

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5102646号
(P5102646)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 5/147 (2006.01)

G03G 5/147 502

G03G 5/147 504

請求項の数 8 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2008-38230 (P2008-38230)
 (22) 出願日 平成20年2月20日 (2008.2.20)
 (65) 公開番号 特開2008-233893 (P2008-233893A)
 (43) 公開日 平成20年10月2日 (2008.10.2)
 審査請求日 平成22年7月9日 (2010.7.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-40319 (P2007-40319)
 (32) 優先日 平成19年2月21日 (2007.2.21)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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 100116713
 弁理士 酒井 正己
 (74) 代理人 100078994
 弁理士 小松 秀岳
 (74) 代理人 100094709
 弁理士 加々美 紀雄
 (72) 発明者 岩本 貴文
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 鈴木 哲郎
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体とこれを搭載する電子写真用プロセスカートリッジ及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

感光体支持体上に少なくとも感光層、保護層を順次有する電子写真感光体において、該保護層が、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、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と、ラジカル重合性イソシアネートモノマーである硬化助剤と、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、

前記硬化は、前記フッ素系UV硬化型ハードコート剤と前記硬化助剤とからウレタン結合を形成する反応を含み、

該保護層に潤滑性微粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

10

【請求項2】

潤滑性微粒子がフッ素樹脂微粒子、シリコン化合物、ポリエチレンワックスのうち少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤が分子内にウレタン結合を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が保護層に含まれる割合が保護層全量に対し5wt%以上60wt%未満であり、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が重量比で3対7から7対3の比率で混合されていることを特徴とする請求項1

20

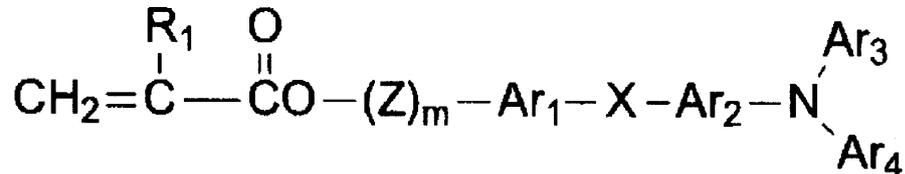
乃至 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が下記構造式で表されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化 1】

一般式 (1)



10

(式中、 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、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 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 CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 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、 Ar_1 、 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。 Ar_3 、 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。 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、ピニレン基を表わす。 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 2 価基、アルキレンオキシカルボニル 2 価基を表わす。 m は 0 ~ 3 の整数を表わす。)

20

【請求項 6】

前記保護層の硬化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 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段およ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。

30

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電子写真感光体または請求項 7 に記載のプロセスカートリッジを有することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、静電印刷、プリンタ、静電記録などに用いられる電子写真感光体及びそれを用いた画像形成装置用プロセスカートリッジさらに画像形成装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

複写機、レーザープリンタなどに応用される画像形成装置で使用される電子写真感光体は、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機感光体が主流であった時代から、現在では、地球環境への負荷低減、低コスト化、および設計自由度の高さで無機感光体より有利な有機感光体 (OPC) が広く利用されるようになってきている。

【0003】

この有機感光体は層構成別に分類することができ、例えば、(1) ポリビニルカルバゾ

50

- ル (P V K) に代表される光導電性樹脂や P V K - T N F (2 , 4 , 7 - トリニトロフルオレノン) に代表される電荷移動錯体を導電性支持体上に設ける均質単層型、 (2) フタロシアニンやペリレンなどの顔料を樹脂中に分散させたものを導電性支持体上に設ける分散単層型、 (3) 導電性支持体上に設ける感光層を、アゾ顔料などの電荷発生物質を含有する電荷発生層 (C G L) と、トリフェニルアミンなどの電荷輸送物質を含有する電荷輸送層 (C T L) に機能分離した積層型に分類することができる。

【 0 0 0 4 】

積層型の場合、電荷発生層の上に電荷輸送層を設ける構造と、これと逆の構造があり、前者が一般的で後者を特に逆層と呼ぶ場合がある。特に積層型は高感度化に有利であり、加えて、高感度化や高耐久化に対する設計上の自由度が高いこともあって、現在、有機感光体の多くがこの層構成を採っている。

10

【 0 0 0 5 】

近年では地球環境保全に配慮したモノづくりの重要度が増すに至り、感光体はサプライ製品 (使い捨てされる製品) から機械部品としての転換が求められている。これには感光体のロングライフ化が必要であり、この対応として感光層の上に保護層が加えられるケースが一般的となっている。

【 0 0 0 6 】

また、電子写真に用いられる現像用トナーは、トナー製造時の地球環境負荷低減の向上や高画質化に有利な重合トナー、球形トナー、および小粒径トナー (大凡、6 μ m 以下) を使用することが主流となりつつある。これらのトナーに対するクリーニング性を確保することや現像後に残留するトナーを再利用するために感光体はその表面の摩擦係数が低く且つ繰り返し使用時にも持続することが望まれている。

20

【 0 0 0 7 】

これに対し重合トナーのクリーニング性は感光体表面にステアリン酸亜鉛などの潤滑剤を塗布して感光体表面の摩擦係数を低減化することでクリーニング性能は確保されることが知られている (非特許文献 1 (百武信男, 丸山彰久, 重崎聡, 奥山裕江, J a p a n H a r d c o p y F a l l M e e t i n g , 2 4 - 2 7 , 2 0 0 1)) 。

しかしながら、感光体表面に潤滑剤を外添供給すると、トナーをリサイクルする場合、トナー中にこの潤滑剤が混入し、結果、トナーの変質を来してしまうことになる。また、潤滑剤塗布手段を必要とするため装置が大型化してしまう。

30

【 0 0 0 8 】

他の手段として、感光体の最外層にシリコン化合物、フッ素樹脂微粒子、脂肪酸エステル等の潤滑剤を含有させる手段が提案されている。特に重合トナーのクリーニング性に対して、感光体の最外層にフッ素樹脂微粒子を含有させる手段が提案されている (例えば、特許文献 1 (特開平 1 1 - 2 1 8 9 5 3 号公報)、特許文献 2 (特開平 1 1 - 2 7 2 0 0 3 号公報)) 。

【 0 0 0 9 】

感光体表面の低摩擦係数化に対してフッ素樹脂微粒子を含有させることは有効であるが、かかる手段のみでは繰り返し使用または長期使用による感光体表面の摩擦係数上昇を伴い、初期の低表面摩擦係数を持続することは困難である。この場合、使用間もなく感光体表面の摩擦係数が上昇する。また、塗膜の凹凸が激しくなり、結果としてトナーのすり抜けが生じる。クリーニング性が不十分となる結果、感光体の交換が必要となる。

40

【 0 0 1 0 】

また、感光体表面の摩擦係数を低減化するためにはフッ素樹脂微粒子は所定量以上の濃度で含有させる必要があるが、この場合、特許文献 3 (特開平 7 - 1 3 3 8 1 号公報、段落番号 [0 0 1 3])、特許文献 4 (特開平 1 0 - 1 4 2 8 1 6 号公報、段落番号 [0 0 2 6]) に記される如く膜強度の脆化を招いてしまう。また、これらの公報に規定される含有量に調製してもフッ素樹脂微粒子を含有することにより感光体の耐摩耗性は劣化してしまうケースが多い。

フッ素樹脂微粒子を減量すると、感光体表面の摩擦係数上昇を伴い、クリーニング性が

50

不十分となる結果、感光体表面が汚染される。

【0011】

保護層にフッ素原子含有ポリマーを含有させる手段が提案されている（例えば、特許文献5（特開2006-99099号公報））。かかる方法では、低表面自由エネルギー化は達成されるが、感光体表面の低摩擦係数化が達成されず膜削れが大きくなり、長寿命の達成が困難である。

【0012】

感光体表面のフッ素樹脂微粒子含有量を最適な範囲に保つ手段として、ビスフェノールAを骨格とするポリカーボネート樹脂とフッ素系グラフトポリマーとフッ素樹脂微粒子とを混在させる方法が提案されている（特許文献6（特許第3028270号））。

ポリカーボネート樹脂は一般に表面自由エネルギーが大きく、表面にトナーなどの異物の付着（フィルミング）が生じやすい。またポリカーボネート樹脂は耐膜削れが大きく耐摩耗性に限界があり、長寿命性が達成できない。

【0013】

電子写真感光体の昨今のニーズとして、高い耐摩耗性と表面の低摩擦性が共に持続されることが望まれていると断定することができる。勿論、高感度であることと環境変化に対して特性が安定であることも必須となる。しかしながら、未だこれを満足する手段は見出されていない。

【特許文献1】特開平11-218953号公報

【特許文献2】特開平11-272003号公報

【特許文献3】特開平7-13381号公報

【特許文献4】特開平10-142816号公報

【特許文献5】特開第2006-99099号公報

【特許文献6】特許第3028270号公報

【非特許文献1】百武信男，丸山彰久，重崎聡，奥山裕江，Japan Hardcopy Fall Meeting，24-27，2001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、長期または大量プリントを行う際に発生する感光体表面の摩擦係数上昇を防止し、加えて、感光体の低表面摩擦係数持続性と低摩耗性、高耐久性を有し、特に重合トナー（或いは球形トナー）のクリーニング性に優れる電子写真感光体、それを具備するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、少なくとも表面に保護層を有してなる構造であり、該保護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フッ素系UV硬化型ハードコート剤と1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、該保護層に潤滑性微粒子を含有する電子写真感光体を用いることにより、前記目的が達成できることを発見して本発明を成すに至った。

【0016】

すなわち、以下の構成要件を満足することにより、クリーニング性に優れ、低表面エネルギー、低摩擦係数の持続性が著しく、耐摩耗性が高く安定であり、且つ電気的特性が良好であり、特に重合トナー（或いは球形トナー）に好適であり、長期間にわたり高画質化を実現した電子写真感光体を提供することができ、また、それらの長寿命、高性能感光体を使用した画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することができる。

本発明の目的は以下の（1）～（8）によって達成される。

【0017】

10

20

30

40

50

(1) 感光体支持体上に少なくとも感光層、保護層を順次有する電子写真感光体において、該保護層が、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、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と、ラジカル重合性イソシアネートモノマーである硬化助剤と、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、前記硬化は、前記フッ素系UV硬化型ハードコート剤と前記硬化助剤とからウレタン結合を形成する反応を含み、該保護層に潤滑性微粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

(2) 潤滑性微粒子がフッ素樹脂微粒子、シリコン化合物、ポリエチレンワックスのうち少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする(1)記載の電子写真感光体。

【0018】

(3) フッ素系UV硬化型ハードコート剤が分子内にウレタン結合を有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の電子写真感光体。

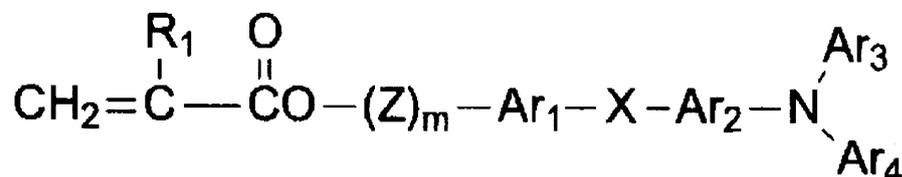
(4) フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が保護層に含まれる割合が保護層全量に対し5wt%以上60wt%未満であり、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が重量比で3対7から7対3の比率で混合されていることを特徴とする(1)乃至(3)のいずれかに記載の電子写真感光体。

【0019】

(5) 1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物が下記構造式で表されることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれかに記載の電子写真感光体。

【化1】

一般式(1)



(式中、 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、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 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 CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 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、 Ar_1 、 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。 Ar_3 、 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。 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。 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2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 m は0~3の整数を表わす。)

【0020】

(6) 前記保護層の硬化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(1)乃至(5)のいずれかに記載の電子写真感光体。

(7) (1)乃至(6)のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段およ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。

(8) (1)乃至(6)のいずれかに記載の電子写真感光体または(7)に記載のプロセスカートリッジを有することを特徴とする画像形成装置。

10

20

30

40

50

【0021】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明は、感光体の保護層が、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フッ素系UV硬化型ハードコート剤と1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、該保護層に潤滑性微粒子を含有することを特徴とする。

【0022】

電子写真感光体は帯電手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段の一連のプロセスが繰り返される環境で使用され、この過程で感光体が摩耗したり傷が発生することにより、画像劣化を引き起こし寿命となる。この摩耗、傷をもたらす要因としては、(1)帯電、除電時の放電による感光体表面組成物の分解及び酸化性ガスによる化学的劣化、(2)現像時におけるキャリア付着、(3)転写時における紙との摩擦、(4)クリーニング時におけるクリーニングブラシ、クリーニングブレード及び介在するトナーや付着キャリアとの摩擦などが挙げられる。

10

【0023】

これらのハザードに強い感光体を設計するためには、保護層を高硬度、高弾性で且つ均一にすることが重要で、膜構造からは緻密で且つ均質な3次元網目構造を形成する方法が有望である。例えば3官能以上のラジカル重合性モノマーと1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を硬化した架橋構造を有する保護層は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、且つ高弾性保護層が得られ、高い耐摩耗性、耐傷性が達成される。これにより上記(1)は対策可能である。

20

また、上記(2)は保護層にフッ素原子含有ポリマーを含有させ、感光体表面の自由エネルギーを小さくすることで対策可能である。しかしながら、(3)、(4)の課題は解決されない。

【0024】

また、(3)、(4)の課題は保護層に潤滑性微粒子を含有させ、感光体表面の摩擦係数を低減することで対策可能である。しかしながら、かかる手段では繰り返し使用または長期使用による感光体表面の摩擦係数上昇を伴い、初期の低表面摩擦係数を持続することは困難である。この場合、使用間もなく感光体表面の摩擦係数が上昇する。また、塗膜の凹凸が激しくなり、結果としてトナーのすり抜けが生じる。クリーニング性が不十分となる結果、感光体の交換が必要となる。感光体表面の摩擦係数を低減化するためには潤滑性微粒子は所定量以上の濃度で含有させる必要があるが、この場合、特許文献3(特開平7-13381号公報、段落番号[0013])、特許文献4(特開平10-142816号公報、段落番号[0026])に記される如く膜強度の脆化を招いてしまう。また、これらの公報に規定される含有量に調製しても潤滑性微粒子を含有することにより感光体の耐摩耗性は劣化してしまうケースが多い。潤滑性微粒子を減量すると、感光体表面の摩擦係数上昇を伴い、クリーニング性が不十分となる結果、感光体表面が汚染される。

30

【0025】

これらの不具合の回避は、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、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と、1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成される保護層を有し、該保護層に潤滑性微粒子を含有する電子写真感光体とすることにより達成される。フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑剤成分が保護層に含まれる割合を保護層固形分重量に対して5wt%以上60wt%未満であり、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が重量比で3対7から7対3の比率で混合されていること好ましい。

40

【0026】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑剤成分が保護層に含まれる割合が5wt%未満の場合、クリーニング効果が十分に発揮されない。また、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑剤成分が保護層に含まれる割合が60wt%以上の場合、十分な膜強度が得られない場合がある。

50

フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子の混合比が重量比で3対7から7対3の比率で混合されている場合に、理由は定かではないが感光体表面の低摩擦係数化と低表面自由エネルギー化の両方の効果が十分に発揮される。

このフッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑剤の含有量の範囲は、例えば帯電手段にスコロトロンチャージャーを用いる場合やAC成分を乗置する帯電ローラーを用いる場合等の画像形成装置の種類に応じて調製すると良い。

【0027】

感光体表面を低摩擦係数化する手段として、感光体の最表面層に潤滑剤を含有させることが有効である。潤滑剤は感光体表面の平滑性を確保する必要から液体潤滑剤または小粒径で均一分散可能な固体潤滑剤が好ましい。これを満たす材料として、シリコン化合物、フッ素樹脂微粒子、ポリエチレンワックス等の潤滑性微粒子が挙げられる。

10

【0028】

分子内にウレタン結合を有しないフッ素系UV硬化型ハードコート剤を保護層に使用すると、残留電位、露光後電位が上昇し、感光体感度の減少が生じる場合がある。しかしながら、分子内にウレタン結合を有するフッ素系UV硬化型ハードコート剤を保護層に使用することで、上記問題が発生しない感光体を作成することができる。

【0029】

本発明で用いる上記一般式(1)で表される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、電子写真感光体の保護層とされた場合に、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。

20

30

【0030】

本発明においては、かかる保護層塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、保護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、完全に硬化反応が終了しない。170より高温では硬化反応が不均一に進行し保護層中に大きな歪みや多数の未反応残基、反応停止末端が発生する。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以上に加熱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/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、50mW/cm²未満では硬化反応に時間を要する。1000mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、保護層表面に局部的な皺が発生したり、多数の未反応残基、反応停止末端が生ずる。また、急激な架橋により内部応力が大きくなり、クラックや膜剥がれの原因となる。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。さらに、加熱によっても硬化するが、フッ素系UV硬化型ハードコート剤を用いてい

40

50

るため、硬化が不十分となり所望の特性（耐摩耗性）が発揮されない場合もあるので、光エネルギーを用いたものが好ましく、UV照射がより好ましい。

【0031】

次に、本発明の保護層塗布液の構成材料について説明する。

本発明に用いられる電荷輸送性を有しない3官能以上のラジカル重合性モノマーとは、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らず、且つラジカル重合性官能基を3個以上有するモノマーを指す。このラジカル重合性官能基とは、炭素-炭素2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。

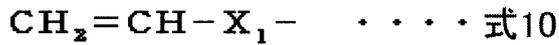
10

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等が挙げられる。

【0032】

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

【化2】



(ただし、式中、 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(R_{10})-基(R_{10} 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わす。)、または-S-基を表わす。)

20

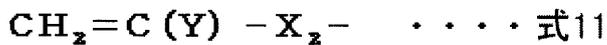
これらの置換基を具体的に例示すると、ビニル基、スチリル基、2-メチル-1,3-ブタジエニル基、ビニルカルボニル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミド基、ビニルチオエーテル基等が挙げられる。

【0033】

(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される官能基が挙げられる。

30

【化3】



(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、-COOR₁₁基(R_{11} 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、または-CONR₁₂R₁₃(R_{12} および R_{13} 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いてもよい。)、また、 X_2 は上記式10の X_1 と同一の置換基及び単結合、アルケニレン基を表わす。ただし、Y、 X_2 の少なくとも何れか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。)

40

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

【0034】

50

なお、これら X_1 、 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。

【0035】

これらのラジカル重合性官能基の中では、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り、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。

10

【0036】

電荷輸送性構造を有しない3官能以上の具体的なラジカル重合性モノマーとしては、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(TMP TA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシ変性(以後EO変性)トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシ変性(以後PO変性)トリアクリレート、トリメチロールプロパンカプロラクトン変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンアルキレン変性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トラアクリレート(PETTA)、グリセロールトリアクリレート、グリセロールエピクロロヒドリン変性(以後ECH変性)トリアクリレート、グリセロールEO変性トリアクリレート、グリセロールPO変性トリアクリレート、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)、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性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、アルキル化ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル化ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アルキル化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トテトラアクリレート(DTMP TA)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、リン酸EO変性トリアクリレート、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。

20

30

【0037】

また、保護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、保護層全量に対し20~80重量%、好ましくは30~70重量%であり、実質的には、塗工液固形分中の3官能以上のラジカル重合反応性モノマーの割合に依存する。モノマー成分が20重量%未満では保護層の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%を超えると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電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の保護層の膜厚も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

【0038】

本発明におけるフッ素系UV硬化型ハードコート剤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らず、フルオロアルキル基を有し、且つラジカル重合性官能基を1個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2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。

50

【 0 0 3 9 】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤は、フッ素系ハードコート剤とUV硬化のための硬化助剤とを反応させることにより得ることができる。本発明において、フッ素系ハードコート剤とは、光もしくは熱で硬化するものであり、これのみではUV硬化で十分に硬化できない。したがって、UV硬化のための硬化助剤を併用しフッ素系UV硬化型ハードコート剤として用いる。尚、本発明に係る保護層は、保護層を形成する際に、保護層塗工液中に、フッ素系UV硬化型ハードコート剤として、フッ素系ハードコート剤と硬化助剤を添加し、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1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とともに硬化させても良い。

【 0 0 4 0 】

フッ素系ハードコート剤としては、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フッ素系ハードコート剤として市販されているものを例示する。

セラルコート（セントラル硝子社）、ディフェンサー（大日本インキ化学工業社）（4フッ化アルキル基をグラフト重合させた化合物）、モディパーF・FS（日本油脂社）（ポリメタクリル酸エステルとポリアクリル酸フッ化アルキルのブロック共重合体）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。

【 0 0 4 1 】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤としては、分子内にウレタン結合を有するものが好ましい。したがって、硬化助剤としては、ラジカル重合性イソシアネートモノマーを好ましく用いることができる。該ラジカル重合性イソシアネートモノマーとしては、カレンズMOI、カレンズMOI-BM、カレンズMOI-BP、カレンズAOI、カレンズBEI（昭和電工社）等を好適に用いることができる。これらは分子中にイソシアネート基と、UV硬化可能な炭素-炭素二重結合を有している。

ラジカル重合性イソシアネートモノマー中のイソシアネート基とフッ素系ハードコート剤中の水酸基とのモル比は0.5から1.5の範囲が好ましい。この範囲を超えると硬化が不十分になったり、残留電位が上昇したりすることがある。

【 0 0 4 2 】

本発明における潤滑性微粒子とはフッ素樹脂微粒子、シリコン化合物、ポリエチレンワックスなど、摩擦係数を低減する目的で保護層に添加されるものである。

保護層に用いられるフッ素樹脂微粒子の原料としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（EPE）、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、クロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体（ECTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリビニルフルオライド（PVF）等が挙げられる。このうち、感光体表面の低摩擦係数化と、フッ素樹脂自体の延性が比較的高いポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）は、本発明で好適な材料である。

【 0 0 4 3 】

シリコン化合物として、本発明ではアクリル・シリコン共重合体も有効に利用できる。アクリル・シリコン共重合体は日信化学社から上市されているシャリーヌR-170、R-170Sなどが良い。これらは一次粒子径が0.2 μmであるため、前処理をせずに利用可能である。

また、ポリエチレンワックスは三井化学社のHI-WAX100P、BYK-CERA社のCERAFLOUR991が好適である。

フッ素樹脂微粒子、シリコン化合物、ポリエチレンワックスは同様に粉碎（塊砕）及

10

20

30

40

50

び分散を、ボールミル、振動ミル、サンドミル、等により行うことができる。

【0044】

本発明における潤滑性微粒子は、は少なくとも一種の分散剤、界面活性剤で表面処理させることが可能である。特に粒径の小さな潤滑性微粒子の場合、分散性の面から好ましい。潤滑性微粒子の分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、更には耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。分散剤、界面活性剤としては、従来用いられている分散剤、界面活性剤を使用することができるが、潤滑性微粒子の絶縁性を維持できるものが好ましい。

表面処理量については、用いる潤滑性微粒子の平均一次粒径によって異なるが、潤滑性微粒子重量に対して3～30重量%が適しており、5～20重量%がより好ましい。分散剤、界面活性剤がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。これら表面処理剤は単独もしくは2種類以上混合して用いられる。

【0045】

本発明では併用する潤滑性微粒子は一次粒子径が0.05μm以上1μm以下であると、低摩擦性の持続が良い。この詳細は不明であるが、感光体表面に頭出した微粒子はクリーニングブレード等の感光体を摺擦する部材で表面全体へ引き延ばされると考えられる。これに対して粒子径が0.05μm未満の粒径では摩耗粉と同時に感光体系外へそぎ落とされられると思われる。このため、所期の効果が発現しにくいと思われる。また、粒子径の大きな材料ではこの低摩擦性が持続したり、しななかったりすることがあり不安定である。潤滑性微粒子を配合することによる低摩擦性の持続を獲得するには潤滑性微粒子の粒度が一次粒子径で0.05μm以上1μm以下であると良い。

【0046】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が保護層に含まれる割合が保護層全量に対し5wt%以上60wt%未満であり、フッ素系UV硬化型ハードコート剤と潤滑性微粒子が重量比で3対7から7対3の比率で混合されていることが好ましい。

【0047】

フッ素系UV硬化型ハードコート剤は1種又は2種以上混合して用いてもよい。フッ素系UV硬化型ハードコート剤の含有量は、架橋表面層を形成する塗工液固形分に対して好ましくは2～30wt%、より好ましくは5～20wt%である。フッ素系UV硬化型ハードコート剤の含有量が2wt%を下回る場合、架橋表面層中のフッ素が占める割合が少なすぎるために十分な低表面エネルギーが実現されず、良好なクリーニング性を示さない場合がある。またフッ素系UV硬化型ハードコート剤の含有量が30wt%を超える場合には、均質で表面平滑な塗膜を得ることが困難となるため不利である。

【0048】

本発明では感光体低表の低摩擦性を持続させる必要から、上記の低表面エネルギー化するため、潤滑性微粒子の配合比率は架橋型樹脂表面層の全固形分重量に対して3wt%以上とすることが好ましい。電子写真装置の特徴に依らず表面の低摩擦係数を耐久によっても持続させるためには、潤滑性微粒子の配合比率は表面層の全重量に対して10wt%前後とすることがより好ましい。一方、潤滑性微粒子の配合比率を30wt%を超える場合、実質、配合比率を増加させることによる感光体表面の低摩擦係数持続性の更なる向上化が得られにくいこと、また、湿式塗工による保護層の成膜では、表面平滑な感光体表面を形成することが困難となるため、これ以下とした方が良い。

【0049】

本発明の保護層に用いられる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とは、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、ジフェノキノ、シアノ基やニトロ基を有する電子吸着性芳香族環などの電子輸送構造を有しており、且つ1個の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、上記式10又は式11で示される官

10

20

30

40

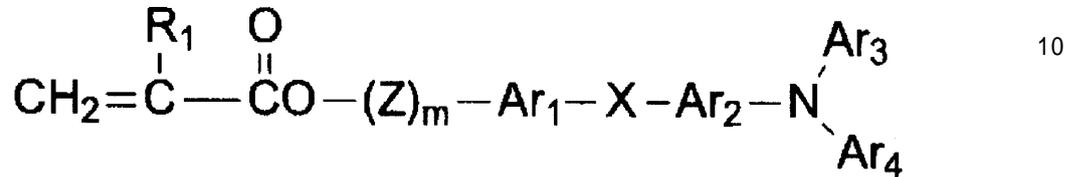
50

能基が挙げられる。さらに具体的には、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く、中でも下記一般式(1)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。

【0050】

【化4】

一般式(1)



(式中、 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、 $-\text{COOR}_7$ (R_7 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 CONR_8R_9 (R_8 及び R_9 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、 Ar_1 、 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。 Ar_3 、 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。 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、ピニレン基を表わす。 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2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。 m は0~3の整数を表わす。)

【0051】

以下に、一般式(1)の具体例を示す。

前記一般式(1)において、 R_1 の置換基中、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。

R_1 の置換基のうち、特に好ましいものは水素原子、メチル基である。

【0052】

Ar_3 、 Ar_4 は置換もしくは未置換のアリール基であり、本発明においては該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含まれる。

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、*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。

【0053】

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

10

20

30

40

50

エニルエーテル、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。

【0054】

また、前記 $A r_3$ 、 $A r_4$ 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。

(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 $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ 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さらにフッ素原子、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-ヒドロキシエチル基、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。

【0055】

(3) アルコキシ基 ($-OR_2$) であり、 R_2 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。

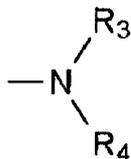
(4) アリールオキシ基であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等が挙げられる。

(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。

【0056】

(6)

【化5】



(式中、 R_3 及び R_4 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、ピ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_3 及び R_4 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。

【0057】

(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styryl基、置換又は無置換の α -フェニルstyryl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。

【0058】

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 で表されるアリーレン基から誘導される2価基である。

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。ただし、上記 m が 0 の場合は X は単結合でない方が好ましい。

【0059】

置換もしくは無置換のアルキレン基としては、 $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ 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さらにフッ素原子、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。置換もしくは無置換の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、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基を有していてもよい。具体的にはシクロヘキシリデン基、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。

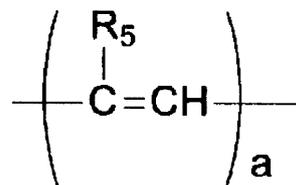
【0060】

置換もしくは無置換の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。

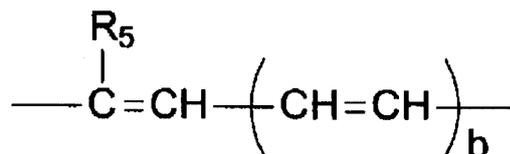
【0061】

ビニレン基は、

【化6】



または



で表わされ、 R_5 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）、アリーレン基（前記 Ar_3 、 Ar_4 で表わされるアリーレン基と同じ）、a は 1 または 2、b は 1 ~ 3 を表わす。

【0062】

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2価基、アルキレンオキシカルボニル2価基を表わす。

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 2 価基としては、前記 X のアルキレンエーテル基の 2 価基が挙げられる。

アルキレンオキシカルボニル 2 価基としては、カプロラクトン変性 2 価基が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

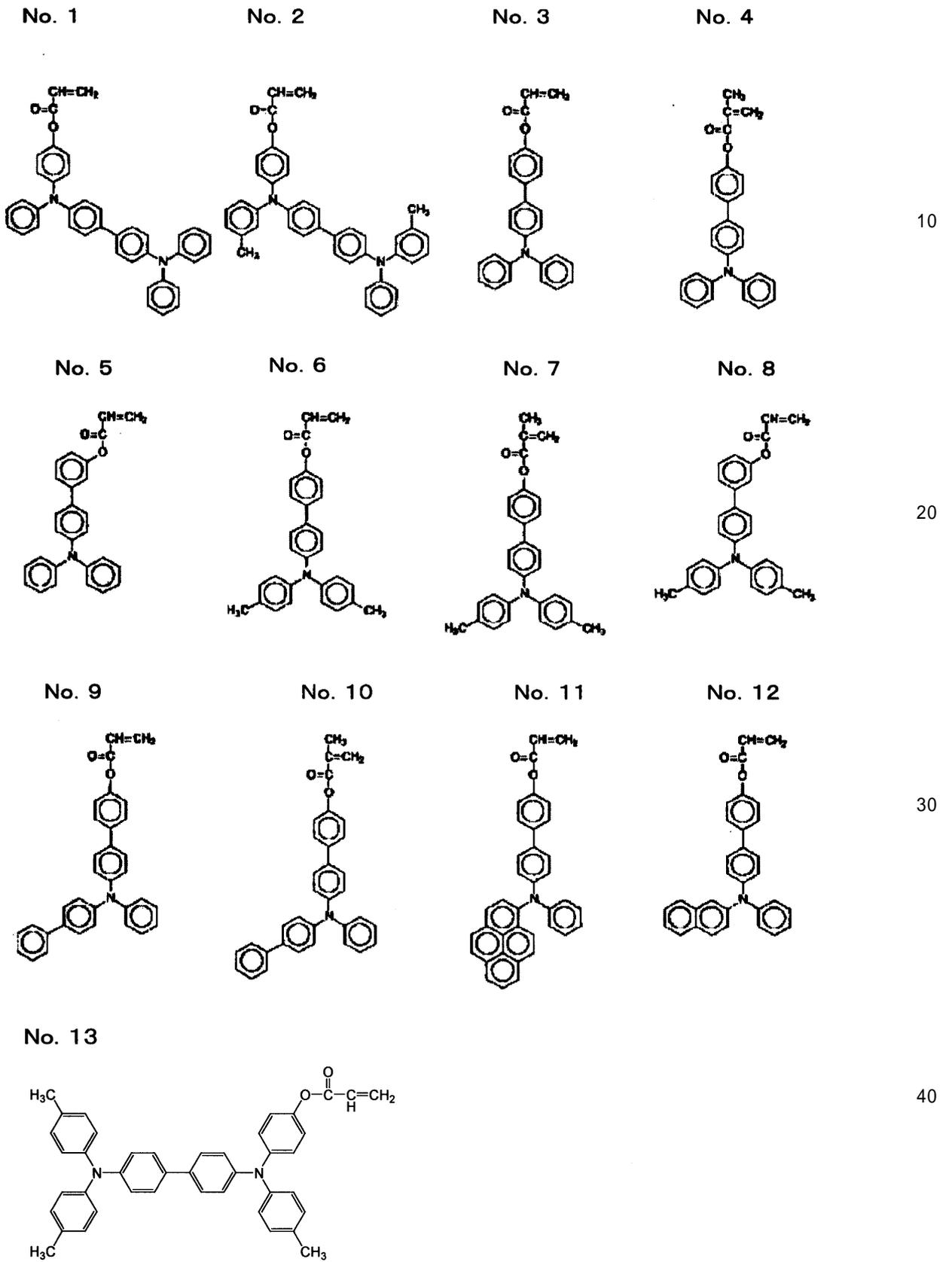
本発明に用いられる 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物は、保護層の電荷輸送性能を付与するために重要で、この成分は保護層に対し 20 ~ 80 重量%、好ましくは 30 ~ 70 重量%である。この成分が 20 重量%未満では保護層の電荷輸送性能が十分に保てず、繰り返しの使用で感度低下、残留電位上昇などの電気特性の劣化が現れる。また、80 重量%を超えると電荷輸送構造を有しない 3 官能モノマーの含有量が低下し、架橋結合密度の低下を招き高い耐摩耗性が発揮されない。使用されるプロセスによって要求される電気特性や耐摩耗性が異なり、それに伴い本感光体の保護層の膜厚も異なるため一概には言えないが、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。

10

【 0 0 6 4 】

本発明の 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物の具体例を以下に示すが、これらの構造の化合物に限定されるものではない。

【化7】



【発明の効果】

【0065】

以上説明したように本発明の電子写真感光体、電子写真用プロセスカートリッジおよび画像形成装置は長期または大量プリントを行う際に発生する感光体表面の摩擦係数上昇を

防止し、加えて、感光体の低表面摩擦係数持続性と低摩耗性を両立しかつ耐摩耗性に優れた高耐久なものである。これにより、トナーのクリーニング不良を未然に防止し、且つ感光体の交換回数を抑制できる実用的価値に優れたものである。また、本装置は感光体への潤滑剤外部供給手段を設ける必要がないため、トナーのリサイクル化も容易とする環境調和型の画像形成装置である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0066】

以下、図面に沿って本発明で用いられる画像形成装置を説明する。

図1は、本発明の画像形成装置を説明するための概略図であり、後述するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図1において、感光体11は、本発明に係る架橋型樹脂保護層を積層する電子写真感光体である。感光体11はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。

【0067】

帯電手段12は、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャー）、帯電ローラーを始めとする公知の手段が用いられる。帯電手段は、消費電力の低減の観点から、感光体に対し接触もしくは近接配置したものが良好に用いられる。中でも、帯電手段への汚染を防止するため、感光体と帯電手段表面の間に適度な空隙を有する感光体近傍に近接配置された帯電機構が望ましい。転写手段16には、一般に上記の帯電器を使用できるが、転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

【0068】

露光手段13、除電手段1A等に用いられる光源には、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挙げることができる。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。

【0069】

現像手段14により感光体上に現像されたトナー15は、印刷用紙やOHP用スライドなどの印刷メディア18に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、クリーニング手段17により、感光体より除去される。クリーニング手段は、ゴム製のクリーニングブレードやファーブラシ、マグファーブラシ等のブラシ等を用いることができる。

【0070】

電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行うと、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。かかる現像手段には、公知の方法が適用され、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0071】

図2には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。

図2において、感光体11は、本発明に係る架橋型樹脂保護層を積層する電子写真感光体である。感光体11はベルト状の形状を示しているが、ドラム状、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。感光体11は駆動手段1Cにより駆動され、帯電手段12による帯電、露光手段13による像露光、現像（図示せず）、転写手段16による転写、クリーニング前露光手段によるクリーニング前露光、クリーニング手段17によるクリーニング、除電手段1Aによる除電が繰返し行なわれる。図2においては、感光体（この場合は支持体が透光性である）の支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0072】

10

20

30

40

50

以上の電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図2において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行うこともできる。

【0073】

また、以上に示すような画像形成手段は、複写機、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でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジの形状は多く挙げられるが、一般的な例として、図3に示すものが挙げられる。感光体11はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。

10

【0074】

図4には本発明による画像形成装置の別の例を示す。この画像形成装置では、感光体(11)の周囲に帯電手段(12)、露光手段(13)、ブラック(Bk)、シアン(C)、マゼンタ(M)、およびイエロー(Y)の各色トナー毎の現像手段(14Bk, 14C, 14M, 14Y)、中間転写体である中間転写ベルト(1F)、クリーニング手段(17)が順に配置されている。ここで、図中に示すBk、C、M、Yの添字は上記のトナーの色に対応し、必要に応じて添字を付れたり適宜省略する。感光体11は、本発明に係る架橋型樹脂保護層を積層する電子写真感光体である。各色の現像手段14Bk, 14C, 14M, 14Yは各々独立に制御可能となっており、画像形成を行う色の現像手段のみが駆動される。感光体11上に形成されたトナー像は中間転写ベルト1Fの内側に配置された第1の転写手段(1D)により、中間転写ベルト(1F)上に転写される。第1の転写手段1Dは感光体11に対して接離可能に配置されており、転写動作時のみ中間転写ベルト1Fを感光体11に当接させる。各色の画像形成を順次行い、中間転写ベルト1F上で重ね合わされたトナー像は第2の転写手段1Eにより、印刷メディア18に一括転写された後、定着手段19により定着されて画像が形成される。第2の転写手段1Eも中間転写ベルト1Fに対して接離可能に配置され、転写動作時のみ中間転写ベルト1Fに当接する。

20

【0075】

転写ドラム方式の画像形成装置では、転写ドラムに静電吸着させた転写材に各色のトナー像を順次転写するため、厚紙にはプリントできないという転写材の制限があるのに対し、図4に示すような中間転写方式の画像形成装置では中間転写体1F上で各色のトナー像を重ね合わせるため、転写材の制限を受けないという特長がある。このような中間転写方式は図4に示す装置に限らず前述の図1、図2、図3および後述する図5(具体例を図6に記す。)に記す画像形成装置に適用することができる。

30

【0076】

図5には本発明による画像形成装置の別の例を示す。この画像形成装置は、トナーとしてイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(Bk)の4色を用いるタイプとされ、各色毎に画像形成部が配設されている。また、各色毎の感光体(11Y, 11M, 11C, 11Bk)が設けられている。この画像形成装置に用いられる感光体11は、本発明に係る架橋型樹脂保護層を積層する電子写真感光体である。各感光体11Y, 11M, 11C, 11Bkの周りには、帯電手段12、露光手段13、現像手段14、クリーニング手段17等が配設されている。また、直線上に配設された各感光体11Y, 11M, 11C, 11Bkの各転写位置に接離する転写材担持体としての搬送転写ベルト1Gが駆動手段1Cにて掛け渡されている。この搬送転写ベルト1Gを挟んで各感光体1Y, 1M, 1C, 1Bkに対向する転写位置には転写手段16が配設されている。

40

【0077】

図5の形態のようなタンデム方式の画像形成装置は、各色毎に感光体1Y, 1M, 1C, 1Bkを持ち、各色のトナー像を搬送転写ベルト1Gに保持された印刷メディア18に

50

順次転写するため、感光体を一つしか持たないフルカラー画像形成装置に比べ、はるかに高速のフルカラー画像の出力が可能となる。

【0078】

続いて、本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明するが、本発明における電子写真感光体の構造は以下に限定されるものではない。

図7は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体(21)上に、電荷ブロッキング層(22)、下引き層(24)、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(25)、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(26)、及び、本発明に係る保護層(28)が順に積層された構成をとっている。しかしながら、電荷ブロッキング層、下引き層は必ずしも必要ではない。また、電荷発生層と電荷輸送層は必ずしも各々独立して形成する必要はなく、感光層として形成することもできる。

10

【0079】

導電性支持体21としては、体積抵抗 10^{10} ・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、銀、金、白金、鉄などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの酸化物を、蒸着又はスパッタリングによりフィルム状又は円筒状のプラスチック、紙などに被覆したもの、或いはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板、及び、それらを、Drawing Ironing法、Impact Ironing法、Extruded Ironing法、Extruded Drawing法、切削法等の工法により素管化後、切削、超仕上げ、研磨などにより表面処理した管などを使用することが出来る。

20

【0080】

先に、導電性支持体からの電荷注入の抑制を主目的とする電荷ブロッキング層22について述べる。

電荷ブロッキング層は、感光体帯電時に電極(導電性支持体)に誘起される逆極性の電荷が、支持体から感光層に注入するのを防止する機能を有する層で、主に地汚れを抑制させることを目的とした層である。負帯電の場合には正孔注入防止、正帯電の場合には電子注入防止の機能を有する。また、素管の欠陥に対する隠蔽性を高める効果も有しており、地汚れ抑制効果を高めるものである。したがって、これらの目的を達成するためには電荷の移動を抑えることが要求されることから、無機顔料を含有させずに絶縁性の高い樹脂のみで構成されることが好ましい。

30

【0081】

電荷ブロッキング層としては、酸化アルミ層に代表される陽極酸化被膜、SiOに代表される無機系の絶縁層、特開平3-191361号公報に記載されるような金属酸化物のガラス質ネットワークから形成される層、特開平3-141363号公報に記載されるようなポリオスファゼンからなる層、特開平3-101737号公報に記載されるようなアミノシラン反応生成物からなる層、その他には絶縁性の結着剤樹脂からなる層、硬化性の結着剤樹脂からなる層等が挙げられる。中でも湿式塗工法で形成可能な絶縁性の結着樹脂あるいは硬化性の結着樹脂から構成される層が良好に使用できる。電荷ブロッキング層は、その上に下引き層や感光層を積層するものであるから、これらを湿式塗工法で設ける場合には、これらの塗工溶媒により塗膜が侵されない材料あるいは構成からなることが肝要である。

40

【0082】

使用できる結着剤樹脂としては、ポリアミド、ポリエステル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂例えば、活性水素(-OH基、-NH₂基、-NH基等の水素)を複数個含有する化合物とイソシアネート基を複数個含有する化合物及び/又はエポキシ基を複数個含有する化合物とを熱重合させた熱硬化性樹脂等も使用できる。この場合活性水素を複数個含有する化合物としては、例えばポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ヒドロキシエチルメタアクリレート基等の活性水素を含有するアクリル系樹脂等があげられる。イソシアネート基を複数

50

個含有する化合物としては、たとえば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等とこれらのプレポリマー等があげられ、エポキシ基を複数有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等があげられる。

【0083】

また、オイルフリーアルキド樹脂とアミノ樹脂例えば、ブチル化メラミン樹脂等を熱重合させた熱硬化性樹脂、さらにまた、不飽和結合を有するポリウレタン、不飽和ポリエステル等の不飽和結合を有する樹脂と、チオキサントン系化合物、メチルベンジルフォルメート等の光重合開始剤との組合せ等の光硬化性樹脂もバインダー樹脂として使用できる。このような、アルコール可溶性樹脂や熱硬化性樹脂は、絶縁性が高い上に、上層に塗工される液にはケトン系溶剤が多く用いられているために、塗工時に膜が溶出することもなく、均一な膜が維持されるため、地汚れ抑制効果の安定性並びに均一性に優れる。

10

【0084】

本発明においては、これらの樹脂の中でもポリアミドが好ましく、その中でもN-メトキシメチル化ナイロンが最も好ましい。ポリアミド樹脂は、電荷の注入を抑制する効果が高い上に残留電位に与える影響が少ない。また、これらのポリアミド樹脂は、アルコール可溶性の樹脂であって、これ以外の溶媒には不溶性を示し、また浸漬塗工においても均一な薄膜を形成することができ、塗工性に優れている。特に、この中間層は残留電位上昇の影響を最小限にするために薄膜にする必要がある上、膜厚の均一性が要求されるため、塗工性は画質安定性において重要な意味を持っている。

20

【0085】

一般にアルコール可溶性樹脂は湿度依存性が大きく、それにより低湿環境下では抵抗が高くなり残留電位上昇が、高湿環境下では抵抗が低くなり、帯電低下が引き起こされ、環境依存性が大きいことが大きな課題であった。しかし、ポリアミド樹脂の中でもN-メトキシメチル化ナイロンは、高い絶縁性を示し、導電性支持体から注入される電荷のブロッキング性に非常に優れている上、残留電位に与える影響が少なく、さらに環境依存性が大幅に低減され、画像形成装置の使用環境が変化しても常に安定した画質を維持することが可能であるため、この上に下引き層を積層した場合に最も好適に用いられる。加えて、N-メトキシメチル化ナイロンを用いた場合には残留電位の膜厚依存性が小さく、そのため残留電位への影響を低減し、かつ高い地汚れ抑制効果を得ることが可能となる。

30

【0086】

N-メトキシメチル化ナイロンにおけるメトキシメチル基の置換率は、特に限定されるものではないが、15mol%以上であることが好ましい。N-メトキシメチル化ナイロンを用いたことによる上記効果は、メトキシメチル化度によって影響され、メトキシメチル基の置換率がこれより低い場合には、湿度依存性が増加したり、アルコール溶液とした場合に白濁したりする傾向が見られ、塗工液の経時安定性がやや低下する場合がある。

【0087】

本発明においては、N-メトキシメチル化ナイロンを単独で使用することも可能であるが、場合によっては架橋剤や酸触媒を添加することも可能である。架橋剤としては従来公知のメラミン樹脂、イソシアネート樹脂等市販されている材料を、触媒としては、酸性触媒が用いられ、酒石酸等の汎用触媒を用いることが可能である。但し、酸性触媒の添加によって中間層の絶縁性が低下し、地汚れ抑制効果が低減される恐れがあるため、添加量はごく微量にする必要がある。樹脂に対して5wt%以下が好ましい。また、場合によっては他のバインダー樹脂を混合させることも可能である。混合可能なバインダー樹脂としては、アルコール可溶性を示すポリアミド樹脂が用いられ、液の経時安定性が高まる場合がある。

40

【0088】

また、導電性高分子や、帯電極性に合わせてアクセプター(ドナー)性の樹脂あるいは低分子化合物、その他各種添加剤を加えることも可能であり、残留電位の低減に対し有効となる場合がある。但し、上層を浸漬塗工によって積層させる場合には、それらの添加剤

50

が溶け出す恐れがあるため、添加量は最小限に留める必要がある。

【0089】

また、電荷ブロッキング層の膜厚は0.1 μm以上2.0 μm未満、好ましくは0.3 μm以上2.0 μm以下程度が適当である。電荷ブロッキング層が厚くなると、帯電と露光の繰返しによって、特に低温低湿で残留電位の上昇が著しく、また、膜厚が薄すぎるとブロッキング性の効果が小さくなる、また電荷ブロッキング層には、必要に応じて硬化（架橋）に必要な薬剤、溶剤、添加剤、硬化促進材等を加えて、常法により、ブレード塗工、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート法などにより基体上に形成される。塗布後は乾燥や加熱、光等の硬化処理により乾燥あるいは硬化させる。

【0090】

次に下引き層24について説明する。下引き層は、接着性の向上、モワレの防止、上層の塗工性の改良、残留電位の低減、導電性支持体からの電荷注入の防止などの目的で設けられる。

下引き層は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に溶剤を用いて感光層を塗布することを考慮すると、一般の有機溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましく、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などの水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂など三次元網目構造を形成する硬化型樹脂などが挙げられる。

【0091】

また、下引き層には、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物、或いは金属硫化物、金属窒化物などの微粉末を加えてもよい。

これらの下引き層は、後述の感光層と同様、適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することが出来る。

更に下引き層としては、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などを使用して、例えばゾル-ゲル法などにより形成した金属酸化物層も有用である。

この他に、アルミナを陽極酸化により設けたもの、ポリパラキシリレン（パリレン）などの有機物、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化チタン、ITO、セリアなどの無機物を真空薄膜作製法にて設けたものも下引き層として良好に使用できる。

下引き層の膜厚は0.1～5 μmが適当である。

【0092】

また、本発明においては、感光体保護層のガスバリアー性向上、及び耐環境性改善のため、各層に酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質及びレベリング剤を添加することが出来る。

これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。

各層に添加できる酸化防止剤として、例えば次の(a)～(d)のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0093】

(a) フェノール系酸化防止剤

2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、スチレン化フェノール、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、シクロヘキシルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2,2-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4-i-プロピリデンビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-メチレン-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-

10

20

30

40

50

t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリスメチル - 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、トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) イソシアネート、トリス[- (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル - オキシエチル]イソシアネート、4, 4 - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2 - チオビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4 - チオビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)

【0094】

(b) アミン系酸化防止剤

フェニル - - ナフチルアミン、フェニル - - ナフチルアミン、N, N - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N, N - ジ - - ナフチル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - フェニレン - N - i - プロピル - p - フェニレンジアミン、アルドール - - ナフチルアミン、6 - エトキシ - 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジハイドロキノリン

【0095】

(c) 硫黄系酸化防止剤

チオビス (- ナフトール)、チオビス (N - フェニル - - ナフチルアミン)、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾール、ドデシルメルカプタン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルチオカルバメート、イソプロピルキサンテート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート

【0096】

(d) リン系酸化防止剤

トリフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルイソデシルホスファイト、トリ (ノニルフェニル) ホスファイト、4, 4 - ブチリデン - ビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェニル - ジトリデシルホスファイト)、ジステアリル - ペンタエリスリトールジホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト

【0097】

各層に添加できる可塑剤として、例えば次の (a) ~ (m) のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) リン酸エステル系可塑剤

リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。

(b) フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ - n - オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど。

【0098】

(c) 芳香族カルボン酸エステル系可塑剤

トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ - n - オクチル、オキシ安息香酸オクチルなど。

(d) 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ - n - ヘキシル、アジピン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、アジピン酸ジ - n - オクチル、アジピン酸 - n - オクチル - n - デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、セバシン

10

20

30

40

50

酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ - n - オクチル、セバシン酸ジ - 2 - エチルヘキシル、セバシン酸ジ - 2 - エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジ - n - オクチルなど。

【 0 0 9 9 】

(e) 脂肪酸エステル誘導体

オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。

(f) オキシ酸エステル系可塑剤

アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。

(g) エポキシ可塑剤

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。

【 0 1 0 0 】

(h) 二価アルコールエステル系可塑剤

ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ - 2 - エチルブチレートなど。

(i) 含塩素可塑剤

塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。

(j) ポリエステル系可塑剤

ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。

【 0 1 0 1 】

(k) スルホン酸誘導体

p - トルエンスルホンアミド、o - トルエンスルホンアミド、p - トルエンスルホンエチルアミド、o - トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン - N - エチルアミド、p - トルエンスルホン - N - シクロヘキシルアミドなど。

(l) クエン酸誘導体

クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ - 2 - エチルヘキシル、アセチルクエン酸 - n - オクチルデシルなど。

(m) その他

ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2 - ニトロジフェニル、ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。

【 0 1 0 2 】

各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば次の (a) ~ (f) のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) ベンゾフェノン系

2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 , 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 , 4 , 4 - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノンなど。

(b) サルシレート系

フェニルサルシレート、2 , 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートなど。

【 0 1 0 3 】

(c) ベンゾトリアゾール系

10

20

30

40

50

(2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾールなど。

(d) シアノアクリレート系

エチル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、メチル - 2 - カルボメトキシ - 3 - (パラメトキシ)アクリレートなど。

【0104】

(e) クエンチャー (金属錯塩系)

ニッケル〔2, 2 - チオビス(4 - t - オクチル)フェノレート〕ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェートなど。

10

(f) HALS (ヒンダードアミン)

ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、1 - [2 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル] - 4 - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ] - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピリジン、8 - ベンジル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 3 - オクチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ〔4, 5〕ウンデカン - 2, 4 - ジオン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンなど。

【0105】

20

次に、電荷発生層25について説明する。電荷発生層は、積層型感光層の一部を指し、露光によって電荷を発生する機能をもつ。この層は含有される化合物のうち、電荷発生物質を主成分とする。電荷発生層は必要に応じてバインダ - 樹脂を用いることもある。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

無機系材料としては、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレン - テルル、セレン - ルル - ハロゲン、セレン - ヒ素化合物や、アモルファス・シリコンなどが挙げられる。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又はハロゲン原子でターミネートしたもののや、ホウ素原子、リン原子などをドーブしたものが好ましく用いられる。

【0106】

30

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることが出来、例えば、チタニルフトロシアニン、クロロガリウムフトロシアニンなどの金属フトロシアニン、無金属フトロシアニン、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対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、フルオレノン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、ペリレン系顔料、などが挙げられる。このうち、金属フトロシアニン、フルオレノン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有する対称型若しくは非対称型のアゾ顔料およびペリレン系顔料は電荷発生の量子効率が高、本発明に用いる材料として好適である。これらの電荷発生物質は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

40

【0107】

電荷発生層に必要なに応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリアリレート、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。このうちポリビニルブチラールが使用されることが多く、有用である。これらのバインダー樹脂は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

また、電荷発生層のバインダー樹脂として高分子電荷輸送物質を用いることが出来る。更に、必要に応じて低分子電荷輸送物質を添加してもよい。

【0108】

50

電荷発生層に併用できる電荷輸送物質には電子輸送物質と正孔輸送物質とがあり、これらは更に低分子型の電荷輸送物質と高分子型の電荷輸送物質がある。

以下、本発明では高分子型の電荷輸送物質を高分子電荷輸送物質と称する。

電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、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 - 4 H - インデノ〔1, 2 - b〕チオフェン - 4 - オン、1, 3, 7 - トリニトロジベンゾチオフェン - 5, 5 - ジオキサイド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、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

10

【0109】

正孔輸送物質としては、電子供与性物質が好ましく用いられる。

その例としては、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、トリフェニルアミン誘導体、9 - (p - ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1, 1 - ビス - (4 - ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられる。

これらの正孔輸送物質は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

【0110】

20

また、以下に表されるような高分子電荷輸送物質を用いることができる。たとえば、ポリ - N - ビニルカルバゾール等のカルバゾール環を有する重合体、特開昭57 - 78402号公報等に例示されるヒドラゾン構造を有する重合体、特開昭63 - 285552号公報等に例示されるポリシリレン重合体、特開平8 - 269183号公報、特開平9 - 151248号公報、特開平9 - 71642号公報、特開平9 - 104746号、特開平9 - 328539号公報、特開平9 - 272735号公報、特開平9 - 241369号公報、特開平11 - 29634号公報、特開平11 - 5836号公報、特開平11 - 71453号公報、特開平9 - 221544号公報、特開平9 - 227669号公報、特開平9 - 157378号公報、特開平9 - 302084号公報、特開平9 - 302085号公報、特開平9 - 268226号公報、特開平9 - 235367号公報、特開平9 - 87376号公報、特開平9 - 110976号公報、特開2000 - 38442号公報に例示される芳香族ポリカーボネートが挙げられる。これらの高分子電荷輸送物質は、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。

30

【0111】

電荷発生層を形成する方法としては、大きく分けて真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャスト法がある。

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD(化学気相成長)法などがあり、上述した無機系材料や有機系材料からなる層が良好に形成できる。

また、キャスト法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系又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、シクロヘキサノン、ジオキサノン、ジクロロエタン、ブタノンなどの溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミルなどにより分散し、分散液を適度に希釈して塗布すればよい。このうちの溶媒として、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノンは、クロロベンゼンやジクロロメタン、トルエンおよびキシレンと比較して環境負荷の程度が低いいため好ましい。塗布は、浸漬塗工法、スプレーコート法、ビードコート法などにより行うことができる。

40

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

【0112】

50

次に、電荷輸送層 26 について説明する。

電荷輸送層は電荷発生層で生成した電荷を注入、輸送し、帯電によって設けられた感光体の表面電荷を中和する機能を担う積層型感光層の一部を指す。電荷輸送層の主成分は電荷輸送成分とこれを結着するバインダー成分とすることができる。

電荷輸送層は、電荷輸送成分とバインダー成分を主成分とする混合物ないし共重合体を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成出来る。塗工方法としては浸漬法、スプレー塗工法、リングコート法、ロールコート法、グラビア塗工法、ノズルコート法、スクリーン印刷法等が採用される。

【0113】

電荷輸送層の膜厚は、実用上、必要とされる感度と帯電能を確保する都合、15～40 μm 程度が適当であり、好ましくは15～30 μm 程度、解像力が要求される場合、25 μm 以下が適当である。電荷輸送層の上層には、保護層が積層されているため、この構成における電荷輸送層の膜厚は、実使用上の膜削れを考慮した電荷輸送層の厚膜化の設計が不要であり、薄膜化も可能となる。

10

【0114】

電荷輸送層塗工液を調製する際に使用できる分散溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブなどのエーテル類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を挙げることができる。このうち、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノンは、クロロベンゼンやジクロロメタン、トルエンおよびキシレンと比較して環境負荷の程度が低いため好ましい。これらの溶媒は単独としてまたは混合して用いることができる。

20

【0115】

電荷輸送層のバインダー成分として用いることのできる高分子化合物としては、例えば、ポリスチレン、ポリアステル、ポリアリレート、ポリカーボネート、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、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、アルキド樹脂などの熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。このうち、ポリスチレン、ポリアステル、ポリアリレート、ポリカーボネートは電荷輸送成分のバインダー成分として用いる場合、電荷移動特性が良好な性能を示すものが多く、有用である。また、電荷輸送層はこの上層に保護層が積層されるため、電荷輸送層は従来型の電荷輸送層に対する機械強度の必要性が要求されない。このため、ポリスチレンなど、透明性が高いものの機械強度が多少低い材料で従来技術では適用が難しいとされた材料も、電荷輸送層のバインダー成分として有効に利用することができる。

30

【0116】

これらの高分子化合物は単独又は2種以上の混合物として、或いはそれらの原料モノマー2種以上からなる共重合体として、更には、電荷輸送物質と共重合化して用いることができる。

但し、電荷輸送層の上に保護層等、一層以上の別の層を成膜する際、電荷輸送層とこの上の層との界面を不明瞭にするために電荷輸送層のバインダー成分にはポリスチレン、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート、フェノール樹脂などの溶剤可溶性の樹脂を選択することが望ましい。界面を不明瞭化することで、繰り返し使用または長期使用による上層の膜剥離防止、また、電気的な界面障壁の緩和、更に、上層が保護層である場合、湿式コートした際に、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質の保護層中への拡散が促進される結果、残留電位蓄積の抑制が図られる。

40

【0117】

電荷輸送層の改質に際して、電気的に不活性な高分子化合物を用いる場合にはフルオン等の嵩高い骨格をもつカルドポリマー型のポリアステル、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリアステル、C型ポリカーボネートのようなビスフェノール型のポリカーボネートに対してフェノール成分の3, 3'部位がアルキル置換され

50

たポリカーボネート、ビスフェノールAのジェミナルメチル基が炭素数2以上の長鎖のアルキル基で置換されたポリカーボネート、ピフェニルまたはピフェニルエーテル骨格をもつポリカーボネート、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトンの様な長鎖アルキル骨格を有するポリカーボネート(例えば、特開平7-292095号公報に記載)やアクリル樹脂、ポリスチレン、水素化ブタジエンが有効である。

【0118】

ここで電氣的に不活性な高分子化合物とは、トリアリールアミン構造のような光導電性を示す化学構造を含まない高分子化合物を指す。

これらの樹脂を添加剤としてバインダー樹脂と併用する場合、光減衰感度の制約から、その添加量は、電荷輸送層の全固形分に対して50wt%以下とすることが好ましい。

10

【0119】

電荷輸送物質に用いることのできる材料としては、上述の低分子型の電子輸送物質、正孔輸送物質及び高分子電荷輸送物質が挙げられる。

低分子型の電荷輸送物質を用いる場合、その使用量は40~200phr、好ましくは70~100phr程度が適当である。また、高分子電荷輸送物質を用いる場合、電荷輸送成分100重量部に対して樹脂成分が0~200重量部、好ましくは80~150重量部程度の割合で共重合された材料が好ましく用いられる。

また電荷輸送層に2種以上の電荷輸送物質を含有させることも可能である。

【0120】

特に保護層を設けた感光体はこれを設けないものと比較して感度特性上、不利となるケースが多い。これを補償するため、電荷輸送層の電荷移動度は高く、低電界領域における電荷移動度も十分に高くすることが好ましい。

20

【0121】

高感度化を満足させるには電荷輸送成分の配合量を70phr以上とすることが好ましい。また、電荷輸送物質として - フェニルスチルベン化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物の単量体、二量体およびこれらの構造を主鎖または側鎖に有する高分子電荷輸送物質は電荷移動度の高い材料が多く有用である。

また、必要により、電荷輸送層中に後述する酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤などの低分子化合物およびレベリング剤を添加することもできる。これらの化合物は単独または2種以上の混合物として用いることができる。低分子化合物およびレベリング剤を併用すると感度劣化を来すケースが多い。このため、これらの使用量は概して、0.1~20phr、好ましくは、0.1~10phr、レベリング剤の使用量は、0.001~0.1phr程度が適当である。

30

【0122】

次に保護層28について説明する。

本発明における保護層とは、感光層の表面に対して耐摩耗性を改良し、表面の低摩擦係数化を実現するために設けられる最表面層をさす。この保護層に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フッ素系UV硬化型ハードコート剤と1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、該保護層に潤滑性微粒子を含有する。

40

【0123】

保護層に含有される材料については上記の通りである。

本発明の保護層は、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フッ素系UV硬化型ハードコート剤と1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、該保護層に潤滑性微粒子を含有するものであるが、これ以外に塗工時の粘度調整、保護層の応力緩和、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。

【0124】

50

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、イソステアリルアクリレート、ステアリルアクリレート、スチレンモノマーなどが挙げられる。

【0125】

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。

【0126】

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り返し単位：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。

【0127】

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型電荷輸送層の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。

【0128】

また、本発明の保護層は、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フッ素系UV硬化型ハードコート剤と1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物とを硬化することにより形成されるものであり、該保護層に潤滑性微粒子を含有するものであるが、必要に応じてこの硬化反応を効率よく進行させるために架橋型電荷輸送層塗布液中に重合開始剤を含有させても良い。

【0129】

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、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシン)プロパン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ジン塩酸塩、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。

【0130】

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-

10

20

30

40

50

ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) プロパン - 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。 10

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。 20

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。

【 0 1 3 1 】

更に、 本発明の保護層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。 30

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、 アクリル基含有ポリエステル変性ポリジメチルシロキサンとプロポキシ変性 - 2 - ネオペンチルグリコールジアクリレート混合物等が利用でき、 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。

【 0 1 3 2 】

本発明の保護層は、 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フッ素系 UV 硬化型ハードコート剤と 1 官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物と潤滑性微粒子を含有する塗工液を前述の電荷輸送層上に塗布、 硬化することにより形成される。 かかる塗工液はラジカル重合性モノマーが液体である場合、 これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、 必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。 このとき用いられる溶媒としては、 メタノール、 エタノール、 プロパノール、 ブタノールなどのアルコール系、 アセトン、 メチルエチルケトン、 メチルイソブチルケトン、 シクロヘキサノンなどのケトン系、 酢酸エチル、 酢酸ブチルなどのエステル系、 テトラヒドロフラン、 ジオキサン、 プロピルエーテルなどのエーテル系、 ジクロロメタン、 ジクロロエタン、 トリクロロエタン、 クロロベンゼンなどのハロゲン系、 ベンゼン、 トルエン、 キシレンなどの芳香族系、 メチルセロソルブ、 エチルセロソルブ、 セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。 これらの溶媒は単独または 2 種以上を混合して用いてもよい。 溶媒による希釈率は組成物の溶解性、 塗工法、 目的とする膜厚により変 40

わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

【0133】

本発明においては、かかる保護層塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与え硬化させ、保護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、完全に硬化反応が終了しない。170より高温では硬化反応が不均一に進行し保護層中に大きな歪みや多数の未反応残基、反応停止末端が発生する。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/cm²以上、1000mW/cm²以下が好ましく、50mW/cm²未満では硬化反応に時間を要する。1000mW/cm²より強いと反応の進行が不均一となり、保護層表面に局部的な皺が発生したり、多数の未反応残基、反応停止末端が生ずる。また、急激な架橋により内部応力が大きくなり、クラックや膜剥がれの原因となる。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り、特に光エネルギーが好ましい。

10

20

【0134】

本発明の保護層の膜厚は、1μm以上、10μm以下、さらに好ましくは2μm以上、8μm以下である。10μmより厚い場合、前述のようにクラックや膜剥がれが発生しやすくなり、8μm以下ではその余裕度がさらに向上するため架橋密度を高くすることが可能で、さらに耐摩耗性を高める材料選択や硬化条件の設定が可能となる。一方、ラジカル重合反応は酸素阻害を受けやすく、すなわち大気に接した表面では酸素によるラジカルトラップの影響で架橋が進まなかったり、不均一になりやすい。この影響が顕著に現れるのは表層1μm以下で、この膜厚以下の保護層は耐摩耗性の低下や不均一な摩耗が起こりやすい。また、保護層塗工時において下層の電荷輸送層成分の混入が生ずる。保護層の塗布膜厚が薄いと層全体に混入物が拡がり、硬化反応の阻害や架橋密度の低下をもたらす。これらの理由から、本発明の保護層は1μm以上の膜厚で良好な耐摩耗性、耐傷性を有するが、繰り返しの使用において局部的に下層の電荷輸送層まで削れた部分できるとその部分の摩耗が増加し、帯電性や感度変動から中間調画像の濃度むらが発生しやすい。従って、より長寿命、高画質化のためには保護層の膜厚を2μm以上にすることが望ましい。

30

【0135】

保護層塗工液の希釈溶媒に関しては、蒸発速度の遅い溶剤を用いた場合、残留する溶媒が硬化の妨げとなったり、下層成分の混入量を増加させることがあり、不均一硬化や硬化密度低下をもたらす。このため有機溶剤に対し、可溶性となりやすい。具体的には、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとメタノール混合溶媒、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルセロソルブなどが有用であるが、塗工法と合わせて選択される。また、固形分濃度に関しては、同様な理由で低すぎる場合、有機溶剤に対し可溶性となりやすい。逆に膜厚、塗工液粘度の制限から上限濃度の制約をうける。具体的には、10～50重量%の範囲で用いることが望ましい。保護層の塗工方法としては、同様な理由で塗工膜形成時の溶媒含有量、溶媒との接触時間を少なくする方法が好ましく、具体的にはスプレーコート法、塗工液量を規制したリングコート法が生産上、品質の安定性を確保し易い方法であり、好適である。また、下層成分の混入量を抑えるためには、電荷輸送層として高分子電荷輸送物質を用いること、架橋型電荷輸送層の塗工溶媒に対し不溶性の中間層を設けることも有効である。

40

特開平6-95415号公報段落番号[0014]に記載の如く、フッ素樹脂の配合比

50

率として、50wt%を越えると光誘起電荷キャリアの移動度が低下し、感度劣化を来すことが考えられる。このため、感光体感度に対して保護層の電荷移動度が律速とならない程度に膜厚を設定すると良い。

【実施例】

【0136】

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。

【0137】

実施例1

肉厚0.8mm、長さ340mm、外径30mmのアルミニウムドラム上に、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、3.5μmの下引き層、0.2μmの電荷発生層、19μmの電荷輸送層を形成した。その上に下記組成の保護層塗工液をスプレーで塗工後、このドラムとUV硬化ランプから120mm距離を置いて、ドラムを回転させながらUV硬化を施した。この位置でのUV硬化ランプ照度は600mW/cm²(紫外線積算光量計UIT-150、ウシオ社製による測定値)であった。また、ドラムの回転速度は25rpmとした。UV硬化を行う際、アルミニウムドラム内に棒状の金属ブロックを内包させた。また、UV硬化は30秒間の露光と120秒間の休止を繰り返し、通算7分間露光した。UV硬化後、130℃にて30分加熱乾燥した。結果、5μmの保護層を設け電子写真感光体を得た。

【0138】

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂溶液(ベッコライト M6401-50, 大日本インキ化学工業社製) 12重量部

メラミン樹脂溶液

(スーパーベッカミン G-821-60, 大日本インキ化学工業社製) 8重量部

酸化チタン(CR-EL 石原産業社製) 40重量部

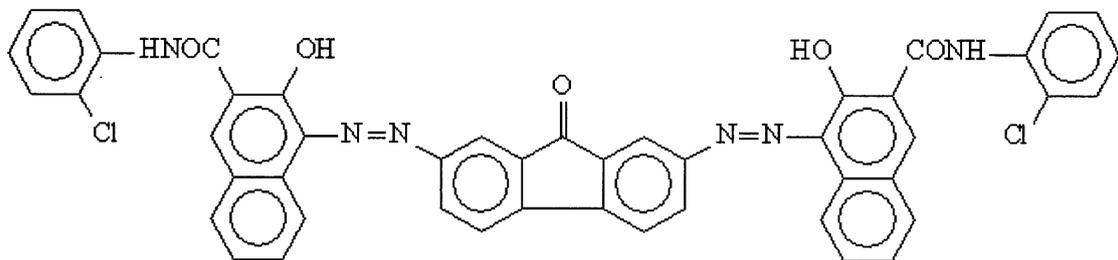
メチルエチルケトン 200重量部

【0139】

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造のビスアゾ顔料(リコー社製) 5重量部

【化8】



ポリビニルブチラール(XYHL, UCC社製) 1重量部

シクロヘキサノン 200重量部

メチルエチルケトン 80重量部

【0140】

〔電荷輸送層用塗工液〕

Z型ポリカーボネート(パンライトTS-2050, 帝人化成社製) 10重量部

下記構造の低分子電荷輸送物質 7重量部

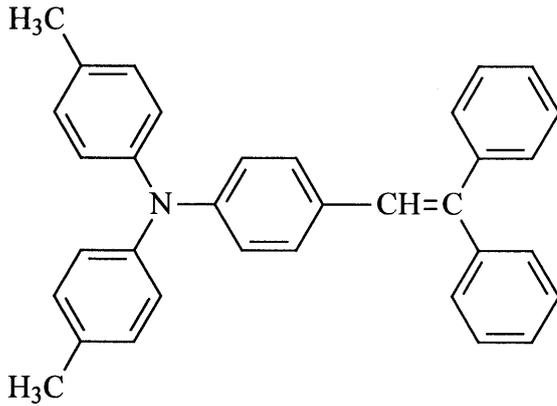
10

20

30

40

【化9】



10

テトラヒドロフラン 100重量部
 1%シリコンオイル(KF50-100CS、信越化学工業社製)テトラヒドロ
 フラン溶液 1重量部

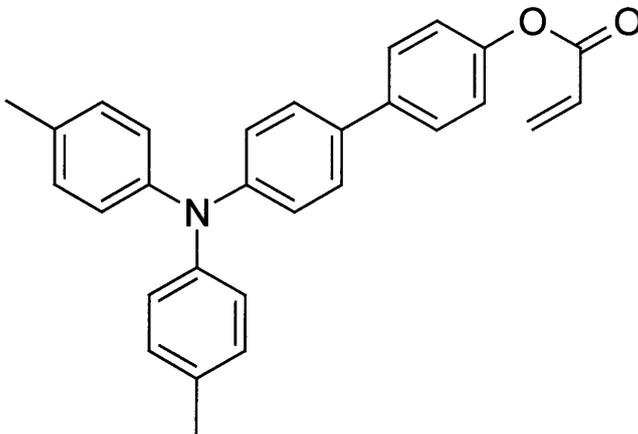
【0141】

〔保護層塗工液〕

下記構造の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 50重量部

【化10】

20



30

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
 トリメチロールプロパントリアクリレート
 (KAYARAD TMPTA、日本化薬社製) 25重量部

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
 ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ヘキサアクリレート
 (KAYARAD DPCA-120、日本化薬製) 25重量部

分子量：1947、官能基数：6官能、分子量/官能基数 = 325

40

光重合開始剤

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
 (イルガキュア184、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 5重量部

レベリング剤

アクリル基含有ポリエステル変性ポリジメチルシロキサンと
 プロポキシ変性-2-ネオペンチルグリコールジアクリレート混合物
 (BYK-UV3570、ビッケミー社製) 0.1重量部

潤滑性微粒子

テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体
 (MPE-056、三井デュボンフロロケミカル社製) 25.5重量部

50

フッ素系ハードコート剤

(セフルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分：60重量%、OH価：34mg KOH/g)

16重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

1重量部

テトラヒドロフラン

836重量部

【0142】

(評価方法)

(1) すり抜け強度測定

Imagio Neo C455の感光体セット(クリーニングブラシ、クリーニングブレード、帯電ローラークリーナー、潤滑剤(棒状のステアリン酸亜鉛)等が設けられている)のうち、クリーニングブラシと帯電ローラークリーナー、および棒状のステアリン酸亜鉛を取り除いたものをすり抜け強度測定用の感光体セットとした。取り付け位置はブラック現像ステーションにした。Imagio Neo C455の帯電ローラ印加バイアスのうち、DCバイアスを調整し、感光体の帯電電位を-700Vになるようにした。次いで、露光部電位が-250Vになるよう書き込み光量を調整した。この状態で種々、現像バイアスを変えてベタパターンを書き込ませた。転写前の感光体に入力されたトナーを透明粘着テープ(日東電工社、プリンタックC)で捕集し、捕集したテープの画像濃度を反射分光濃度計(キャノンアイテック社、X-RITE939)で測定し、この濃度が1.0となる現像バイアスに変更した。

10

次に、現像手段の開口部上端に2mm厚の線状のスポンジテープ(住友3M社、スコッチテープ4016)を介して、すり抜けトナーキャッチャー(厚さ1mmで8mm×310mmのフェルト(槌屋社製))を貼り合わせた(図8参照)。これを本体に装着した。

20

【0143】

クリーニングブレードはImagio Neo C455純正品の新品を取り付け、実施例1で得られた感光体ドラムを取り付けて、23.55%RH環境で画像濃度5%のA4サイズのテストパターン画像を連続50枚、コピー用紙(My Paper A4、NBSリコー社品)にプリントした。トナーは純正品の重合トナーを使用した。

プリント後、すり抜けトナーキャッチャーを回収し、これをイメージスキャナー(エプソン社、ES-8500)を用いてこの画像をデジタルデータ化した。スキャナーはズーム100%、カラードライバーによる色補正;1.0,出力800dpi,写真;800dpi,アンシャープマスク;中、8bitグレーの条件で画像データを読み取った。

30

この画像データをメディアサイバネティクス社イメージプロプラスVer3.0を用い、Pseudo-Colorコマンドで上限210,下限310、5分割の条件で、すり抜けトナーキャッチャーの画像濃度とその面積率を算出し、これらの総和をすり抜け強度として算出した。

すり抜け強度は、試験開始時と、以下の画像評価を行った後の電子写真感光体を用いて求めた。

画像評価前後のすり抜け強度は表1に示す。

【0144】

(2) 画像評価

40

以上のように作製した実施例1の電子写真感光体を実装用にした後、画像形成装置(imagio Neo C455、リコー社製)の全現像ステーションに搭載し、画素密度が600dpi×600dpiで8×8のマトリクス中に4ドット×4ドットを描いたハーフトーンパターンを連続5枚づつ印刷する条件で通算20万枚、コピー用紙(My Paper A4、NBSリコー社品)にプリントアウトした。感光体セットは全て棒状のステアリン酸亜鉛を取り除いた。

すり抜け強度が2.5となるようにクリーニングブレードに設けられている荷重用バネをばね荷重0.68N/mm、自由長14mm、内径5mmのSUS製のバネに変えた。

トナーと現像剤はImagio Neo C455純正品を使用した。

感光体ユニットは純正品を使用した。帯電ローラーの印加電圧はAC成分としてピーク

50

間電圧 1.5 kV、周波数 0.9 kHz を選択した。また、DC 成分は試験開始時の感光体の帯電電位が -700 V となるようなバイアスを設定し、試験終了に至るまでこの帯電条件で試験を行った。また、現像バイアスは -500 V とした。尚、この装置において、除電手段は設けていない。また、クリーニング手段は純正品を印刷枚数が 5 万枚毎に未使用品に変えて試験を行った。試験終了後、カラー用テストチャートを PPC 用紙 TYPE - 6200A3 に複写印刷した。試験環境は、23 / 55 % RH であった。

【0145】

カラー用テストチャート（リコー社、COLOR CHART C-5）のコピー画像について、余白の地肌汚れを 5 段階に評価した。結果を表 1 に示す。

- 5 ; 極めて優れている
- 4 ; 優れている
- 3 ; 問題なし
- 2 ; 僅かにくすんだ感触を受けるが実際の使用では問題ない
- 1 ; くすんだ感触を受ける。

10

【0146】

実施例 2

実施例 1 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤を下記に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 1 と同じものを用いた。

フッ素系ハードコート剤
 （セフルコート A402B、セントラル硝子社製）
 （固形分：55 重量%、OH 価：25 mg KOH / g） 16 重量部

20

【0147】

実施例 3

実施例 1 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤を下記に示すものに変更し、フッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 1 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子（MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製） 13.5 重量部
 フッ素系ハードコート剤
 （セフルコート A610X、セントラル硝子社製）
 （固形分：61 重量%、OH 価：48 mg KOH / g） 8 重量部
 イソシアネートモノマー（カレンズ AOI、昭和電工社製） 1 重量部
 テトラヒドロフラン 723 重量部

30

【0148】

実施例 4

実施例 1 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤を下記に示すものに変更し、フッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 1 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子（MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製） 9 重量部
 フッ素系ハードコート剤
 （モディパー F200、日本油脂社製）（固形分：30 重量%） 4 重量部
 イソシアネートモノマー（カレンズ AOI、昭和電工社製） 2 重量部
 テトラヒドロフラン 681 重量部

40

【0149】

実施例 5

実施例 1 における保護層塗工液に含まれる潤滑性微粒子を（MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製）25.5 重量部からポリエチレンワックス（BYK-CERA 社製、CERAFLOUR991）25.5 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様に試

50

験を行った。

【0150】

実施例6

実施例1における保護層塗工液に含まれる潤滑性微粒子を(MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製)25.5重量部からシリコン・アクリル共重合体(日信化学社製 シャリーヌR-170S)25.5重量部に変更した以外は実施例1と同様に試験を行った。

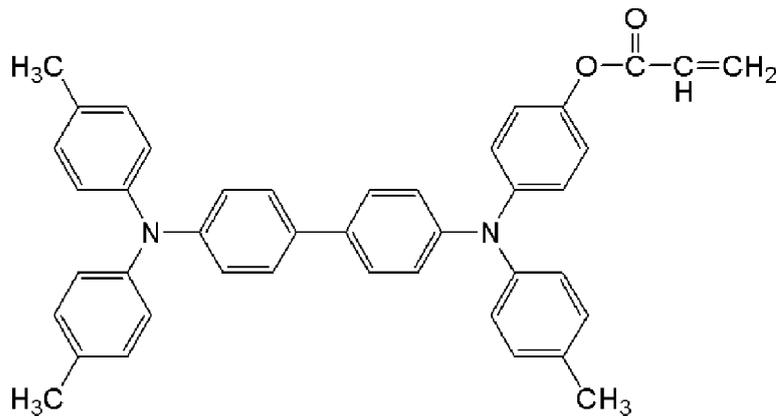
【0151】

実施例7

実施例1における保護層塗工液に含まれる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を下記構造の化合物に変更し、フッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を下記に示すものに変えた以外は実施例1と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例1と同じものを用いた。

下記構造の1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物 50重量部

【化11】



潤滑性微粒子(MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製)3.2重量部

フッ素系ハードコート剤

(セラルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分:60重量%、OH価:34mg KOH/g)

2重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

0.13重量部

テトラヒドロフラン

62.6重量部

【0152】

実施例8

実施例7における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例7と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例7と同じものを用いた。

潤滑性微粒子(MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製)95.7重量部

フッ素系ハードコート剤

(セラルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分:60重量%、OH価:34mg KOH/g)

60重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

3.8重量部

テトラヒドロフラン

149.9重量部

【0153】

実施例9

実施例7における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実

実施例 7 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 7 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6、三井デュポンフロロケミカル社製)	1 0 . 2 重量部
フッ素系ハードコート剤	
(セフラルコート A 1 0 1 E、セントラル硝子社製)	
(固形分 : 6 0 重量%、OH 価 : 3 4 m g K O H / g)	2 2 . 4 重量部
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I、昭和電工社製)	1 . 4 重量部
テトラヒドロフラン	7 8 8 重量部

【 0 1 5 4 】

実施例 1 0

10

実施例 7 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 7 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 7 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6、三井デュポンフロロケミカル社製)	2 3 . 8 重量部
フッ素系ハードコート剤	
(セフラルコート A 1 0 1 E、セントラル硝子社製)	
(固形分 : 6 0 重量%、OH 価 : 3 4 m g K O H / g)	9 . 6 重量部
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I、昭和電工社製)	0 . 6 重量部
テトラヒドロフラン	7 8 8 重量部

20

【 0 1 5 5 】

実施例 1 1

実施例 7 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 7 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 7 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子	
(M P E - 0 5 6、三井デュポンフロロケミカル社製)	1 3 . 6 重量部
フッ素系ハードコート剤	
(セフラルコート A 1 0 1 E、セントラル硝子社製)	
(固形分 : 5 5 重量%、OH 価 : 2 5 m g K O H / g)	3 . 2 重量部
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I、昭和電工社製)	0 . 2 重量部
テトラヒドロフラン	6 9 2 重量部

30

【 0 1 5 6 】

実施例 1 2

実施例 7 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 7 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 7 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6、三井デュポンフロロケミカル社製)	7 . 7 重量部
フッ素系ハードコート剤	
(セフラルコート A 1 0 1 E、セントラル硝子社製)	
(固形分 : 5 5 重量%、OH 価 : 2 5 m g K O H / g)	2 8 . 8 重量部
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I、昭和電工社製)	1 . 8 重量部
テトラヒドロフラン	8 1 2 重量部

40

【 0 1 5 7 】

実施例 1 3

実施例 2 における潤滑性微粒子を以下のものに変更した以外は実施例 2 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 2 と同じものを用いた。

ポリエチレンワックス (B Y K - C E R A 社製、C E R A F L O U R 9 9 1)	
---	--

50

25.5重量部

【0158】

実施例14

実施例3における潤滑性微粒子を以下のものに変更した以外は実施例3と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例3と同じものを用いた。

ポリエチレンワックス(BYK-CERA社製、CERAFLOUR991)

13.5重量部

【0159】

実施例15

実施例4における潤滑性微粒子を以下のものに変更した以外は実施例4と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例4と同じものを用いた。

ポリエチレンワックス(BYK-CERA社製、CERAFLOUR991)

9重量部

【0160】

実施例16

実施例7における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例7と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例7と同じものを用いた。

潤滑性微粒子(MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製) 31.9重量部

20

フッ素系ハードコート剤

(セラルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分:60重量%、OH価:34mg KOH/g)

120重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

7.5重量部

テトラヒドロフラン

1499重量部

【0161】

実施例17

実施例7における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例7と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例7と同じものを用いた。

潤滑性微粒子(MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製)

127.5重量部

フッ素系ハードコート剤

(セラルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分:60重量%、OH価:34mg KOH/g)

30重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

1.9重量部

テトラヒドロフラン

1499重量部

【0162】

実施例18

実施例7における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例7と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例7と同じものを用いた。

潤滑性微粒子(MPE-056、三井デュポンフロロケミカル社製) 1.1重量部

フッ素系ハードコート剤

(セラルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分:60重量%、OH価:34mg KOH/g)

4重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

0.25重量部

テトラヒドロフラン

626重量部

50

【 0 1 6 3 】

実施例 1 9

実施例 7 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 7 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 7 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6 、 三井デュボンフロロケミカル社製)	4 . 3 重量部	
フッ素系ハードコート剤		
(セフラルコート A 1 0 1 E 、 セントラル硝子社製)		
(固形分 : 6 0 重量 % 、 O H 価 : 3 4 m g K O H / g)	1 重量部	10
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I 、 昭和電工社製)	0 . 0 6 重量部	
テトラヒドロフラン	6 2 6 重量部	

【 0 1 6 4 】

実施例 2 0

実施例 7 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーとテトラヒドロフランの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 7 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 7 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6 、 三井デュボンフロロケミカル社製)	2 5 . 5 重量部	
フッ素系ハードコート剤		20
(セフラルコート A 1 0 1 E 、 セントラル硝子社製)		
(固形分 : 6 0 重量 % 、 O H 価 : 3 4 m g K O H / g)	1 6 重量部	
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I 、 昭和電工社製)	1 重量部	
テトラヒドロフラン	8 3 6 重量部	

【 0 1 6 5 】

比較例 1

実施例 1 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 1 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6 、 三井デュボンフロロケミカル社製)	2 5 . 5 重量部	30
フッ素系ハードコート剤		
(ディフェンサ E x p . T F - 3 0 2 6 、 大日本インキ化学工業社製)		
(固形分 : 5 5 重量 %)	1 7 重量部	
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I 、 昭和電工社製)	0 重量部	

【 0 1 6 6 】

比較例 2

実施例 1 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 1 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6 、 三井デュボンフロロケミカル社製)	4 2 . 5 重量部	40
フッ素系ハードコート剤		
(セフラルコート A 1 0 1 E 、 セントラル硝子社製)		
(固形分 : 6 0 重量 % 、 O H 価 : 3 4 m g K O H / g)	0 重量部	
イソシアネートモノマー (カレンズ A O I 、 昭和電工社製)	0 重量部	

【 0 1 6 7 】

比較例 3

実施例 1 における保護層塗工液に含まれるフッ素系ハードコート剤と潤滑性微粒子とイソシアネートモノマーの組成を以下に示すものに変更した以外は実施例 1 と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例 1 と同じものを用いた。

潤滑性微粒子 (M P E - 0 5 6 、 三井デュボンフロロケミカル社製)	0 重量部	50
--	-------	----

フッ素系ハードコート剤

(セラルコートA101E、セントラル硝子社製)

(固形分：60重量%、OH価：34mg KOH/g)

40重量部

イソシアネートモノマー(カレンズAOI、昭和電工社製)

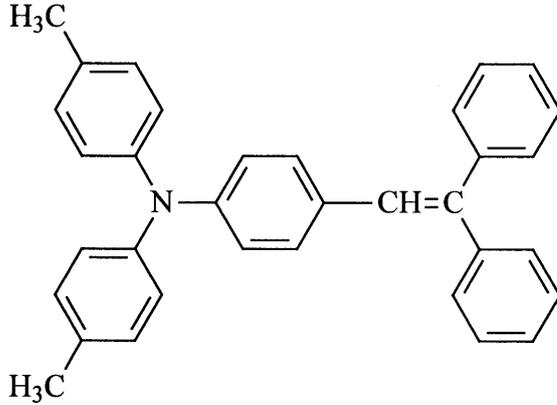
2.5重量部

【0168】

比較例4

実施例1における保護層塗工液に含まれる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を下記に示すものに変えた以外は実施例1と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例1と同じものを用いた。

【化12】

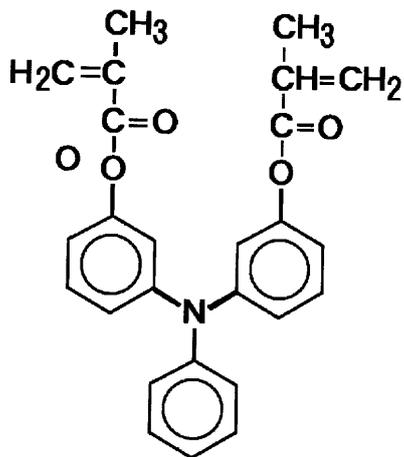


【0169】

比較例5

実施例1における保護層塗工液に含まれる1官能の電荷輸送性構造を有するラジカル重合性化合物を下記に示すものに変えた以外は実施例1と同様に試験を行った。クリーニングブレードの荷重用のパネも実施例1と同じものを用いた。

【化13】



【0170】

以上のようにして得られた実施例1～20、および比較例1～5によって得られた画像評価結果をすり抜け強度と合わせて以下に記す。なお、すり抜け強度は小さいものほど良好であり、画像評価ランクは値の大きいものほど良好である。

10

20

30

40

【表 1】

	初期 すり抜け強度	20万枚出力後 すり抜け強度	20万枚出力後 画像ランク
実施例1	30	95	4
実施例2	45	90	4
実施例3	40	95	4
実施例4	30	100	4
実施例5	35	80	4
実施例6	40	90	4
実施例7	55	130	3
実施例8	50	135	3
実施例9	60	125	3
実施例10	55	120	3
実施例11	70	120	3
実施例12	55	120	3
実施例13	45	90	4
実施例14	40	95	4
実施例15	45	95	4
実施例16	50	130	2
実施例17	55	135	2
実施例18	60	140	2
実施例19	60	135	2
実施例20	50	115	3
比較例1	95	185	1
比較例2	95	190	1
比較例3	100	185	1
比較例4	85	200	1
比較例5	60	180	1

10

20

感光体保護層に潤滑剤微粒子と分子内にウレタン結合を有するフッ素系UV硬化型ハードコート剤を適当な量比で配合することで、感光体表面の摩擦係数を下げることができ、
クリーニング性に優れた良好な画像を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0171】

【図1】本発明に係る画像形成装置の例を示す模式断面図。

【図2】本発明に係る画像形成装置の別の例を示す模式断面図。

【図3】本発明に係るプロセスカートリッジの例を示す模式断面図。

【図4】本発明に係る画像形成装置の別の例を示す模式断面図。

【図5】本発明に係る画像形成装置の別の例を示す模式断面図。

【図6】本発明に係る画像形成装置の別の例を示す模式断面図。

【図7】本発明に係る電子写真感光体の層構成を示す断面図。

40

【図8】すり抜け強度を測定する際のすり抜けトナーキャッチャーの取り付け位置を示す図。

【符号の説明】

【0172】

1 1・・・電子写真感光体

1 2・・・帯電手段

1 3・・・露光手段

1 4・・・現像手段

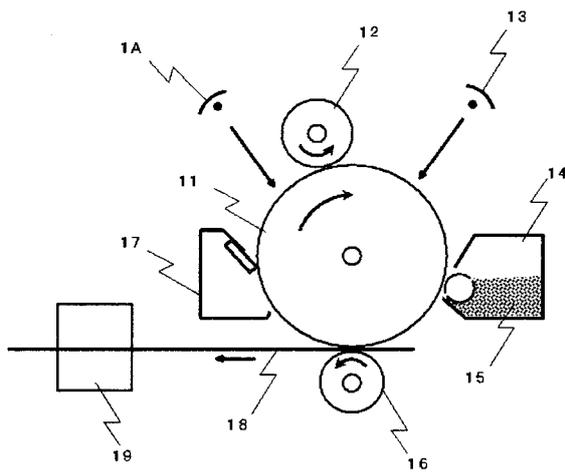
1 5・・・トナー

1 6・・・転写手段

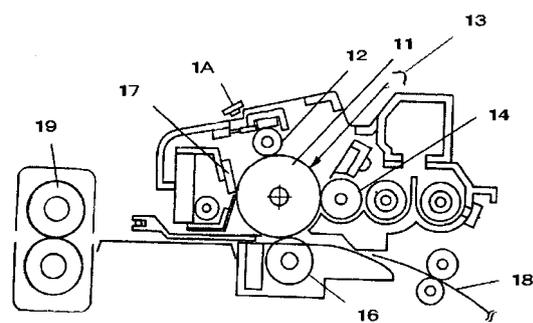
50

- 17・・・クリーニング手段
- 18・・・印刷メディア（印刷用紙、OHP用スライド）
- 19・・・定着手段
- 1A・・・除電手段
- 1B・・・クリーニング前露光手段
- 1C・・・駆動手段
- 1D・・・第1の転写手段
- 1E・・・第2の転写手段
- 1F・・・中間転写体
- 21・・・導電性支持体
- 22・・・電荷ブロッキング層
- 24・・・下引き層
- 25・・・電荷発生層
- 26・・・電荷輸送層
- 28・・・架橋型樹脂保護層

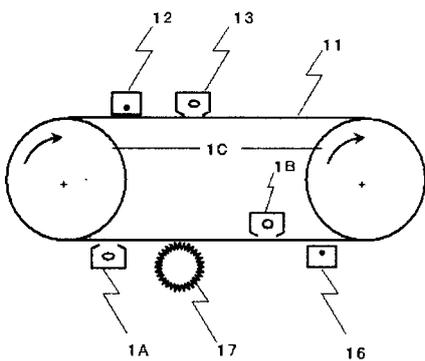
【図1】



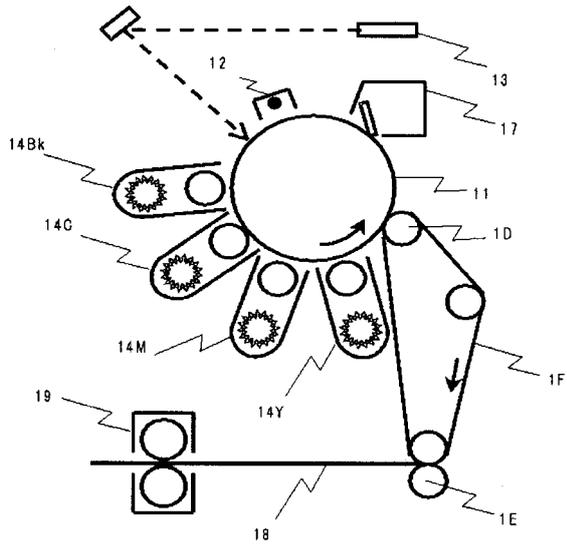
【図3】



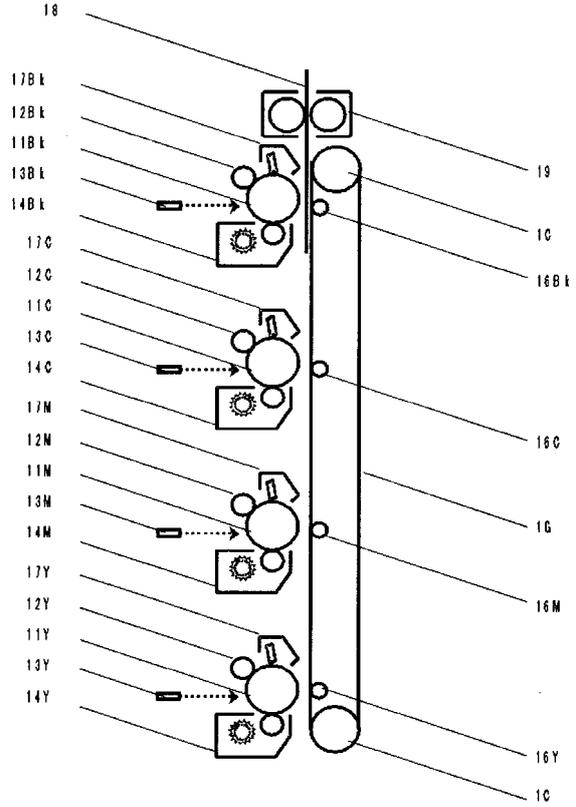
【図2】



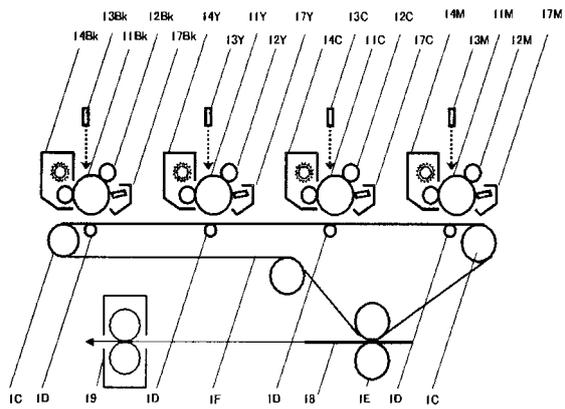
【 図 4 】



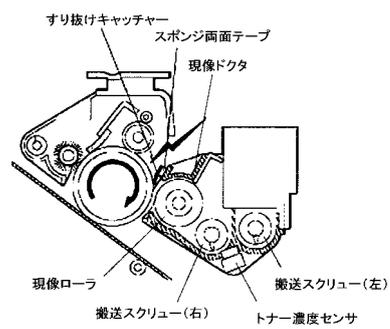
【 図 5 】



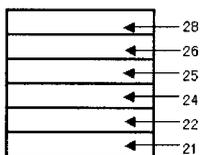
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 田村 宏
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 生野 弘
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 紙 英利
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 藤原 由貴男
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2005-227742(JP,A)
特開2001-166510(JP,A)
特開平05-197183(JP,A)
特開2004-045859(JP,A)
特開2003-186225(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/00 - 5/16