

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6674270号
(P6674270)

(45) 発行日 令和2年4月1日(2020.4.1)

(24) 登録日 令和2年3月10日(2020.3.10)

(51) Int.Cl.		F I			
G03G	5/147	(2006.01)	G03G	5/147	502
G03G	5/06	(2006.01)	G03G	5/147	504
G03G	5/05	(2006.01)	G03G	5/06	312
			G03G	5/05	102

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2016-22832 (P2016-22832)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成28年2月9日(2016.2.9)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-142336 (P2017-142336A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成29年8月17日(2017.8.17)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成31年2月5日(2019.2.5)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100106183
			弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳
		(72) 発明者	高木 進司
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と、感光層と、表面層である保護層とをこの順に有する電子写真感光体であって、該表面層が

() 2個以上のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

() 2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

() ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、および

() 重量平均分子量が、300以上10000以下の、アクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシロキサン変性アクリル化合物

を含む組成物の硬化物を含む、

該組成物において、()の含有量の、()と()の含有量の合計に対する割合が、1質量%以上4質量%以下であり、

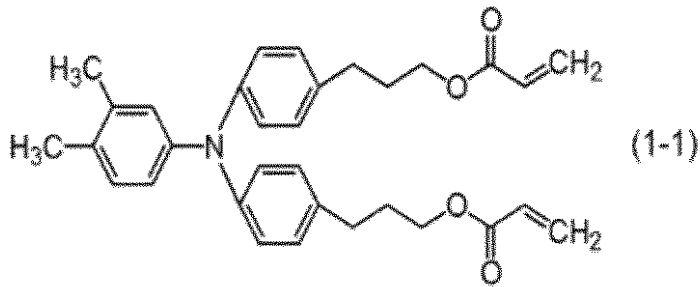
該組成物において、()及び()の含有量の合計の、該組成物中の該表面層の材料の含有量の合計に対する割合が、60質量%以上であることを特徴とする電子写真感光体

。

【請求項2】

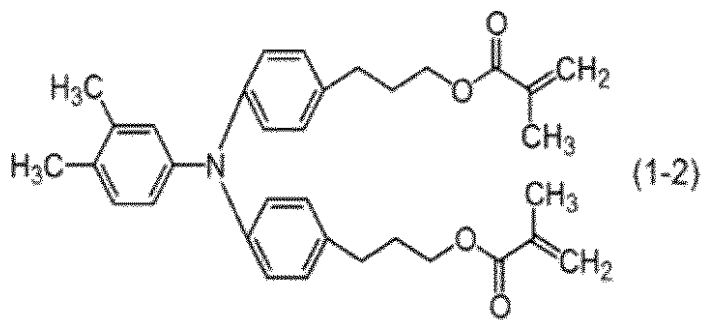
前記()が、式(1-1)または式(1-2)で示される構造を有する請求項1に記載の電子写真感光体：

【化1】



10

【化2】



20

°

【請求項3】

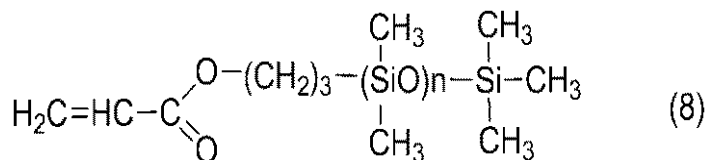
30

前記()の官能基数をF1、分子量をM1としたときF1/M1が0.002~0.006であり、前記()の官能基数をF2、分子量をM2としたとき、F2/M2が0.004~0.010である請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記()が、式(8)で示される構造を有する請求項1~3のいずれか一項に記載の電子写真感光体：

【化3】



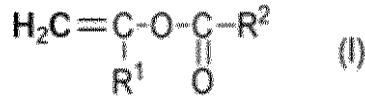
40

(式(8)中、nは、()の重量平均分子量を満たすに必要な数を表す)。

【請求項5】

前記組成物が、式(I)で示される化合物を更に含む請求項1~4のいずれか1項に記載の電子写真感光体：

【化4】



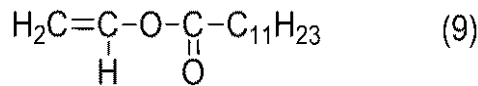
(R¹ は、水素原子またはメチル基である。 R² は、炭素数が7以上の直鎖あるいは分岐した無置換のアルキル基である。)。

10

【請求項6】

前記組成物が、式(9)で示される構造を有する化合物を更に含む請求項1~5のいずれか一項に記載の電子写真感光体：

【化5】



。

【請求項7】

支持体と、感光層と、表面層としての保護層とをこの順に有する電子写真感光体の製造方法であって、

20

(i) 表面層用の塗布液の塗膜を該感光層上に形成する工程、および

(ii) 該塗膜を硬化させることによって表面層を形成する工程、を有し、
該塗布液が、

() 2個以上のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

() 2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

() ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、

() 重量平均分子量が、300以上10000以下の、アクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシロキサン変性アクリル化合物、および

30

() 溶剤

を含み

該塗布液において、() の含有量の、() と () の含有量の合計に対する割合が、1質量%以上4質量%以下であり、

該塗布液において、() と () の含有量の合計の、該塗布液中の該表面層の材料の含有量の合計に対する割合が、60質量%以上である、

ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項8】

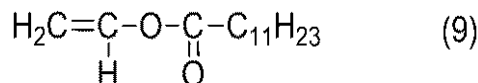
前記工程(ii) が、前記塗膜に電子線または紫外線を照射し、さらにその後、電子写真感光体を140 以上170 以下の温度で加熱して該塗膜を硬化させる工程を有する請求項7に記載の電子写真感光体の製造方法。

40

【請求項9】

前記塗料が、式(9)で示される化合物を更に含む請求項7または8に記載の電子写真感光体の製造方法：

【化6】



。

50

【請求項 10】

電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジであって、
請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持していることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、ならびに帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は電子写真感光体、その製造方法、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機光導電性物質を含有する電子写真感光体の電気特性や耐久性、画質を向上させることを目的として、電子写真感光体の表面の材料や物性等を改良する技術が検討されている。

特許文献 1 には、重合性官能基を有する電荷輸送物質とポリカーボネートの硬化物からなる表面層における赤外吸収スペクトルピーク強度を規定し、繰り返し使用後の画質の低下を抑制した電子写真感光体が記載されている。

20

また特許文献 2 には、表面層における赤外分光反射スペクトルのピーク面積を規定し電気特性及び耐傷性を向上した電子写真感光体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2011 - 164400 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 191118 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

近年、電子写真装置は、電子写真感光体の耐摩耗性を高め、より高画質化することが求められている。特にカラーの電子写真装置においては、繰り返し使用により電子写真感光体の表面層が劣化した結果、放電生成物や、高温環境で水分が電子写真感光体表面に吸着することにより潤滑性が低下することがある。その結果、クリーニングブレードの状態が不安定になりスジ状の画像不良が発生するという課題がある。また別の課題として、同じく繰り返し使用による電子写真感光体上に生じる傷による画像不良の発生がある。本発明者らの検討の結果、特許文献 1 または 2 に記載の電子写真感光体は、前述の画像不良が発生する場合があります、改善の余地があるものであった。

【0005】

40

本発明の目的は、前述の画像不良を抑制する電子写真感光体、その製造方法を提供することにある。さらには、電子写真感光体を有する電子写真装置及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、支持体と、感光層と、表面層である保護層とをこの順に有する電子写真感光体であって、該表面層が、

() 2 個以上のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

() 2 個以上 4 個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、

50

かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、
 ()ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、および
 ()重量平均分子量が、300以上10000以下の、アクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシロキサン変性アクリル化合物
を含む組成物の硬化物を含有し、該組成物において、()の含有量の、()と()
の含有量の合計に対する割合が、1質量%以上4質量%以下であり、該組成物において、
()及び()の含有量の合計の、該組成物中の該表面層の材料の含有量の合計に対す
る割合が、60質量%以上であることを特徴とする電子写真感光体に関する。

【0007】

また、本発明は、支持体と、感光層と、表面層としての保護層とをこの順に有する電子写真感光体の製造方法であって、

(i) 表面層用の塗布液の塗膜を該感光層上に形成する工程、および

(ii) 該塗膜を硬化させることによって表面層を形成する工程、を有し、

該塗布液が、()2個以上のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

()2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

()ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、

()重量平均分子量が、300以上10000以下の、アクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシロキサン変性アクリル化合物、および

()溶剤

を含み

該塗布液において、()の含有量の、()と()の合計量の合計量に対する割合が、1質量%以上4質量%以下であり、該塗布液において、()と()の含有量の合計の、該塗布液中の該表面層の材料の含有量の合計に対する割合が、60質量%以上であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法に関する。

【0008】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジに関する。

【0009】

また、本発明は、上記電子写真感光体、ならびに帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、耐傷性が高く高耐久で、かつ表面層の劣化に起因した電子写真感光体表面の潤滑性不足による画像不良を抑制する電子写真感光体を提供することができる。

また、本発明によれば、上記電子写真感光体を有する電子写真装置及びプロセスカートリッジを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

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

【図2】電子写真感光体の層構成を説明するための図である。

【図3】電子写真感光体の表面に凹形状部を形成するための圧接形状転写加工装置の例を示す図である。

【図4】実施例及び比較例で用いたモールドを示す上面図及び断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の電子写真感光体は、支持体、および感光層を有する。この電子写真感光体が、

10

20

30

40

50

() アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

() 2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

() ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、および

() アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシリコン化合物、もしくはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないフッ素化合物

を含む組成物の硬化物を含有し、かつ前記組成物中の()の含有量が前記組成物中の()と()の合計量に対し1質量%以上4質量%以下であり、かつ前記組成物における()と()の含有量の合計が60質量%以上である表面層を有することを特徴とする。

10

【0013】

本発明者らは、上記特徴を有することにより、耐傷性が高く高耐久で、電子写真感光体表面の劣化に起因した潤滑性不足による画像不良を抑制できる作用機序について、以下のように推測している。

連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質の硬化物を含有する表面層は、耐摩耗性が高い一方で、その耐摩耗性の高さから、繰り返し使用時にスジ状の画像不良が発生しやすい。スジ状の画像不良の発生は、電子写真プロセスによって電子写真感光体の表面が化学的に劣化し親水性基が生じ、そこに放電生成物や水分が吸着することによって感光体表面の潤滑性が低下することでクリーニングブレードの挙動が不安定になることによると推測されている。

20

【0014】

本発明者らの検討の結果、前記()()の化合物を前記の最適な範囲で含有することにより、構造的に劣化に強く膜強度の高い表面層となり、繰り返し使用時の感光体表面の潤滑性の低下や傷の発生が抑えられ、その結果画像不良も抑制されるものと推測している。

【0015】

更に()の化合物が存在することで、前記()()と()の各化合物の親和性が向上し、膜内部で前記()()()が均一に存在し、前記画像不良を抑制できると推測している。

30

【0016】

()の含有量が前記組成物中の()と()の合計量に対し1質量%未満であると、電子写真プロセスによって感光体表面が劣化し、前記スジ画像が発生してしまう。

また、()の含有量が前記組成物中の()と()の合計量に対し4質量%を超えると、繰り返し使用時に感光体表面に傷が発生し、画像不良が発生する。同様に、()と()の含有量の合計が60質量%未満であると、繰り返し使用時の感光体表面の傷による画像不良が発生する。

【0017】

本発明では、前記組成物における前記()の含有量が、1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。この範囲であると、前記()()と()の各化合物の親和性が向上し、()のポリカーボネートが表面層中に均一に存在することができるため、劣化抑制効果が効果的に発揮され前記スジ状の画像不良が更に抑制される。

40

【0018】

前記()の重量平均分子量は、300以上10000以下であることが好ましい。この範囲であると、()が安定して電子写真感光体表面に存在し、画像不良抑制効果が更に持続する。

【0019】

さらに、前記()の官能基数をF1、分子量をM1としたとき、 $F1/M1$ が0.002~0.006であり、前記()の官能基数をF2、分子量をM2としたとき、F2

50

/M2が0.004~0.010であることが好ましい。このことにより、耐久性が確保されると共に、1分子中における最適な官能基数が決定されるため、高耐久と画像不良抑制の両立が可能となる。

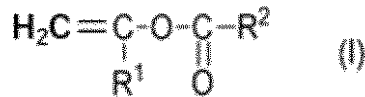
【0020】

前記シリコン化合物は、シロキサン変性アクリル化合物であることが好ましい。それにより、更に電子写真感光体表面の潤滑性とその維持性が向上し、スジ状の画像不良が抑制される。

【0021】

前記表面層は、更に式(I)で示される化合物を含む組成物の硬化物を含有することが好ましい。

【化1】



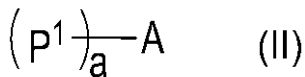
(R¹は、水素原子またはメチル基である。R²は、炭素数が7以上の直鎖あるいは分岐した無置換のアルキル基である。)

このことにより、更に電子写真感光体表面の潤滑性とその維持性が向上し、スジ状の画像不良が抑制される。

【0022】

上記の()で示される正孔輸送性化合物としては、下記式(II)で示される化合物であることが好ましい。

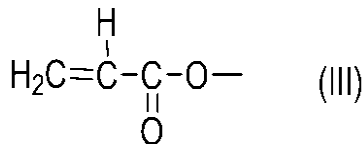
【化2】



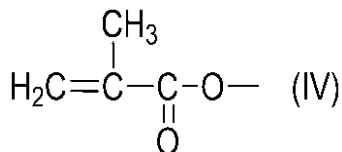
(式(II)中、P¹は、下記式(III)または(IV)で示される基である。A、P¹ともに、フッ素原子およびケイ素原子を含まない。

aは1以上4以下の整数であり、a個のP¹は同一であっても異なってもよい。Aは正孔輸送性基を示し、該AのP¹との結合部位を水素原子に置き換えた水素付加物は、下記式(V)、または下記式(VI)で示される化合物である。

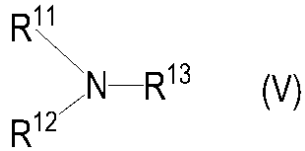
【化3】



【化4】

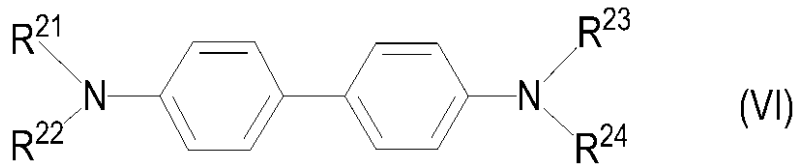


【化5】



(式(V)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、フェニル基、または置換基として炭素数1以上6以下のアルキル基を有するフェニル基を示す。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【化6】

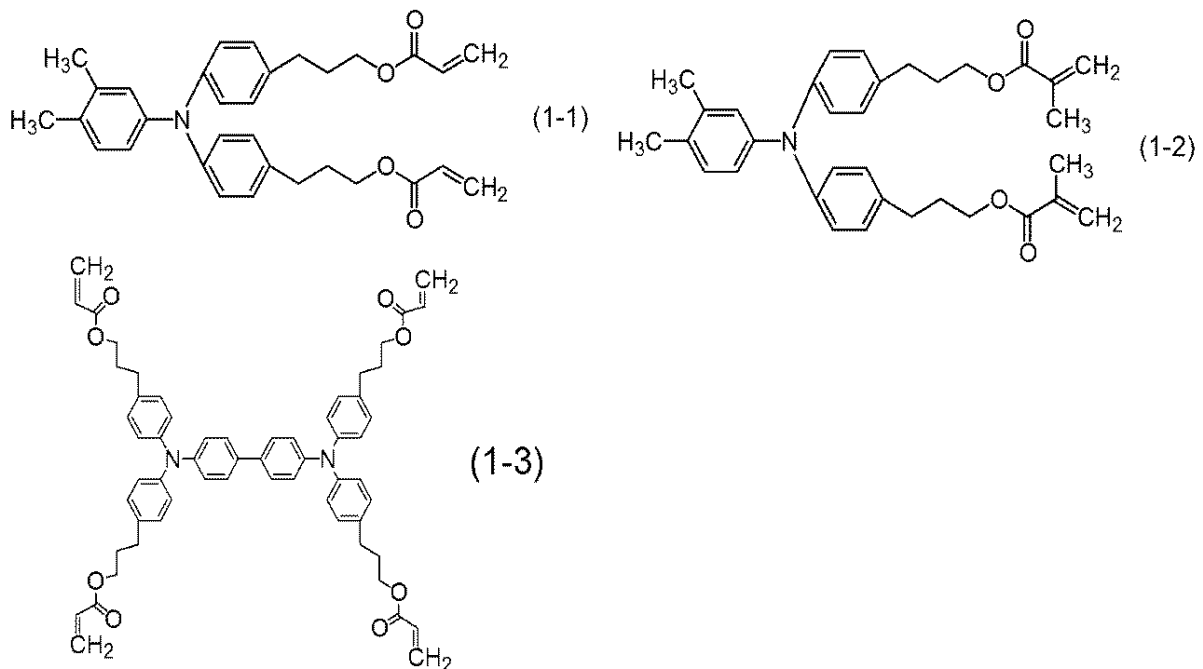


(式(VI)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は、フェニル基、または置換基として炭素数1以上6以下のアルキル基を有するフェニル基を示す。また、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0023】

以下に、()で示される正孔輸送性化合物の具体例(例示化合物)を示す。

【化7】



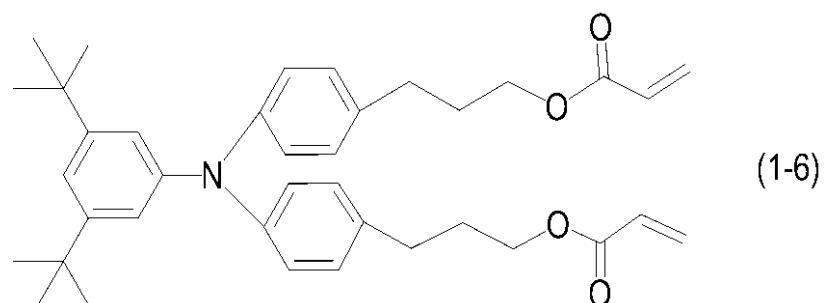
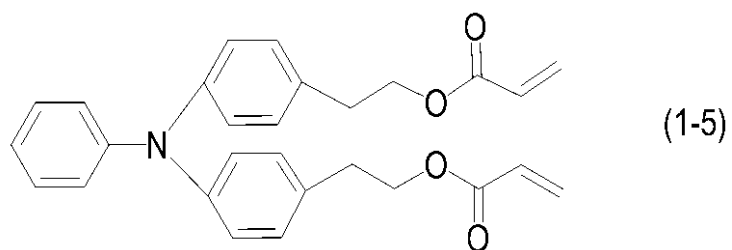
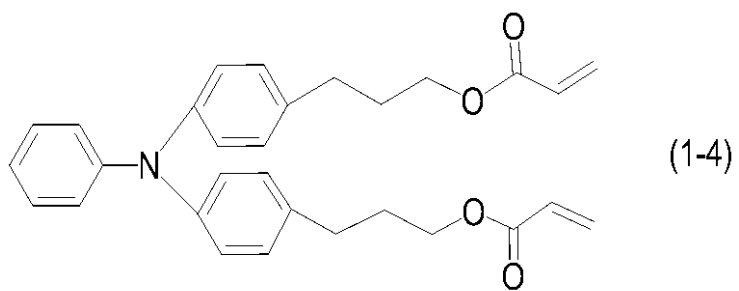
10

20

30

40

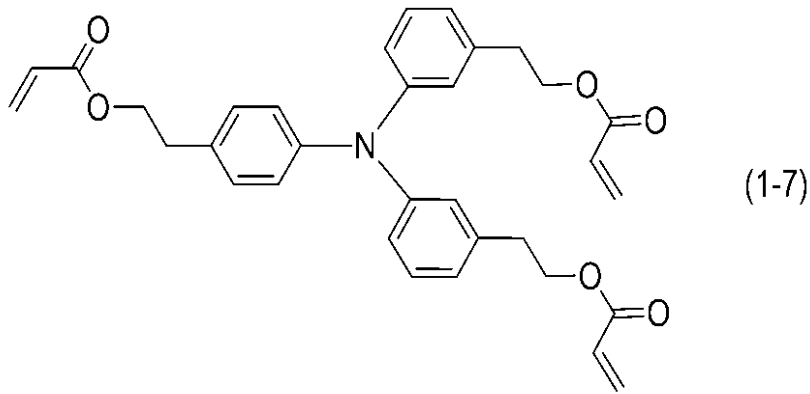
【化 8】



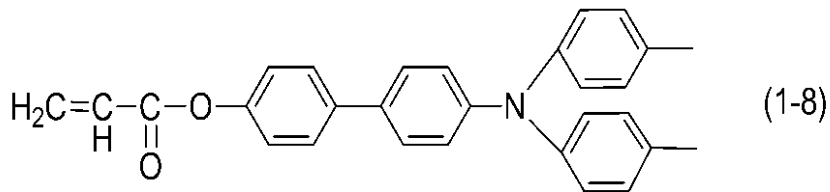
10

20

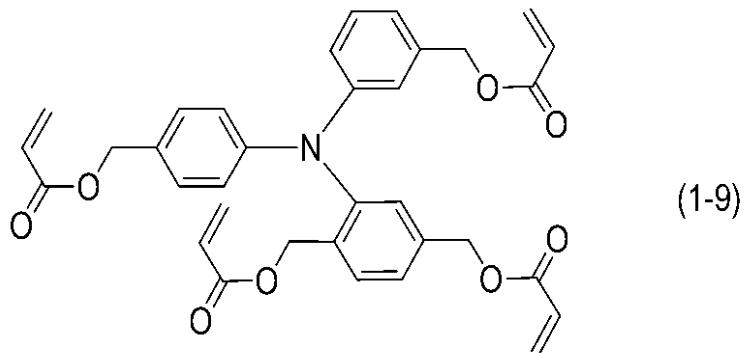
【化9】



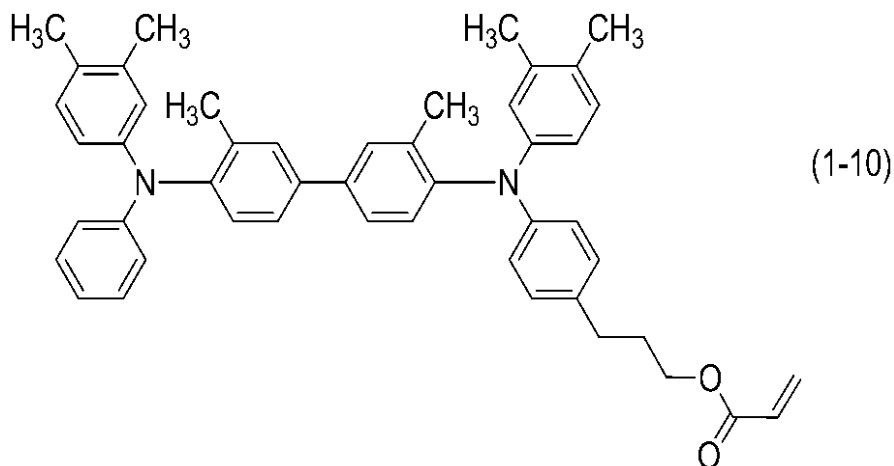
10



20



30



40

【0024】

前記()で示される化合物としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0025】

前記()で示されるポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールZ型またはA型または

50

C型の構造から得られるポリカーボネート樹脂である。

【0026】

前記()で示される化合物としては、アクリル主鎖もしくはメタクリル主鎖で、側鎖にシロキサン構造やフッ化アルキル構造を有する化合物が挙げられる。

【0027】

電子写真感光体における表面層は、

()アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

()2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

()ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、

()アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシリコン化合物もしくはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないフッ素化合物、および

()溶剤

を含有する表面層用の塗布液を調製し、表面層用塗布液の塗膜を形成して、この塗膜を硬化させることによって形成することができる。

【0028】

ここで、前記塗布液中における全固形分に対する()の含有量は、前記塗布液中における全固形分に対する()と()の合計量に対し1質量%以上4質量%以下であり、かつ前記塗布液中における全固形分に対する()と()の含有量の合計が60質量%以上であることが好ましい。

【0029】

さらに、前記塗布液中における全固形分に対する()の含有量が、1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。この範囲であると、前記()()と()の各化合物の親和性が向上し、()のポリカーボネートが表面層中に均一に存在することができるため、劣化抑制効果が効果的に発揮され前記スジ状の画像不良が更に抑制される。表面層がシロキサン変性アクリル化合物や式(I)の化合物を含む組成物の硬化物を含有する場合は、シロキサン変性アクリル化合物や式(I)の化合物も含有する表面層形成用塗布液を用いればよい。また、表面層形成用塗布液は、各種添加剤を含有してもよい。中でも、酸化性ガスによる劣化防止を目的にウレア化合物を添加することが好ましい。

【0030】

表面層が保護層である場合、その膜厚は0.1μm以上15μm以下であることが好ましい。さらには0.5μm以上10μm以下であることがより好ましい。

【0031】

表面層用塗布液の調製に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール系溶剤が挙げられる。

【0032】

表面層用塗布液の塗膜を硬化させる手段としては、熱、紫外線、または電子線によって硬化させる方法が挙げられる。表面層の強度、電子写真感光体の耐久性を維持するためには、紫外線または電子線を用いて硬化させることが好ましい。

【0033】

電子線を用いて前記()()で示される化合物を重合させると、非常に緻密(高密度)な硬化物(3次元架橋構造)が得られ、より高い耐久性を有する表面層が得られるため、好ましい。電子線を照射する場合、加速器としては、例えば、スキャニング型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型、パルス型、ラミナー型などが挙げられる。

【0034】

電子線を用いる場合、電子線の加速電圧は、重合効率を損なわずに電子線による材料特性劣化を抑制できる観点から、120kV以下であることが好ましい。また、表面層用塗

10

20

30

40

50

布液の塗膜の表面での電子線吸収線量は、5 k G y 以上 5 0 k G y 以下であることが好ましく、1 k G y 以上 1 0 k G y 以下であることがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、電子線を用いて上記組成物を硬化（重合）させる場合、酸素による重合阻害作用を抑制する目的で、不活性ガス雰囲気電子線を照射した後、不活性ガス雰囲気加熱することが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

また、紫外線または電子線の照射後に、電子写真感光体を 1 4 0 以上 1 7 0 以下に加熱することが好ましい。こうすることで、更に高い耐久性を有し、画像不良を抑制する表面層が得られる。

【 0 0 3 7 】

電子写真感光体に接触させるクリーニングブレードの挙動をより安定化させる目的で、電子写真感光体の表面層に凹形状部または凸形状部を設けることがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

上記凹形状部または凸形状部は、電子写真感光体の表面の全域に形成されていてもよいし、電子写真感光体の表面の一部に形成されていてもよい。凹形状部または凸形状部が電子写真感光体の表面の一部に形成されている場合は、少なくともクリーニングブレードとの接触領域の全域には凹形状部または凸形状部が形成されていることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

凹形状部を形成する場合は、凹部に対応した凸部を有するモールドを電子写真感光体の表面に圧接し、形状転写を行うことにより、電子写真感光体の表面に凹形状部を形成することができる。

【 0 0 4 0 】

図 3 に、電子写真感光体の表面に凹形状部を形成するための圧接形状転写加工装置の例を示す。

図 3 に示す圧接形状転写加工装置によれば、被加工物である電子写真感光体 5 1 を回転させながら、その表面（周面）に連続的にモールド 5 2 を接触させ、加圧することにより、電子写真感光体 5 1 の表面に凹形状部や平坦部を形成することができる。

【 0 0 4 1 】

加圧部材 5 3 の材質としては、例えば、金属、金属酸化物、プラスチック、ガラスなどが挙げられる。これらの中でも、機械的強度、寸法精度、耐久性の観点から、ステンレス鋼（SUS）が好ましい。加圧部材 5 3 は、その上面にモールド 5 2 が設置される。また、下面側に設置される支持部材（不図示）および加圧システム（不図示）により、支持部材 5 4 に支持された電子写真感光体 5 1 の表面に、モールド 5 2 を所定の圧力で接触させることができる。また、支持部材 5 4 を加圧部材 5 3 に対して所定の圧力で押し付けてもよいし、支持部材 5 4 および加圧部材 5 3 を互いに押し付けてもよい。

【 0 0 4 2 】

図 3 に示す例は、加圧部材 5 3 を電子写真感光体 5 1 の軸方向と垂直な方向に移動させることにより、電子写真感光体 5 1 が従動または駆動回転しながら、その表面を連続的に加工する例である。さらに、加圧部材 5 3 を固定し、支持部材 5 4 を電子写真感光体 5 1 の軸方向と垂直な方向に移動させることにより、または、支持部材 5 4 および加圧部材 5 3 の両者を移動させることにより、電子写真感光体 5 1 の表面を連続的に加工することもできる。

【 0 0 4 3 】

なお、形状転写を効率的に行う観点から、モールド 5 2 や電子写真感光体 5 1 を加熱することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

モールド 5 2 としては、例えば、微細な表面加工された金属や樹脂フィルム、シリコンウエハーなどの表面にレジストによりパターンングをしたもの、微粒子が分散された樹脂

10

20

30

40

50

フィルムや、微細な表面形状を有する樹脂フィルムに金属コーティングを施したものが挙げられる。

【0045】

また、電子写真感光体51に押し付けられる圧力を均一にする観点から、モールド52と加圧部材53との間に弾性体を設置することが好ましい。

【0046】

次に本発明の電子写真感光体の全体的な構成について説明する。

[電子写真感光体]

本発明の電子写真感光体は、支持体、支持体上に形成された感光層を有する。感光層としては、電荷発生物質および電荷輸送物質をともに含有する単層型感光層、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とに分離した積層型感光層が挙げられる。本発明においては、積層型感光層が好ましい。

10

【0047】

図2は、電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。図2中、電子写真感光体は、支持体21、下引き層22、電荷発生層23、電荷輸送層24、及び、保護層25を有する。この場合、電荷発生層23及び電荷輸送層24が感光層を構成し、保護層25が表面層である。また、保護層を設けない場合は、電荷輸送層24が表面層である。本発明においては、電荷輸送層上に設けられた保護層を表面層とすることが好ましい。

【0048】

そして、表面層は、上述したように、

20

() アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

() 2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し、かつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

() ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、および

() アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシリコン化合物、もしくはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないフッ素化合物

を含む組成物の硬化物を含有する。

【0049】

30

本発明の電子写真感光体をさらに説明する。

[支持体]

電子写真感光体に用いられる支持体としては、導電性を有するもの(導電性支持体)が好ましい。例えば、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウム、クロム、アルミニウム合金、ステンレス等の金属または合金製の支持体が挙げられる。また、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化スズ合金などを真空蒸着によって形成した被膜を有する金属製支持体や樹脂製支持体を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子などの導電性粒子を樹脂に含浸させて形成された支持体、導電性樹脂を含有する支持体を用いることもできる。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、シート状または板状等が挙げられるが、本発明においては円筒状が好ましい。

40

支持体の表面は、レーザー光の散乱による干渉縞の抑制を目的として、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などを施してもよい。

【0050】

[導電層]

支持体と、感光層または下引き層との間には、レーザー等の散乱による干渉縞の抑制や、支持体の傷の被覆を目的として、導電層を設けてもよい。

導電層は、導電性粒子を結着樹脂および溶剤とともに分散処理して得られる導電層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥および/または硬化させることによって形成することができる。

50

【 0 0 5 1 】

導電層に用いられる導電性粒子としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属の粒子や、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、ITOなどの金属酸化物の粒子などが挙げられる。また、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズを用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

導電層用塗布液の溶剤としては、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族炭化水素溶剤等が挙げられる。導電層の膜厚は、0.1 μm以上50 μm以下であることが好ましく、さらには0.5 μm以上40 μm以下であることがより好ましく、さらには1 μm以上30 μm以下であることがより好ましい。

10

【 0 0 5 3 】

導電層に用いられる結着樹脂としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

〔下引き層（中間層）〕

20

支持体または導電層と、電荷発生層との間には、下引き層（中間層）を設けてもよい。

下引き層は、結着樹脂を溶剤に溶解させることによって得られる下引き層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

【 0 0 5 5 】

下引き層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド樹脂、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、カゼイン、ポリアミド樹脂、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂、共重合ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

30

下引き層には、さらに、金属酸化物粒子を含有させてもよい。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムを含有する粒子が挙げられる。また、金属酸化物粒子は、金属酸化物粒子の表面がシランカップリング剤などの表面処理剤で処理されている金属酸化物粒子であってもよい。

【 0 0 5 7 】

下引き層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族ハロゲン炭化水素系溶剤、芳香族化合物などの有機溶剤が挙げられる。下引き層の膜厚は、0.05 μm以上30 μm以下であることが好ましく、1 μm以上25 μm以下であることがより好ましい。下引き層には、さらに、有機樹脂微粒子、レベリング剤を含有させてもよい。

40

【 0 0 5 8 】

〔電荷発生層〕

積層型感光層である場合、電荷発生層は、電荷発生物質および結着樹脂を溶剤と混合し、分散処理して得られた電荷発生層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

【 0 0 5 9 】

電荷発生層に用いられる電荷発生物質としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料

50

、シアニン染料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、キサントゲン色素、キノイミン色素、スチリル色素などが挙げられる。電荷発生物質は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。電荷発生物質の中でも、感度の観点から、フタロシアニン顔料やアゾ顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料がより好ましい。

【0060】

フタロシアニン顔料の中でも、特にオキシチタニウムフタロシアニンあるいはクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが優れた電荷発生効率を示す。さらに、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの中でも、感度の観点から、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 2θ の $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶がより好ましい。

10

【0061】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン等のビニル化合物の重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0062】

電荷発生物質と結着樹脂との質量比（電荷発生物質：結着樹脂）は、1：0.3～1：4の範囲であることが好ましい。

20

【0063】

分散処理方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルを用いる方法が挙げられる。

【0064】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、例えば、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、芳香族化合物が挙げられる。

電荷発生層の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、電荷発生層には、必要に応じて、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤を添加することもできる。

30

【0065】

〔電荷輸送層〕

次に、電荷輸送層について説明する。電荷輸送層は、電荷発生層上に形成される。電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を溶剤に溶解させることによって得られる電荷輸送層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

【0066】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、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、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。好ましくは、ポリカーボネート樹脂である。

40

【0067】

電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質としては、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、トリアリールメタン化合物、チアゾール化合物が挙げられる。電荷輸送物質は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0068】

電荷輸送層における電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、結着樹脂1質量部に対して電荷輸送物質が0.3質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0069】

50

また、電荷輸送層のクラックを抑制する観点から、乾燥温度は60以上150以下が好ましく、80以上120以下がより好ましい。また、乾燥時間は10分以上60分以下が好ましい。

【0070】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール溶剤、スルホキシド溶剤、ケトン溶剤、エーテル溶剤、エステル溶剤、脂肪族ハロゲン化炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。電荷輸送層の膜厚は5 μ m～40 μ mであることが好ましく、特に10 μ m～35 μ mであることがより好ましい。

【0071】

また、電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、金属酸化物粒子、無機粒子を必要に応じて添加することもできる。また、フッ素原子含有樹脂粒子やシリコン含有樹脂粒子などを含有させても良い。

【0072】

〔表面層（保護層）〕

そして、表面層である保護層は、上述したように、

()アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まない正孔輸送性化合物、

()2個以上4個以下のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有しかつフッ素原子およびケイ素原子を含まず正孔輸送性骨格を有さない化合物、

()ビスフェノールZ型またはA型またはC型のポリカーボネート樹脂、

()アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないシリコン化合物、もしくはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有し正孔輸送性骨格を有さないフッ素化合物、および

()溶剤

とを含有する表面層用塗布液を調製し、電荷輸送層上に表面層用塗布液の塗膜を形成して、この塗膜を硬化させることによって形成することができる。

【0073】

上記各層の塗布液を塗布する際には、例えば、浸漬塗布法、スプレー塗布法、リング塗布法、スピン塗布法、ローラー塗布法、マイヤーバー塗布法、ブレード塗布といった塗布方法を用いることができる。

【0074】

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

図1において、円筒状の電子写真感光体1は、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度をもって回転駆動される。電子写真感光体1は、回転過程において、帯電手段（一次帯電手段）3により、その表面（周面）が正または負に帯電される。次いで、電子写真感光体1の表面には、露光手段（像露光手段）（不図示）から出力される露光光（像露光光）4が照射される。露光光4は、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調される。露光手段としては、スリット露光やレーザービーム走査露光などが挙げられる。こうして電子写真感光体1の表面には、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

【0075】

電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、次いで、現像手段5内に収容されたトナーで現像（正規現像または反転現像）され、トナー像が形成される。電子写真感光体1の表面に形成されたトナー像は、転写手段6により転写材7に転写される。ここで、転写材7が紙である場合、給紙部（不図示）から電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて、電子写真感光体1と転写手段6との間に給送される。また、転写手段6には、バイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。また、転写手段は、一次転写部材、中間転写体および二次転写部材を有する中間転写方式の転写手段であってもよい。

10

20

30

40

50

【0076】

トナー像が転写された転写材7は、電子写真感光体1の表面から分離され、定着手段8へ搬送されて、トナー像の定着処理を受けることにより、画像形成物(プリント、コピー)として電子写真装置外へプリントアウトされる。

【0077】

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9によってクリーニングされ、転写残トナーなどの付着物が除去される。転写残トナーは、現像手段などで回収することもできる。さらに、必要に応じて、電子写真感光体1の表面は、前露光手段(不図示)からの前露光10の照射により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ではない。

10

【0078】

上記の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、転写手段6およびクリーニング手段9などの構成要素のうち、複数の要素を選択して容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に支持して構成する。このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。図1では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段9とを一体に支持してカートリッジ化する。そして、電子写真装置本体のレールなどの案内手段12を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11としている。

【実施例】

20

【0079】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。なお、()である、重量平均分子量が300以上10000以下の、アクリロイル基を有し正孔輸送性骨格を有さないシロキサン変性アクリル化合物を含まない実施例9~21は、参考例である。

【0080】

(実施例1)

直径30mm、長さ357.5mm、肉厚1mmのアルミニウムシリンダーを支持体(導電性支持体)とした。

【0081】

30

次に、酸化亜鉛粒子(比表面積: $19 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、粉体抵抗: $4.7 \times 10^6 \cdot \text{cm}$) 100部をトルエン500部と攪拌混合し、これにシランカップリング剤0.8部を添加し、6時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去して、130で6時間加熱乾燥し、表面処理された酸化亜鉛粒子を得た。シランカップリング剤としては、信越化学工業(株)製のKBM602(化合物名: N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)を用いた。

次に、ポリオール樹脂としてポリビニルブチラル樹脂(重量平均分子量: 40000、商品名: BM-1、積水化学工業(株)製)15部およびブロック化イソシアネート(商品名: スミジュール3175、住化バイエルウレタン(株)製)15部をメチルエチルケトン73.5部と1-ブタノール73.5部の混合溶液に溶解させた。この溶液に上記表面処理された酸化亜鉛粒子80.8部、および2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン(東京化成工業(株)製)0.8部を加え、これを直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で 23 ± 3 雰囲気下で3時間分散した。分散後、シリコンオイル(商品名: SH28PA、東レダウコーニング(株)製)0.01部、および架橋ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子(商品名: TECHPOLYMER SSX-103、積水化成工業(株)製、平均一次粒径 $3 \mu\text{m}$)を5.6部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。

40

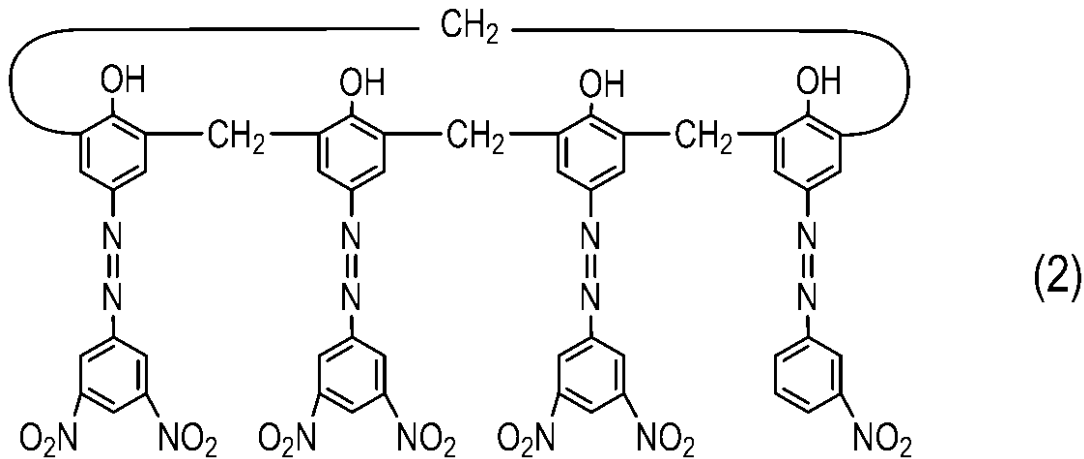
この下引き層用塗布液を上記アルミニウムシリンダー上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を40分間160で乾燥させて、膜厚が $18 \mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

【0082】

50

次にCuK 特性X線回折のブラッグ角 $2 \pm 0.2^\circ$ の 7.4° および 28.2° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を用意した。このヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 20部、下記式(2)で示される化合物 0.2部、ポリビニルブチラール樹脂(商品名: エスレックBX-1、積水化学工業(株)製) 10部およびシクロヘキサノン 600部を、直径1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した。その後、酢酸エチル 700部を加えて電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を温度 80°C のオープンで15分間加熱乾燥することにより、膜厚が $0.17 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

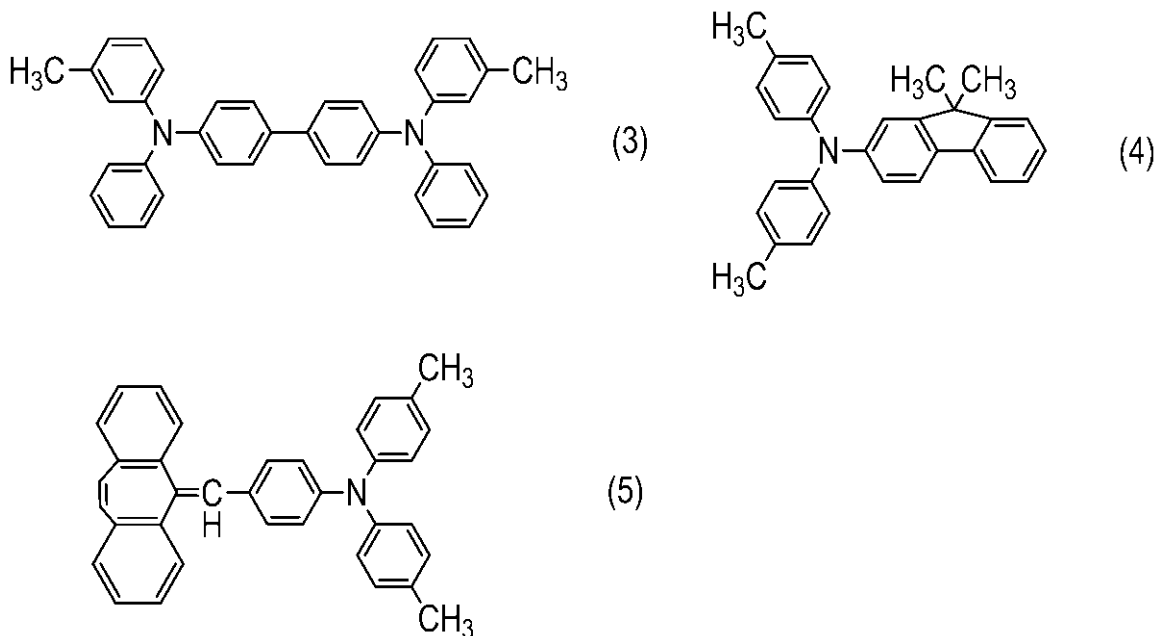
【化10】



【0083】

次に、下記式(3)で示される化合物(電荷輸送物質) 30部、下記式(4)で示される化合物(電荷輸送物質) 60部、下記式(5)で示される化合物 10部、ポリカーボネート樹脂(商品名: ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、ビスフェノールZ型) 100部、下記式(6-1)で示される構造単位および下記式(6-2)で示される構造単位を有するポリカーボネート(粘度平均分子量 M_v : 2000) 0.02部を、混合キシレン 600部およびジメトキシメタン 200部の溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を30分間 100°C で乾燥させることによって、膜厚 $1.8 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【化11】



10

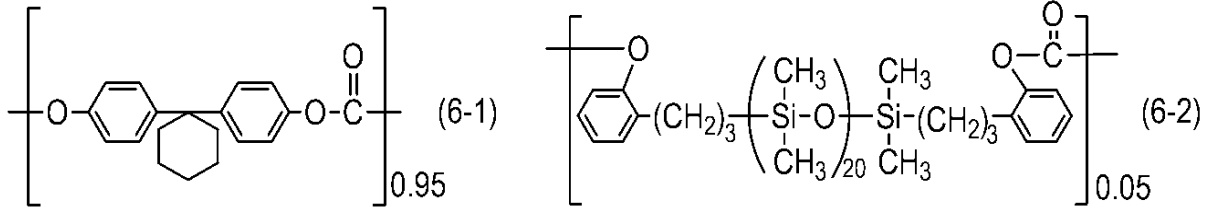
20

30

40

50

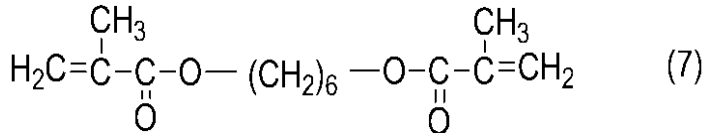
【化12】



【0084】

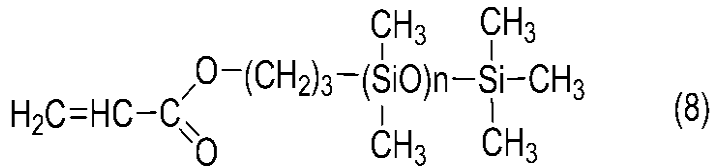
次に、上記例示化合物(1-1)80部、下記式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物20部、

【化13】



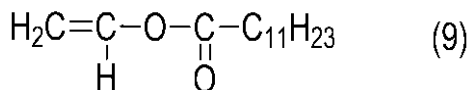
ポリカーボネート樹脂(商品名:ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、ビスフェノールZ型)1部、下記式(8)で示され、重量平均分子量が5000のシロキサン変性アクリル化合物1部、

【化14】



下記式(9)で示されるビニルエステル化合物10部(東京化成工業(株)製)、

【化15】



1-プロパノール200部、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン(商品名:ゼオローラH、日本ゼオン(株)製)100部を混合し、攪拌した。その後ポリフロンフィルター(商品名:PF-020、アドバンテック東洋(株)製)でこの溶液を濾過することによって、表面層用塗布液(保護層用塗布液)を調製した。

【0085】

この表面層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、その後窒素雰囲気下にて、加速電圧70kV、ビーム電流5.0mAの条件で支持体(被照射体)を200rpmの速度で回転させながら、1.6秒間電子線を塗膜に照射した。なお、このときの電子線の吸収線量を測定したところ、15kGyであった。その後、窒素雰囲気下にて、塗膜の温度が25から150になるまで15秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った。電子線照射から、その後の加熱処理までの酸素濃度は15ppm以下であった。次に、大気中において、塗膜の温度が25になるまで自然冷却し、塗膜の温度が105になる条件で30分間加熱処理を行い、膜厚5μmの保護層(表面層)を形成した。

このようにして、保護層を有する凹部形成前の電子写真感光体を作製した。

【0086】

次に、圧接形状転写加工装置に型部材(モールド)を設置し、作製した凹部形成前の電子写真感光体に対して表面加工を行った。

具体的には、概ね図3に示す構成の圧接形状転写加工装置に、図4に示すモールドを設置し、作製した凹形状部形成前の電子写真感光体に対して表面加工を行った。図4は、実施例及び比較例で用いたモールドを示す図であり、図4(a)はモールドの概略を示す上面図である。図4(b)はモールドの凸部の電子写真感光体の軸方向の概略断面図(図4

10

20

30

40

50

(a) の S - S ' 断面における断面図)、図 4 (c) はモールドの凸部の電子写真感光体の周方向の断面図 (図 4 (a) の T - T ' 断面の断面図) である。図 4 に示されるモールドは、最大幅 (モールド上の凸部を上から見たときの電子写真感光体の軸方向の最大幅のこと) X : 5 0 μ m、最大長さ (モールド上の凸部を上から見たときの電子写真感光体の周方向の最大長さのこと) Y : 7 5 μ m、面積率 5 6 %、高さ H : 4 μ m の凸形状である。なお、面積率とは、モールドを上から見たときに表面全体に占める凸部の面積の比率である。加工時には、電子写真感光体の表面の温度が 1 2 0 °C になるように電子写真感光体およびモールドの温度を制御し、7 . 0 M P a の圧力で電子写真感光体と加圧部材をモールドに押し付けながら、電子写真感光体を周方向に回転させて、電子写真感光体の表面層 (周面) の全面に凹形状部を形成した。このようにして、表面に凹形状部を有する電子写真感光体を製造した。

10

【 0 0 8 7 】

得られた電子写真感光体の表面を、レーザー顕微鏡 ((株) キーエンス製、商品名 : X - 1 0 0) で 5 0 倍レンズにより拡大観察し、電子写真感光体の表面に設けられた凹形状部の観察を行った。観察時には、電子写真感光体の長手方向に傾きが無いように、また、周方向については、電子写真感光体の円弧の頂点にピントが合うように、調整を行った。拡大観察を行った画像を画像連結アプリケーションによって連結して一辺 5 0 0 μ m の正方形領域を得た。そして、得られた結果については、付属の画像解析ソフトにより、画像処理高さデータを選択し、フィルタタイプメディアンでフィルタ処理を行った。

【 0 0 8 8 】

上記観察の結果、凹形状部の深さは 2 μ m、開口部の軸方向の幅は 5 0 μ m、開口部の周方向の長さは 7 5 μ m、面積は 1 4 0 0 0 0 μ m² であった。なお、面積とは、電子写真感光体の表面を上から見たときの凹形状部の面積であり、凹形状部の開口部の面積を意味する。

20

【 0 0 8 9 】

また、得られた電子写真感光体を、評価装置であるキヤノン (株) 製の電子写真装置 (複写機) (商品名 : i R - A D V C 5 0 5 1) の改造機のシアンステーションに装着し、3 0 ~ 8 0 % R H における画像評価を行った。

【 0 0 9 0 】

画像評価は、電子写真感光体表面の劣化に起因するスジ画像の有無を調べた。方法としては、帯電工程の総放電電流量を 1 2 0 μ A に設定し、装置内のカセットヒーター (ドラムヒーター) を O F F にした。その後、A 4 横、出力解像度 6 0 0 d p i の 1 7 階調の画像形成を行い、得られた A 4 全面の耐久初期の画像を以下のように評価した。

30

A : 縦スジや画像流れが無く、画像再現性が良好である。

B : わずかに縦スジもしくは画像流れが見られるが、その他の部分については画像再現性が良好である。

C : 拡大観察した際にやや不良が見られるが、画像再現性が良好である。

D : 明確な縦スジもしくは画像流れが発生しており、画像再現性が低い。

【 0 0 9 1 】

引き続き、画像比率 5 % のテストチャートを用いて 5 0 0 0 0 枚の連続画像形成を行なった。画像形成終了後、3 日間放置し、その後上記と同様に、A 4 横、出力解像度 6 0 0 d p i の 1 7 階調の画像形成を行い、得られた A 4 全面の画像を評価した。

40

【 0 0 9 2 】

また、小坂研究所製表面サーフコーダー S E 3 5 0 0 を用い、カットオフを 0 . 8 m m、測定長さを 8 m m、測定スピード 0 . 5 m m / s の条件で、5 0 0 0 0 枚の連続画像形成後の電子写真感光体表面の粗さ (最大高さ R m a x) を求め、この R m a x 値を「傷深さ」とした。

結果を表 1 に示す。

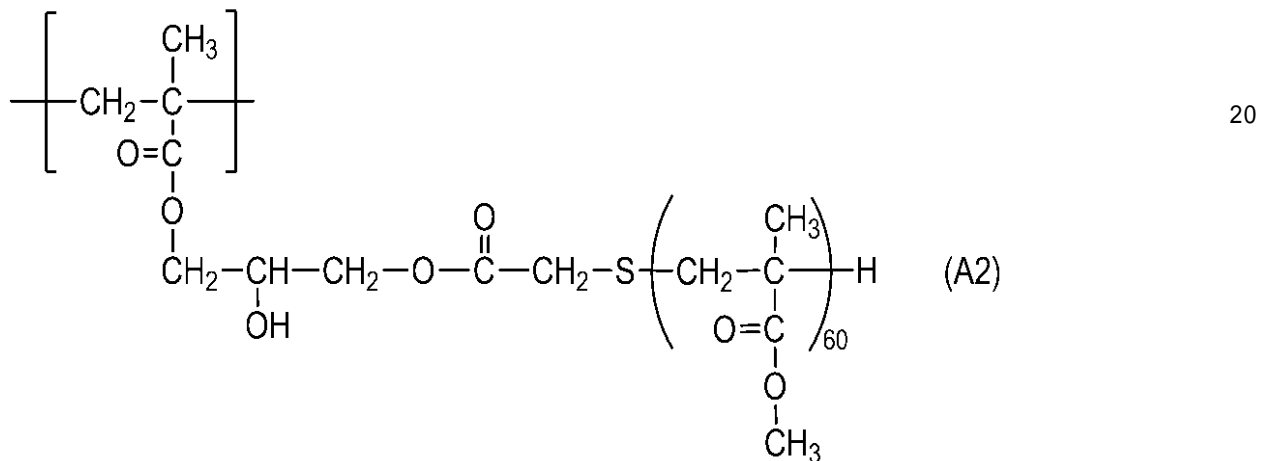
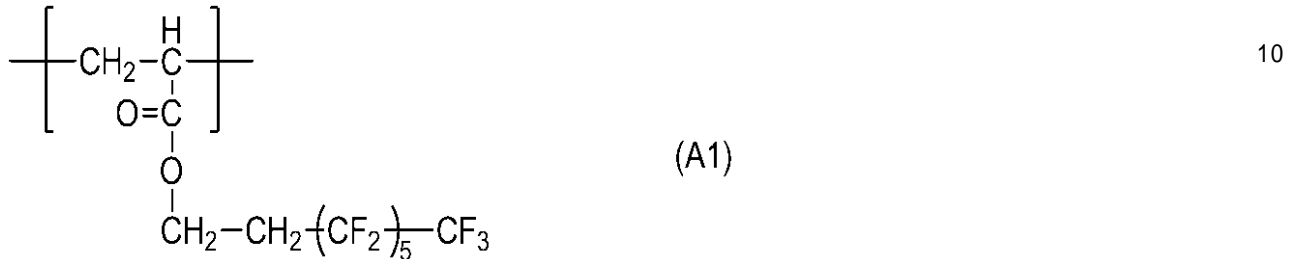
【 0 0 9 3 】

(実施例 2)

50

例示化合物(1-1)65部、前記式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物15部、前記ポリカーボネート樹脂0.8部、前記式(8)で示されるシロキサン変性アクリル化合物1部、前記式(9)で示されるビニルエステル化合物10部、ポリテトラフルオロエチレン粒子(商品名:ルプロンL2、ダイキン(株)製)40部、ならびに、下記式(A1)で示される繰り返し構造単位および下記式(A2)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂(重量平均分子量:130,000、共重合比(A1)/(A2)=1/1(モル比))2部

【化16】



を、n-プロパノール200部および1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン(商品名:ゼオローラH、日本ゼオン(株)製)100部の混合溶剤に加え、これを超高压分散機で分散処理することによって得られた保護層用塗布液に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0094】

(実施例3)

ポリカーボネート樹脂の添加量を4質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0095】

(実施例4)

式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)に変更した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0096】

(実施例5)

式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTM)に変更した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0097】

(実施例6)

式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を、ジトリメチロールプロパンテ

トリアクリレート (DTMPA) に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0098】

(実施例 7)

例示化合物 (1-1) を例示化合物 (1-2) に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0099】

(実施例 8)

式 (9) で示されるビニルエステル化合物を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0100】

(実施例 9)

式 (8) で示されるシロキサン変性アクリル化合物を 2 - (パーフルオロブチル) エチルアクリレートに変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0101】

(実施例 10)

例示化合物 (1-1) を例示化合物 (1-7) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0102】

(実施例 11)

例示化合物 (1-1) を例示化合物 (1-8) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0103】

(実施例 12)

式 (7) で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を、ポリエチレングリコール # 400 ジアクリレート (A-400、新中村化学工業 (株) 製) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0104】

(実施例 13)

例示化合物 (1-1) を例示化合物 (1-9) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0105】

(実施例 14)

例示化合物 (1-1) を例示化合物 (1-10) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0106】

(実施例 15)

式 (7) で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を、テトラメチロールメタンテトラアクリレート (TMMTA) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0107】

(実施例 16)

式 (7) で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (ABPE-10、新中村化学工業 (株) 製) に変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0108】

(実施例 17)

2 - (パーフルオロブチル) エチルアクリレートを 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルアクリレートに変更した以外は実施例 9 と同様にして電子写真感光体を製造し

10

20

30

40

50

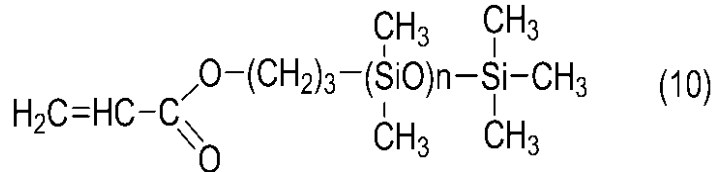
、評価を行った。

【0109】

(実施例18)

2 - (パーフルオロブチル)エチルアクリレートを下記式(10)で表わされ重量平均分子量が12000のシロキサン変性アクリル化合物に変更した以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【化17】



10

【0110】

(実施例19)

2 - (パーフルオロブチル)エチルアクリレートの添加量を6部にした以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0111】

(実施例20)

2 - (パーフルオロブチル)エチルアクリレートの添加量を0.5部にした以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

20

【0112】

(実施例21)

2 - (パーフルオロブチル)エチルアクリレートの添加量を7部にした以外は実施例9と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0113】

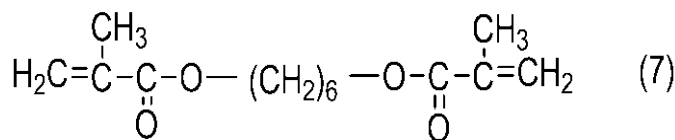
(実施例22)

以下のように表面層を形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行なった。

上記例示化合物(1-1)80部、下記式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物20部、

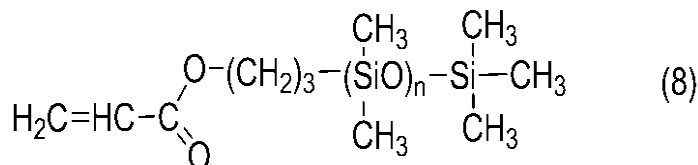
30

【化18】



ポリカーボネート樹脂(商品名:ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、ビスフェノールZ型)1部、下記式(8)で示され、重量平均分子量が5000のシロキサン変性アクリル化合物1部、

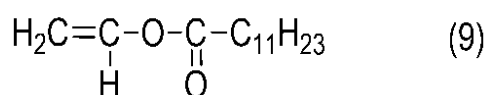
【化19】



40

下記式(9)で示されるビニルエステル化合物10部(東京化成工業(株)製)、

【化20】



1 - プロパノール200部、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4 - ヘプタフルオロシクロペンタ

50

ン（商品名：ゼオローラH、日本ゼオン（株）製）100部を混合し、攪拌した。その後ポリフロンフィルター（商品名：PF-020、アドバンテック東洋（株）製）でこの溶液を濾過することによって、表面層用塗布液（保護層用塗布液）を調製した。

【0114】

次に、この表面層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、メタルハライドランプにて $1.20 \times 10^{-5} \text{ W/m}^2$ の光強度で塗膜に30秒間紫外線照射して光硬化を行った。その後、この塗膜を120℃、1時間40分間加熱乾燥して、膜厚5μmの表面層を形成した。

【0115】

（実施例23）

電子線を塗膜に照射後、窒素雰囲気下にて、塗膜の温度が25℃から170℃になるまで30秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0116】

（実施例24）

電子線を塗膜に照射後、窒素雰囲気下にて、塗膜の温度が25℃から140℃になるまで30秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0117】

（実施例25）

電子線を塗膜に照射後、窒素雰囲気下にて、塗膜の温度が25℃から180℃になるまで30秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0118】

（実施例26）

電子線を塗膜に照射後、窒素雰囲気下にて、塗膜の温度が25℃から130℃になるまで30秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

【0119】

（比較例1）

ポリカーボネート樹脂の添加量を0.4部にした以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

この場合、実施例1と比較し、特に50000枚画像形成後のスジ画像レベルが悪化した。

【0120】

（比較例2）

ポリカーボネート樹脂の添加量を4.5部にした以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

この場合、前記の感光体表面の劣化に起因したスジ状の画像不良は発生しなかったが、50000枚画像形成後の電子写真感光体の表面に発生したキズのレベルが悪化し、キズによる画像不良が見られた。

【0121】

（比較例3）

例示化合物（1-1）60部、前記式（7）で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物15部、前記ポリカーボネート樹脂0.5部、前記式（8）で示されるシロキサン変性アクリル化合物0.6部、前記式（9）で示されるビニルエステル化合物10部、ポリテトラフルオロエチレン粒子（商品名：ルプロンL2、ダイキン（株）製）50部、ならびに、下記式（A1）で示される繰り返し構造単位および下記式（A2）で示される繰り返し構造単位を有する樹脂（重量平均分子量：130,000、共重合比（A1）/（A2）=1/1（モル比））2部

10

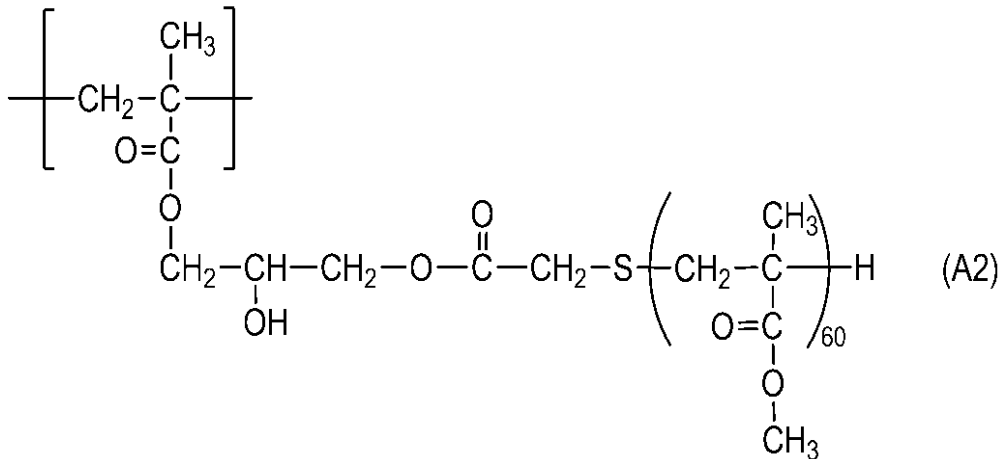
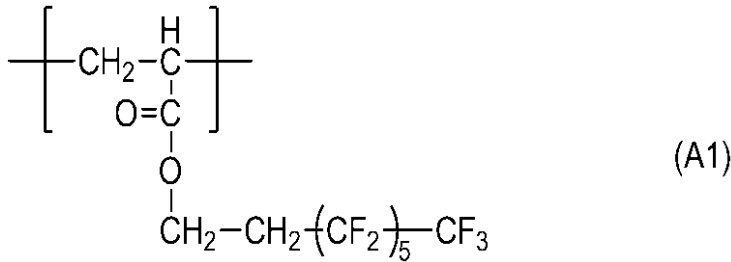
20

30

40

50

【化 2 1】



10

20

を、n-プロパノール200部および1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン(商品名:ゼオローラH、日本ゼオン(株)製)100部の混合溶剤に加え、これを超高压分散機で分散処理することによって得られた保護層用塗布液に変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

この場合も、前記の感光体表面の劣化に起因したスジ状の画像不良は発生しなかったが、50000枚画像形成後の電子写真感光体の表面に発生したキズのレベルが悪化し、キズによる画像不良が見られた。

【0122】

(比較例4)

前記式(7)で示される正孔輸送性骨格を有さない化合物を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

この場合、実施例1と比較し、50000枚画像形成後のスジ画像レベルが悪化した。

【0123】

(比較例5)

前記式(8)で示されるシロキサン変性アクリル化合物を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、評価を行った。

この場合、実施例1と比較し、特に50000枚画像形成後のスジ画像レベルが悪化した。

【0124】

30

40

【表 1】

表1

	(α)	F1/M1	(β)	F2/M2	(α)+(β) の含有量 (質量%)	ポリカーボネート 量(質量%)	スジ画像レベル			傷深さ (μ m)
							初期	50000枚 耐久後	50000枚 耐久後	
実施例1	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	A	0.88	
実施例2	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	60%	1.0%	A	A	1.01	
実施例3	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	87%	4.0%	A	A	1.03	
実施例4	(1-1)	0.004	TMPTA	0.010	89%	1.0%	A	A	0.81	
実施例5	(1-1)	0.004	TMPTM	0.009	89%	1.0%	A	A	0.83	
実施例6	(1-1)	0.004	DTMPA	0.009	89%	1.0%	A	A	0.79	
実施例7	(1-2)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	A	0.91	
実施例8	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	98%	1.0%	A	B	0.85	
実施例9	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	B	B	0.83	
実施例10	(1-7)	0.006	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	B	B	0.80	
実施例11	(1-8)	0.002	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	B	B	0.86	
実施例12	(1-1)	0.004	A-400	0.004	89%	1.0%	B	B	0.90	
実施例13	(1-9)	0.007	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	B	C	0.75	
実施例14	(1-10)	0.001	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	B	B	0.93	
実施例15	(1-1)	0.004	TMPTA	0.011	89%	1.0%	B	C	0.77	
実施例16	(1-1)	0.004	ABPE-10	0.003	89%	1.0%	B	B	0.97	
実施例17	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	C	C	0.87	
実施例18	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89.3%	1.0%	C	C	0.86	
実施例19	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	85.5%	1.0%	B	C	0.99	
実施例20	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89.7%	1.0%	C	C	0.80	
実施例21	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	84.7%	1.0%	B	C	1.08	
実施例22	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	A	0.95	
実施例23	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	A	0.81	
実施例24	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	A	0.91	
実施例25	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	B	0.77	
実施例26	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	89%	1.0%	A	A	0.99	
比較例1	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	90%	0.4%	C	D	0.88	
比較例2	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	87%	4.5%	A	A	1.35	
比較例3	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	55%	1.0%	A	A	1.36	
比較例4	(1-1)	0.004	無し	-	87%	1.0%	C	D	1.01	
比較例5	(1-1)	0.004	化合物(7)	0.008	90%	1.0%	B	D	0.85	

10

20

【 0 1 2 5 】

評価の結果、実施例においては初期、繰り返し使用におけるスジ状の画像不良、電子写真感光体表面に発生したキズによる画像不良が十分に抑制され、問題の無い画像が得られたが、比較例においては前記の画像不良が発生した。

30

【符号の説明】

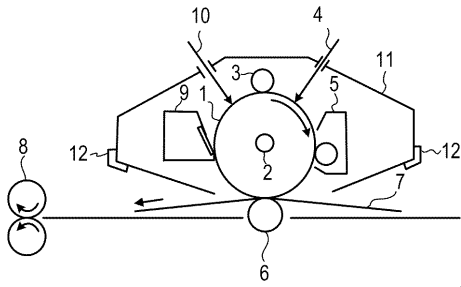
【 0 1 2 6 】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカカートリッジ
- 12 案内手段
- 21 支持体
- 22 下引き層
- 23 電荷発生層
- 24 正孔輸送層
- 25 表面層

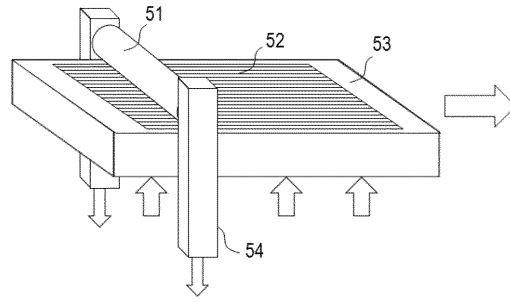
40

50

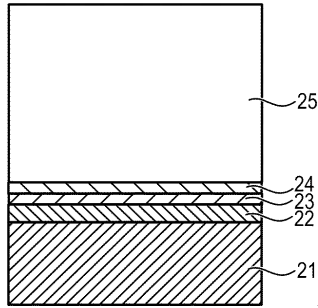
【図1】



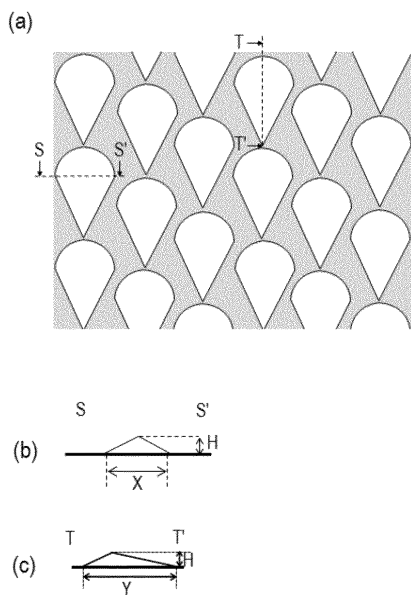
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 野中 正樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 森 春樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 中田 浩一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 時光 亮一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2007-017633(JP,A)
特開2004-302451(JP,A)
特開2005-115353(JP,A)
特開2015-184489(JP,A)
特開2010-152179(JP,A)
特開2011-175038(JP,A)
特開2015-191014(JP,A)
特開昭58-097053(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/05 - 5/147