷輸送物質 (CTM) 及びバインダー樹脂 (以下、「電荷輸送層用バインダー樹脂」ともいう。) が含有されてなり、必要に応じて酸化防止剤などが含有されていてもよい。電荷輸送層は、2 層以上の層構成とされていてもよい。

【0073】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

電荷輸送層用バインダー樹脂としては、公知の樹脂を用いることができ、例えばポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、及び、これらの樹脂の繰り返し構造単位のうちの二つ以上を含む共重合体樹脂などの絶縁性樹脂、並びに、ポリ-N-ビニルカルバゾールなどの高分子有機半導体が挙げられる。これらの中でも、電荷輸送物質（CTM）の分散性、良好な電子写真特性が得られる観点から、ポリカーボネート樹脂を用いることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

電荷輸送層中の電荷輸送物質の含有割合は、電荷輸送層用バインダー樹脂100質量部に対して10～200質量部であることが好ましい。

【 0 0 7 6 】

電荷輸送層中には、酸化防止剤、電子導電剤、安定剤、シリコンオイルなどが添加されていてもよい。酸化防止剤は、例えば感光体中又は感光体の表面に存在する自動酸化性物質に対して、光、熱、放電などの条件下における酸素の作用を防止又は抑制する性質を有する物質である。

【 0 0 7 7 】

電荷輸送層の層厚は、電荷輸送物質の特性、電荷輸送層用バインダー樹脂の特性及び含有割合などによって異なるが、10～40 μm であることが好ましい。感光体の内部電場が強まり、連続露光履歴による蓄積電荷が低減されるという点で、より好ましくは、電荷輸送層の厚さは、10～20 μm の範囲内である。

【 0 0 7 8 】

以上のような電荷輸送層は、例えば、電荷輸送物質（CTM）及び必要に応じて酸化防止剤などを、公知の溶媒で溶解した電荷輸送層用バインダー樹脂中に添加して分散させて電荷輸送層形成用塗布液を調製し、この電荷輸送層形成用塗布液を電荷発生層の表面に塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥することにより形成することができる。

電荷輸送層の形成において用いられる溶媒としては、電荷発生層の形成に用いられる溶媒と同じものを挙げることができる。

また、電荷輸送層形成用塗布液の塗布方法としても、電荷発生層形成用塗布液の塗布方法として挙げた方法と同じ方法を挙げることができる。

【 0 0 7 9 】

〔 保護層 〕

本発明の電子写真感光体は、上記電荷輸送層上にさらに保護層を有していてもよい。保護層は、感光体を外部環境や衝撃から保護する役割を担っている。本発明の感光体は、架橋性の重合性化合物を重合反応してなる硬化樹脂（以下、「保護層用バインダー樹脂」ともいう。）中に、金属酸化物微粒子と電荷輸送物質とを含有する保護層を、電荷輸送層の上に有することが、感光体の耐久性向上と耐メモリ性を両立できるという点で好ましい。

このような保護層は、保護層用バインダー樹脂中に金属酸化物微粒子及び電荷輸送物質を含有することが好ましい。

【 0 0 8 0 】

< 金属酸化物微粒子 >

金属酸化物微粒子（図1の金属酸化物微粒子1eA）は、保護層の強度の向上や抵抗調整による画質安定性に寄与するものである。

金属酸化物微粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、シリカ（酸化ケイ素）、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウムなどの微粒子、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンをドーブした酸化スズ及び酸化ジルコニウムなどの微粒子を用いることが

10

20

30

40

50

できる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。2種以上を組み合わせで使用した場合には、固溶体又は融着体とされていてもよい。

【0081】

金属酸化物微粒子の平均粒径は、1～300nmであることが好ましく、より好ましくは3～100nmである。

【0082】

金属酸化物微粒子の平均粒径は、上記平均粒径の測定方法と同様の方法で求めることができる。

【0083】

金属酸化物微粒子は、保護層用バインダー樹脂100質量部に対して1～200質量部の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは50～150質量部である。

金属酸化物微粒子の含有割合が保護層用バインダー樹脂100質量部に対して1質量部以上であることにより、保護層に十分な強度が得られるとともに十分な画質安定性が獲られる。一方、金属酸化物微粒子の含有割合が保護層用バインダー樹脂100質量部に対して200質量部以下であることにより、保護層を形成するときに塗布膜の形成が阻害されることを防止することができる。

【0084】

〔表面修飾された金属酸化物微粒子〕

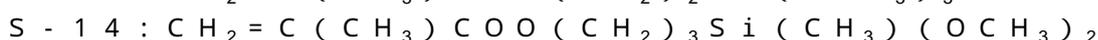
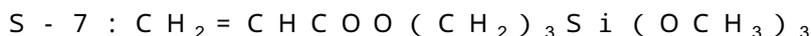
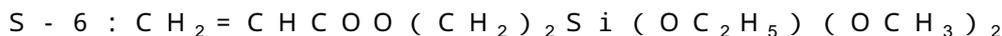
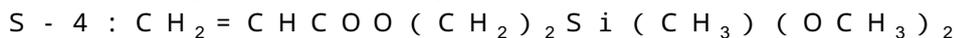
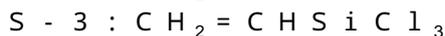
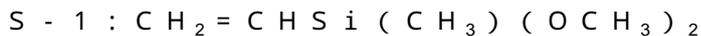
保護層に含有される金属酸化物微粒子は、分散性が得られて耐摩耗性が向上する観点から、表面修飾剤で表面が修飾されたものであることが好ましく、また、保護層の硬度をさらに高める目的で、反応性有機基を有する表面修飾剤で表面が修飾されたものであることがより好ましく、反応性有機基がラジカル重合性反応基である表面修飾剤で表面修飾されたものであることがさらに好ましい。ラジカル重合性反応基を有する表面修飾剤を用いることにより、保護層用バインダー樹脂が下記の重合性化合物による硬化樹脂である場合に当該重合性化合物とも反応するために強固な保護層を形成することができる。

【0085】

表面修飾剤としては、表面修飾する前の金属酸化物微粒子の表面に存在するヒドロキシ基などと反応する表面修飾剤を用いることができ、これらの表面修飾剤としては、各種のシランカップリング剤、チタンカップリング剤、無機酸化物、フッ素変性シリコンオイル、フッ素系界面活性剤及びフッ素系グラフトポリマーなどが挙げられる。

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

【0086】



10

20

30

40

50

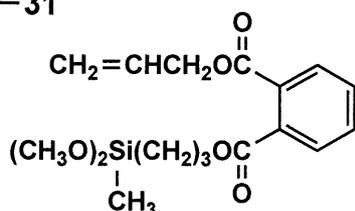
- S - 17 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$
 S - 18 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$
 S - 19 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$
 S - 20 : $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$
 S - 21 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 S - 22 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 S - 23 : $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
 S - 24 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 S - 25 : $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$
 S - 26 : $\text{CH}_2 = \text{CHCOOSi}(\text{OCH}_3)_3$
 S - 27 : $\text{CH}_2 = \text{CHCOOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 S - 28 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$
 S - 29 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 S - 30 : $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

10

【 0 0 8 7 】

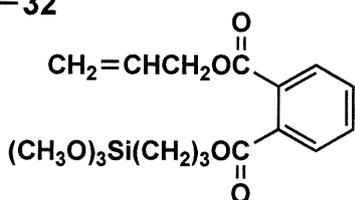
【 化 1 】

S-31



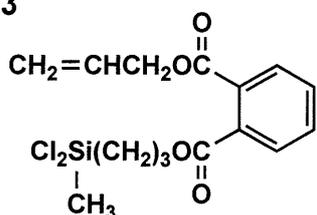
20

S-32

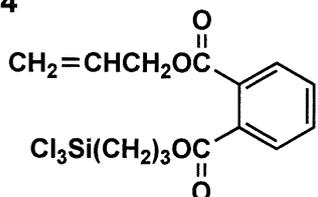


30

S-33



S-34



40

【 0 0 8 8 】

表面修飾剤としては、上記 S - 1 から S - 3 4 で表される化合物以外にも、ラジカル重合反応を行うことができる反応性有機基を有するシラン化合物を用いることができる。これらの表面修飾剤は、1 種単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 8 9 】

50

また、表面修飾剤の使用量は、特に制限されないが、処理前の金属酸化物微粒子100質量部に対して0.1～100質量部であることが好ましい。

【0090】

〔金属酸化物微粒子の表面修飾方法〕

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

【0091】

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

10

【0092】

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

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

20

【0093】

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

【0094】

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

30

【0095】

<電荷輸送物質>

保護層に含有される電荷輸送物質としては、公知の種々の電荷輸送物質を用いることができるが、保護層を形成するときの硬化処理に紫外線を用いる場合は、波長450nm以下の短波長領域の光の吸収がない又は小さい電荷輸送物質を用いることが好ましい。

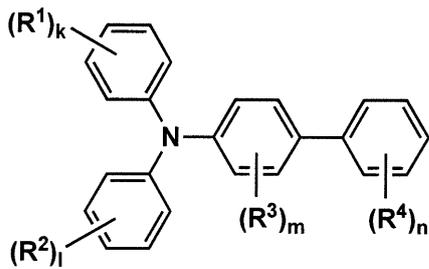
波長450nm以下の短波長領域の光の吸収がない又は小さい電荷輸送物質としては、下記一般式(1)で表される化合物を用いることができる。

40

【0096】

【化2】

一般式(1)



10

【0097】

上記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素数1~7のアルキル基又は炭素数1~7のアルコキシ基を表し、 k 、 l 、 n は1~5の整数、 m は1~4の整数を表す。 k 、 l 、 m 、 n が2以上である場合は、複数の基は互いに同一のものであっても、異なるものであってもよい。

上記一般式(1)で表される電荷輸送物質としては、例えば以下の化合物(CTM-1~CTM-22)を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

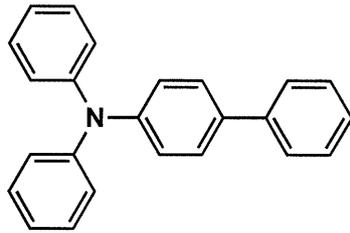
【0098】

【化3】
化合物例

構造

分子量

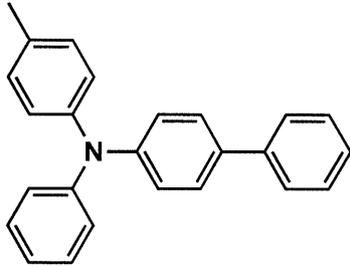
CTM-1



321.41

10

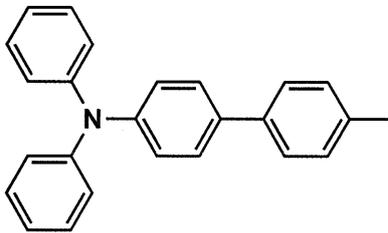
CTM-2



335.44

20

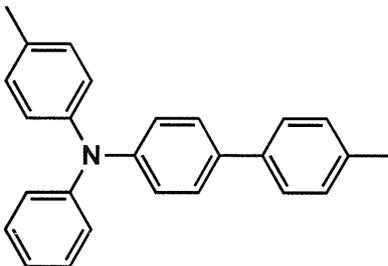
CTM-3



335.44

30

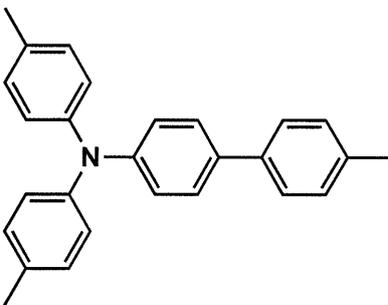
CTM-4



349.47

40

CTM-5



363.49

【0099】

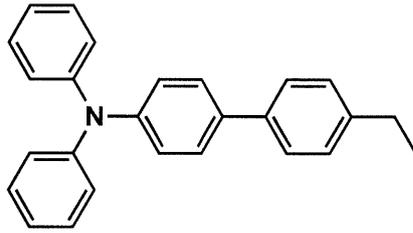
【化4】

化合物例

構造

分子量

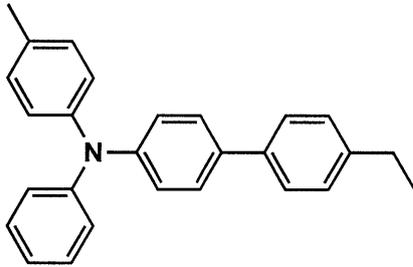
CTM-6



349.47

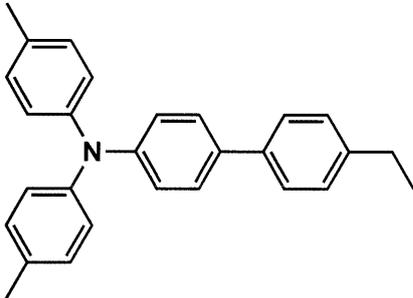
10

CTM-7



363.49

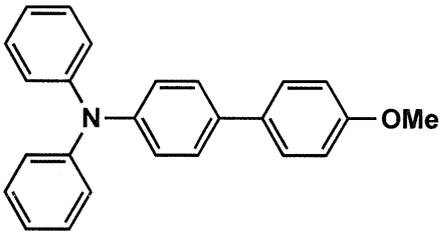
CTM-8



377.52

20

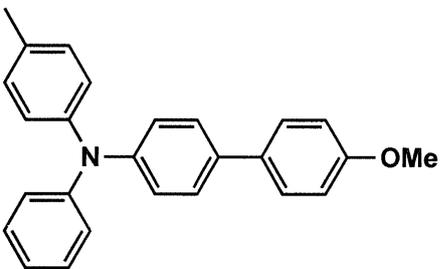
CTM-9



351.44

30

CTM-10



365.47

40

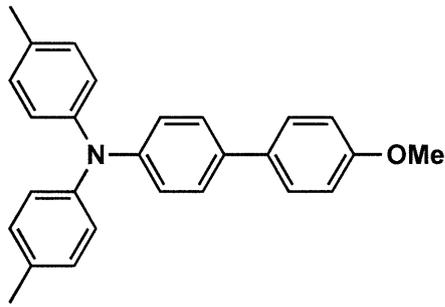
【0100】

【化5】
化合物例

構造

分子量

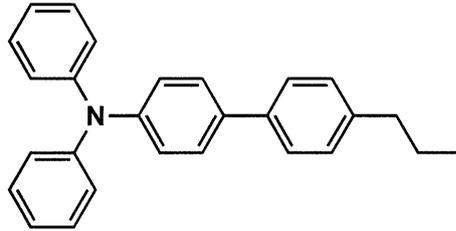
CTM-11



379.49

10

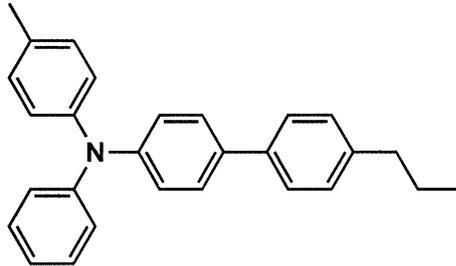
CTM-12



363.49

20

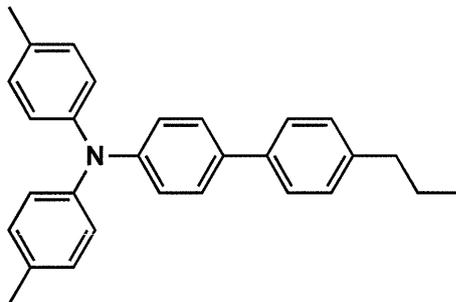
CTM-13



377.52

30

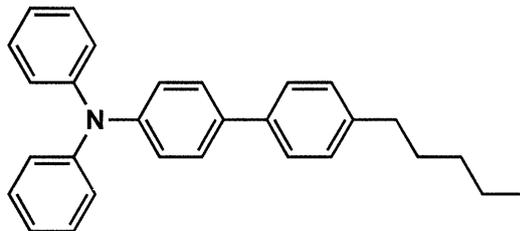
CTM-14



391.55

40

CTM-15



391.55

【0101】

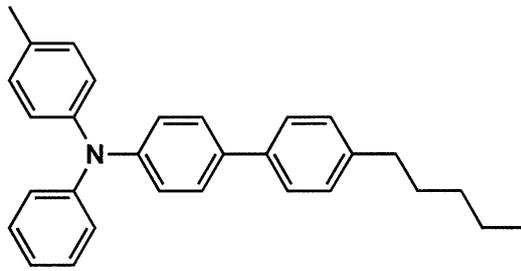
【化6】

化合物例

構造

分子量

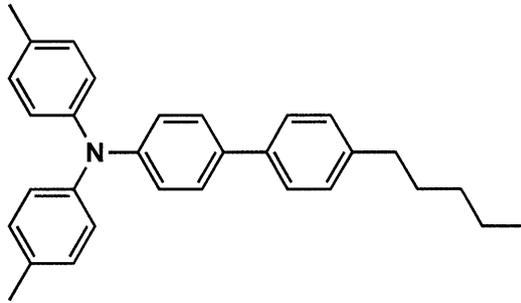
CTM-16



405.57

10

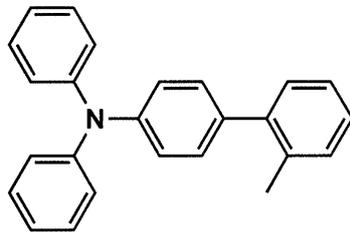
CTM-17



419.60

20

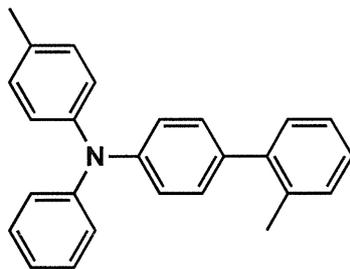
CTM-18



335.44

30

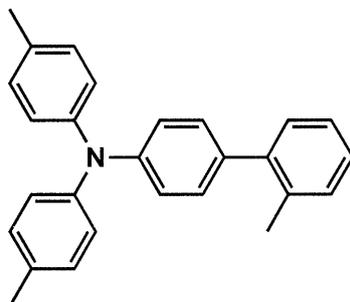
CTM-19



349.47

40

CTM-20



363.49

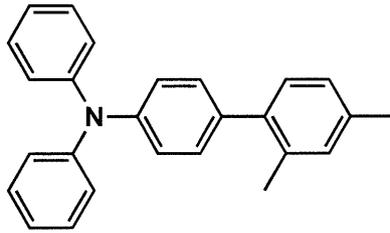
【0102】

【化7】
化合物例

構造

分子量

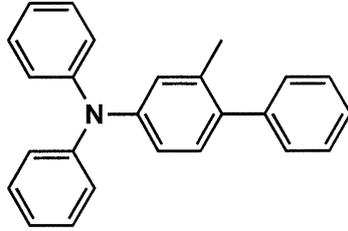
CTM-21



349.47

10

CTM-22



335.44

【0103】

〔硬化樹脂（保護層用バインダー樹脂）〕

20

保護層用バインダー樹脂は、架橋性の重合性化合物が重合反応してなる硬化樹脂である。

硬化樹脂は、架橋性の重合性化合物、具体的には2個以上のラジカル重合性官能基を有する化合物（以下、「多官能ラジカル重合性化合物」ともいう。）を、紫外線や電子線などの活性線の照射により重合反応することによって得られるものであることが好ましい。

【0104】

〔多官能ラジカル重合性化合物〕

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

30

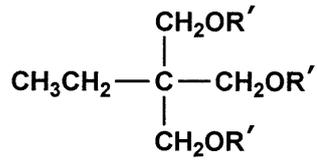
【0105】

これらの多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば以下の化合物を例示することができる。

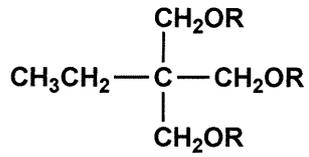
【0106】

【化 8】

M1

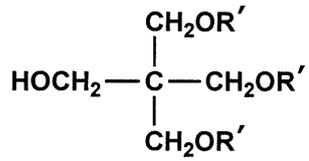


M2

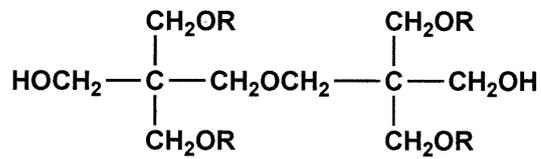


10

M3

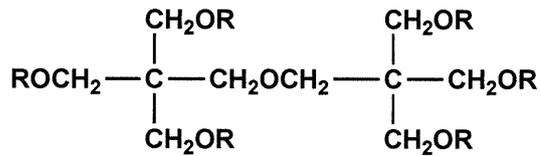


M4

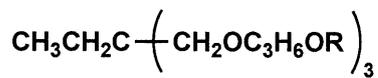


20

M5

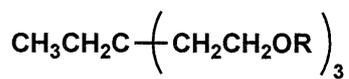


M6



30

M7



【 0 1 0 7 】

【0109】

保護層には、保護層用バインダー樹脂である上記の硬化樹脂に加えて、例えば、ポリビニルブチラル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などを併用することができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0110】

さらに、保護層には、上述のような保護層用バインダー樹脂、金属酸化物微粒子及び電荷輸送物質の他に、必要に応じて滑剤粒子や各種の酸化防止剤などが含有されていてもよい。

10

【0111】

<滑剤粒子>

滑剤粒子としては、例えばフッ素原子含有樹脂粒子が挙げられる。フッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化塩化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体などが挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中では特に四フッ化エチレン樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂を用いることが好ましい。

滑剤粒子の平均粒径は、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。

20

滑剤粒子は、保護層用バインダー樹脂100質量部に対して5～70質量部の割合で含有されることが好ましく、より好ましくは10～60質量部である。

【0112】

保護層の層厚は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ である。

【0113】

<保護層の形成方法>

保護層は、多官能ラジカル重合性化合物、金属酸化物微粒子及び電荷輸送物質並びに必要に応じて公知の樹脂、重合開始剤、滑剤粒子、酸化防止剤などを溶媒に添加して調製した保護層形成用塗布液を、公知の方法により電荷輸送層の表面に塗布して塗布膜を形成し、硬化処理することにより、作製することができる。

30

【0114】

(重合開始剤)

多官能ラジカル重合性化合物を重合反応させる方法としては、電子線開裂反応を利用する方法や、ラジカル重合開始剤の存在下で光や熱を利用する方法などを採用することができる。

保護層に含有させることができる重合開始剤は、多官能ラジカル重合性化合物の重合反応を開始させるラジカル重合開始剤であって、熱重合開始剤や光重合開始剤などが挙げられ、光重合開始剤を用いることが好ましい。

【0115】

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(「イルガキュア369」(BASFジャパン社製))、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又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

40

50

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 - ベンゾイルピフェニル、4 - ベンゾイルフェニールエーテル、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などが挙げられる。

【0116】

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サイド、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サイド、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サイド(「イルガキュア819」(BASFジャパン社製))、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サイド、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などが挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独で又は上記光重合開始剤と併用することもできる。光重合促進効果を有するものとしては、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

【0117】

これらの重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

20

重合開始剤の使用割合は、多官能ラジカル重合性化合物100質量部に対して0.1~20質量部であり、好ましくは0.5~10質量部である。

【0118】

(溶媒)

保護層の形成に使用される溶媒としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、*i* - プロピルアルコール、ブタノール、*t* - ブタノール、*sec* - ブタノール、ベンジルアルコール、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ピリジン及びジエチルアミンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

これらは、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0119】

金属酸化物微粒子や滑剤粒子の分散手段としては、中間層形成用塗布液における酸化チタン粒子の分散手段と同じ方法を挙げることができる。

【0120】

保護層形成用塗布液の塗布方法としては、中間層形成用塗布液の塗布方法として挙げた方法と同じ方法を挙げることができるが、感光層などのバインダー樹脂を極力溶解させないために、スプレーコーティング法又はスライドホッパー法を用いることが好ましく、円形スライドホッパー塗布機を用いたスライドホッパー法を用いることがより好ましい。

40

【0121】

硬化処理においては、塗布膜に活性線を照射してラジカルを発生して重合し、かつ分子間及び分子内で架橋反応による架橋結合を形成して硬化し、保護層用バインダー樹脂を生成することが好ましい。活性線としては、紫外線、可視光などの光や電子線を用いることが好ましく、使いやすさなどの観点から、紫外線を利用することが特に好ましい。

【0122】

紫外線の光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプなどを用いることができる。照射条件は、それぞれのランプによって異なるが、活性線の照射量は、通常5~500 mJ/cm²、好ましくは5~1000 mJ/cm²である。光源の出力電圧は、好ましくは0.1~5 kWであり、特に好ましくは、0.5~3 kWである。

50

【0123】

電子線源としては、例えばカーテンビーム方式の電子線照射装置を好ましく用いることができる。電子線を照射の際の加速電圧は、100～300kVであることが好ましい。吸収線量としては0.5～10Mradであることが好ましい。

【0124】

活性線の照射時間は、活性線の必要照射量が得られる時間であればよく、具体的には0.1秒間～10分間が好ましく、硬化効率又は作業効率の観点から0.1秒間～5分間がより好ましい。

【0125】

塗布膜は、活性線の照射前後及び活性線の照射中に乾燥処理してもよい。乾燥処理を行うタイミングは、活性線の照射条件と組み合わせて適宜選択することができる。保護層の乾燥条件は、塗布液に使用する溶媒の種類や保護層の膜厚などにより適宜選択することができる。また、乾燥温度は、室温(20)～180が好ましく、80～140が特に好ましい。また、乾燥時間は、1～200分間が好ましく、5～100分間が特に好ましい。

10

【0126】

電子写真画像形成装置

本発明に係る電子写真画像形成装置は、電子写真感光体を備え、帯電プロセス、露光プロセス、現像プロセス及び転写プロセスを有する電子写真画像形成装置であって、電子写真感光体が、本発明の電子写真感光体であることが好ましい。

20

【0127】

以下に、本発明の電子写真感光体を用いた電子写真画像形成装置について説明する。図2は、本発明の実施形態の一例を示すフルカラーの電子写真画像形成装置の断面構成図である。なお、以下の説明において、感光体1Y、1M、1C及び1Bkに本発明の電子写真感光体が用いられているものとする。

【0128】

このカラー画像形成装置は、タンデム型カラー画像形成装置と称せられるもので、4組の画像形成ユニット10Y、10M、10C及び10Bkと、無端ベルト状中間転写体ユニット7aと、給紙手段21及び定着手段24とから成る。画像形成装置の本体Aの上部には、原稿画像読み取り装置SCが配置されている。

30

【0129】

イエロー色の画像を形成する画像形成ユニット10Yは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1Yの周囲に配置された帯電手段(帯電プロセス)2Y、露光手段(露光プロセス)3Y、現像手段(現像プロセス)4Y、一次転写手段(転写プロセス)としての一次転写ローラー5Y及びクリーニング手段6Yを有する。マゼンタ色の画像を形成する画像形成ユニット10Mは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1M、帯電手段2M、露光手段3M、現像手段4M、一次転写手段としての一次転写ローラー5M及びクリーニング手段6Mを有する。シアン色の画像を形成する画像形成ユニット10Cは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1C、帯電手段2C、露光手段3C、現像手段4C、一次転写手段としての一次転写ローラー5C及びクリーニング手段6Cを有する。黒色画像を形成する画像形成ユニット10Bkは、第1の像担持体としてのドラム状の感光体1Bk、帯電手段2Bk、露光手段3Bk、現像手段4Bk、一次転写手段としての一次転写ローラー5Bk及びクリーニング手段6Bkを有する。

40

【0130】

前記4組の画像形成ユニット10Y、10M、10C及び10Bkは、感光体1Y、1M、1C又は1Bkを中心に、帯電手段2Y、2M、2C又は2Bkと、露光手段3Y、3M、3C又は3Bkと、現像手段4Y、4M、4C又は4Bk及び感光体1Y、1M、1C又は1Bkをクリーニングするクリーニング手段6Y、6M、6C又は6Bkより構成されている。

【0131】

50

前記画像形成ユニット10Y、10M、10C及び10Bkは、感光体1Y、1M、1C又は1Bkに、それぞれ形成するトナー画像の色が異なるだけで、同じ構成であり、画像形成ユニット10Yを例にして詳細に説明する。

【0132】

画像形成ユニット10Yは、像形成体である感光体1Yの周囲に、帯電手段2Y（以下、「帯電器2Y」ともいう。）、露光手段3Y、現像手段4Y及びクリーニング手段6Yを配置し、感光体1Y上にイエロー（Y）のトナー画像を形成するものである。また、本実施の形態においては、この画像形成ユニット10Yのうち、少なくとも感光体1Y、帯電手段2Y、現像手段4Y及びクリーニング手段6Yを一体化するように設けている。

【0133】

帯電手段2Yは、感光体1Yに対して一様な電位を与える手段であって、本実施の形態においては、感光体1Yにコロナ放電型の帯電器2Yが用いられている。

【0134】

露光手段3Yは、帯電器2Yによって一様な電位を与えられた感光体1Y上に、画像信号（イエロー）に基づいて露光を行い、イエローの画像に対応する静電潜像を形成する手段であって、この露光手段3Yとしては、感光体1Yの軸方向にアレイ状に発光素子を配列したLEDと結像素子（商品名：セルフロック（登録商標）レンズ）とから構成されるもの又はレーザー光学系などが用いられる。

【0135】

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

【0136】

無端ベルト状中間転写体ユニット7aは、複数のローラーにより巻回され、回動可能に支持された半導電性エンドレスベルト状の第2の像担持体としての無端ベルト状中間転写体70を有する。

【0137】

画像形成ユニット10Y、10M、10C及び10Bkより形成された各色の画像は、一次転写手段としての一次転写ローラー5Y、5M、5C及び5Bkにより、回動する無端ベルト状中間転写体70上に逐次転写されて、合成されたカラー画像が形成される。給紙カセット20内に収容された転写材（定着された最終画像を担持する支持体：例えば普通紙、透明シート等）としての転写材Pは、給紙手段21により給紙され、複数の中間ローラー22A、22B、22C、22D及びレジストローラー23を経て、二次転写手段としての二次転写ローラー5bに搬送され、転写材P上に二次転写してカラー画像が一括転写される。カラー画像が転写された転写材Pは、定着手段24により定着処理され、排紙ローラー25に挟持されて機外の排紙トレイ26上に載置される。ここで、中間転写体や転写材等の感光体上に形成されたトナー画像の転写支持体を総称して転写媒体という。

【0138】

一方、二次転写手段としての二次転写ローラー5bにより転写材Pにカラー画像を転写した後、転写材Pを曲率分離した無端ベルト状中間転写体70は、クリーニング手段6bにより残留トナーが除去される。

【0139】

画像形成処理中、一次転写ローラー5Bkは常時、感光体1Bkに当接している。他の一次転写ローラー5Y、5M及び5Cはカラー画像形成時にのみ、それぞれ対応する感光体1Y、1M又は1Cに当接する。

【0140】

二次転写ローラー5bは、ここを転写材Pが通過して二次転写が行われる時にのみ、無端ベルト状中間転写体70に当接する。

【0141】

また、画像形成装置の本体Aから筐体8を支持レール82L及び82Rを介して引き出

10

20

30

40

50

し可能にしてある。

【0142】

筐体8は、画像形成ユニット10Y、10M、10C及び10Bkと、無端ベルト状中間転写体ユニット7aとから成る。

【0143】

画像形成ユニット10Y、10M、10C及び10Bkは、垂直方向に縦列配置されている。感光体1Y、1M、1C及び1Bkの図示左側方には無端ベルト状中間転写体ユニット7aが配置されている。無端ベルト状中間転写体ユニット7aは、ローラー71、72、76、73及び74を巻回して回動可能な無端ベルト状中間転写体70、一次転写ローラー5Y、5M、5C、5Bk及びクリーニング手段6bとから成る。

10

【0144】

〔除電工程〕

なお、従来、電子写真画像形成装置においては、転写後に光照射による除電工程を行うことができる構成のものがあり、この工程を行う除電手段（光除電装置）としては、蛍光灯、LED等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光光の3倍以上の露光エネルギーを有する光であることが多い。

しかしながら、本発明の感光体を採用した電子写真画像形成装置においては、上記除電手段を用いなくても、長期間にわたる耐メモリ性と、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生の防止を両立できるため、除電手段を有さない構成とすることができる。このように光除電装置を有さない構成とした場合、画像形成装置の省スペース化、低コスト化を実現することが可能であり、感光体への光ダメージ低減にもつながるため好ましい。

20

【0145】

プロセスカートリッジ

本発明の電子写真画像形成装置としては、本発明の電子写真感光体と、上述の帯電手段（帯電器）、露光手段（露光器）、現像手段（現像器）又はクリーニング手段（クリーニング器）の少なくとも一つとを一体として有したプロセスカートリッジ（画像形成ユニット）として構成し、この画像形成ユニットを電子写真画像形成装置本体に対して出し入れ可能（着脱自在）に構成されていることが好ましい。また、帯電手段、露光手段、現像手段の他、転写手段（転写器）、分離手段（分離器）の少なくとも一つを感光体とともに一体として有したプロセスカートリッジ（画像形成ユニット）を形成し、装置本体に着脱自在の単一画像形成ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としても良い。

30

【0146】

本発明の電子写真画像形成装置は電子写真複写機、レーザープリンター、LEDプリンター及び液晶シャッター式プリンター等の電子写真画像形成装置一般に適応するが、さらに、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用することができる。

【0147】

なお、本発明を適用可能な実施形態は、上述した実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

40

【実施例】

【0148】

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

【0149】

なお、以下において、酸化チタン粒子の平均粒径は、下記のようにして求めた。

まず、走査型電子顕微鏡「JSM-7500F」（日本電子社製）により、倍率100000倍で酸化チタン粒子を撮影した。次に、得られた写真をスキャナーにより取り込んだ写真画像（凝集粒子は除いた）について、自動画像処理解析装置「LUZEX AP（

50

ソフトウエアバージョン Ver. 1.32) (ニレコ社製) を使用して酸化チタン粒子について2値化処理した。その後、酸化チタン粒子の無作為に選んだ100個についての水平方向フェレ径を算出し、その平均値(数平均一次粒径)を「平均粒径」として求めた。

【0150】

[表面修飾済み酸化チタン粒子の作製]

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1の作製

平均粒径30nmのアナターゼ型酸化チタンにシリカ(SiO_2)処理を施した無機処理酸化チタン(SKT-002; テイカ(株)製)500質量部と、メチルヒドロジェンポリシロキサン(MHPS)15質量部と、トルエン1300質量部とを攪拌混合した後、ピーズミルによりミル滞留時間35分、35 で湿式解砕処理を行った。湿式解砕処理して得られたスラリーから、減圧蒸留によりトルエンを分離除去した。得られた乾燥物に、120 で1.5時間、MHPSの焼き付けを行った。その後、ピンミルにより粉碎し、表面修飾済み酸化チタン粒子A-1を得た。

10

【0151】

表面修飾済み酸化チタン粒子A-2の作製

平均粒径30nmのアナターゼ型酸化チタンにシリカ処理を施した無機処理酸化チタン(SKT-002; テイカ(株)製)500質量部をトルエン2000部と攪拌混合し、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-503; 信越化学工業(株)製)65質量部を添加し、50 で3時間攪拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて除去し、130 で3時間焼き付けを行った。それにより、表面修飾済み酸化チタン粒子A-2を得た。

20

【0152】

表面修飾済み酸化チタン粒子A-3の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1において、酸化チタン粒子を平均粒径10nmのアナターゼ型酸化チタンにシリカ及びアルミナ(Al_2O_3)処理を施した無機処理酸化チタン(SKT-012; テイカ(株)製)に変更した以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-1と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子A-3を得た。

【0153】

表面修飾済み酸化チタン粒子A-4の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1において、酸化チタン粒子を平均粒径15nmのアナターゼ型酸化チタン(SKT-011; テイカ(株)製)に変更し、シリカ処理(無機系化合物による表面修飾)を施さなかったこと以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-1と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子A-4を得た。

30

【0154】

表面修飾済み酸化チタン粒子A-5の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-2において、酸化チタン粒子を平均粒径90nmのアナターゼ型酸化チタンにシリカ処理を施した無機処理酸化チタン(F-1S02; 昭和電工社製)に変更した以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-2と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子A-5を得た。

40

【0155】

表面修飾済み酸化チタン粒子R-1の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-2において、酸化チタン粒子を平均粒径35nmのルチル型酸化チタンにシリカ及びアルミナ処理を施した無機処理酸化チタン(SMT-500SAS; テイカ(株)製)に変更した以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-2と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子R-1を得た。

【0156】

表面修飾済み酸化チタン粒子R-2の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1において、平均粒径35nmのルチル型酸化チタンにシリカ及びアルミナ処理を施した無機処理酸化チタン(SMT-500SAS; テイカ

50

(株)製)に変更した以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-1と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子R-2を得た。

【0157】

表面修飾済み酸化チタン粒子R-3の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-2において、酸化チタン粒子を平均粒径15nmのルチル型酸化チタンにシリカ処理を施した無機処理酸化チタン(SKM-003; テイカ(株)製)に変更した以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-2と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子R-3を得た。

【0158】

表面修飾済み酸化チタン粒子R-4の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1において、平均粒径15nmのルチル型酸化チタン(SMT-150MK; テイカ(株)製)に変更し、シリカ処理を施さなかったこと以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-1と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子R-4を得た。

【0159】

表面修飾済み酸化チタン粒子R-5の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1において、平均粒径60nmのルチル型酸化チタン(NanoAmor製)に変更し、シリカ処理を施さなかったこと以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-1と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子R-5を得た。

【0160】

表面修飾済み酸化チタン粒子AR-1の作製

表面修飾済み酸化チタン粒子A-1において、平均粒径20nmのアナターゼ型/ルチル型混晶型酸化チタン(P-25; 日本アエロジル社製)に変更し、シリカ処理を施さなかったこと以外は表面修飾済み酸化チタン粒子A-1と同様にして、表面修飾済み酸化チタン粒子AR-1を得た。なお、X線回折強度により、AR-1はアナターゼ型:ルチル型=0.75:0.25の混晶からなることが分かっている。

【0161】

表1に酸化チタン粒子A-1~A-5、R-1~R-5、AR-1の結晶型、平均粒径、表面処理剤をまとめた。

【0162】

【表1】

粒子番号	結晶型	平均粒径 [nm]	表面修飾剤	
			無機系化合物	有機系化合物
A-1	アナターゼ型	30	SiO ₂	MHPS
A-2	アナターゼ型	30	SiO ₂	KBM-503
A-3	アナターゼ型	10	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	MHPS
A-4	アナターゼ型	15	なし	MHPS
A-5	アナターゼ型	90	SiO ₂	KBM-503
R-1	ルチル型	35	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	KBM-503
R-2	ルチル型	35	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	MHPS
R-3	ルチル型	15	SiO ₂	KBM-503
R-4	ルチル型	15	なし	MHPS
R-5	ルチル型	60	なし	MHPS
AR-1	アナターゼ/ルチル混晶型	20	なし	MHPS

【0163】

〔感光体1の作製〕

(1) 導電性支持体の作製

直径 3 0 m m の円筒状のアルミニウム支持体の表面を切削加工することにより、表面が細かい粗面とされた導電性支持体〔 1 〕を得た。

【 0 1 6 4 】

(2) 中間層の形成

下記化学式 (N - 1) で表されるポリアミド樹脂 1 0 0 質量部を、エタノール / n - プロピルアルコール / テトラヒドロフラン (体積比 5 0 / 2 0 / 3 0) の混合溶媒 1 8 5 0 質量部に加え、2 0 で攪拌混合し、この溶液に、表面修飾済み酸化チタン粒子 (A - 1) 2 0 0 質量部と表面修飾済み酸化チタン粒子 (R - 1) 1 0 0 質量部を添加し、ビーズミルにより、ミル滞留時間 2 時間として分散させた。この溶液を一昼夜静置した後、日本ポール社製のリジメッシュ 5 μ m フィルターを使用して 5 0 k P a の圧力下で濾過することにより、中間層形成用塗布液〔 1 〕を調製した。

10

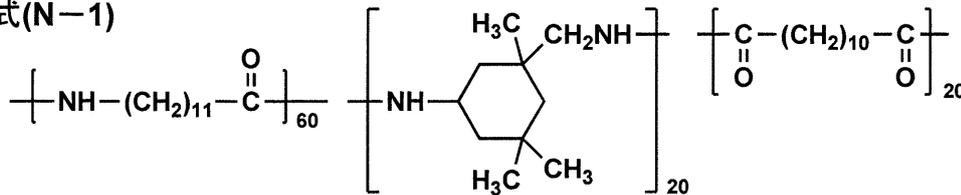
【 0 1 6 5 】

このようにして得られた中間層形成用塗布液〔 1 〕を、洗浄した導電性支持体〔 1 〕の外周面に浸漬塗布法で塗布し、1 2 0 で 3 0 分間乾燥することにより、乾燥膜厚 2 μ m の中間層〔 1 〕を形成した。

【 0 1 6 6 】

【 化 1 0 】

式(N-1)



20

【 0 1 6 7 】

(3) 電荷発生層の形成

(3 - 1) 電荷発生物質〔 C G - 1 〕の調製

1 , 3 - ジイミノイソインドリン 2 9 . 2 質量部を o - ジクロロベンゼン 2 0 0 質量部に分散し、チタニウムテトラ - n - ブトキシド 2 0 . 4 質量部を加え、窒素雰囲気下において 1 5 0 ~ 1 6 0 で 5 時間加熱した。放冷後、析出した結晶を濾過し、クロロホルム、2 % 塩酸水溶液、水、メタノールで順次洗浄し、乾燥することにより、2 6 . 2 質量部 (収率 9 1 %) の粗チタニルフタロシアニンを得た。

30

【 0 1 6 8 】

次いで、この粗チタニルフタロシアニンを 5 以下において濃硫酸 2 5 0 質量部中で 1 時間攪拌して溶解し、これを 2 0 の水 5 0 0 0 質量部に注ぎ、析出した結晶を濾過し、水洗してウェットペースト品 2 2 5 質量部を得た。

このウェットペースト品を冷凍庫にて凍結し、再度解凍した後、濾過、乾燥することにより、無定形チタニルフタロシアニン 2 4 . 8 質量部 (収率 8 6 %) を得た。

この無定形チタニルフタロシアニン 1 0 . 0 質量部と、(2 R , 3 R) - 2 , 3 - ブタンジオール 0 . 9 4 質量部 (0 . 6 当量比) (当量比はチタニルフタロシアニンに対する当量比、以後同じ) をオルトジクロロベンゼン (O D B) 2 0 0 質量部中に混合し 6 0 ~ 7 0 で 6 . 0 時間加熱攪拌した。一夜放置後、この反応液にメタノールを加えて生じた結晶を濾過し、濾過後の結晶をメタノールで洗浄することにより、(2 R , 3 R) - 2 , 3 - ブタンジオール付加体チタニルフタロシアニンを含有する顔料からなる電荷発生物質〔 C G - 1 〕 1 0 . 3 質量部を得た。電荷発生物質〔 C G - 1 〕の X 線回折スペクトルにおいては、8 . 3 °、2 4 . 7 °、2 5 . 1 °、2 6 . 5 °に明確なピークが生じ、マススペクトルにおいては 5 7 6 と 6 4 8 にピークが生じ、I R スペクトルにおいては 9 7 0 c m ⁻¹ 付近に T i = O、6 3 0 c m ⁻¹ 付近に O - T i - O の両吸収が現れた。また、熱分析 (T G) においては 3 9 0 ~ 4 1 0 に約 7 % の質量減少が生じた。以上のことより、電荷発生物質〔 C G - 1 〕は、チタニルフタロシアニンと (2 R , 3 R) - 2 , 3 -

40

50

ブタンジオールの 1 : 1 付加体と非付加体（付加していない）チタニルフタロシアニンの混合物と推定される。

【0169】

(3-2) 電荷発生層形成用塗布液〔1-1〕の調製

下記原料を混合し、循環式超音波ホモジナイザー「RUS-600TCVP」（株式会社日本精機製作所製、19.5kHz、600W）を用いて循環流量40L/Hで分散し、電荷発生層形成用塗布液〔1-1〕を調製した。

- ・電荷発生物質〔CG-1〕 24質量部
- ・ポリビニルブチラル樹脂「エスレックBL-1」（積水化学社製） 12質量部
- ・溶媒：メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=4/1（V/V） 600質量部

10

【0170】

(3-3) 電荷発生層の形成

電荷発生層形成用塗布液〔1-1〕を上記中間層〔1〕上に、浸漬塗布法により塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥し、層厚0.5μmの電荷発生層〔1〕を形成した。

【0171】

(4) 電荷輸送層の形成

下記原料を混合して溶解し、電荷輸送層形成用塗布液〔1〕を調製した。

- ・電荷輸送物質：下記化学式（A）で表される化合物 225質量部
- ・電荷輸送層用バインダー樹脂：ポリカーボネート樹脂「Z300」（三菱ガス化学社製） 300質量部
- ・酸化防止剤「Irganox1010」（BASFジャパン社製） 6質量部
- ・溶媒：THF 1600質量部
- ・溶媒：トルエン 400質量部
- ・シリコンオイル「KF-50」（信越化学工業（株）製） 1質量部

20

【0172】

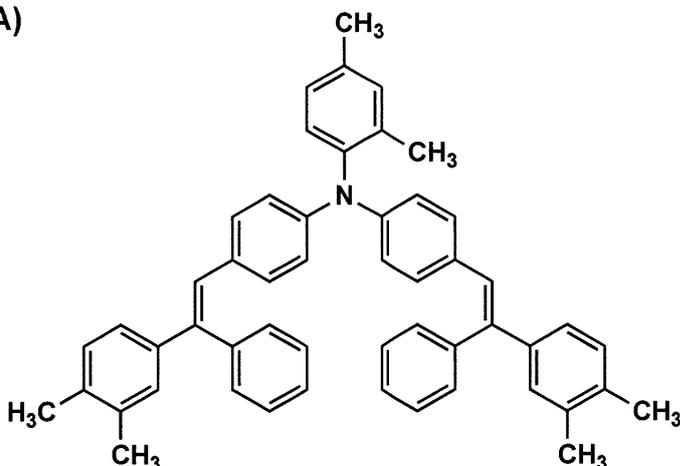
上記電荷発生層〔1〕上に、この電荷輸送層形成用塗布液〔1〕を円形スライドホッパー塗布装置を用いて塗布して塗布膜を形成し、この塗布膜を乾燥し、層厚15μmの電荷輸送層〔1〕を形成した。

【0173】

30

【化11】

式(A)



40

【0174】

(5) 保護層の形成

(5-1) 金属酸化物微粒子の作製

未処理の酸化スズ（CIKナノテック社製、平均粒径：20nm、体積抵抗率：1.05×10⁵（Ω・cm））100質量部、表面修飾剤として上記例示化合物（S-15：CH₂=C(CH₃)COO(CH₂)₃Si(OCH₃)₃）30質量部、トルエン/イソブ

50

ロピルアルコール = 1 / 1 (質量比) の混合溶媒 300 質量部を混合し、これをジルコニアビーズとともにサンドミルに投入し、約 40、回転速度 1500 rpm で攪拌することにより表面修飾を行った。さらに、表面修飾された混合物を取り出し、ヘンシェルミキサーに投入して回転速度 1500 rpm で 15 分間攪拌した後、120 で 3 時間乾燥することによって、酸化スズ微粒子〔1〕を作製した。

【0175】

(5-2) 保護層の形成

- ・金属酸化物微粒子：酸化スズ微粒子〔1〕 105 質量部
- ・重合性化合物：メタクリレートモノマー「SR350」(日本化薬社製) 100 質量部 10
- ・電荷輸送物質：例示化合物 CTM-13 12 質量部
- ・重合開始剤：「Irgacure 184」(BASF ジャパン社製) 5 質量部
- ・ラジカル捕捉剤：「スミライザーGS」(住友化学社製) 5 質量部
- ・溶媒：2-ブタノール 320 質量部
- ・溶媒：テトラヒドロフラン 80 質量部

からなる塗布液組成物を混合攪拌して十分に溶解・分散し、保護層形成用塗布液〔1〕を調製した。

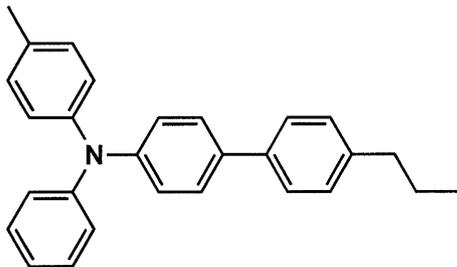
【0176】

この保護層形成用塗布液〔1〕を、円形スライドホッパー塗布機を用いて電荷輸送層〔1〕上に塗布した後、メタルハライドランプを用いて紫外線を 1 分間照射することにより、乾燥膜厚 3.0 μm の保護層〔1〕を形成し、これにより、感光体 1 を作製した。 20

【0177】

【化12】

CTM-13



30

【0178】

〔感光体 2 ~ 10、14 ~ 19 及び 21 の作製〕

感光体 1 の製造において、中間層形成用塗布液に添加する酸化チタン粒子の種類及び添加量を下記表 2 に従って変更したことの他は同様にして感光体 2 ~ 10、14 ~ 19、21 を得た。

【0179】

〔感光体 11 の作製〕

感光体 1 の製造において、中間層形成用塗布液に添加する酸化チタン粒子の種類及び添加量を下記表 2 に従って変更し、電荷輸送層の膜厚を 28 μm に変更したことの他は同様にして感光体 11 を得た。 40

【0180】

〔感光体 12 の作製〕

感光体 1 の製造において、中間層形成用塗布液に添加する酸化チタン粒子の種類及び添加量を下記表 2 に従って変更し、電荷輸送層の膜厚を 28 μm に変更し、保護層を形成しなかったことの他は同様にして感光体 12 を得た。

【0181】

〔感光体 13、22 の作製〕

感光体 1 の製造において、中間層形成用塗布液に添加する酸化チタン粒子の種類及び添 50

加量を下記表 2 に従って変更し、保護層を形成しなかったことの他は同様にして感光体 1 3、2 2 を得た。

【 0 1 8 2 】

〔感光体 2 0 の作製〕

感光体 1 の製造において、中間層形成用塗布液に添加する酸化チタン粒子の種類及び添加量を、アナターゼ型/ルチル型混晶系である (A R - 1) 3 0 0 質量部に変更したことの他は同様にして感光体 2 0 を得た。

【 0 1 8 3 】

【表 2】

感光体 番号	酸化チタン粒子組成										電荷輸送層 の厚さ [μm]	保護層	光除電	備考	
	アナターゼ型					ルチル型									
	種類		平均粒径 [nm]	添加量 [質量部]	種類	平均粒径 [nm]		添加量 [質量部]	アナターゼ 質量割合						平均粒径 [nm]
	種類	平均粒径 [nm]	添加量 [質量部]	種類		平均粒径 [nm]	添加量 [質量部]	種類	平均粒径 [nm]						
1	A-1	30	200	R-1	35	100	0.67	31.7	15	あり	なし	実施例			
2	A-2	30	250	R-1	35	50	0.83	30.8	15	あり	なし	実施例			
3	A-1	30	285	R-1	35	15	0.95	30.3	15	あり	なし	実施例			
4	A-1	30	240	R-2	35	80	0.75	31.3	15	あり	なし	実施例			
5	A-1	30	210	R-3	15	90	0.70	25.5	15	あり	なし	実施例			
6	A-2	30	200	R-1	35	100	0.67	31.7	15	あり	なし	実施例			
7	A-2	30	230	R-2	35	70	0.77	31.2	15	あり	なし	実施例			
8	A-2	30	180	R-4	15	120	0.60	24.0	15	あり	なし	実施例			
9	A-3	10	200	R-1	35	100	0.67	18.3	15	あり	なし	実施例			
10	A-4	15	210	R-1	35	140	0.60	23.0	15	あり	なし	実施例			
11	A-1	30	240	R-1	35	80	0.75	31.3	28	あり	なし	実施例			
12	A-1	30	240	R-1	35	80	0.75	31.3	28	なし	なし	実施例			
13	A-2	30	230	R-2	35	70	0.77	31.2	15	なし	なし	実施例			
14	A-2	30	150	R-1	35	150	0.50	32.5	15	あり	なし	実施例			
15	A-1	30	295	R-2	35	5	0.98	30.1	15	あり	なし	実施例			
16	A-1	30	300	-	-	-	1.00	30.0	15	あり	なし	比較例			
17	-	-	-	R-1	35	300	0.00	35.0	15	あり	なし	比較例			
18	A-5	90	240	R-1	35	60	0.80	79.0	15	あり	なし	比較例			
19	A-2	30	200	R-5	60	110	0.65	40.6	15	あり	なし	実施例			
20	AR-1	20	300	(AR-1)	20	(300)	-	20.0	15	あり	なし	比較例			
21	A-1	30	200	R-1	35	100	0.67	31.7	15	あり	あり	比較例			
22	A-2	30	230	R-2	35	70	0.77	31.2	15	なし	あり	比較例			

【0184】

10

20

30

40

50

〔感光体 1 ~ 2 2 の評価〕

市販のフルカラー複合機「bizhub C287」（コニカミノルタ社製）に感光体 1 ~ 2 2 をそれぞれ搭載し、電子写真画像形成装置 1 ~ 2 2 を使用して評価を行った。

まず、画像比率 5 % の文字画像を A 4 横送りで各 5 万枚両面連続プリントを行う耐久試験（以下、「長期印刷」ともいう。）を実施し、長期印刷前（初期）及び長期印刷試験後に、パターンメモリ及び黒ポチ・カブリについての評価を行った。

なお、感光体 2 1 及び 2 2 では電子写真画像形成装置の光除電装置を装着したままイレーズ光を照射した状態で評価を行った（表 2 では、光除電「あり」と記載。）のに対し、感光体 1 ~ 2 0 では、電子写真画像形成装置の光除電装置を外した状態（表 2 では、光除電「なし」と記載。）で評価を行った。

10

【0185】

(1) パターンメモリの評価

長期印刷の前後に、温度 10 、湿度 15 % RH の環境下において、縦方向の帯ベタ画像を、転写材：「A3 / POD グロスコート（A3 サイズ、 100 g/m^2 ）」（王子製紙社製）上に 5 枚連続印刷し、続けて全面ベタ画像を 1 枚印刷する。得られた全面ベタ画像の帯ベタ部の履歴発生、すなわちパターンメモリの発生を目視で観察し、以下の評価基準に従って評価した。結果を表 3 に示す。

- 評価基準 -

- A : メモリが観察されない（合格）
- B : 帯ベタ部の一部に軽微なメモリが観察される（合格）
- C : 帯ベタ部の全体に軽微なメモリが観察される（合格）
- D : メモリが観察される（不合格）
- E : メモリが明確に観察される（不合格）

20

【0186】

(2) 黒ポチ・カブリの評価

長期印刷の前後に、温度 30 、湿度 80 % RH の環境下において、転写材：「A3 / POD グロスコート（A3 サイズ、 100 g/m^2 ）」（王子製紙社製）上に、グリッド電圧 - 800 V、現像バイアス - 650 V の条件で、無地画像（白ベタ画像）を形成し、得られた転写材上の黒ポチ及びカブリの有無を目視で観察した。そして、以下の評価基準に従って評価した。結果を表 3 に示す。

30

- 評価基準 -

- A : 黒ポチ及びカブリが観察されない（合格）
- B : 拡大すると僅かに黒ポチ及びカブリが観察されるが、実用上問題ないレベル（合格）
- C : 目視で僅かに黒ポチ及びカブリが観察される（不合格）
- D : 黒ポチ及びカブリが目立って観察される（不合格）

【0187】

【表 3】

画像形成装置 番号	感光体 番号	パターンメモリ		黒ポチ・カブリ		備考
		初期	長期印刷後	初期	長期印刷後	
1	1	A	A	A	A	実施例
2	2	A	A	B	B	実施例
3	3	A	A	A	B	実施例
4	4	A	A	A	B	実施例
5	5	A	A	A	A	実施例
6	6	A	A	A	B	実施例
7	7	A	A	A	A	実施例
8	8	A	A	B	B	実施例
9	9	A	A	A	A	実施例
10	10	A	A	B	B	実施例
11	11	B	B	A	A	実施例
12	12	B	B	A	B	実施例
13	13	A	B	A	B	実施例
14	14	B	C	B	B	実施例
15	15	B	C	B	B	実施例
16	16	D	D	C	D	比較例
17	17	E	E	A	B	比較例
18	18	B	C	B	D	比較例
19	19	A	C	B	B	実施例
20	20	C	D	C	D	比較例
21	21	A	B	C	C	比較例
22	22	A	B	C	D	比較例

10

20

30

【0188】

表3より、本発明によれば、イレースレス条件下において、長期間にわたって耐メモリ性が得られるとともに、黒ポチ、カブリ等の画像欠陥の発生を防止できることが示された。

なお、感光体1～13については、酸化チタン粒子における粒度分布のピークトップが一つ又は二つ存在し、いずれも10～50nmの範囲内であり、かつ、アナターゼ型酸化チタン粒子の全酸化チタン粒子に対する質量割合が0.60～0.95の範囲内であった。感光体19については、酸化チタン粒子における粒度分布のピークトップは、二つ存在し、そのうち一つは、10～50nmの範囲外であった。また、感光体14及び15については、アナターゼ型酸化チタン粒子の全酸化チタン粒子に対する質量割合が0.60～0.95の範囲外であった。このため、感光体1～13は、感光体14、15及び19よりも、耐久試験後のパターンメモリがより優れているものと考えられる。

40

【符号の説明】

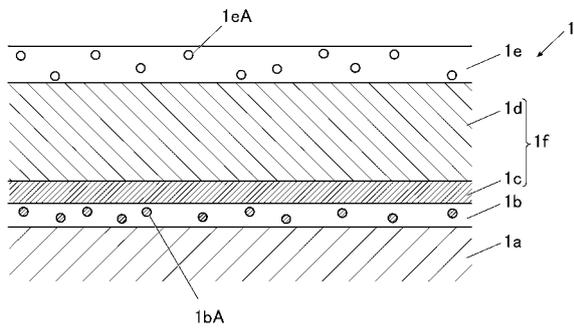
【0189】

- 1 電子写真感光体
- 1 a 導電性支持体
- 1 b 中間層
 - 1 b A 酸化チタン粒子
- 1 c 電荷発生層

50

- 1 d 電荷輸送層
- 1 e 保護層
 - 1 e A 金属酸化物微粒子
- 1 f 有機感光層
- 1 Y、1 M、1 C、1 B k 感光体
- 2 Y、2 M、2 C、2 B k 帯電手段
- 3 Y、3 M、3 C、3 B k 露光手段
- 4 Y、4 M、4 C、4 B k 現像手段
- 6 Y、6 M、6 C、6 B k クリーニング手段
- 10 Y、10 M、10 C、10 B k 画像形成ユニット

【 図 1 】



【 図 2 】

