

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-241158

(P2007-241158A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

|                            |               |             |
|----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl.              | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>G03G 5/07 (2006.01)</b> | G03G 5/07 101 | 2H068       |
| <b>G03G 5/05 (2006.01)</b> | G03G 5/05 102 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2006-66947 (P2006-66947)  
 (22) 出願日 平成18年3月13日 (2006.3.13)

(71) 出願人 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100105681  
 弁理士 武井 秀彦  
 (74) 代理人 100119437  
 弁理士 吉村 康男  
 (72) 発明者 梁川 宜輝  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 河崎 佳明  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法、それを用いた画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

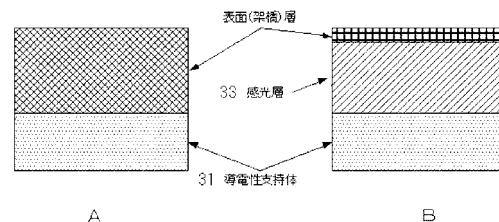
【課題】膜密度を向上した架橋表面層を用いることにより、優れた耐久性と同時に、環境による特性変動を抑制した安定且つ高品質の画像形成を長期間にわたり実現した電子写真感光体とその製法を提供することにあり、また、それらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、少なくとも

(イ) 電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと

(ロ) 電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する単量体混合物を重合することにより形成され、該表面層の膜密度が1.0~1.4 g/cm<sup>3</sup>の範囲であることを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、少なくとも

(イ) 電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと、

(ロ) 電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物、

を含有する単量体混合物を重合することにより形成され、該表面層の膜密度が  $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$  の範囲であることを特徴とする電子写真感光体。

## 【請求項 2】

前記(ロ)の電荷輸送性構造が、トリアリールアミン構造、ヒドラゾン構造、ピラゾリン構造およびカルバゾール構造よりなる群から選ばれたものである請求項1に記載の電子写真感光体。 10

## 【請求項 3】

前記(ロ)の電荷輸送性構造が、トリアリールアミン構造である請求項1または2に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 4】

前記(ロ)のラジカル重合性化合物が、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれた官能基を有するものである請求項1乃至3の何れかに記載の電子写真感光体。

## 【請求項 5】

前記(ロ)のラジカル重合性官能基の数が1つであることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の電子写真感光体。 20

## 【請求項 6】

前記(イ)の3官能以上のラジカル重合性モノマーが、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれた官能基を3個以上有するものである請求項1乃至5の何れかに記載の電子写真感光体。

## 【請求項 7】

前記表面層の重合手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の電子写真感光体。

## 【請求項 8】

前記感光層の表面層が、溶媒中に前記単量体を含む塗工液を用いて形成され、前記重合開始時における前記表面層の残留溶媒量が  $5000 \text{ ppm}$  以下であることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の電子写真感光体。 30

## 【請求項 9】

前記表面層の重合前に脱溶媒を行なうことを特徴とする請求項8に記載の電子写真感光体の製造方法。

## 【請求項 10】

前記脱溶媒の手段が加熱乾燥であることを特徴とする請求項9に記載の電子写真感光体の製造方法。

## 【請求項 11】

前記加熱乾燥の温度が  $20 \sim 170$  であることを特徴とする請求項10に記載の電子写真感光体の製造方法。 40

## 【請求項 12】

前記表面層の塗工方法がスプレー塗工であることを特徴とする請求項8乃至11の何れかに記載の電子写真感光体の製造方法。

## 【請求項 13】

請求項1乃至8の何れかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行なうことを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項 14】

請求項1乃至8の何れかに記載の電子写真感光体を有することを特徴とする画像形成装置 50

。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段及び除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段を有するものであって、画像形成装置本体に着脱可能としたことを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境安定性を大幅に向上した架橋表面保護層を用いることにより、優れた耐久性と同時に、安定な電気特性及び高品質の画像形成を長期間にわたり実現した電子写真感光体とその製造方法に関する。また、本発明はそれらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

10

【背景技術】

【0002】

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

20

【0003】

一方、最近画像形成装置の小型化から感光体の小径化が進み、機械の高速化やメンテナンスフリーの動きも加わり感光体の高耐久化が切望されるようになってきた。この観点からみると、有機感光体は、表面層が低分子電荷輸送材料と不活性高分子を主成分としているため一般に柔らかく、電子写真プロセスにおいて繰り返し使用された場合、現像システムやクリーニングシステムによる機械的な負荷により摩耗が発生しやすいという欠点を有している。加えて高画質化の要求からトナー粒子の小粒径化に伴いクリーニング性を上げる目的でクリーニングブレードのゴム硬度の上昇と当接圧力の上昇が余儀なくされ、このことも感光体の摩耗を促進する要因となっている。このような感光体の摩耗は、感度の劣化、帯電性の低下などの電気的特性を劣化させ、画像濃度低下、地肌汚れ等の異常画像の原因となる。また摩耗が局所的に発生した傷は、クリーニング不良によるスジ状汚れ画像をもたらす。現状では感光体の寿命はこの摩耗や傷が律速となり、交換に至っている。

30

【0004】

したがって、有機感光体の高耐久化においては前述の摩耗量を低減することが不可欠であり、更に優れたクリーニング性、転写性を付与させるために、良好な表面性を有する有機感光体が必要とされており、これらが当分野でもっとも解決が迫られている課題である。

。

感光層の耐摩耗性を改良する技術としては、（1）表面層に硬化性バインダーを用いたもの（特許文献1）、（2）高分子型電荷輸送物質を用いたもの（特許文献2）、（3）表面層に無機フィラーを分散させたもの（特許文献3）等が挙げられる。これらの技術の内、（1）の硬化性バインダーを用いたものは、電荷輸送物質との相溶性が悪いためや重合開始剤、未反応残基などの不純物により残留電位が上昇し画像濃度低下が発生し易い傾向がある。また、（2）の高分子型電荷輸送物質を用いたもの、及び（3）の無機フィラーを分散させたものは、ある程度の耐摩耗性向上が可能であるものの、有機感光体に求められている耐久性を十二分に満足させるまでには至っていない。更に（3）の無機フィラーを分散させたものは、無機フィラー表面に存在するトラップにより残留電位が上昇し、画像濃度低下が発生し易い傾向にある。これら（1）、（2）、（3）の技術では、有機感光体に求められる電気的な耐久性、機械的な耐久性をも含めた総合的な耐久性を十二分に満足するには至っていない。

40

【0005】

50

更に、(1)の耐摩耗性と耐傷性を改良するために多官能の硬化型アクリレートモノマーを含有させた感光体も知られている(特許文献4)。しかし、この感光体においては、感光層上に設けた保護層にこの多官能の硬化型アクリレートモノマーを含有させる旨の記載があるものの、この保護層においては電荷輸送物質を含有せしめてもよいことが記載されているのみで具体的な記載はなく、しかも、単に表面層に低分子の電荷輸送物質を含有させた場合には、上記硬化物との相溶性の問題があり、これにより、低分子電荷輸送物質の析出、クラックの発生が起こり、機械強度も低下してしまうことがあった。また相溶性向上のためにポリカーボネート樹脂を含有させる記載もあるが、硬化型アクリルモノマー含有量が減少し、結果的には十分な耐摩耗性を達成できていない。また表面層に電荷輸送物質を含まない感光体については、露光部電位低下のために表面層を薄膜とする記載があるが、膜厚が薄いために感光体の寿命が短い。また帯電電位や露光部電位の環境安定性が悪く温湿度環境の影響によりその値は大きく変動し、十分な値を維持するには至っていないのが現状である。

10

**【0006】**

これらに代わる感光層の耐摩耗技術として、炭素-炭素二重結合を有するモノマーと、炭素-炭素二重結合を有する電荷輸送物質及びバインダー樹脂からなる塗工液を用いて形成した電荷輸送層を設けることが知られており(特許文献5)、このバインダー樹脂には、炭素-炭素二重結合を有し、上記電荷輸送物質に対して反応性を有するものと、上記二重結合を有せず反応性を有しないものが含まれる。この感光体は耐摩耗性と良好な電気的特性を両立させており注目されるが、バインダー樹脂として反応性を有しないものを使用した場合においては、バインダー樹脂と、上記モノマーと電荷輸送物質との反応により生成した硬化物との相溶性が悪く、層分離から架橋時に表面凹凸が生じ、クリーニング不良を引き起こす傾向が見られた。また、上記のように、この場合バインダー樹脂がモノマーの硬化を妨げるほか、この感光体において使用される上記モノマーとして具体的に記載されているものは2官能性のものであり、この2官能性モノマーでは官能基数が少なく十分な架橋密度が得られず、耐摩耗性の点では未だ満足するには至らなかった。また、反応性を有するバインダーを使用した場合においても、上記モノマーおよび上記バインダー樹脂に含有される官能基数の低さから、上記電荷輸送物質の結合量と架橋密度との両立は難しく、電気特性及び耐摩耗性も充分とは言えないものであった。

20

**【0007】**

また、同一分子内に二つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送性化合物を硬化した化合物を含有する感光層も知られている(特許文献6)。しかし、この感光層は嵩高い正孔輸送性化合物が二つ以上の連鎖重合性官能基を有するため硬化物中に歪みが発生し内部応力が高くなり、表面層の荒れや経時におけるクラックが発生しやすい場合があり、十分な耐久性を有していない。また硬化方法について重合前の溶媒量を制御する方法の記載はなく、膜密度が十分に向上されていない場合があり、十分に高い耐摩耗性を達成することができない。さらに、膜密度が低いために緻密な架橋膜が実現されておらず、酸化性ガスや湿度といった環境変化で特性が安定しないときがあり、実使用環境において残像が異常画像として発生することがあった。つまり長期に安定した画像出力が実現されていない。

30

**【0008】**

さらに、電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有する1官能のラジカル重合性化合物を硬化させた架橋型電荷輸送層も知られており(特許文献7、特許文献8、特許文献9)、電荷輸送性構造を有する1官能のラジカル重合性化合物を用いることにより、機械的および電氣的な耐久性と同時に感光層のクラックを抑制している。しかし、架橋型電荷輸送層の膜密度が十分高くない場合があり、そのような場合に緻密な架橋表面層が実現されず、酸化性ガスや湿度といった環境変化で特性が安定しないときがあり、実使用環境において残像が異常画像として発生することがあった。つまり長期に安定した画像出力が実現されていない。

40

以上のようなことから、これら従来技術における電荷輸送性構造を化学結合させた架橋感光層を有する感光体においても、十分に架橋表面層の膜密度向上は達成されておらず、

50

高い耐摩耗性と安定した長期高画質画像出力は実現されておらず、現状では十分な総合特性を有しているとは言えない。

【0009】

【特許文献1】特開昭56-48637号公報

【特許文献2】特開昭64-1728号公報

【特許文献3】特開平4-281461号公報

【特許文献4】特許第3262488号公報

【特許文献5】特許第3194392号公報

【特許文献6】特開2000-66425号公報

【特許文献7】特開2004-302450号公報

【特許文献8】特開2004-302451号公報

【特許文献9】特開2004-302452号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、膜密度を向上した架橋表面層を用いることにより、優れた耐久性と同時に、環境による特性変動を抑制した安定且つ高品質の画像形成を長期間にわたり実現した電子写真感光体とその製法を提供する点にある。また、本発明のもう1つの目的は、それらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を重合することにより形成され、該表面層の膜密度を $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ とすることにより前記課題が達成できることを発見して本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は、本発明の(1)「導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、少なくとも

(イ)電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと、

(ロ)電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物、

を含有する単量体混合物を重合することにより形成され、該表面層の膜密度が $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることを特徴とする電子写真感光体」、

(2)「前記(ロ)の電荷輸送性構造が、トリアリールアミン構造、ヒドラゾン構造、ピラゾリン構造およびカルバゾール構造よりなる群から選ばれたものである前記第(1)項に記載の電子写真感光体」、

(3)「前記(ロ)の電荷輸送性構造が、トリアリールアミン構造である前記第(1)項または第(2)項に記載の電子写真感光体」、

(4)「前記(ロ)のラジカル重合性化合物が、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれた官能基を有するものである前記第(1)項乃至第(3)項の何れかに記載の電子写真感光体」、

(5)「前記(ロ)のラジカル重合性官能基の数が1つであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項の何れかに記載の電子写真感光体」、

(6)「前記(イ)の3官能以上のラジカル重合性モノマーが、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基よりなる群から選ばれた官能基を3個以上有するものである前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の電子写真感光体」、

(7)「前記表面層の重合手段が加熱又は光エネルギー照射手段であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れかに記載の電子写真感光体」、

(8)「前記感光層の表面層が、溶媒中に前記単量体を含む塗工液を用いて形成され、前記重合開始時における前記表面層の残留溶媒量が $5000 \text{ ppm}$ 以下であることを特徴と

10

20

30

40

50

する前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の電子写真感光体」により達成される。

また、上記課題は、本発明の(9)「前記表面層の重合前に脱溶媒を行なうことを特徴とする前記第(8)項に記載の電子写真感光体の製造方法」、

(10)「前記脱溶媒の手段が加熱乾燥であることを特徴とする前記第(9)項に記載の電子写真感光体の製造方法」、

(11)「前記加熱乾燥の温度が20~170 であることを特徴とする前記第(10)項に記載の電子写真感光体の製造方法」、

(12)「前記表面層の塗工方法がスプレー塗工であることを特徴とする前記第(8)項乃至第(11)項の何れかに記載の電子写真感光体の製造方法」により達成される。

10

また、上記課題は、本発明の(13)「前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行なうことを特徴とする画像形成方法」により達成される。

また、上記課題は、本発明の(14)「前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の電子写真感光体を有することを特徴とする画像形成装置」により達成される。

また、上記課題は、本発明の(15)「前記第(1)項乃至第(8)項の何れかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段及び除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段を有するものであって、画像形成装置本体に着脱可能としたことを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ」により達成される。

20

#### 【発明の効果】

##### 【0012】

以下の詳細かつ具体的説明から明らかなように、本発明の導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が、少なくとも

(イ)電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと

(ロ)電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物

を含有する単量体混合物を重合することにより形成され、該表面層の膜密度が $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることを特徴とする電子写真感光体により、NOxガスの影響を受けず環境安定性を大幅に向上した高画質画像出力が実現され、また、本発明の感光体を用いた画像形成プロセス、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジが高性能、高信頼性を有しているという極めて優れた効果を奏するものである。

30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0013】

以下本発明について詳細に説明する。本発明は以下の基本的思想に基づくものである。

本発明の感光体は表面層に、電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーを用いており、これにより3次元の網目構造が発達し、架橋密度が非常に高い高硬度架橋表面層が得られ、高い耐摩耗性が達成される。これに対し、ラジカル重合性官能基の少ないモノマーのみを用いた場合は、架橋表面層中の架橋密度が希薄となり飛躍的な耐摩耗性向上が達成されない。架橋表面層に他の高分子材料が含有されている場合、3次元網目構造の発達が阻害され架橋度の低下が起こり、本発明に比べ十分な耐摩耗性が得られない。更に、含有される他の高分子材料と本発明のラジカル重合性組成物(電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーおよび電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物)の反応より生じた硬化物との相溶性が悪く、相分離から局部的な摩耗が生じ、表面の傷となって現れる。

40

##### 【0014】

また、本発明の架橋した表面層の形成においては、電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーに加え、電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有しており、これらが同時に短時間(典型的には24時間以内)で重合、硬化し、高硬度の架橋結合を構成し、耐久性の向上が達成された。さらに硬化速度の向上により平滑な表面層の形成が実現可能となり、良好なクリーニング性を長期に亘って維持することが可能

50

となった。更に、反応性官能基が多く、硬化速度の速い、電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することで架橋層中に歪みの少ない均一な架橋膜を形成することが可能となり、この結果架橋表面層中において電荷輸送物質の未反応部分が減少し、架橋膜内部の均質性が大きく改善される。これにより耐摩耗性の向上と同時に安定した静電特性およびクラックの発生しない電子写真感光体の両立が実現された。つまり感光体の耐摩耗性、クリーニング性、電気特性といった諸特性が感光体の場所依存性を有さず、長期的通紙に対して安定した耐摩耗性と高画質形成の両立を実現した。また架橋層中に電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が組み込まれているために安定な電気特性を長期にわたって示す。これに対し、官能基を有しない低分子電荷輸送物質を架橋表面層中に含有させた場合、その相溶性の低さから低分子電荷輸送物質の析出や白濁現象が起こり、架橋表面層の機械的強度も低下する。

10

## 【0015】

さらに本発明の架橋表面層の膜密度が $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であり、膜密度を十分に向上したより緻密な架橋構造を有する表面層を構築することができる。つまり架橋膜内部の3次元網目構造が非常に発達することとなり、高硬度、高弾性率を有し、耐摩耗性が飛躍的に高い架橋表面層を実現することができると同時に、オゾン、窒素酸化物、水蒸気等の電子写真特性に影響を与えるガスの透過性を低下でき、環境安定性を向上した信頼性の高い電子写真感光体を実現できた。従って、本発明において耐摩耗性の向上と同時に長期に亘って安定した電気特性を有し、クラックも発生せず、且つ環境安定性を向上した電子写真感光体を実現でき、高画質画像出力を長期間に亘って維持可能となった。

20

## 【0016】

本発明においては、架橋層を構成させる樹脂成分として反応性の官能基を有する化合物、より具体的には電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を重合させることにより形成され、該表面層の膜密度が $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ とすることで、耐摩耗性の長期間維持、電気特性の長期にわたる安定性を達成し、さらに環境安定性を向上した信頼性の高い高画質画像形成を長期間実現することができる。

## 【0017】

次に、本発明の架橋表面層塗布液の構成材料について説明する。

30

本発明に用いられる(イ)電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーは、

例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送性構造を有さず、且つラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素二重結合を有し、ラジカル重合可能な基であれば何れでもよい。

これらラジカル重合性官能基としては、例えば、下記に示す1-置換エチレン官能基、1,1-置換エチレン官能基が挙げられる。

(1) 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表わされる官能基が挙げられる。

40

## 【0018】

## 【化1】



〔ただし、式中、 $\text{X}_1$ は、置換基を有していてもよいフェニレン基、ナフチレン基等のアリール基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、-CO-基、-COO-基、-CON( $\text{R}_{30}$ )-基( $\text{R}_{30}$ は、水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を表す。)、または-S-基を表わす。〕

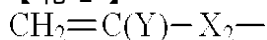
50

これらの置換基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1,3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。

(2) 1, 1-置換エチレン官能基としては、例えば以下の式で表わされる官能基が挙げられる。

【0019】

【化2】



〔ただし、式中、Yは、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メトキシ基あるいはエトキシ基等のアルコキシ基、 $-\text{COOR}_{31}$ 基 ( $\text{R}_{31}$ は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル、フェネチル基等のアラルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表す。)、または $-\text{CONR}_{32}\text{R}_{33}$  ( $\text{R}_{32}$ および $\text{R}_{33}$ は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等のアルキル基、置換基を有していてもよいベンジル基、ナフチルメチル基、あるいはフェネチル基等のアラルキル基、または置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表わし、互いに同一または異なってもよい。)、

また、 $\text{X}_2$ は上記【化1】式の $\text{X}_1$ と同一の置換基及び単結合、アルキレン基を表わす。ただし、Y,  $\text{X}_2$ の少なくとも何れか一方がオキシカルボニル基、シアノ基、アルケニレン基、及び芳香族環である。〕

これらの置換基を具体的に例示すると、 $-\text{塩化アクリロイルオキシ基}$ 、 $-\text{メタクリロイルオキシ基}$ 、 $-\text{シアノエチレン基}$ 、 $-\text{シアノアクリロイルオキシ基}$ 、 $-\text{シアノフェニレン基}$ 、 $-\text{メタクリロイルアミノ基}$ 等が挙げられる。

なお、これら $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ , Yについての置換基にさらに置換される置換基としては、例えばハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

ラジカル重合性官能基としては特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。また耐摩耗性の向上という観点からアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基のラジカル重合性官能基を3個以上有するラジカル重合性モノマーが有効に用いることができる。

【0020】

3個以上のアクリロイルオキシ基を有する化合物は、例えば水酸基がその分子中に3個以上ある化合物とアクリル酸(塩)、アクリル酸ハライド、アクリル酸エステルを用い、エステル反応あるいはエステル交換反応させることにより得ることができる。また、3個以上のメタクリロイルオキシ基を有する化合物も同様にして得ることができる。また、ラジカル重合性官能基を3個以上有する単量体中のラジカル重合性官能基は、同一でも異なっても良い。

【0021】

(イ)の電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの具体例としては、以下のものが例示されるが、これらの化合物に限定されるものではない。

すなわち、本発明において使用する上記ラジカル重合性モノマー(イ)としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPТА)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、HPA変性(アルキレン変性)トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性(エチレンオキシ変性)トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性(プロピレンオキシ変性)トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテ

10

20

30

40

50



トリアクリレート (PETTA)、グリセロールトリアクリレート、ECH変性 (エピクロロヒドリン変性) グリセロールトリアクリレート、EO変性グリセロールトリアクリレート、PO変性グリセロールトリアクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリレート (DTMPTA)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、2, 2, 5, 5, -テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレートなどが挙げられ、これらは、単独又は2種類以上を併用しても差し支えない。前記変性を行なった理由はモノマーの粘度を下げ、扱い易くするためである。

10

## 【0022】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとしては、架橋表面層中に緻密な架橋結合を形成するために、該モノマー中の官能基数に対する分子量の割合 (分子量/官能基数) は250以下が望ましい。また、この割合が250より大きい場合、架橋表面層は柔らかく耐摩耗性が幾分低下するため、上記例示したモノマー等中、HPA、EO、PO等の変性基を有するモノマーにおいては、極端に長い変性基を有するものを単独で使用することは好ましくはない。

## 【0023】

また、架橋表面層に用いられる電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの成分割合は、架橋表面層全量に対し20~80重量%、好ましくは30~70重量%である。モノマー成分が20重量%未満では架橋表面層の3次元架橋結合密度が少なく、従来の熱可塑性バインダー樹脂を用いた場合に比べ飛躍的な耐摩耗性向上が達成されない。また、80重量%以上では電荷輸送性化合物の含有量が低下し、電気的特性の劣化が生じる。使用されるプロセスによって要求される耐摩耗性や電気特性が異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30~70重量%の範囲が最も好ましい。

20

## 【0024】

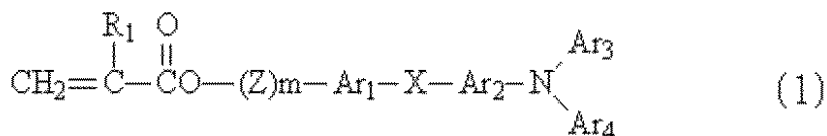
本発明に用いられる(ロ)電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、例えばトリアリールアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン、カルバゾールなどの正孔輸送性構造、例えば縮合多環キノン、ジフェノキノン、シアノ基やニトロ基を有する電子吸引性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つラジカル重合性官能基を有する化合物を指す。このラジカル重合性官能基としては、先のラジカル重合性モノマーで示したものが挙げられ、特にアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が有用である。また、電荷輸送性構造としてはトリアリールアミン構造が効果が高い。

30

更に、下記一般式(1)又は(2)の構造で示される化合物を用いた場合、感度、残留電位等の電気的特性が良好に持続される。

## 【0025】

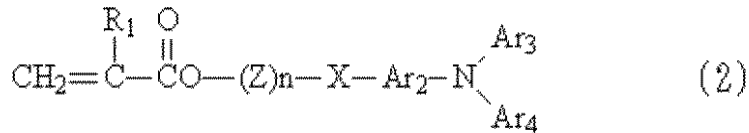
## 【化3】



40

## 【0026】

## 【化 4】



〔式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、 $-\text{COOR}_2$  ( $\text{R}_2$  は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基)、ハロゲン化カルボニル基若しくは $\text{CONR}_3\text{R}_4$  ( $\text{R}_3$  及び $\text{R}_4$  は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を示し、互いに同一であっても異なってもよい)を表わし、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  は置換もしくは未置換のアリーレン基を表わし、同一であっても異なってもよい。 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$  は置換もしくは未置換のアリール基を表わし、同一であっても異なってもよい。 $\text{X}$  は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ピニレン基を表わし、 $\text{Z}$  は置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わし、 $m$ と $n$ は0～3の整数を表わす。〕

10

## 【0027】

20

前記一般式(1)、(2)において、 $\text{R}_1$ における、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等がそれぞれ挙げられ、これらは、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等により置換されていても良い。 $\text{R}_1$ のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

## 【0028】

30

$\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ のアリール基としては、縮合多環式炭化水素基、非縮合環式炭化水素基及び複素環基が挙げられる。

該縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの、例えば、ペンタニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、 $\text{As}$ -インダセニル基、 $s$ -インダセニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基等が挙げられる。

40

該非縮合環式炭化水素基としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ポリエチレンジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物の1価基、あるいはピフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン、及びポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物の1価基、あるいは9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の1価基が挙げられる。

複素環基としては、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール、及びチアジアゾール等の1価基が挙げられる。

## 【0029】

また、前記 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ で表わされるアリール基は例えば以下に示すような置換基を有してもよい。

50

(1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等。

(2) アルキル基、好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$  とりわけ  $C_1 \sim C_8$ 、更に好ましくは  $C_1 \sim C_4$  の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基には更にフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基もしくは  $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-プロピル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキエチル基、2-エトキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

(3) アルコキシ基 ( $-OR_a$ ) であり、 $R_a$  は (2) で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

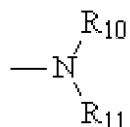
(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

(5) アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基であり、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、*p*-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

(6) 以下の式で表わされる置換基。

【0030】

【化5】



(式中、 $R_{10}$  及び  $R_{11}$  は各々独立に水素原子、前記 (2) で定義したアルキル基、またはアリール基を表わす。アリール基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらは  $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。 $R_{10}$  及び  $R_{11}$  は共同で環を形成してもよい) 具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基、*N,N*-ジフェニルアミノ基、*N,N*-ジ(トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基等が挙げられる。

(7) メチレンジオキシ基、又はメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基又はアルキレンジチオ基等が挙げられる。

(8) 置換又は無置換のスチリル基、置換又は無置換のフェニルスチリル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基等。

【0031】

前記  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  で表わされるアリーレン基としては、前記  $Ar_3$ 、 $Ar_4$  で表されるアリール基から誘導される2価基である。

【0032】

前記  $X$  は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わす。

【0033】

前記  $X$  におけるアルキレン基としては、 $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは  $C_1 \sim C_8$ 、更に好ましくは  $C_1 \sim C_4$  の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基には更にフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基、フェニル基又はハロ

10

20

30

40

50

ゲン原子、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基もしくは  $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有していてもよい。具体的にはメチレン基、エチレン基、 $n$ -ブチレン基、 $i$ -プロピレン基、 $t$ -ブチレン基、 $s$ -ブチレン基、 $n$ -プロピレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-メトキシエチレン基、ベンジリデン基、フェニルエチレン基、4-クロロフェニルエチレン基、4-メチルフェニルエチレン基、4-ビフェニルエチレン基等が挙げられる。

## 【0034】

前記 X におけるシクロアルキレン基としては、 $C_5 \sim C_7$  の環状アルキレン基であり、これらの環状アルキレン基にはフッ素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基などの置換基を有していても良い。具体的なシクロアルキレン基としてはシクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基、3,3-ジメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。

## 【0035】

前記 X におけるアルキレンエーテル基としては、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールを表わし、アルキレンエーテル基のアルキレン基はヒドロキシル基、メチル基、エチル基等の置換基を有してもよい。

## 【0036】

前記 X におけるビニレン基は、

## 【0037】

## 【化6】



で表わされ、 $R_{12}$  は水素、アルキル基〔前記(2)で定義されるアルキル基と同じ〕、アリール基〔前記  $Ar_3$ 、 $Ar_4$  で表わされるアリール基と同じ〕、 $a$  は1または2、 $b$  は1~3を表わす。

## 【0038】

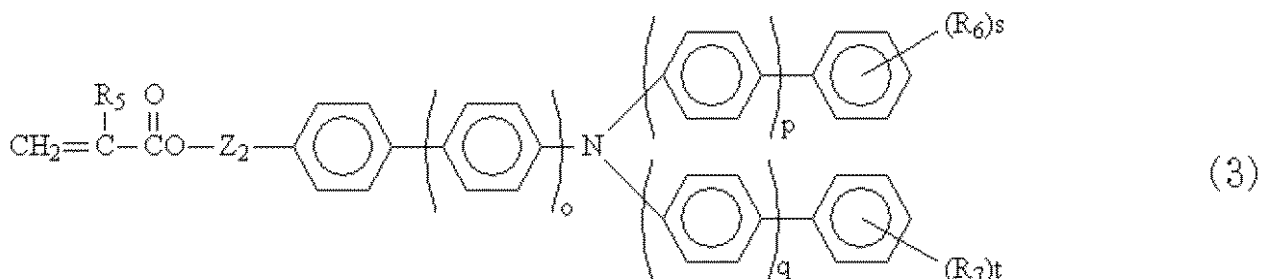
前記 Z は置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、アルキレンオキシカルボニル基を表わす。置換もしくは未置換のアルキレン基としては、前記 X のアルキレン基と同様なものが挙げられる。置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基としては、前記 X のアルキレンエーテル基が挙げられる。アルキレンオキシカルボニル基としては、カプロラクトン変性基が挙げられる。

## 【0039】

また、本発明の1官能の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物として更に好ましくは、下記一般式(3)の構造の化合物が挙げられる。

## 【0040】

## 【化7】



(式中、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  はそれぞれ0又は1の整数、 $R_5$  は水素原子、メチル基を表わし、 $R$

10

20

30

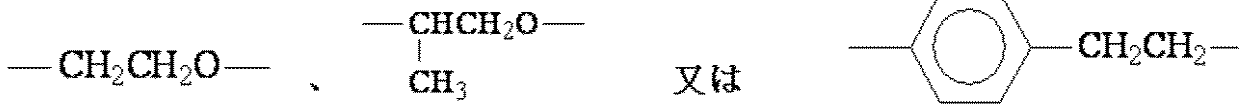
40

50

6、R<sub>7</sub> は水素原子以外の置換基で炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わし、複数の場合は異なっても良い。s、t は 0 ~ 3 の整数を表わす。Z<sub>2</sub> は単結合、メチレン基、エチレン基

【0041】

【化8】



を表わす。) )

【0042】

上記一般式で表わされる化合物としては、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> の置換基として、特にメチル基、エチル基である化合物が好ましい。

【0043】

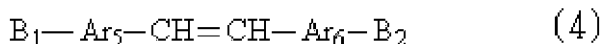
本発明で用いる上記一般式(1)及び(2)の1官能性の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物、特に(3)の1官能性の電荷輸送構造を有するラジカル重合性化合物は、炭素-炭素間の二重結合が両側に開放されて重合するため、末端構造とはならず、連鎖重合体中に組み込まれ、3官能以上のラジカル重合性モノマーとの重合で架橋形成された重合体中では、高分子の主鎖中に存在し、かつ主鎖-主鎖間の架橋鎖中に存在(この架橋鎖には1つの高分子と他の高分子間の分子間架橋鎖と、1つの高分子内で折り畳まれた状態の主鎖のある部位と主鎖中でこれから離れた位置に重合したモノマー由来の他の部位とが架橋される分子内架橋鎖とがある)するが、主鎖中に存在する場合であってもまた架橋鎖中に存在する場合であっても、鎖部分から懸下するトリアリールアミン構造は、窒素原子から放射状方向に配置する少なくとも3つのアリール基を有し、バルキーであるが、鎖部分に直接結合しておらず鎖部分からカルボニル基等を介して懸下しているため立体的位置取りに融通性ある状態で固定されているので、これらトリアリールアミン構造は重合体中で相互に程よく隣接する空間配置が可能であるため、分子内の構造的歪みが少なく、また、電子写真感光体の表面層とされた場合に、電荷輸送経路の断絶を比較的免れた分子内構造を採りうるものと推測される。

【0044】

また本発明においては下記一般式(4)で示した特定のアクリル酸エステル化合物も電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物として良好に用いることができる。

【0045】

【化9】



Ar<sub>5</sub>は置換又は無置換の芳香族炭化水素骨格からなる一価基または二価基を表す。芳香族炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、ビフェニル、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。

置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、ベンジル基、ハロゲン原子が挙げられる。また、上記アルキル基、アルコキシ基は、さらにハロゲン原子、フェニル基を置換基として有していても良い。

Ar<sub>6</sub>は、少なくとも1個の3級アミノ基を有する芳香族炭化水素骨格からなる一価基または二価基もしくは少なくとも1個の3級アミノ基を有する複素環式化合物骨格からなる一価基または二価基を表すが、ここで、3級アミノ基を有する芳香族炭化水素骨格とは下記一般式(5)で表される。

【0046】

## 【化 1 0】



(式中、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ はアシル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $A r_7$ はアリール基を表す。 $w$ は1~3の整数を表す。)

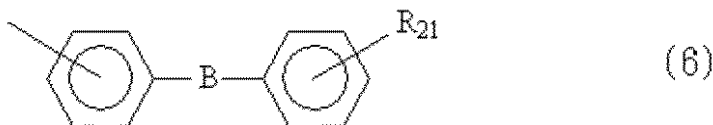
$R_{13}$ 、 $R_{14}$ のアシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ の置換もしくは無置換のアルキル基は $A r_5$ の置換基で述べたアルキル基と同様である。

$R_{13}$ 、 $R_{14}$ の置換もしくは無置換のアリール基は、フェニル基、ナフチル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ピレニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基に加えて下記一般式(6)で表される基を挙げることができる。

## 【0047】

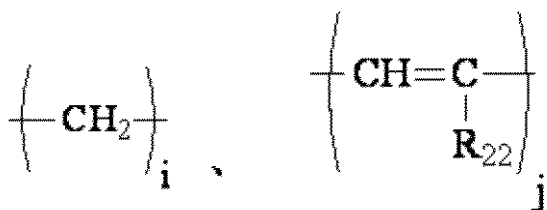
## 【化 1 1】



[式中、 $B$ は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$  及び以下の二価基から選ばれる。

## 【0048】

## 【化 1 2】



(ここで、 $R_{21}$ は、水素原子、 $A r_5$ で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 $R_{13}$ で定義された置換もしくは無置換のアリール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基を表し、 $R_{22}$ は、水素原子、 $A r_5$ で定義された置換もしくは無置換のアルキル基、 $R_{13}$ で定義された置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $i$ は1~2の整数、 $j$ は1~3の整数を表す。)

$R_{21}$ のアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $i$ -ブトキシ基、 $s$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

$R_{21}$ のハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

$R_{21}$ のアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基、4-メチルベンジル基等が挙げられる。

$A r_7$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、ピレニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基を挙げることができる。

$A r_7$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ は、 $A r_5$ で定義されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を

10

20

30

40

50

置換基として有していても良い。

【0049】

また、3級アミノ基を有する複素環式化合物骨格としては、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ジオキサゾール、インドール、イソインドール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾイソキサジン、カルバゾール、フェノキサジン等のアミン構造を有する複素環化合物が挙げられる。これらは、Ar<sub>5</sub>で定義されたアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していても良い。

【0050】

B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基又はビニル基を有するアルキル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基又はビニル基を有するアルコキシ基を表す。アルキル基、アルコキシ基は、Ar<sub>5</sub>で述べたものが同様に適用される。

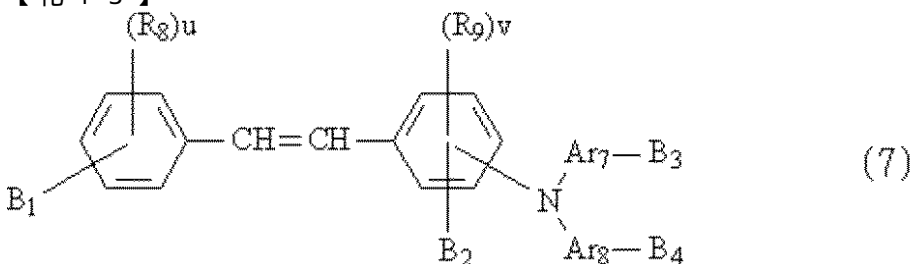
10

【0051】

一般式(4)のアクリル酸エステル化合物においてより好ましい構造として下記一般式(7)の化合物を挙げることができる。

【0052】

【化13】



20

式中、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子を表し、Ar<sub>7</sub>、Ar<sub>8</sub>は、置換もしくは無置換のアリール基またはアリレン基、置換又は無置換のベンジル基をあらわす。アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は前記Ar<sub>5</sub>で述べたものが同様に適用される。

アリール基は、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>で定義されたアリール基と同様である。アリレン基は、そのアリール基から誘導される二価基である。

30

B<sub>1</sub>~B<sub>4</sub>は、一般式(4)におけるB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>と同様である。uは0~5の整数、vは0~4の整数を表す。

【0053】

特定のアクリル酸エステル化合物は次のような特徴を有する。スチルベン型共役構造を有した三級アミン化合物であり、発達した共役系を有している。こういった共役系の発達した電荷輸送性化合物を用いることで、架橋層界面部分での電荷注入性が非常に良好となり、さらに架橋結合間に固定化された場合でも分子間相互作用が阻害されにくく、電荷移動度に関しても良好な特性を有する。また、ラジカル重合性の高いアクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基を分子中に有しており、ラジカル重合時に速やかにゲル化するとともに過度な架橋歪を生じない。分子中のスチルベン構造部の二重結合が部分的に重合に参加し、しかもアクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基よりも重合性が低いために架橋反応に時間差が生じることで歪みを最大に大きくすることがなく、しかも分子中の二重結合を使用する為に分子量当りの架橋反応数を上げることが出来る為に、架橋密度を高めることができ、耐摩耗性のさらなる向上が実現可能となった。また、この二重結合は、架橋条件により重合度を調整することができ、容易に最適架橋膜を作製できる。このようなラジカル重合への架橋参加は、アクリル酸エステル化合物の特異的な特徴であり、前述したような - フェニルスチルベン型の構造では起こらない。

40

【0054】

以上のことから、一般式(4)特に一般式(7)に示したラジカル重合性官能基を有する電荷輸送性化合物を用いることで良好な電気特性を維持しつつ、且つ、クラック等の発

50

生を起さずに架橋密度の極めて高い膜を形成することができ、それにより感光体の諸特性を満足し、且つシリカ微粒子等が感光体に刺さることを防止し、白斑点等の画像欠陥を減らすことができる。

ラジカル重合性官能基の数については架橋構造の均一性については官能基数の少ないものが好ましく、耐摩耗性については官能基数の多いものが好ましい。本発明においては両者のバランスから良好に選択して使用することが可能である。

【 0 0 5 5 】

以下に本発明において用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

【 0 0 5 6 】

【表 1 - 1】

|            |            |            |            |            |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| NO. 1<br>  | NO. 2<br>  | NO. 3<br>  | NO. 4<br>  | NO. 5<br>  |
| NO. 6<br>  | NO. 7<br>  | NO. 8<br>  | NO. 9<br>  | NO. 10<br> |
| NO. 11<br> | NO. 12<br> | NO. 13<br> | NO. 14<br> | NO. 15<br> |
| NO. 16<br> | NO. 17<br> | NO. 18<br> | NO. 19<br> | NO. 20<br> |
| NO. 21<br> | NO. 22<br> | NO. 23<br> | NO. 24<br> | NO. 25<br> |
| NO. 26<br> | NO. 27<br> | NO. 28<br> | NO. 29<br> | NO. 30<br> |

10

20

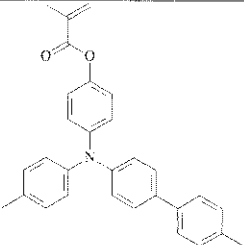
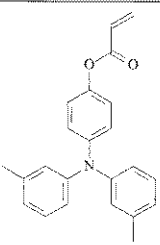
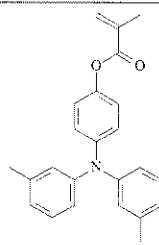
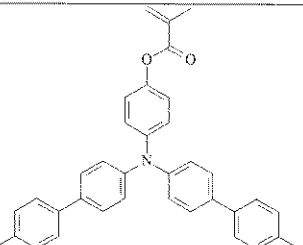
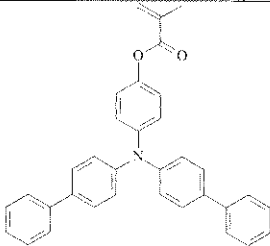
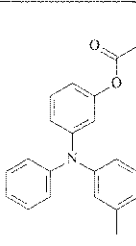
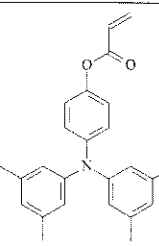
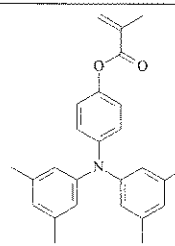
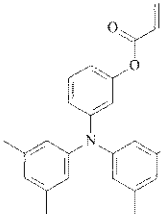
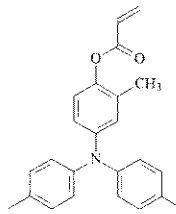
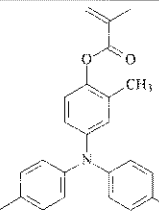
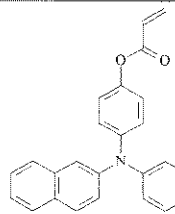
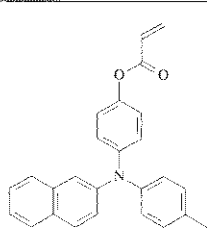
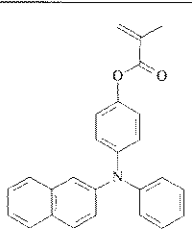
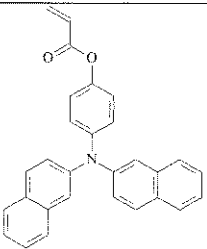
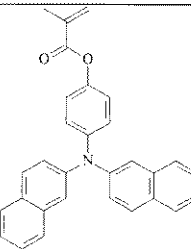
30

40

【 0 0 5 7 】



【表 1 - 2】

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">NO. 26</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 27</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 28</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 29</p>    |
| <p style="text-align: center;">NO. 30</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 31</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 32</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 33</p>    |
| <p style="text-align: center;">NO. 34</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 35</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 36</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 37</p>   |
| <p style="text-align: center;">NO. 38</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 39</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 40</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 41</p>  |

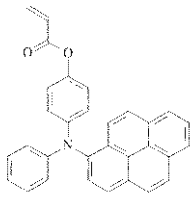
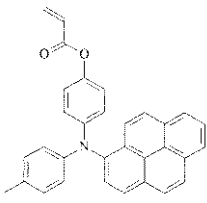
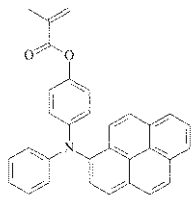
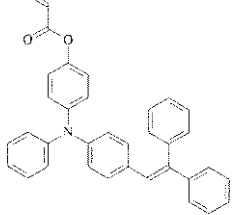
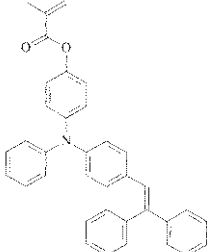
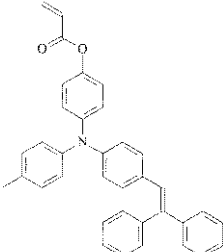
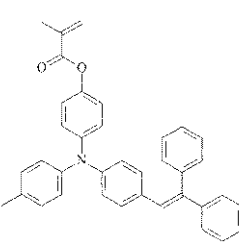
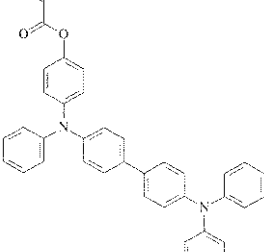
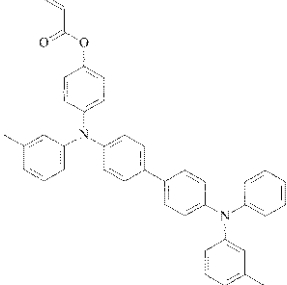
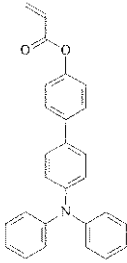
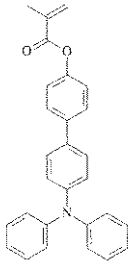
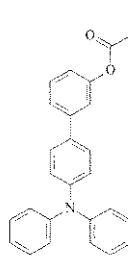
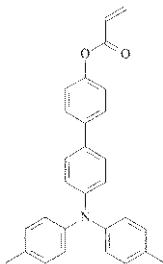
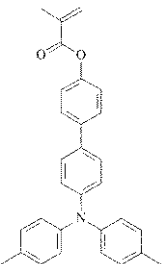
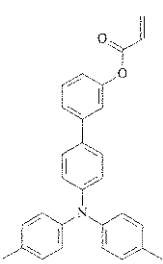
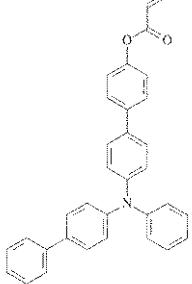
10

20

30

【 0 0 5 8 】

【表 1 - 3】

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">NO. 42</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 43</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 44</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 45</p>    |
| <p style="text-align: center;">NO. 46</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 47</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 48</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 49</p>    |
| <p style="text-align: center;">NO. 50</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 51</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 52</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 53</p>   |
| <p style="text-align: center;">NO. 54</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 55</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 56</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 57</p>  |

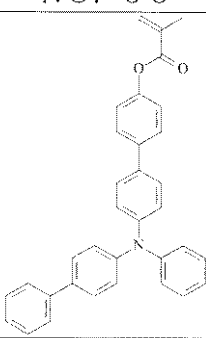
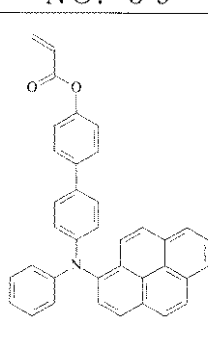
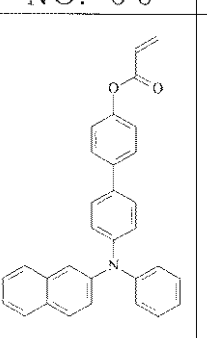
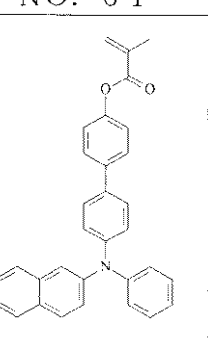
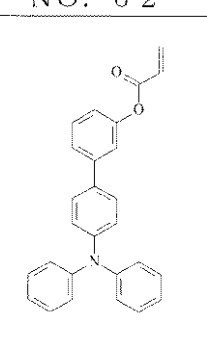
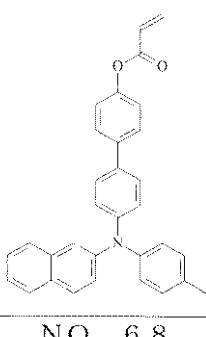
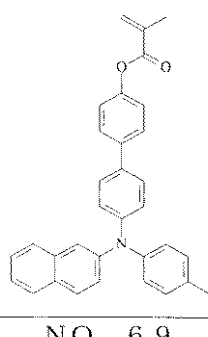
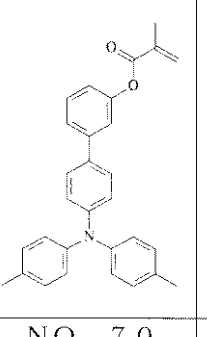
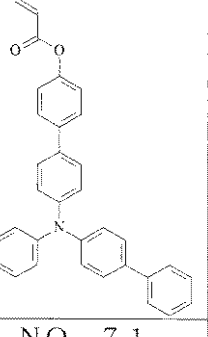
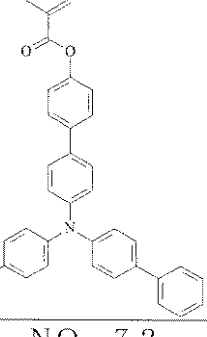
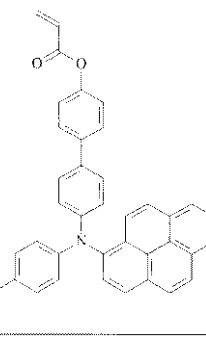
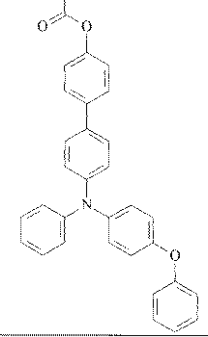
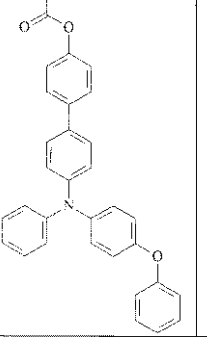
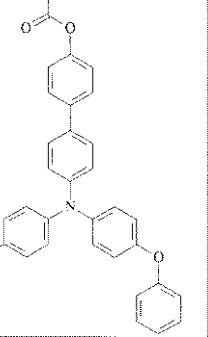
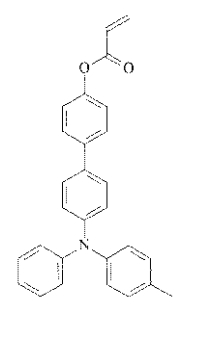
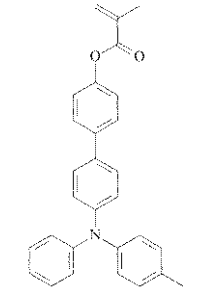
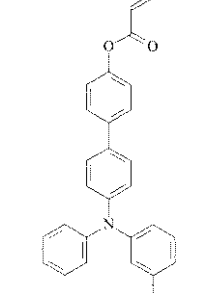
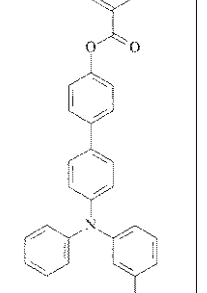
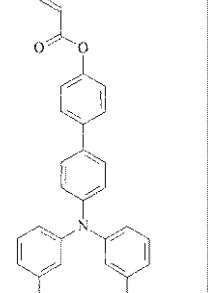
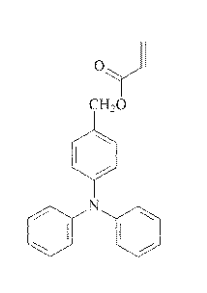
10

20

30

【 0 0 5 9 】

【表 1 - 4】

|   |   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
| NO. 58<br>   | NO. 59<br>   | NO. 60<br>   | NO. 61<br>   | NO. 62<br>   |
| NO. 63<br>   | NO. 64<br>   | NO. 65<br>   | NO. 66<br>   | NO. 67<br>   |
| NO. 68<br>  | NO. 69<br>  | NO. 70<br>  | NO. 71<br>  | NO. 72<br>  |
| NO. 73<br> | NO. 74<br> | NO. 75<br> | NO. 76<br> | NO. 77<br> |

10

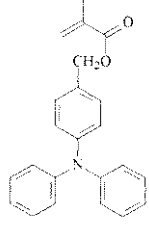
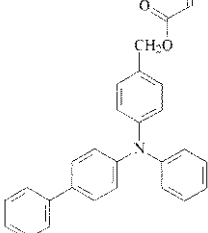
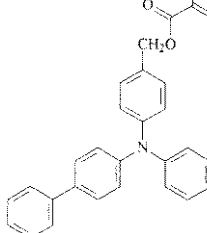
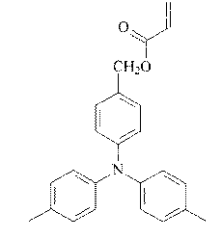
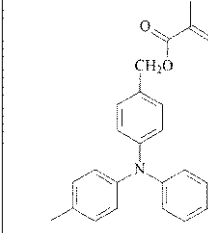
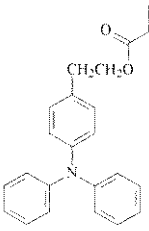
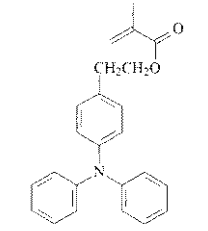
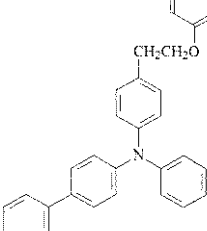
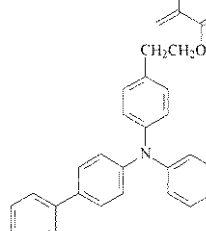
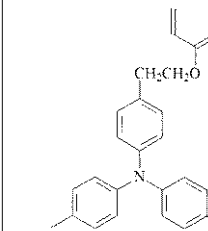
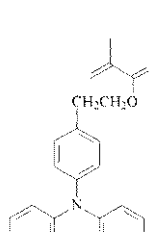
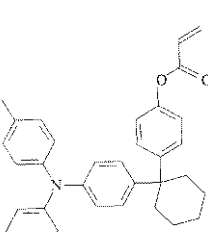
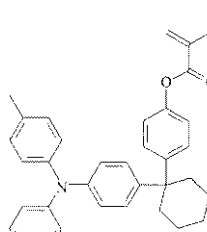
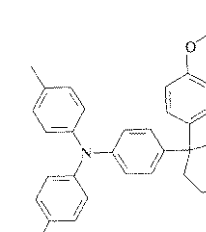
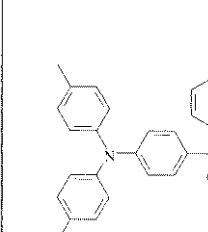
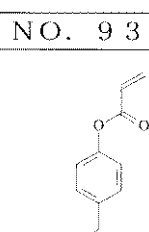
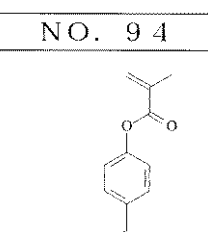
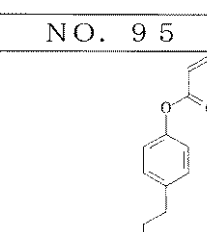
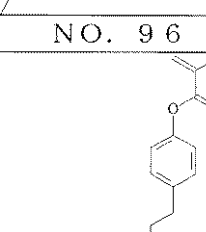
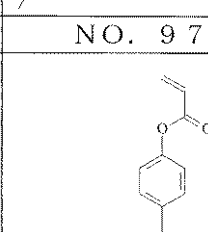
20

30

40

【 0 0 6 0 】

【表 1 - 5】

|   |   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
| NO. 78<br>   | NO. 79<br>   | NO. 80<br>   | NO. 81<br>   | NO. 82<br>   |
| NO. 83<br>   | NO. 84<br>   | NO. 85<br>   | NO. 86<br>   | NO. 87<br>   |
| NO. 88<br>  | NO. 89<br>  | NO. 90<br>  | NO. 91<br>  | NO. 92<br>  |
| NO. 93<br> | NO. 94<br> | NO. 95<br> | NO. 96<br> | NO. 97<br> |

10

20

30

【 0 0 6 1 】

【表 1 - 6】

|                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <p>NO. 98</p>  | <p>NO. 99</p>  | <p>NO. 100</p> | <p>NO. 101</p> |
| <p>NO. 102</p> | <p>NO. 103</p> | <p>NO. 104</p> | <p>NO. 105</p> |
| <p>NO. 106</p> | <p>NO. 107</p> | <p>NO. 108</p> | <p>NO. 109</p> |

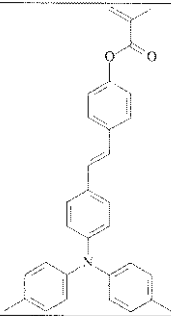
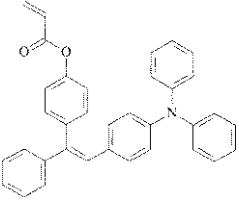
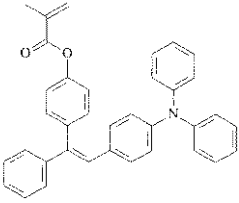
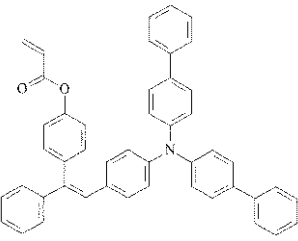
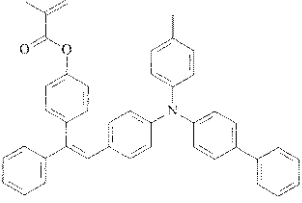
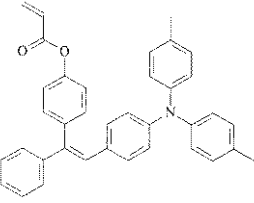
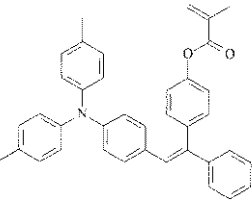
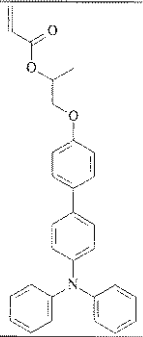
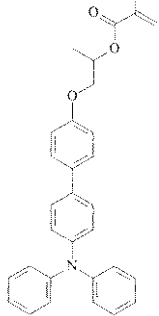
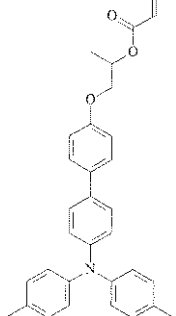
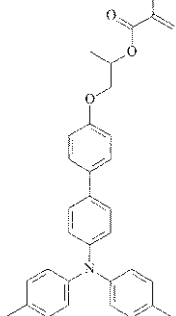
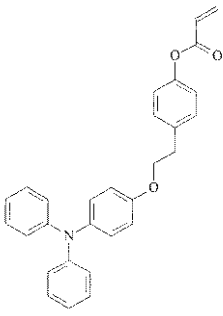
10

20

30

【 0 0 6 2 】

【表 1 - 7】

|   |   |  |   |
|---|---|--|---|
| <p>NO. 110</p>   | <p>NO. 111</p>   | <p>NO. 112</p>   | <p>NO. 113</p>   |
| <p>NO. 114</p>   | <p>NO. 115</p>   | <p>NO. 116</p>   | <p>NO. 117</p>   |
| <p>NO. 118</p>  | <p>NO. 119</p>  | <p>NO. 120</p>  | <p>NO. 121</p>  |

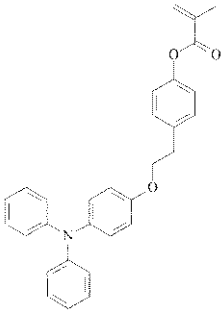
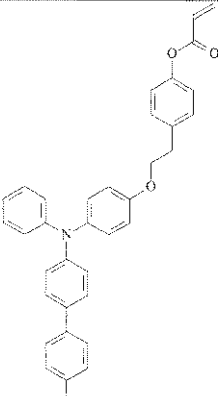
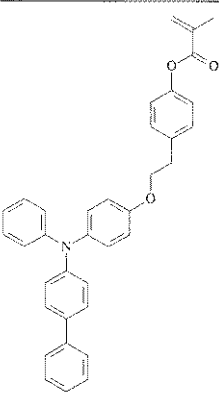
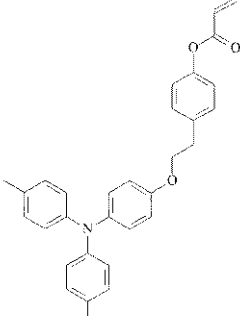
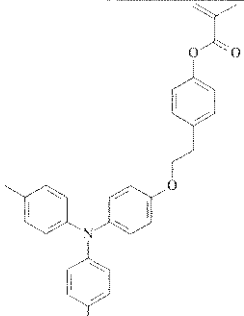
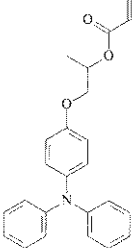
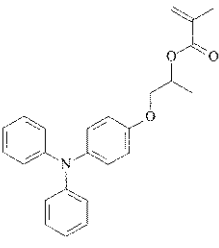
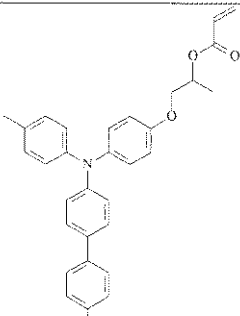
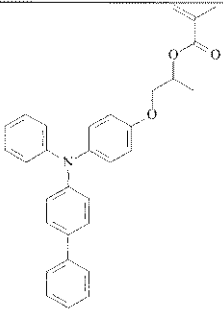
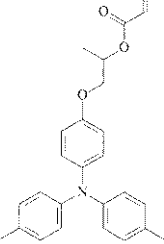
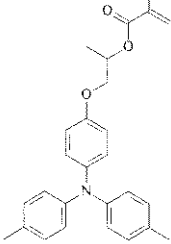
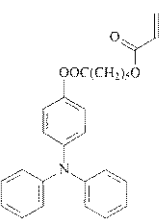
10

20

30

【 0 0 6 3 】

【表 1 - 8】

|  |  |   |  |
|--|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">NO. 122</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 123</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 124</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 125</p>    |
| <p style="text-align: center;">NO. 126</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 127</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 128</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 129</p>   |
| <p style="text-align: center;">NO. 130</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 131</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 132</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 133</p>  |

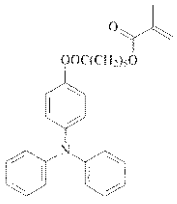
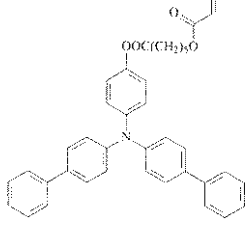
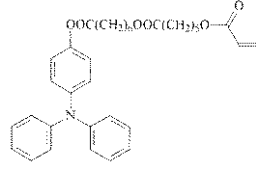
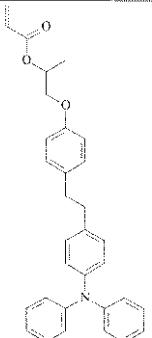
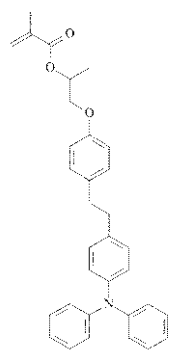
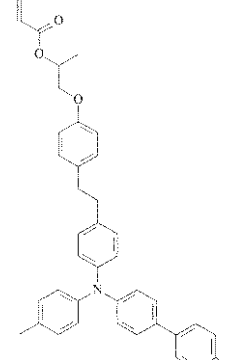
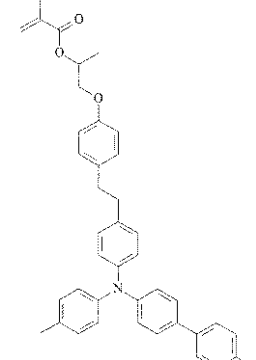
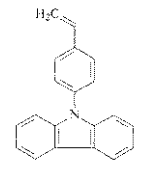
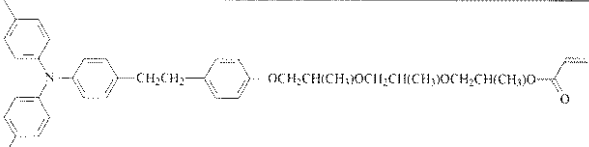
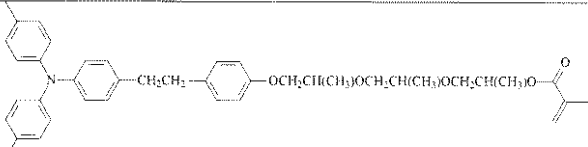
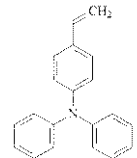
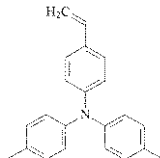
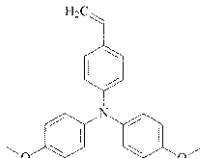
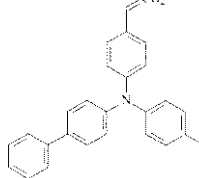
10

20

30

【 0 0 6 4 】

【表 1 - 9】

|  |  |   |  |
|--|--|---|--|
| <p>NO. 134</p>    | <p>NO. 135</p>    | <p>NO. 136</p>    | <p>NO. 137</p>    |
| <p>NO. 138</p>    | <p>NO. 139</p>    | <p>NO. 140</p>    | <p>NO. 141</p>    |
| <p>NO. 142</p>  |  | <p>NO. 143</p>  |  |
| <p>NO. 144</p>  | <p>NO. 145</p>  | <p>NO. 146</p>  | <p>NO. 147</p>  |

10

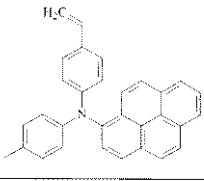
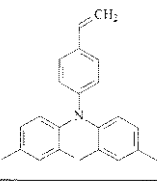
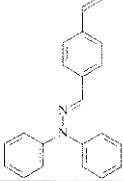
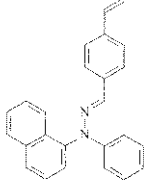
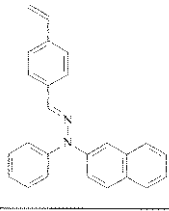
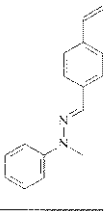
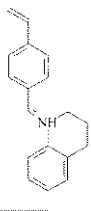
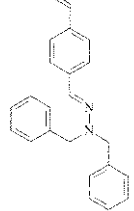
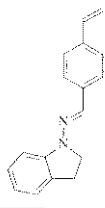
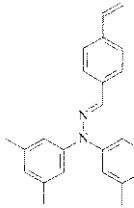
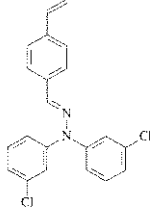
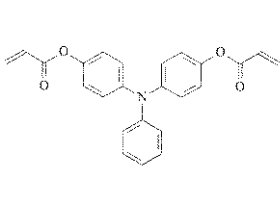
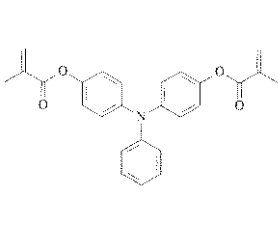
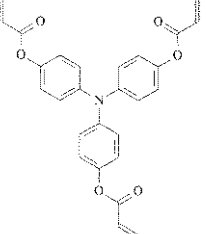
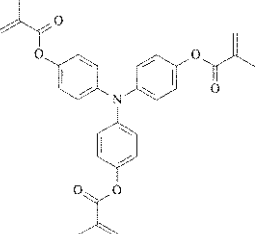
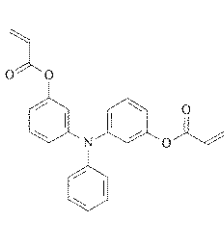
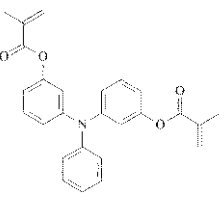
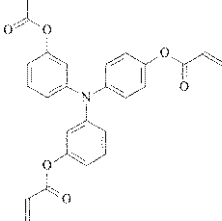
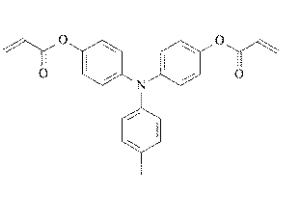
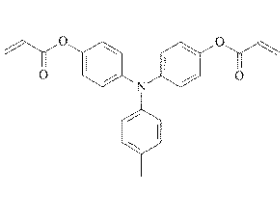
20

30

【 0 0 6 5 】



【表 1 - 10】

|  |  |   |  |
|--|--|---|--|
| <p>NO. 148</p>    | <p>NO. 149</p>    | <p>NO. 150</p>     | <p>NO. 151</p>    |
| <p>NO. 152</p>    | <p>NO. 153</p>    | <p>NO. 154</p>     | <p>NO. 155</p>    |
| <p>NO. 156</p>    | <p>NO. 157</p>    | <p>NO. 158</p>     | <p>NO. 159</p>    |
| <p>NO. 160</p>   | <p>NO. 161</p>   | <p>NO. 162</p>   | <p>NO. 163</p>   |
| <p>NO. 164</p>  | <p>NO. 165</p>  | <p>NO. 166</p>  | <p>NO. 167</p>  |

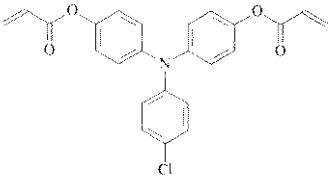
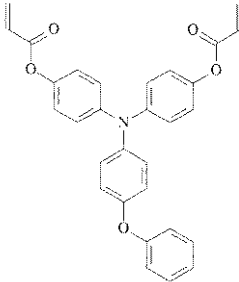
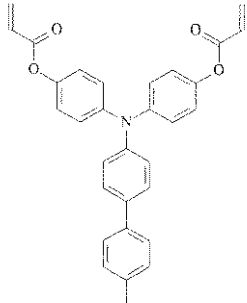
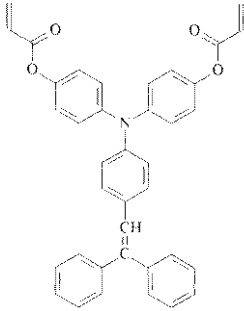
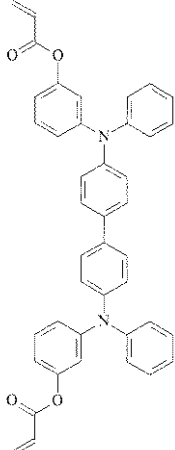
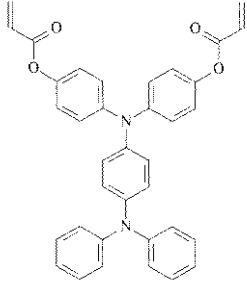
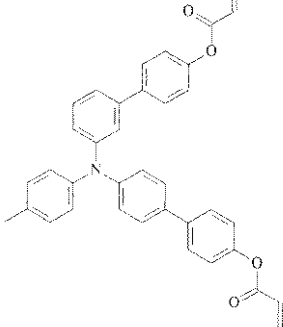
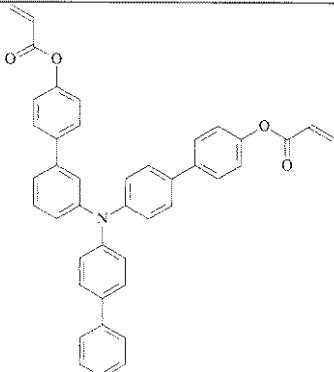
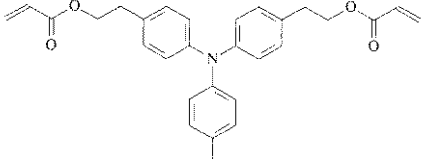
10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 1 - 11】

|   |   |  |
|---|---|--|
| NO. 168   | NO. 169   | NO. 170  |
|    |    |   |
| NO. 171   | NO. 172   | NO. 173  |
|    |   |   |
| NO. 174   | NO. 175   | NO. 176  |
|  |  |  |

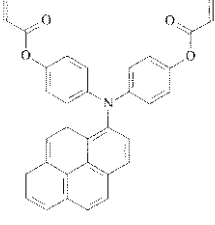
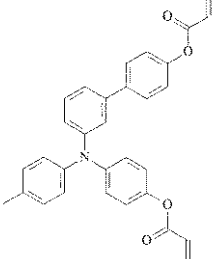
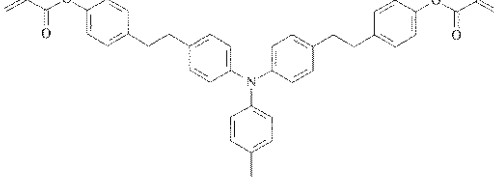
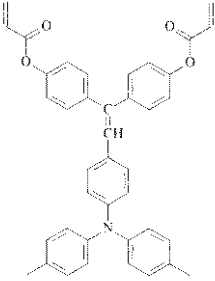
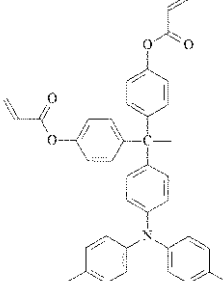
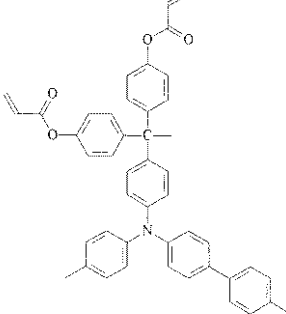
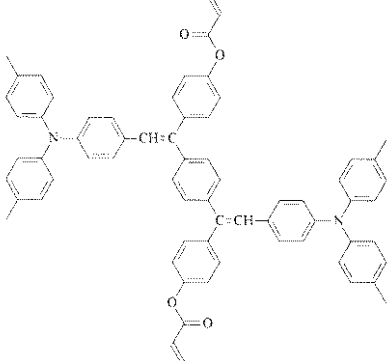
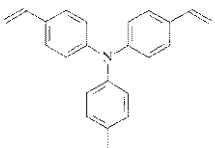
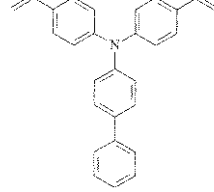
10

20

30

【 0 0 6 7 】

【表 1 - 1 2】

|   |  |  |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">NO. 177</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 178</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 179</p>     |
| <p style="text-align: center;">NO. 180</p>   | <p style="text-align: center;">NO. 181</p>    | <p style="text-align: center;">NO. 182</p>    |
| <p style="text-align: center;">NO. 183</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 184</p>  | <p style="text-align: center;">NO. 185</p>  |

10

20

30

## 【0068】

また、本発明に用いられる電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物(口)は、架橋表面層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は架橋表面層全量に対し20~80重量%、好ましくは30~70重量%になるように塗工液成分の含有量を調整する。この成分が20重量%未満では架橋表面層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる。また、80重量%を超えると電荷輸送構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮されない。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なるため一概には言えないが、両特性のバランスを考慮すると30~70重量%の範囲が最も好ましい。

40

## 【0069】

次に本発明は更に架橋表面層の膜密度が $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴としている。本発明の膜密度は架橋表面層の重量を表面層の膜厚から算出した体積で割ることによって得ている。本発明では塗膜形成前後の重量変化をMettler製電子天秤(AE163)で測定し、架橋表面層の重量を得た。体積については架橋表面層の膜厚をフィッシャーインストルメント製膜厚計(フィッシャースコープMMS)で測定することで算出した。それぞれの測定は、温度22℃、相対湿度55%の環境条件下で行った。本発明では上記方法において密度を算出しているがこれと同等の方法であればいかなる方法で得られた値でもよい。ここで架橋表面層の膜密度を $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ とすることで十分に緻密な架橋表面層を構築でき、オゾン、窒素酸化物、水蒸気等のガスの透過性を低減し

50

、環境安定性を向上した信頼性の高い長寿命電子写真感光体が達成された。

【0070】

さらに本発明の硬化時における架橋表面層の残留溶媒量については、架橋表面層の膜密度の観点から5000ppm以下が好ましく、より好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは500ppm以下である。重合開始時の残留溶媒量を低減することで、架橋表面層の膜密度が向上し、より緻密な架橋構造を実現できる。つまり上述のように高い耐摩耗性と環境安定性向上の両立が可能となる。

【0071】

本発明に用いられる溶媒とは、例えばヘプタン、オクタン、トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、スチレン、エチルシクロヘキサノン、シクロヘキセン等の炭化水素系、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3-ヘプタノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1,2-エタノジオール、1,2-プロパンジオール等のアルコール系、フェノール、クレゾール等のフェノール系、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ブチルビニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジオキサン、アニソール、フェネトール、1,2-エポキシブタン等のエーテル系、アセタール、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のアセタール系、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、メチルオキシド、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、3-メトキシブチルアセタート、炭酸ジエチル、酢酸-2-メトキシエチル等のエステル系、クロロベンゼン等のハロゲン系、テトラヒドロチオフェン等の硫黄化合物系もしくは2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジアセトンアルコール、フルフラール、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート等の複数の官能基を持つ化合物等が挙げられる。これら溶媒については上述の残留溶媒量の観点から飽和蒸気圧が50mmHg/25以上、好ましくは100mmHg/25以上、より好ましくは150mmHg/25以上とすることで重合開始時の塗膜中の残留溶媒量を低減することができ、架橋表面層の密度をより向上することが可能となる。このような飽和蒸気圧の観点から、アセトン、シクロペンタン、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、メタノールが好ましい。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。

【0072】

溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意であるが、塗膜形成時の塗膜中の残留溶媒量を制御し、架橋表面層に十分な接着性を付与という観点から、塗工液の固形分濃度は3~50重量%が好ましく、より好ましくは10~30重量%である。このようにすることにより、下層との相溶性を向上し、多官能モノマーを硬化した際にも接着性を低下することなく、つまり膜剥がれやクラックが入ることなく、架橋表面層全域において高い耐摩耗性を実現でき、さらに架橋表面層の膜密度を十分に向上した高耐久且つ高信頼性の長寿命高画質画像出力が可能となった。

【0073】

本発明の架橋表面層は、導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体に

10

20

30

40

50

において、該感光層の表面層が少なくとも(イ)電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと(ロ)電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化することにより形成されるが、これ以外に塗工時の粘度調整、架橋表面層の応力緩和、低表面エネルギー化や摩擦係数低減などの機能付与の目的で1官能及び2官能のラジカル重合性モノマー、機能性モノマー及びラジカル重合性オリゴマーを併用することができる。これらのラジカル重合性モノマー、オリゴマーとしては、公知のものが利用できる。

【0074】

1官能のラジカルモノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、セチルアクリレート、イソステアリアルアクリレート、ステアリアルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

10

【0075】

2官能のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールA-EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF-EO変性ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートなどが挙げられる。

20

【0076】

機能性モノマーとしては、例えば、オクタフルオロペンチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、2-パーフルオロイソノニルエチルアクリレートなどのフッ素原子を置換したもの、特公平5-60503号公報、特公平6-45770号公報記載のシロキサン繰返し単位：20~70のアクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、メタクリロイルポリジメチルシロキサンエチル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプロピル、アクリロイルポリジメチルシロキサンプチル、ジアクリロイルポリジメチルシロキサンジエチルなどのポリシロキサン基を有するビニルモノマー、アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。

30

【0077】

ラジカル重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系オリゴマーが挙げられる。

但し、1官能及び2官能のラジカル重合性モノマーやラジカル重合性オリゴマーを多量に含有させると架橋表面層の3次元架橋結合密度が実質的に低下し、耐摩耗性の低下を招く。このためこれらのモノマーやオリゴマーの含有量は、3官能以上のラジカル重合性モノマー100重量部に対し50重量部以下、好ましくは30重量部以下に制限される。

【0078】

また、本発明の表面層は、導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面は少なくとも電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する単量体混合物の溶媒溶液組成物(塗工液)を塗布し、これを重合、硬化することにより形成されるものであるが、必要に応じてこの架橋反応を効率よく進行させるために該溶媒溶液組成物中に重合開始剤(例えば熱重合開始剤や光重合開始剤)を使用してもよい。

40

【0079】

熱重合開始剤としては、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(パーオキシベンゾイル)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルベルオキシド、t-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの過氧化物系開始剤、アゾビスイソブチルニトリル、アゾ

50

ビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスイソブチルアミン塩酸塩、4,4 - アゾビス - 4 - シアノ吉草酸などのアゾ系開始剤が挙げられる。

【0080】

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2,2 - ジメトキシ - 1,2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル)ブタノン - 1,2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 2 - モルフォリノ(4 - メチルチオフェニル)プロパン - 1 - オン、1 - フェニル - 1,2 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル)オキシム、などのアセトフェノン系またはケタール系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、などのベンゾインエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、2 - ベンゾイルナフタレン、4 - ベンゾイルビフェニル、4 - ベンゾイルフェニルエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4 - ベンゾイルベンゼン、などのベンゾフェノン系光重合開始剤、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2,4 - ジメチルチオキサントン、2,4 - ジエチルチオキサントン、2,4 - ジクロロチオキサントン、などのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤としては、エチルアントラキノン、2,4,6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6 - トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシド、ビス(2,4,6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4 - ジメトキシベンゾイル) - 2,4,4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10 - フェナントレン、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、が挙げられる。また、光重合促進効果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2 - ジメチルアミノ)エチル、4,4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、などが挙げられる。

【0081】

これらの重合開始剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物100重量部に対し、0.5 ~ 40重量部、好ましくは1 ~ 20重量部である。

【0082】

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

【0083】

本発明の表面層は、導電性支持体上に少なくとも感光層を有する電子写真感光体において、該感光層の表面層が少なくとも(イ)電荷輸送性構造を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーと(ロ)電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を含有する単量体混合物を重合、硬化することにより形成されるが、塗布方法としては、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができるが、塗工時における塗膜中の残留溶媒量を適度に調整できるスプレーコート法がより好ましく選択できる。またスプレーコート条件についても、架橋表面層の硬化時の残留溶媒量を低減できるものが良好に選択できる。

10

20

30

40

50

## 【0084】

本発明においては、かかる塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、架橋表面層を形成するものであるが、外部からエネルギーを与え硬化を行う前に架橋表面保護層の膜密度を向上させることを目的として脱溶媒を行ってもいい。脱溶媒手段としては一般に知られているものがいずれも有効に使用可能であるが、常圧や減圧下において加熱乾燥を行うことが工程の簡素化の観点から良好に用いられる。このときの乾燥温度としては材料劣化を考慮し170以下が好ましく選択できる。乾燥時間については乾燥温度と重合開始時の残留溶媒量との兼ね合いから決定することができるが、架橋表面層構成材料の結晶化や析出が起こらない範囲が好ましく、24時間以下から良好に選択することができる。

10

## 【0085】

本発明においては、かかる塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、架橋表面層を形成するものであるが、このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線がある。熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用い塗工表面側あるいは支持体側から加熱することによって行なわれる。加熱温度は100以上、170以下が好ましく、100未満では反応速度が遅く、完全に反応が終了しない。170より高温では反応が不均一に進行し架橋表面層中に大きな歪みが発生する。硬化反応を均一に進めるために、100未満の比較的低温で加熱後、更に100以上に加温し反応を完結させる方法も有効である。光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。照射光量は50mW/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは500mW/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは1000mW/cm<sup>2</sup>以上である。1000mW/cm<sup>2</sup>より強い照度の照射光を用いることで、重合反応の進行速度が大幅に大きくなり、より均一な架橋表面層を形成することが可能となる。放射線のエネルギーとしては電子線を用いるものが挙げられる。これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さから熱及び光のエネルギーを用いたものが有用である。

20

## 【0086】

本発明の表面層の膜厚は、表面層が用いられる感光体の層構造によって異なるため、以下の層構造の説明に従い記載する。

30

<電子写真感光体の層構造について>

本発明に用いられる電子写真感光体を図面に基づいて説明する。

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

## 【0087】

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

40

## 【0088】

<導電性支持体について>

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

50

ドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0089】

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

【0090】

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

10

【0091】

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

20

【0092】

<感光層について>

次に感光層について説明する。感光層は積層構造でも単層構造でもよい。

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

以下、積層構造の感光層及び単層構造の感光層のそれぞれについて述べる。

30

【0093】

<感光層が電荷発生層と電荷輸送層からなるもの>

(電荷発生層)

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

【0094】

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

40

【0095】

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニ

50



ルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0096】

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

10

【0097】

前者の具体的な例としては、特開平01-001728号公報、特開平01-009964号公報、特開平01-013061号公報、特開平01-019049号公報、特開平01-241559号公報、特開平04-011627号公報、特開平04-175337号公報、特開平04-183719号公報、特開平04-225014号公報、特開平04-230767号公報、特開平04-320420号公報、特開平05-232727号公報、特開平05-310904号公報、特開平06-234836号公報、特開平06-234837号公報、特開平06-234838号公報、特開平06-234839号公報、特開平06-234840号公報、特開平06-234841号公報、特開平06-239049号公報、特開平06-236050号公報、特開平06-236051号公報、特開平06-295077号公報、特開平07-056374号公報、特開平08-176293号公報、特開平08-208820号公報、特開平08-211640号公報、特開平08-253568号公報、特開平08-269183号公報、特開平09-062019号公報、特開平09-043883号公報、特開平09-71642号公報、特開平09-87376号公報、特開平09-104746号公報、特開平09-110974号公報、特開平09-110976号公報、特開平09-157378号公報、特開平09-221544号公報、特開平09-227669号公報、特開平09-235367号公報、特開平09-241369号公報、特開平09-268226号公報、特開平09-272735号公報、特開平09-302084号公報、特開平09-302085号公報、特開平09-328539号公報等に記載の電荷輸送性高分子材料が挙げられる。

20

30

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

【0098】

また、電荷発生層(35)には低分子電荷輸送物質を含有させることができる。

40

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

【0099】

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

50

## 【0100】

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

10

## 【0101】

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

## 【0102】

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

## 【0103】

また、後述のキャスト法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキサラン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソール、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。また、必要に応じて、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のレベリング剤を添加することができる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ブレードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

20

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

## 【0104】

(電荷輸送層について)

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

30

40

## 【0105】

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

## 【0106】

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

50

## 【0107】

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

## 【0108】

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

## 【0109】

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

また、必要により可塑剤、レベリング剤を添加することもできる。

## 【0110】

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

## 【0111】

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

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

## 【0112】

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

## 【0113】

<感光層が単層のもの>

単層構造の感光層は電荷発生機能と電荷輸送機能を同時に有する層で、本発明の電荷輸送性構造を有する架橋表面層は電荷発生機能を有する電荷発生物質を含むことにより、単層構造の感光層として有用に用いられる。上記の電荷発生層のキャスト形成方法に記載したように、電荷発生物質をラジカル重合性組成物を含む塗工液と共に分散し、電荷発生層(35)上に塗布、必要に応じて乾燥後、外部エネルギーにより硬化反応を開始させ、架橋表面層が形成される。なお、電荷発生物質はあらかじめ溶媒と共に分散した液を本架橋表面層用塗工液に加えてもよい。このとき、架橋表面層の膜厚は、10~30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~25 $\mu\text{m}$ である。10 $\mu\text{m}$ より薄いと十分な帯電電位が維持できず、30 $\mu\text{m}$ より厚いと硬化時の体積収縮により導電性基体または下引き層との剥離が生じやすくなる。

10

20

30

40

50

## 【0114】

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

10

## 【0115】

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

## 【0116】

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

20

## 【0117】

<中間層について>

本発明の感光体においては、架橋表面層が感光層の表面部分となる場合、架橋表面層への下層成分混入を抑える又は下層との接着性を改善する目的で中間層を設けることが可能である。この中間層はラジカル重合性組成物を含有する最表面層中に下部感光層組成物の混入により生ずる、硬化反応の阻害や架橋表面層の凹凸を防止する。また、下層の感光層と表面架橋層の接着性を向上させることも可能である。

中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗工法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05～2 $\mu\text{m}$ 程度が適当である。

30

## 【0118】

<下引き層について>

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

40

## 【0119】

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、A

50

$l_2 O_3$  を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や  $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、ITO、 $CeO_2$  等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は  $0 \sim 5 \mu m$  が適当である。

#### 【0120】

<各層への酸化防止剤の添加について>

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

本発明に用いることができる酸化防止剤として、下記のもものが挙げられる。

10

#### 【0121】

(フェノール系化合物)

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

20

#### 【0122】

(パラフェニレンジアミン類)

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

30

#### 【0123】

(ヒドロキノン類)

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

#### 【0124】

(有機硫黄化合物類)

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

40

#### 【0125】

(有機燐化合物類)

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

#### 【0126】

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

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

50

## 【0127】

< 画像形成方法及び装置について >

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

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

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

## 【0128】

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

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

## 【0129】

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

## 【0130】

次に、感光体(1)上に形成された静電潜像を可視化するために現像ユニット(6)が用いられる。現像方式としては、乾式トナーを用いた一成分現像法、二成分現像法、湿式トナーを用いた湿式現像法がある。感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正(負)の静電潜像が形成される。これを負(正)極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正(負)極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

## 【0131】

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

## 【0132】

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

## 【0133】

10

20

30

40

50

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

【０１３４】

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

【０１３５】

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

【０１３６】

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

【０１３７】

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

【０１３８】

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

【０１３９】

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

【０１４０】

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

【０１４１】

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

【０１４２】

<電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の合成例>

本発明における電荷輸送性構造を有する化合物は、例えば特許第３１６４４２６号公報記載の方法にて合成される。また、下記にこの一例を示す。

・トリアリールアミン構造を有するラジカル重合性化合物の合成例

(I) ヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物(下記構造式(B))の合成

メトキシ基置換トリアリールアミン化合物(下記構造式(A)) 1.13.85 g (0.3 mol) と、ヨウ化ナトリウム 1.38 g (0.92 mol) にスルホラン 240 ml を加え、窒素気流中で 60 に加温した。この液中にトリメチルクロロシラン 9.9 g (0.91 mol) を 1 時間で滴下し、約 60 の温度で 4 時間半攪拌し反応を終了させた。こ

10

20

30

40

50

の反応液にトルエン約 1.5 L を加え室温まで冷却し、水と炭酸ナトリウム水溶液で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマト処理（吸着媒体：シリカゲル、展開溶媒：トルエン：酢酸エチル = 20 : 1）にて精製した。得られた淡黄色オイルにシクロヘキサンを加え、結晶を析出させた。このようにして下記構造式（B）の白色結晶 88.1 g（収率 = 80.4%、融点：64.0 ~ 66.0）を得た

元素分析値（%）

【0143】

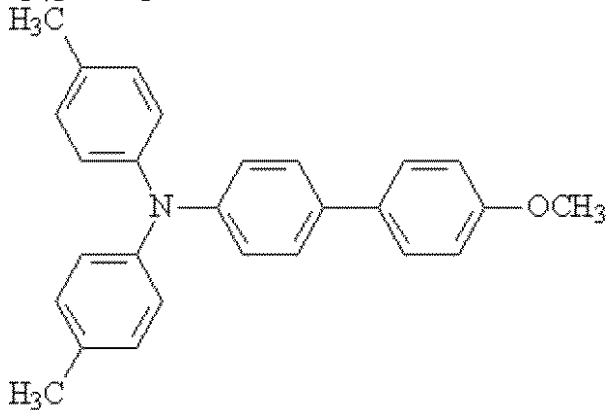
【表 2】

|     | C     | H    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 実測値 | 85.06 | 6.41 | 3.73 |
| 計算値 | 85.44 | 6.34 | 3.83 |

10

【0144】

【化 14】

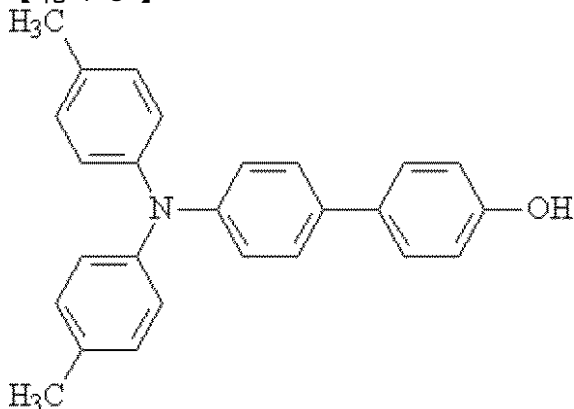


20

(A)

【0145】

【化 15】



30

(B)

【0146】

(II) トリアリールアミノ基置換アクリレート化合物（表 1 中の例示化合物 NO. 54）の合成

40

上記 (I) で得られたヒドロキシ基置換トリアリールアミン化合物（構造式 (B)）82.9 g (0.227 mol) をテトラヒドロフラン 400 ml に溶解し、窒素気流中で水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH: 12.4 g, 水: 100 ml) を滴下した。この溶液を 5 に冷却し、アクリル酸クロライド 25.2 g (0.272 mol) を 40 分かけて滴下した。その後、5 で 3 時間攪拌し反応を終了させた。この反応液を水に注ぎ、トルエンにて抽出した。この抽出液を炭酸水素ナトリウム水溶液と水で繰り返し洗浄した。その後、このトルエン溶液から溶媒を除去し、カラムクロマト処理（吸着媒体：シリカゲル、展開溶媒：トルエン）にて精製した。得られた無色のオイルに n-ヘキサンを加え、結晶を析出させた。このようにして例示化合物 NO. 54 の白色結晶 80.73 g（収率

50



= 84.8%、融点：117.5 ~ 119.0 ) を得た。元素分析結果を以下に示す。

元素分析値 (%)

【0147】

【表3】

|     | C     | H    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 実測値 | 83.13 | 6.01 | 3.16 |
| 計算値 | 83.02 | 6.00 | 3.33 |

【0148】

・アクリル酸エステル化合物の合成例

10

(I) 2-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルの調製

かき混ぜ装置、温度計、滴下漏斗をつけた反応容器に、2-ヒドロキシベンジルアルコール(東京化成製)38.4g、o-キシレン80mlを入れ、窒素気流下、亜リン酸トリエチル(東京化成製)62.8gを80℃でゆっくり滴下し、さらに同温度で1時間反応を行った。その後、減圧蒸留により、生成したエタノール、溶媒のo-キシレン、未反応の亜リン酸トリエチルを除去し、66gの2-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルを得た。(沸点 120.0 / 1.5 mmHg) (収率90%)

【0149】

(II) 2-ヒドロキシ-4'-(N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ)スチルベンの調製

20

かき混ぜ装置、温度計、滴下漏斗をつけた反応容器に、カリウム-tert-ブトキサイド14.8g、テトラヒドロフラン50mlを入れ、窒素気流下、2-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル9.90gと4-(N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ)ペンズアルデヒド5.44gとをテトラヒドロフランに溶解させた溶液を室温でゆっくり滴下し、その後、同温度で2時間反応させた。その後、水冷下、水を加え、次いで2規定の塩酸水溶液を加えて酸性化したのち、テトラヒドロフランをエバポレーターにより除き、粗生成物をトルエンで抽出した。トルエン相を水、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて脱水した。ろ過後、トルエンを除いてオイル状の粗収物を得、さらにシリカゲルによりカラム精製を行った後、ヘキサン中で晶析させ、5.09gの2-ヒドロキシ-4'-(N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ)スチルベンを得た。(収率72%、融点136.0 ~ 138.0)

30

【0150】

(III) 4'-(N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ)スチルベン-2-イルアクリレート(表1中の例示化合物NO.109)の調製

かき混ぜ装置、温度計、滴下漏斗をつけた反応容器に、2-ヒドロキシ-4'-(N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ)スチルベン14.9g、テトラヒドロフラン100ml、12%濃度の水酸化ナトリウム水溶液21.5gを入れ、窒素気流下、5℃でアクリル酸クロリド5.17gを30分かけて滴下した。その後、同温度で3時間反応させた。反応液を水にあけ、トルエンで抽出した後、濃縮してシリカゲルによるカラム精製を行った。得られた粗収物をエタノールで再結晶し、黄色針状晶の4'-(N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ)スチルベン-2-イルアクリレート(例示化合物NO.109)13.5gを得た。(収率79.8%、融点104.1 ~ 105.2) 元素分析結果を以下に示す。

40

元素分析値 (%)

【0151】

【表4】

|     | C     | H    | N    |
|-----|-------|------|------|
| 実測値 | 83.46 | 6.06 | 3.18 |
| 計算値 | 83.57 | 6.11 | 3.14 |

50

【0152】

以上のように、2-ヒドロキシベンジルホスホン酸エステル誘導体と種々のアミノ置換ベンズアルデヒド誘導体を反応させることにより数多くの2-ヒドロキシスチルベン誘導体を合成し、そのアクリル化またはメタクリル化を行なうことで種々のアクリル酸エステル化合物を合成することができる。

【実施例】

【0153】

次に、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

< 概要 >

30mmのアルミニウムシリンダー上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布、乾燥することにより、3.0μmの下引き層、0.2μmの電荷発生層、20μmの電荷輸送層を形成した。この電荷輸送層上に下記組成の架橋表面層用塗工液をスプレー塗工した。スプレーガンには明治機械製作所製、FSA-G05を用い、吹き付け空気圧力を0.2MPaに設定した。スプレー塗工時のスプレーノズルと電荷輸送層表面間の距離は2cmとした。スプレー塗工後に脱溶媒工程として80℃、5分の加熱乾燥を行なった後、ウシオ製UVランプシステム（ランプシステムの構成図は下図の通りである）を用いて、照射時間：120秒の条件で光照射を行い、更に130℃で15分乾燥を加え8μmの表面架橋層を設け、本発明の電子写真感光体を得た。加熱乾燥にはタバイ製、棚式乾燥機、HPS-222を用いた。また残留溶媒の測定には島津製作所製、ガスクロマトグラフ15-Aを用い、得られたスペクトルのピーク面積値から残留溶媒濃度を測定した。なお、実施例中において使用する「部」は、すべて重量部を表わす。

10

20

【0154】

実施例1

[ 下引き層用塗工液 ]

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

30

【0155】

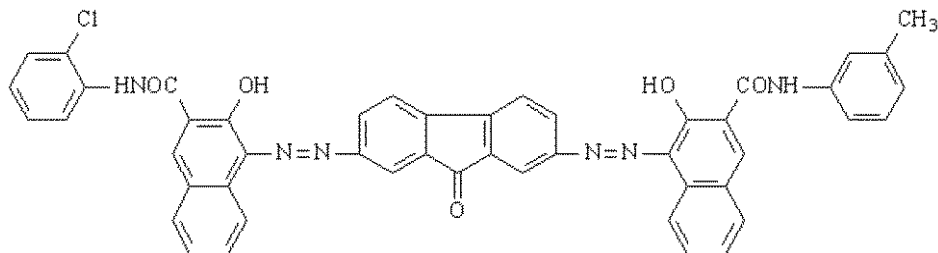
[ 電荷発生層用塗工液 ]

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 下記構造式(I)のビスアゾ顔料顔料     | 2.5部 |
| ポリビニルブチラール(XYHL、UCC製) | 0.5部 |
| シクロヘキサノン              | 200部 |
| メチルエチルケトン             | 80部  |

【0156】

【化16】

40



・・・構造式(I)

【0157】

[ 電荷輸送層用塗工液 ]

|                  |     |
|------------------|-----|
| ビスフェノールZポリカーボネート | 10部 |
|------------------|-----|

50

(パンライトTS-2050、帝人化成製)

下記構造式(II)の低分子電荷輸送物質 7部

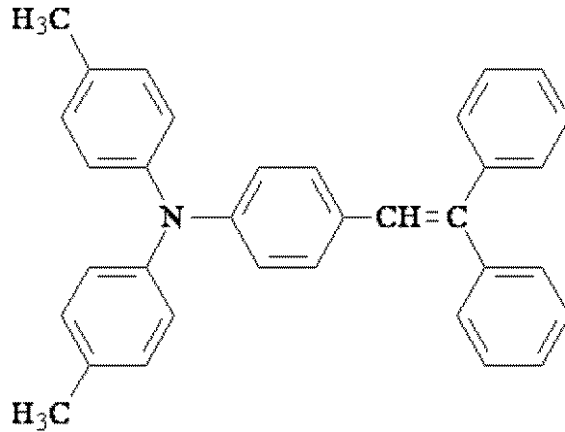
テトラヒドロフラン 100部

1%シリコンオイルのテトラヒドロフラン溶液 0.2部

(KF50-100CS、信越化学工業製)

【0158】

【化17】



・・・構造式(II)

10

【0159】

[架橋表面層用塗工液]

電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 10部

例示化合物NO.54(分子量:419、官能基数:1官能)

電荷輸送性構造を有さないラジカル重合性モノマー 10部

トリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬製、KAYARAD

TMP TA、分子量:296、官能基数:3官能)

光重合開始剤 1部

イルガキュア184(日本化薬製、分子量:204)

溶媒 120部

テトラヒドロフラン 120部

(沸点:66、飽和蒸気圧:176mmHg/25)

20

30

【0160】

実施例2

実施例1のスプレーノズルと電荷輸送層表面間の距離を5cmとした以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0161】

実施例3

実施例1の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物NO.150(分子量:298、官能基数:1官能)に換えた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

40

【0162】

実施例4

実施例2の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物NO.141(分子量:269、官能基数:1官能)に換えた以外は実施例2と同様に電子写真感光体を作製した。

【0163】

実施例5

実施例2の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物NO.109(分子量:445、官能基数:1官能)に換えた以外は実施例2と同様に電子写真感光体を作製した。

50

## 【0164】

## 実施例 6

実施例 2 の溶媒をテトラヒドロフラン 60 部、シクロヘキサノン（沸点：156、飽和蒸気圧：13 mmHG / 25）60 部に換えた以外は実施例 2 と同様に電子写真感光体を作製した。このときスプレー後の架橋表面層中の残留溶媒量を測定したところ 4500 ppm であった。

## 【0165】

## 実施例 7

実施例 1 の溶媒をテトラヒドロフラン 60 部、アセトン（沸点：56、飽和蒸気圧：400 mmHG / 25）60 部に換えた以外は実施例 2 と同様に電子写真感光体を作製した。このときスプレー後の架橋表面層中の残留溶媒量を測定したところ 300 ppm であった。

## 【0166】

## 実施例 8

実施例 1 の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物 NO. 173（分子量：552、官能基数：2 官能）に換えた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

## 【0167】

## 実施例 9

実施例 1 の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を例示化合物 NO. 165（分子量：455、官能基数：3 官能）に換えた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

## 【0168】

## 実施例 10

実施例 1 のスプレー塗工後の加熱乾燥条件を 100、5 分とした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

## 【0169】

## 実施例 11

実施例 1 のスプレーノズルと電荷輸送層表面間の距離を 10 cm とし、スプレー塗工後の加熱乾燥を 25、10 分とした以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

## 【0170】

## 比較例 1

実施例 1 のラジカル重合性モノマーを 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（和光純薬製、分子量：226、官能基数：2 官能）に換えた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。このケースは請求項 1 の（イ）成分を含まないケースに相当する。

## 【0171】

## 比較例 2

実施例 1 の架橋表面層用塗工液の組成物であるラジカル重合性官能基を有する電荷輸送性化合物を含有させない以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。このケースは請求項 1 の（ロ）成分を含まないケースに相当する。

## 【0172】

## 比較例 3

実施例 1 の架橋表面層用塗工液の組成物である電荷輸送性構造を有さない 3 官能以上のラジカル重合性モノマーを含有させず、ラジカル重合性官能基を有する電荷輸送性化合物量を 20 部に換えた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。このケースは請求項 1 の（イ）成分を含まないケースに相当する。

## 【0173】

## 比較例 4

実施例 1 において架橋表面層塗工液に含有されたラジカル重合性官能基を有する電荷輸送性化合物を下記のラジカル重合性官能基を有しない電荷輸送性化合物に変更した以外は

10

20

30

40

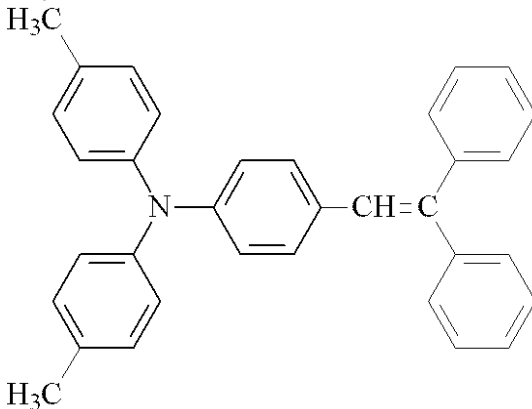
50

全て実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。このケースは請求項 1 の (口) 成分を含まないケースに相当する。

ラジカル重合性官能基を有しない電荷輸送性化合物の構造式

【0174】

【化18】



10

【0175】

比較例 5

実施例 1 において架橋表面層を設けず、電荷輸送層の膜厚を 28 μm とした以外は全て実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。このケースは請求項 1 の表面層を有しないケースに相当する。

20

【0176】

比較例 6

実施例 1 においてスプレー塗工後の加熱乾燥を 25 °C、1 分とした以外は全て実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。このケースは請求項 1 の膜密度の条件を満たさないケースに相当する。

【0177】

比較例 7

特開 2004 - 302451 号公報の実施例 8 に従い、膜厚 5 μm の架橋表面保護層を設けた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。スプレー塗工時のスプレーノズルと電荷輸送層表面間の距離は 2 cm、スプレー塗工後の加熱乾燥を 25 °C、1 分とし、これは請求項 1 の膜密度の条件を満たさないケースに相当する。

30

【0178】

比較例 8

特開 2004 - 302452 号公報の実施例 10 に従い、膜厚 5 μm の架橋表面保護層を設けた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。スプレー塗工時のスプレーノズルと電荷輸送層表面間の距離は 2 cm、スプレー塗工後の加熱乾燥を 25 °C、1 分とし、これは請求項 1 の膜密度の条件を満たさないケースに相当する。

【0179】

以下に評価を行った試験方法について示す。

40

< 膜密度算出方法 >

(1) 架橋表面層の重量測定

架橋表面層の塗膜形成前後での重量変化を温度 22 °C、相対湿度 55% の環境下で、Mettler 製電子天秤 (AE163) で測定した。

(2) 架橋表面層の膜厚測定

架橋表面層の塗膜形成前後での膜厚変化を温度 22 °C、相対湿度 55% の環境下で、フィッシャーインストルメント製膜厚計 (フィッシャースコープ MMS) で測定した。

(3) 膜密度算出方法

(1) より得た架橋表面層の重量を (2) より得た架橋表面層の膜厚から算出した体積で割ることで架橋表面層の膜密度とした。

50

## 【0180】

## &lt;硬化性試験&gt;

架橋表面層の硬化進行性の指標として、有機溶剤に対する溶解性試験を行う。感光体上にテトラヒドロフランを1滴滴下し、自然乾燥後の表面形状の変化を目視観察する。硬化が進行していないものは表面が一部溶解し、リング状の凹凸やくもりが生じる。

## 【0181】

## &lt;化学的疲労加速方法&gt;

作製した電子写真感光体をダイレック製NO<sub>x</sub>暴露試験装置を用いて、一酸化窒素濃度：20ppm、二酸化窒素濃度：5ppm、温度25℃、相対湿度45%の環境で2日間NO<sub>x</sub>暴露を行なった。

10

## 【0182】

## &lt;電位評価&gt;

作製した電子写真感光体を特開昭60-100167号で示されている装置に装着し、1700rpmに回転させ、+6.0kVのコロナ帯電を20秒間行い、このときの表面電位のVmを測定した。評価はNO<sub>x</sub>暴露前後で行なった。

## 【0183】

## &lt;画像評価&gt;

感光体を電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、リコー製imagio Neo 1050 Proを用いて初期暗部電位を-800Vに設定し、画像出力を行い出力画像の品質評価を行なった。評価はNO<sub>x</sub>暴露前後で行なった。

20

実施例1～11及び比較例1～8の硬化性試験の結果を表5に示す。

## 【0184】

## 【表5】

|       |     |
|-------|-----|
| 実施例1  | 不溶性 |
| 実施例2  | 不溶性 |
| 実施例3  | 不溶性 |
| 実施例4  | 不溶性 |
| 実施例5  | 不溶性 |
| 実施例6  | 不溶性 |
| 実施例7  | 不溶性 |
| 実施例8  | 不溶性 |
| 実施例9  | 不溶性 |
| 実施例10 | 不溶性 |
| 実施例11 | 不溶性 |
| 比較例1  | 溶解性 |
| 比較例2  | 不溶性 |
| 比較例3  | 溶解性 |
| 比較例4  | 溶解性 |
| 比較例5  | 溶解性 |
| 比較例6  | 不溶性 |
| 比較例7  | 不溶性 |
| 比較例8  | 不溶性 |

30

40

## 【0185】

この結果からアクリル官能基数が少ない比較例1、ラジカル重合性モノマーを含有しない比較例3、ラジカル重合性官能基を有しない電荷輸送性化合物を含有した比較例4、架橋表面層を設けていない比較例5において表面がテトラヒドロフランに溶解した。この結

50

果からこれらの比較例について3次元架橋が進んでおらず、高い耐摩耗性が得られない。

【0186】

次に、実施例1～11、比較例2、6、7、8のNOx暴露前後での表面電位(Vm)測定結果を算出した膜密度と共に表6に示す。

【0187】

【表6】

|       | 膜密度<br>( $g/cm^3$ ) | Vm    |      |
|-------|---------------------|-------|------|
|       |                     | 暴露前   | 暴露後  |
| 実施例1  | 1.27                | 1410V | 500V |
| 実施例2  | 1.35                | 1390V | 650V |
| 実施例3  | 1.28                | 1400V | 510V |
| 実施例4  | 1.35                | 1410V | 650V |
| 実施例5  | 1.33                | 1410V | 640V |
| 実施例6  | 1.05                | 1370V | 400V |
| 実施例7  | 1.38                | 1400V | 670V |
| 実施例8  | 1.20                | 1380V | 470V |
| 実施例9  | 1.15                | 1390V | 450V |
| 実施例10 | 1.30                | 1420V | 600V |
| 実施例11 | 1.22                | 1400V | 520V |
| 比較例2  | 1.28                | 1410V | 550V |
| 比較例6  | 0.95                | 1410V | 60V  |
| 比較例7  | 0.98                | 1400V | 80V  |
| 比較例8  | 0.97                | 1390V | 70V  |

10

20

【0188】

この結果から架橋表面層の膜密度が $1.0 \sim 1.4 g/cm^3$ の範囲である実施例1～10及び比較例2ではVmの低下が大幅に抑制されている。つまり架橋表面層の膜密度を $1.0 \sim 1.4 g/cm^3$ とすることでより緻密な架橋膜を構築でき、NOxガスの影響が低減されている。つまり環境安定性の向上が実現されている。

30

【0189】

次に、実施例1～11、比較例2、6、7、8のNOx暴露前後での画像評価結果を表7に示す。

【0190】

【表 7】

|        | 暴露前        | 暴露後  |
|--------|------------|------|
| 実施例 1  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 2  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 3  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 4  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 5  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 6  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 7  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 8  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 9  | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 10 | 異常無し       | 異常無し |
| 実施例 11 | 異常無し       | 異常無し |
| 比較例 2  | 初期から画像形成不可 |      |
| 比較例 6  | 異常無し       | 残像発生 |
| 比較例 7  | 異常無し       | 残像発生 |
| 比較例 8  | 異常無し       | 残像発生 |

10

20

## 【0191】

電荷輸送性化合物を含有しない比較例 2 では初期から画像が形成されなかった。また架橋表面層の膜密度が  $1.0 \text{ cm}^3$  以下の比較例 6、7、8 では  $\text{NO}_x$  暴露後の出力画像において残像が異常画像として発生した。これに対して架橋表面層の膜密度が  $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$  の範囲内である実施例 1 ~ 11 において残像が発生しておらず、 $\text{NO}_x$  暴露の影響を受けない、環境安定性を向上した高画質画像出力が実現されている。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0192】

【図 1】本発明の電子写真感光体を表わす断面図である。

30

【図 2】本発明の電子写真感光体を表わす別の断面図である。

【図 3】本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 4】本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。

## 【符号の説明】

## 【0193】

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 4 イレーサ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写体
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ
- 12 分離爪
- 13 クリーニング前チャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブレード

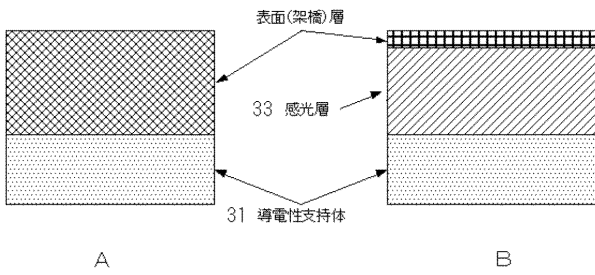
40

50

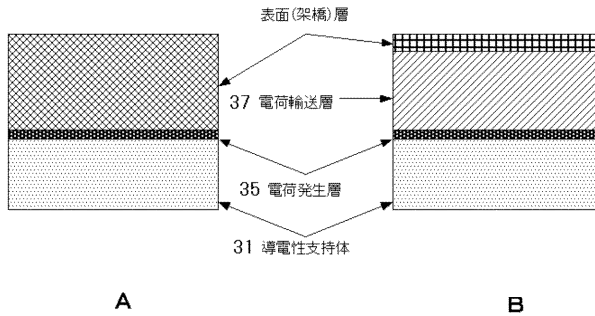


- 3 1 導電性支持体
- 3 3 感光層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層
- 1 0 1 感光体
- 1 0 2 帯電手段
- 1 0 3 露光手段
- 1 0 4 現像手段
- 1 0 5 転写体
- 1 0 6 転写手段
- 1 0 7 クリーニング手段

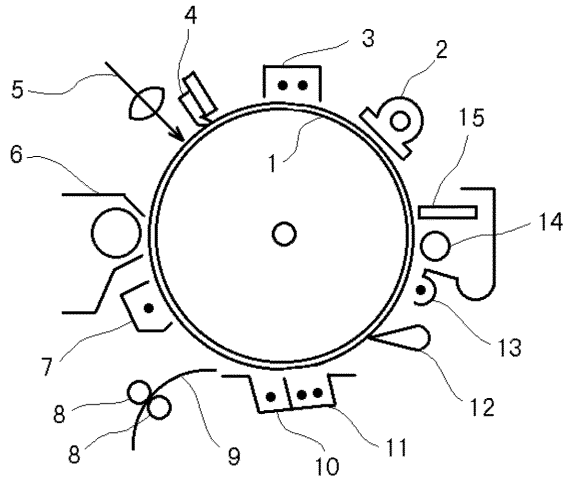
【図1】



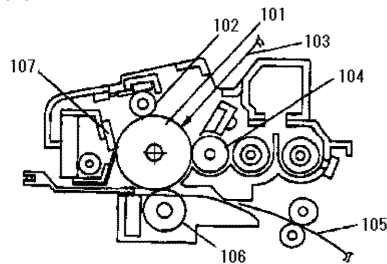
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 哲郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H068 AA20 AA35 BA12 BB49 BB58 BB59 EA17 EA19 FA27