

(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2010-181540

(P2010-181540A)

(43) 公開日 平成22年8月19日(2010.8.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 5/07 (2006.01)</b>	G03G 5/07 103	2H068
<b>G03G 5/147 (2006.01)</b>	G03G 5/147	
<b>G03G 5/05 (2006.01)</b>	G03G 5/147 502	
<b>G03G 5/06 (2006.01)</b>	G03G 5/05 101	
	G03G 5/06 312	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 51 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-23638 (P2009-23638)  
 (22) 出願日 平成21年2月4日(2009.2.4)

(71) 出願人 000005496  
 富士ゼロックス株式会社  
 東京都港区赤坂九丁目7番3号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100085279  
 弁理士 西元 勝一  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 坂下 博一  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士  
 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【課題】表面に傷が付きにくく、抵抗の低下が抑制されることにより、濃度ムラや画像欠陥の発生が抑制された画像が長期に渡り得られる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】導電性基体と前記導電性基体表面に設けた感光層とを有し、前記感光層の最表面層は、グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-SH、及び-COOHから選択される置換基を少なくとも2つ持つ電荷輸送性材料の少なくとも1種とを用いた架橋物を含んで構成され、該電荷輸送性材料の含有量が90質量%以上99質量%以下であり、X線光電子分光法により測定した、表面における酸素の組成比A(atm%)と、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比B(atm%)とが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

式(1)

$$B \times 2 < A < B \times 4$$

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性基体と、  
前記導電性基体表面に設けた感光層と、  
を有し、

前記感光層の最表面層は、グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、及び $-COOH$ から選択される置換基を少なくとも2つ持つ電荷輸送性材料の少なくとも1種とを用いた架橋物を含んで構成され、該電荷輸送性材料の含有量が90質量%以上99質量%以下であり、X線光電子分光法により測定した、表面における酸素の組成比A(atm%)と、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比B(atm%)とが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

式(1)

$$B \times 2 < A < B \times 4$$

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表面に残存するトナーを除去するトナー除去手段からなる群より選ばれる少なくとも一種と、を備えることを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、

帯電した前記電子写真感光体に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段と、

前記トナー像を被転写体に転写する転写手段と、

前記電子写真感光体の表面に残存するトナーを除去するトナー除去手段と、

を備え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、電子写真感光体、プロセスカートリッジ、及び画像形成装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真方式の画像形成装置は、一般的には次の如く構成、及びプロセスを有するものである。すなわち、電子写真感光体表面を帯電手段で所定の極性及び電位に帯電させ、帯電後の電子写真感光体表面を、像露光により選択的に除電することにより静電潜像を形成させた後、現像手段で該静電潜像にトナーを付着させることにより、潜像をトナー像として現像し、トナー像を転写手段で被転写媒体に転写させることにより、画像形成物として排出させる。

## 【0003】

近年、電子写真感光体は、高速、かつ高印字品質が得られるという利点を有するため、複写機及びレーザービームプリンター等の分野において著しく利用されている。これら画像形成装置において用いられる電子写真感光体として、従来からのセレン、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、硫化カドミウム等無機光導電材料を用いた電子写真感光体に比べ、安価で製造性及び廃棄性の点で優れた利点を有する有機光導電材料を用いた有機感光体が主流を占めるようになってきている。

## 【0004】

10

20

30

40

50

一方、電子写真感光体の表面層として保護層を設けることが提案されている。該保護層を形成する材料系としては、例えば、導電粉をフェノール樹脂に分散したもの（例えば、特許文献1参照）、連鎖重合性材料によるもの（例えば、特許文献2参照）がそれぞれ提案されている。また、保護層中に電荷輸送材を含有させた感光体を用いた画像形成装置が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、感光層に酸化防止剤を含有させた感光体（例えば、特許文献4参照）、表面層の酸素ガス透過係数を特定した感光体（例えば、特許文献5参照）がそれぞれ提案されている。

【特許文献1】特許第3287678号公報

【特許文献2】特開2005-234546号公報

【特許文献3】特開2006-85033号公報

【特許文献4】特開平6-332216号公報

【特許文献5】特許第3939775号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、表面に傷が付きにくく、抵抗の低下が抑制されることにより、濃度ムラや画像欠陥の発生が抑制された画像が長期に渡り得られる電子写真感光体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

請求項1に係る発明は、

導電性基体と、

前記導電性基体表面に設けた感光層と、

を有し、

前記感光層の最表面層は、グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、及び $-COOH$ から選択される置換基を少なくとも2つ持つ電荷輸送性材料の少なくとも1種とを用いた架橋物を含んで構成され、該電荷輸送性材料の含有量が90質量%以上99質量%以下であり、X線光電子分光法により測定した、表面における酸素の組成比A(atm%)と表面から20nmの深さにおける酸素の組成比B(atm%)とが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする電子写真感光体である。

式(1)

$$B \times 2 < A < B \times 4$$

【0007】

請求項2に係る発明は、

請求項1に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段、前記電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段、及び、前記電子写真感光体の表面に残存するトナーを除去するトナー除去手段からなる群より選ばれる少なくとも一種と、を備えることを特徴とするプロセスカートリッジである。

【0008】

請求項3に係る発明は、

請求項1に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、

帯電した前記電子写真感光体に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

前記電子写真感光体に形成された静電潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段と、

前記トナー像を被転写体に転写する転写手段と、

前記電子写真感光体の表面に残存するトナーを除去するトナー除去手段と、

10

20

30

40

50

を備えることを特徴とする画像形成装置である。

【発明の効果】

【0009】

請求項1に係る発明によれば、表面の酸素比率が制御されていない場合に比べ、表面に傷が付きにくく、抵抗の低下が抑制されることにより、濃度ムラや画像欠陥の発生が抑制された画像が長期に渡り得られる電子写真感光体が提供される。

請求項2に係る発明によれば、表面の酸素比率が制御されている感光体を備えていない場合に比べ、濃度ムラや画像欠陥の発生が抑制された画像が長期に渡り得られる。

請求項3に係る発明によれば、表面の酸素比率が制御されている感光体を備えていない場合に比べ、濃度ムラや画像欠陥の発生が抑制された画像が長期に渡り得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

(電子写真感光体)

本実施形態に係る電子写真感光体(以下、「本実施形態に係る感光体」という場合がある。)は、導電性基体と、前記導電性基体表面に設けた感光層と、を有し、前記感光層の最表面層は、グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-SH、及び-COOHから選択される置換基を少なくとも2つ持つ電荷輸送性材料の少なくとも1種とを用いた架橋物を含んで構成され、該電荷輸送性材料の含有量が90質量%以上99質量%以下であり、X線光電子分光法により測定した、表面における酸素の組成比A(atm%)と表面から20nmの深さにおける酸素の組成比B(atm%)とが、下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする。

20

式(1)

$$B \times 2 < A < B \times 4$$

【0011】

本実施形態に係る電子写真感光体では、上記構成とすることで、グアナミン化合物やメラミン化合物と、特定の官能基(-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-SH、及び-COOHから選択される置換基)を複数有する電荷輸送性材料(以下、「特定の電荷輸送性材料」という場合がある。)とにより、架橋部位(架橋サイト)が多官能化でき、高度に架橋され、機械的強度が増すと共に、電荷輸送性材料の量を従来の最表面層に比べて多くなり、この高度に架橋させた状態を維持しつつ電気特性(感度)が良好に保たれる。

30

また、最表面層のごく表面の酸素量を制御することにより、最表面層に電荷輸送性材料が多く含まれる場合でも高酸化性ガスによる画質欠陥の発生が抑制される。この理由は明確ではないが、以下のように考えられる。高酸化性ガスは電荷輸送性材料と接触すると酸化物を生成するのではなく、電子のみを引き抜き電荷輸送性材料を劣化(低抵抗化)させるのに対して、表面の電荷輸送物質が適度に酸素を含有することにより、酸化物を形成し安定化(多少の高抵抗化)する。このためその後高酸化性ガスが接触しても電子が引き抜かれにくくなり、画質欠陥の発生が抑制される。

従って、本実施形態に係る電子写真感光体では、上記効果を奏されるものと推測される。

【0012】

40

以下、図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付することとし、重複する説明は省略する。

【0013】

(電子写真感光体)

以下、本実施形態に係る電子写真感光体について説明する。

図1は、本実施形態に係る電子写真用感光体の一例を示す模式断面図である。図2及び図3はそれぞれ本実施形態に係る電子写真用感光体の他の例を示す模式断面図である。

【0014】

図1に示す電子写真感光体7は、導電性基体4上に下引層1が設けられ、その上に電荷発生層2、電荷輸送層3、保護層5が順次形成された感光層が設けられている。

50

## 【0015】

図2に示す電子写真感光体7は、図1に示す電子写真感光体7と同様に電荷発生層2と電荷輸送層3とに機能が分離された感光層を備えるものである。また、図3に示す電子写真感光体7は、電荷発生材料と電荷輸送材料とを同一の層(単層型感光層6(電荷発生/電荷輸送層))に含有するものである。

## 【0016】

図2に示す電子写真感光体7においては、導電性基体4上に下引層1が設けられ、その上に電荷輸送層3、電荷発生層2、保護層5が順次形成された感光層が設けられている。また、図3に示す電子写真感光体7においては、導電性基体4上に下引層1が設けられ、その上に単層型感光層6、保護層5が順次形成された感光層が設けられている。

10

## 【0017】

そして、上記図1、図2及び図3に示す電子写真感光体7において、保護層5が本実施形態における最表面層に相当する。なお、図1、図2及び図3に示す電子写真感光体において、下引層は設けても設けなくてもよい。

## 【0018】

以下、代表例として図1に示す電子写真感光体7に基づいて、各要素について説明する。

## 【0019】

## &lt;導電性基体&gt;

導電性基体4としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等の金属又は合金を用いて構成される金属板、金属ドラム、及び金属ベルト、又は、導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布、蒸着又はラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。ここで、「導電性」とは体積抵抗率が $10^{-3}$  cm未満であることをいう。尚、本明細書における体積抵抗率は25における体積抵抗率である。

20

## 【0020】

電子写真感光体7がレーザープリンターに使用される場合、レーザー光を照射する際に生じる干渉縞を防止するために、導電性基体4の表面は、中心線平均粗さRaで $0.04\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下に粗面化することが望ましい。Raが $0.04\mu\text{m}$ 未満であると、鏡面に近くなるので干渉防止効果が不十分となる場合があり、Raが $0.5\mu\text{m}$ を越えると、被膜を形成しても画質が粗くなる場合がある。なお、非干渉光を光源に用いる場合には、干渉縞防止の粗面化は特に必要なく、導電性基体4表面の凹凸による欠陥の発生が防げるため、より長寿命化に適する。

30

## 【0021】

粗面化の方法としては、研磨剤を水に懸濁させて支持体に吹き付けることによって行う湿式ホーニング、又は回転する砥石に支持体を圧接し、連続的に研削加工を行うセンタレス研削、陽極酸化処理等が望ましい。

## 【0022】

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

40

## 【0023】

陽極酸化膜の膜厚については、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下が望ましい。この膜厚が $0.3\mu\text{m}$ 未満であると、注入に対するバリア性が乏しく効果が不十分となる場合がある。一方、 $15\mu\text{m}$ を超えると、繰り返し使用による残留電位の上昇を招く場合がある。

50

## 【0024】

また、導電性基体4には、リン酸、クロム酸及びフッ酸を含む酸性水溶液による処理又はペーサイト処理を施してもよい。リン酸、クロム酸及びフッ酸を含む酸性処理液による処理は以下のようにして実施される。先ず、酸性処理液を調製する。酸性処理液におけるリン酸、クロム酸及びフッ酸の配合割合は、リン酸が10質量%以上11質量%以下の範囲、クロム酸が3質量%以上5質量%以下の範囲、フッ酸が0.5質量%以上2質量%以下の範囲が望ましく、これらの酸全体の濃度は13.5質量%以上18質量%以下の範囲が望ましい。処理温度は42以上48以下が望ましいが、処理温度を高く保つことにより、当該処理温度の範囲よりも低い場合に比べ層速く、かつ厚い被膜が形成される。被膜の膜厚は、0.3 $\mu\text{m}$ 以上15 $\mu\text{m}$ 以下が望ましい。0.3 $\mu\text{m}$ 未満であると、注入に対するバリア性が乏しく効果が不十分となる場合がある。他方、15 $\mu\text{m}$ を超えると、繰り返し使用による残留電位の上昇を招く場合がある。

10

## 【0025】

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

20

## 【0026】

<下引層>

下引層1は、例えば、結着樹脂に無機粒子を含有して構成される。

無機粒子としては、粉体抵抗(体積抵抗率)が $10^2 \cdot \text{cm}$ 以上 $10^{11} \cdot \text{cm}$ 以下のものが望ましく用いられる。これは下引層1がリーク耐性、キャリアブロック性獲得のために適切な抵抗を有していることが望ましいためである。なお、上記無機粒子の粉体抵抗が $10^2 \cdot \text{cm}$ よりも低いと、十分なリーク耐性が得られない場合があり、 $10^{11} \cdot \text{cm}$ よりも高いと、残留電位上昇を引き起こしてしまう場合がある。

## 【0027】

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

30

## 【0028】

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

## 【0029】

また、無機粒子としては、BET法による比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものが望ましく用いられる。比表面積値が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満のものは帯電性低下を招きやすく、良好な電子写真特性を得にくい場合がある。

40

## 【0030】

さらに無機粒子とアクセプター性化合物を含有させることで電気特性の長期安定性、キャリアブロック性に優れたものが得られる。アクセプター性化合物としては所望の特性が得られるものならばいかなるものでも使用可能であるが、クロラニル、プロモアニル等のキノン系化合物、テトラシアキノジメタン系化合物、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールや2,5-ビス(4-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルジフ

50

ェノキノン等のジフェノキノン化合物等の電子輸送性物質などが望ましく、特にアントラキノン構造を有する化合物が望ましい。さらに、ヒドロキシアントラキノン系化合物、アミノアントラキノン系化合物、アミノヒドロキシアントラキノン系化合物等、アントラキノン構造を有するアクセプター性化合物が望ましく用いられ、具体的にはアントラキノン、アリザリン、キニザリン、アントラルフィン、ブルプリン等が挙げられる。

#### 【0031】

これらのアクセプター性化合物の含有量は所望の特性が得られる範囲であれば任意に設定してもよいが、無機粒子に対して0.01質量%以上20質量%以下の範囲で含有することが望ましい。さらに電荷蓄積防止と無機粒子の凝集を防止する観点から0.05質量%以上10質量%以下の範囲で含有することが望ましい。無機粒子の凝集は、導電路形成にバラツキが生じやすくなり、繰り返し使用時に残留電位の上昇など維持性の悪化を招きやすくなるだけでなく、黒点などの画質欠陥を引き起こす原因となる場合がある。

10

#### 【0032】

アクセプター化合物は、下引層1の塗布時に添加するだけでもよいし、無機粒子表面にあらかじめ付着させておいてもよい。無機粒子表面にアクセプター化合物を付与させる方法としては、乾式法、又は、湿式法が挙げられる。

#### 【0033】

乾式法にて表面処理を施す場合には無機粒子をせん断力の大きなミキサ等で攪拌しながら、直接又は有機溶媒に溶解させたアクセプター化合物を滴下、乾燥空気や窒素ガスとともに噴霧させることによってバラツキが生じることなく処理される。添加又は噴霧する際には溶剤の沸点以下の温度で行われることが望ましい。溶剤の沸点以上の温度で噴霧すると、バラツキが生じることなく攪拌される前に溶剤が蒸発し、アクセプター化合物が局部的にかたまってしまいバラツキのない処理ができにくくなる場合がある。添加又は噴霧した後、さらに100以上で焼き付けを行ってもよい。焼き付けは所望の電子写真特性が得られる温度、時間であれば任意の範囲で実施される。

20

#### 【0034】

湿式法としては、無機粒子を溶剤中で攪拌、超音波、サンドミルやアトライター、ボールミル等を用いて分散し、アクセプター化合物を添加し攪拌又は分散したのち、溶剤除去することでバラツキが生じることなく処理される。溶剤除去方法はろ過又は蒸留により除去される。溶剤除去後にはさらに100以上で焼き付けを行ってもよい。焼き付けは所望の電子写真特性が得られる温度、時間であれば任意の範囲で実施される。湿式法においては表面処理剤を添加する前に無機粒子含有水分を除去することもでき、その例として表面処理に用いる溶剤中で攪拌加熱しながら除去する方法、溶剤と共沸させて除去する方法を用いてもよい。

30

#### 【0035】

また、無機粒子はアクセプター化合物を付与する前に表面処理を施してもよい。表面処理剤としては所望の特性が得られるものであればよく、公知の材料から選択される。例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、界面活性材等が挙げられる。特に、シランカップリング剤は良好な電子写真特性を与えるため望ましく用いられる。さらにアミノ基を有するシランカップリング剤は下引層1に良好なブロッキング性を与えるため望ましく用いられる。

40

#### 【0036】

アミノ基を有するシランカップリング剤としては所望の電子写真感光体特性を得られるものであればいかなる物でも用いてもよいが、具体的例としては - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N - ビス( - ヒドロキシエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0037】

また、シランカップリング剤は2種以上混合して使用してもよい。前記アミノ基を有す

50

るシランカップリング剤と併用して用いてもよいシランカップリング剤の例としてはビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル-トリス( $\gamma$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス( $\gamma$ -ヒドロキシエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロルプロピルトリメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0038】

表面処理方法は公知の方法であればいかなる方法でも使用可能であるが、乾式法又は湿式法を用いることがよい。また、アクセプター付与とカップリング剤等による表面処理を同時に行ってもよい。

#### 【0039】

下引層1中の無機粒子に対するシランカップリング剤の量は所望の電子写真特性が得られる量であれば任意に設定されるが分散性向上の観点から、無機粒子に対して0.5質量%以上10質量%以下が望ましい。

#### 【0040】

下引層1に含有される結着樹脂としては、良好な膜が形成されるもので、かつ所望の特性が得られるものであれば公知のいかなるものでも使用可能であるが、例えばポリビニルブチラル等のアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の公知の高分子樹脂化合物、また電荷輸送性基を有する電荷輸送性樹脂やポリアニン等の導電性樹脂等を用いられる。中でも上層の塗布溶剤に不溶な樹脂が望ましく用いられ、特にフェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が望ましく用いられる。これらを2種以上組み合わせる場合には、その混合割合は、必要に応じて設定される。

#### 【0041】

下引層形成用塗布液中のアクセプター性を付与した金属酸化物とバインダー樹脂、又は無機粒子とバインダー樹脂との比率は所望する電子写真感光体特性を得られる範囲で任意に設定される。

#### 【0042】

下引層1中には電気特性向上、環境安定性向上、画質向上のために種々の添加物を用いてもよい。添加物としては、多環縮合系、アゾ系等の電子輸送性顔料、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いられる。シランカップリング剤は金属酸化物の表面処理に用いられるが、添加剤としてさらに塗布液に添加して用いてもよい。ここで用いられるシランカップリング剤の具体例としてはビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル-トリス( $\gamma$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス( $\gamma$ -ヒドロキシエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロルプロピルトリメトキシシラン等である。ジルコニウムキレート化合物の例として、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコ

10

20

30

40

50

ニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシド等が挙げられる。

【0043】

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

10

【0044】

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

これらの化合物は単独に若しくは複数の化合物の混合物又は重縮合物として用いてもよい。

20

【0045】

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

【0046】

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

30

【0047】

分散方法としては、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカーなどの公知の方法を用いられる。さらにこの下引層1を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法を用いられる。

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

40

【0048】

また、下引層1は、ピッカース硬度が35以上とされていることが望ましい。

さらに、下引層1は、所望の特性が得られるのであれば、いかなる厚さに設定されるが、厚さが15  $\mu\text{m}$ 以上が望ましく、さらに望ましくは15  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下とされていることが望ましい。

【0049】

下引層1の厚さが15  $\mu\text{m}$ 未満であるときには、十分な耐リーク性能を得ることができず、また50  $\mu\text{m}$ 以上であるときには長期使用した場合には残留電位が残りやすくなるため画像濃度異常を招きやすい欠点がある。

【0050】

50

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

【0051】

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

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

【0052】

< 電荷発生層 >

電荷発生層 2 は電荷発生材料及び結着樹脂を含有する層である。

電荷発生材料としては、ビスアゾ、トリスアゾ等のアゾ顔料、ジプロモアントアントロン等の縮環芳香族顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料、酸化亜鉛、三方晶系セレン等が挙げられる。これらの中でも、近赤外域のレーザー露光に対しては、金属及又は無金属フタロシアニン顔料が望ましく、特に、特開平 5 - 263007 号公報、特開平 5 - 279591 号公報等が開示されたヒドロキシガリウムフタロシアニン、特開平 5 - 98181 号公報等が開示されたクロロガリウムフタロシアニン、特開平 5 - 140472 号公報、特開平 5 - 140473 号公報等が開示されたジクロロスズフタロシアニン、特開平 4 - 189873 号公報等が開示されたチタニルフタロシアニンがより望ましい。また、近紫外域のレーザー露光に対してはジプロモアントアントロン等の縮環芳香族顔料、チオインジゴ系顔料、ポルフィラジン化合物、酸化亜鉛、三方晶系セレン等がより望ましい。

【0053】

電荷発生層 2 に使用される結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択され、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシラン等の有機光導電性ポリマーから選択してもよい。望ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノール類と芳香族 2 価カルボン酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等が挙げられる。これらの結着樹脂は 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いられる。電荷発生材料と結着樹脂の配合比は質量比で 10 : 1 から 1 : 10 までの範囲内であることが望ましい。ここで、「絶縁性」とは体積抵抗率が  $10^{13}$  cm 以上であることをいう。

【0054】

電荷発生層 2 は、上記電荷発生材料及び結着樹脂を所定の溶剤中に分散した塗布液を用いて形成される。

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

【0055】

また、電荷発生材料及び結着樹脂を溶剤中に分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いられる。これらの分散方法により、分散による電荷発生材料の結晶型の変化が防止される。さらにこの分散の際、電荷発生材料の平均粒径を  $0.5 \mu\text{m}$  以下、望ましくは  $0.3 \mu\text{m}$  以下、さらに望ましくは  $0.15 \mu\text{m}$  以下にすることが有効である。

【0056】

10

20

30

40

50

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

このようにして得られる電荷発生層2の膜厚は、望ましくは0.1 μm以上5.0 μm以下、さらに望ましくは0.2 μm以上2.0 μm以下である。

【0057】

<電荷輸送層>

電荷輸送層3は、電荷輸送材料と結着樹脂を含有して、又は高分子電荷輸送材料を含有して形成される。

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

10

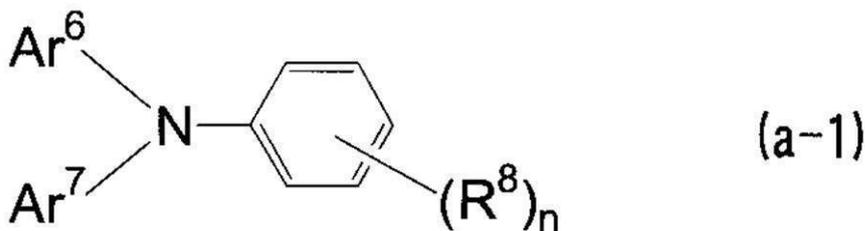
【0058】

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

20

【0059】

【化1】



30

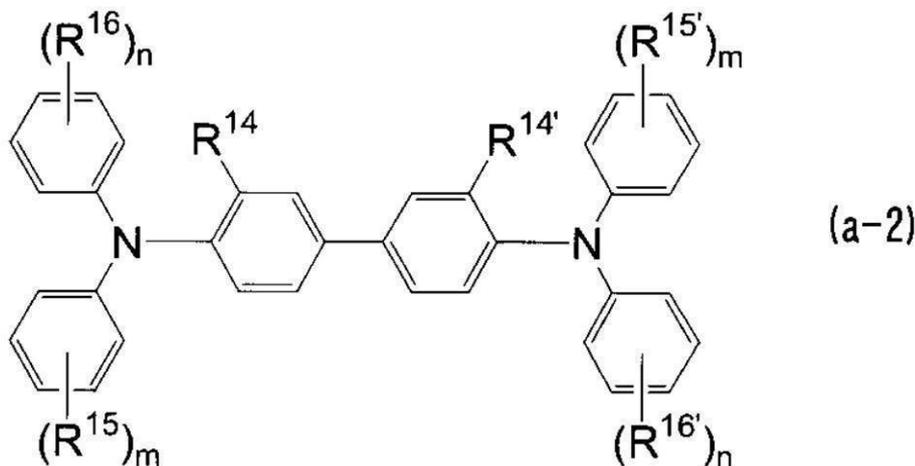
【0060】

(構造式(a-1)中、R<sup>8</sup>は、水素原子又はメチル基を示す。nは1又は2を示す。Ar<sup>6</sup>及びAr<sup>7</sup>は各々独立に置換若しくは未置換のアリール基、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(R<sup>9</sup>)=C(R<sup>10</sup>)(R<sup>11</sup>)、又は-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-CH=C(R<sup>12</sup>)(R<sup>13</sup>)を示し、R<sup>9</sup>乃至R<sup>13</sup>はそれぞれ独立に水素原子、置換若しくは未置換のアルキル基、又は置換若しくは未置換のアリール基を表す。置換基としてはハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、又は炭素数1以上3以下のアルキル基で置換された置換アミノ基を示す。)

40

【0061】

## 【化 2】



10

## 【0062】

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

20

## 【0063】

ここで、上記構造式(a-1)で示されるトリアリールアミン誘導体、及び上記構造式(a-2)で示されるベンジジン誘導体のうち、特に、「 $-C_6H_4-CH=CH-CH=C(R^{12})(R^{13})$ 」を有するトリアリールアミン誘導体、及び「 $-CH=CH-CH=C(R^{20})(R^{21})$ 」を有するベンジジン誘導体が、電荷移動度、保護層との接着性、前画像の履歴が残ることで生じる残像(以下、「ゴースト」という場合がある)などの観点で優れ望ましい。

30

## 【0064】

電荷輸送層3に用いる結着樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、シリコーンアルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等が挙げられる。また、上述のように、特開平8-176293号公報、特開平8-208820号公報に開示されているポリエステル系高分子電荷輸送材等高分子電荷輸送材を用いてもよい。これらの結着樹脂は1種を単独で又は2種以上を混合して用いられる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は質量比で10:1から1:5までが望ましい。

40

## 【0065】

特に、結着樹脂としては、特に限定しないが、粘度平均分子量50000以上80000以下のポリカーボネート樹脂、及び粘度平均分子量50000以上80000以下のポリアリレート樹脂の少なくとも1種が良好な成膜が得やすいことから望ましい。

## 【0066】

50

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

【0067】

電荷輸送層3は、上記構成材料を含有する電荷輸送層形成用塗布液を用いて形成される。電荷輸送層形成用塗布液に用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を単独又は2種以上混合して用いられる。また、上記各構成材料の分散方法としては、公知の方法が使用される。

10

【0068】

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

【0069】

電荷輸送層3の膜厚は、望ましくは5 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下、より望ましくは10 $\mu$ m以上30 $\mu$ m以下である。

20

【0070】

<保護層>

保護層5は、電子写真感光体7における最表面層であり、最表面の磨耗、傷などに対する耐性を持たせ、且つ、トナーの転写効率を上げるために設けられる層である。

【0071】

保護層5は、グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-SH、及び-COOHから選択される置換基の少なくとも2つ持つ電荷輸送性材料の少なくとも1種と、を含む塗布液を用いた架橋物を含んで構成される。

30

【0072】

まず、グアナミン化合物について説明する。

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

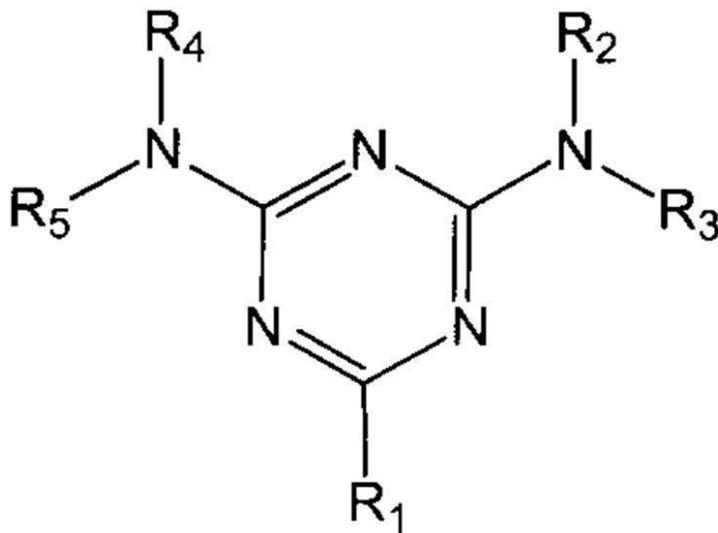
【0073】

グアナミン化合物としては、特に下記一般式(A)で示される化合物及びその多量体の少なくとも1種であることが望ましい。ここで、多量体は、一般式(A)で示される化合物を構造単位として重合されたオリゴマーであり、その重合度は例えば2以上200以下(望ましくは2以上100以下)である。なお、一般式(A)で示される化合物は、一種単独で用いもよすが、2種以上を併用してもよい。特に、一般式(A)で示される化合物は、2種以上混合して用いたり、それを構造単位とする多量体(オリゴマー)として用いたりすると、溶剤に対する溶解性が向上される。

40

【0074】

【化 3】



(A)

10

20

【0075】

一般式(A)中、R<sub>1</sub>は、炭素数1以上10以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキル基、炭素数6以上10以下の置換若しくは未置換のフェニル基、又は炭素数4以上10以下の置換若しくは未置換の脂環式炭化水素基を示す。R<sub>2</sub>乃至R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に水素、-CH<sub>2</sub>-OH、又は-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>6</sub>を示す。R<sub>6</sub>は、水素、又は炭素数1以上10以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキル基を示す。

【0076】

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

30

【0077】

一般式(A)中、R<sub>1</sub>を示すフェニル基は、炭素数6以上10以下であるが、より望ましくは6以上8以下である。当該フェニル基に置換される置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

【0078】

一般式(A)中、R<sub>1</sub>を示す脂環式炭化水素基は、炭素数4以上10以下であるが、より望ましくは5以上8以下である。当該脂環式炭化水素基に置換される置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

40

【0079】

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

【0080】

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

50

ることが望ましい。

【0081】

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

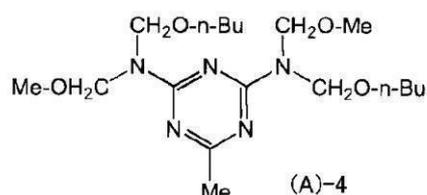
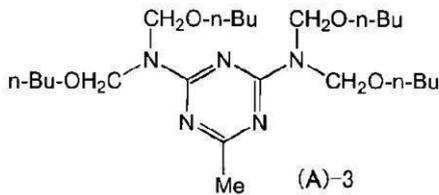
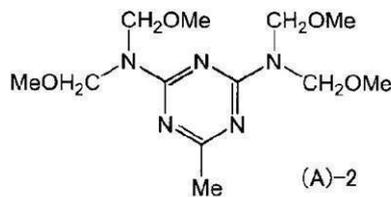
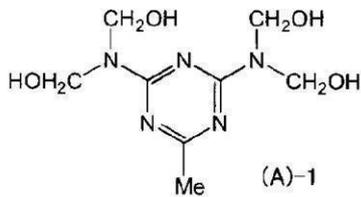
【0082】

以下、一般式(A)で示される化合物の具体例として例示化合物:(A)-1乃至例示化合物:(A)-42を示すが、本実施形態はこれらに限られるわけではない。また、以下の具体例は単量体であるが、これら単量体を構造単位とする多量体(オリゴマー)であってもよい。尚、以下の例示化合物において、「Me」はメチル基を、「Bu」はブチル基を、「Ph」はフェニル基をそれぞれ示す。

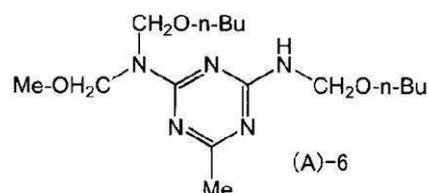
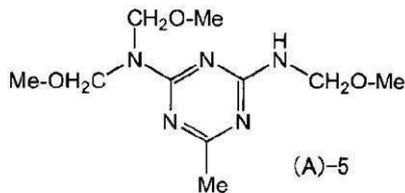
10

【0083】

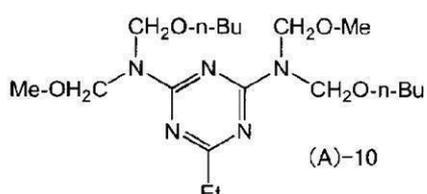
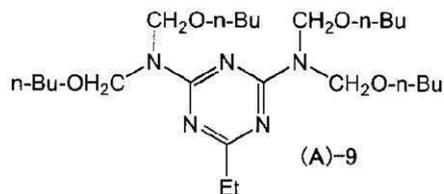
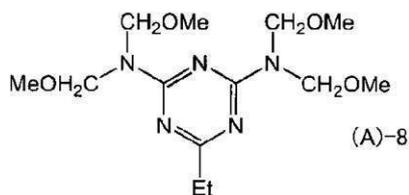
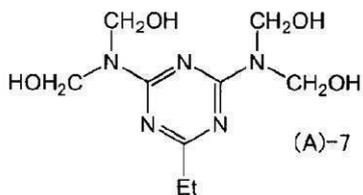
【化4】



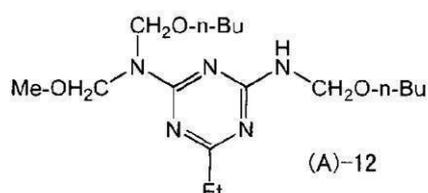
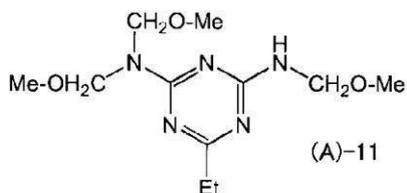
20



30

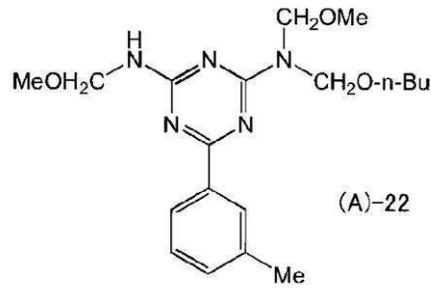
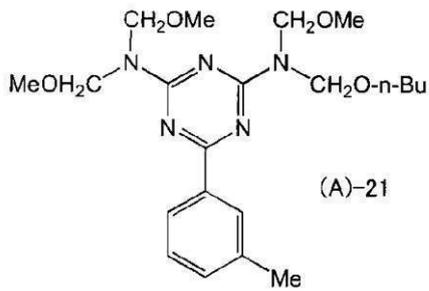
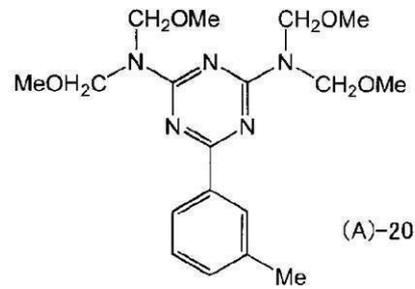
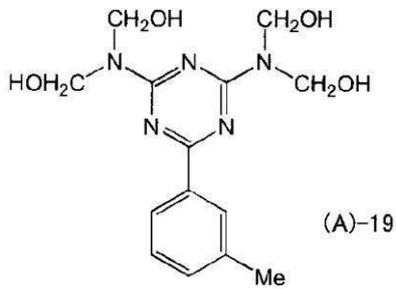
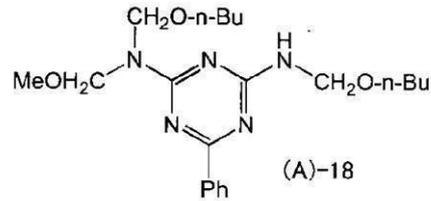
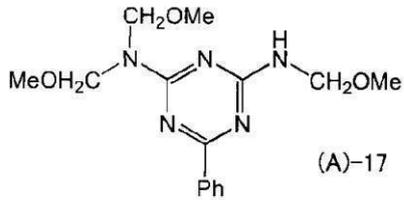
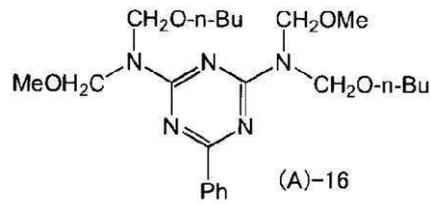
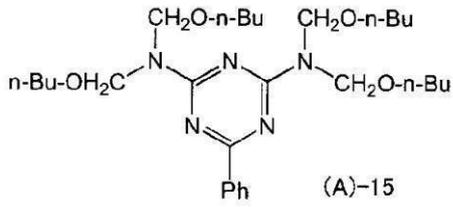
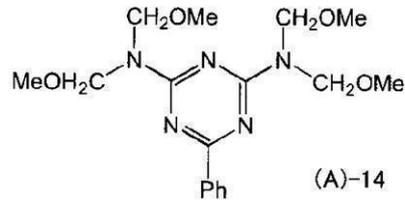
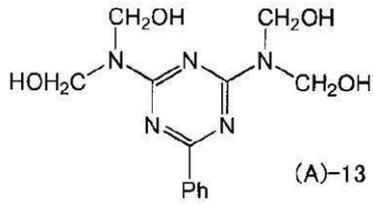


40



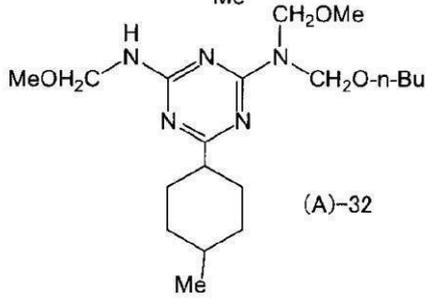
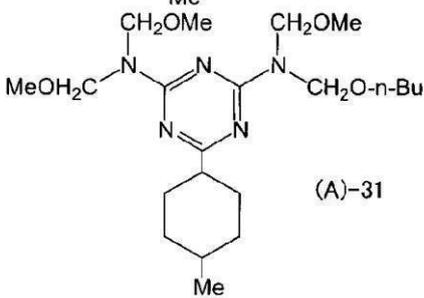
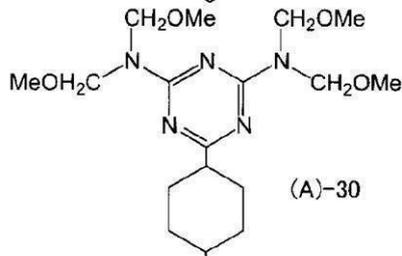
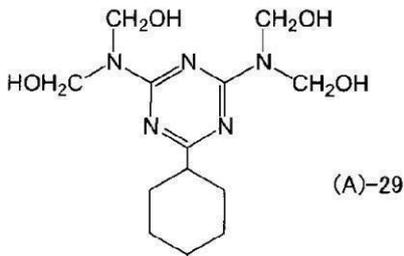
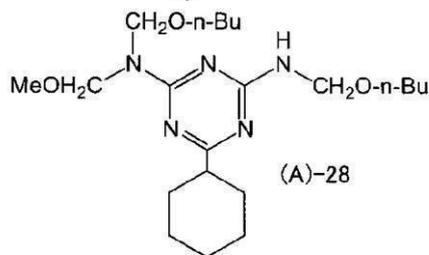
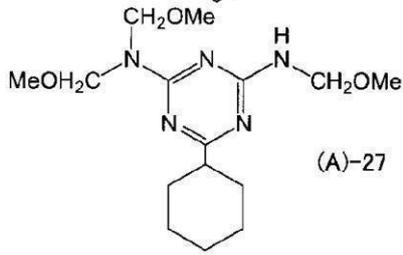
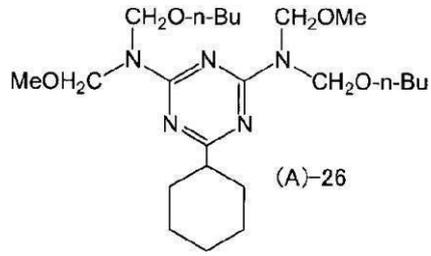
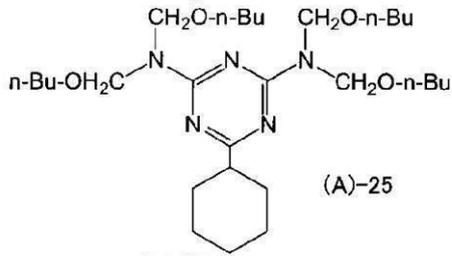
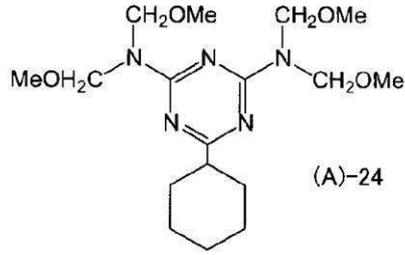
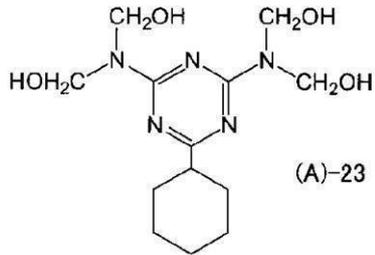
【0084】

## 【化5】



【0085】

【化 6】

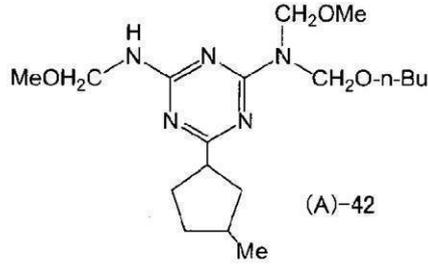
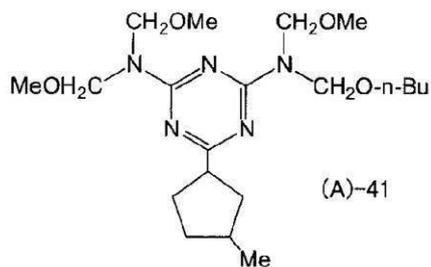
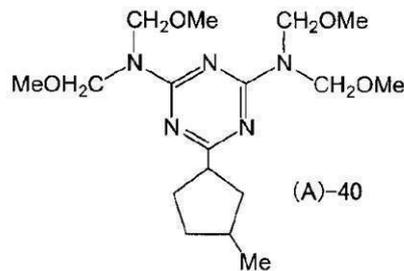
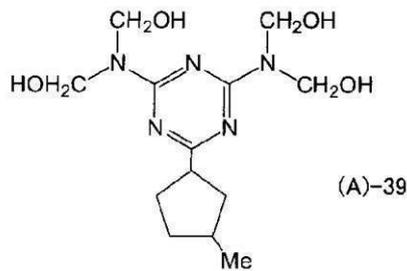
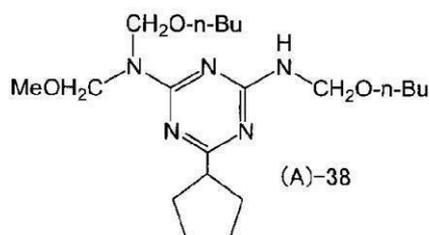
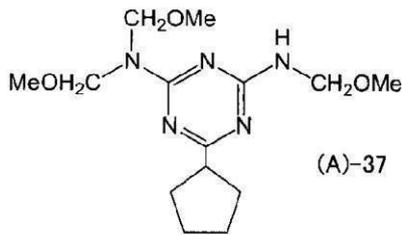
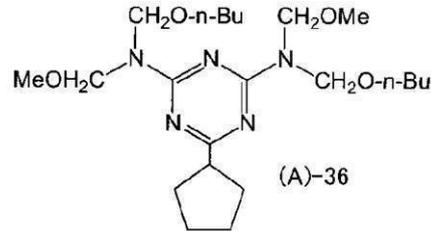
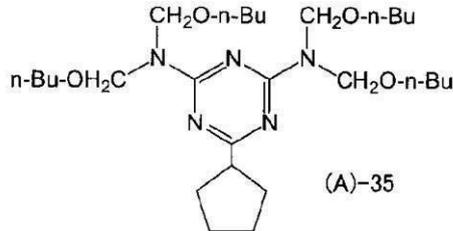
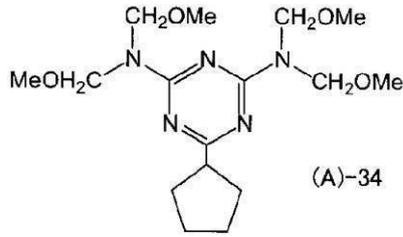
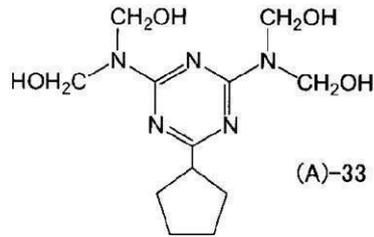


10

20

30

## 【化 7】



## 【 0 0 8 7 】

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

## 【 0 0 8 8 】

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

## 【 0 0 8 9 】

次に、メラミン化合物について説明する。

10

20

30

40

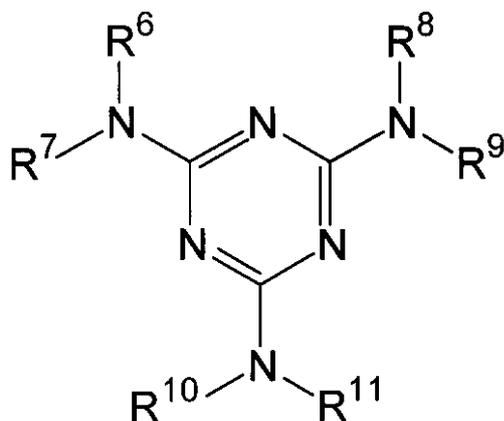
50

メラミン化合物としては、メラミン骨格（構造）であり、特に下記一般式（B）で示される化合物及びその多量体の少なくとも1種であることが望ましい。ここで、多量体は、一般式（A）と同様に、一般式（B）で示される化合物を構造単位として重合されたオリゴマーであり、その重合度は例えば2以上200以下（望ましくは2以上100以下）である。なお、一般式（B）で示される化合物又はその多量体は、一種単独で用いもよりが、2種以上を併用してもよい。また、前記一般式（A）で示される化合物又はその多量体と併用してもよい。特に、一般式（B）で示される化合物は、2種以上混合して用いたり、それを構造単位とする多量体（オリゴマー）として用いたりすると、溶剤に対する溶解性が向上する。

【0090】

10

【化8】



20

(B)

【0091】

一般式（B）中、 $R^6$  乃至  $R^{11}$  はそれぞれ独立に、水素原子、 $-CH_2-OH$ 、 $-CH_2-O-R^{12}$  を示し、 $R^{12}$  は炭素数1以上5以下の分岐してもよいアルキル基を示す。当該アルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基などが挙げられる。

30

【0092】

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

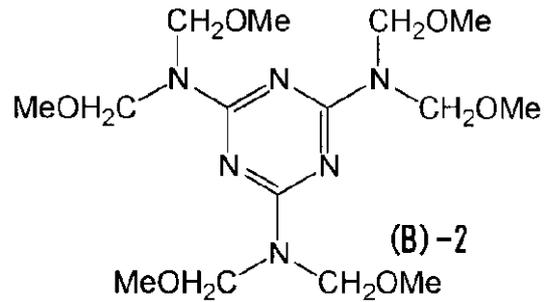
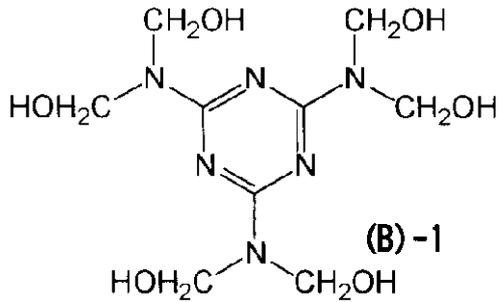
【0093】

以下、一般式（B）で示される化合物の具体例として例示化合物：（B）-1乃至例示化合物：（B）-7を示すが、本実施形態はこれらに限られるわけではない。また、以下の具体例は、単量体のものを示すが、これらを構造単位とする多量体（オリゴマー）であってもよい。

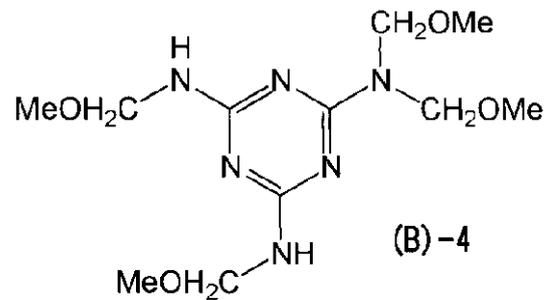
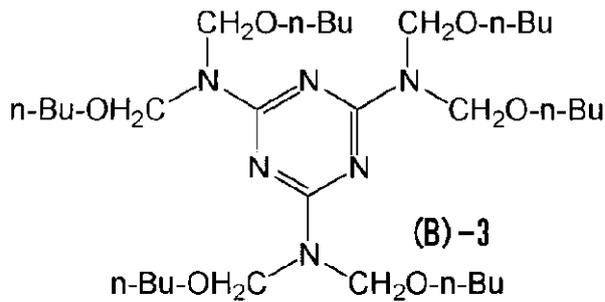
【0094】

40

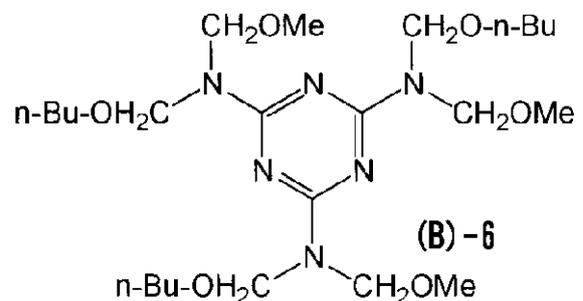
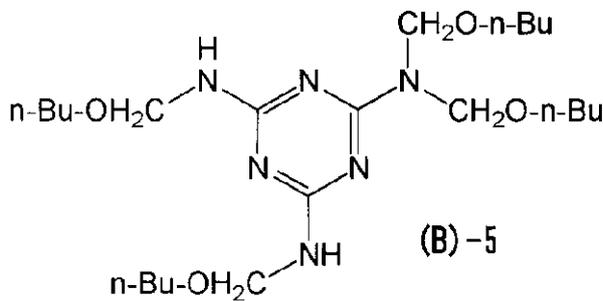
## 【化 9】



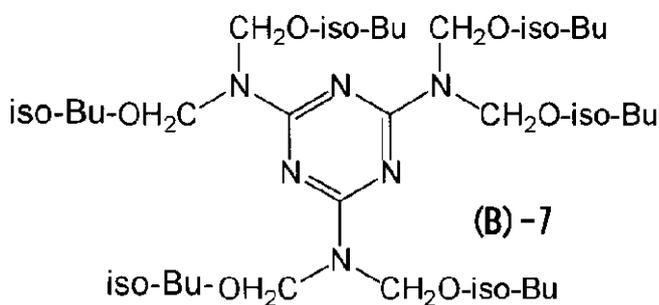
10



20



30



40

## 【0095】

一般式(B)で示される化合物の市販品としては、例えば、スーパーメラミン $\text{No. 90}$ (日本油脂社製)、スーパーベッカミン(R)TD-139-60(大日本インキ社製)、ユーバン2020(三井化学)、スミテックスレジンM-3(住友化学工業)、ニカラックMW-30(日本カーバイド社製)、などが挙げられる。

## 【0096】

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

50

除去してもよい。

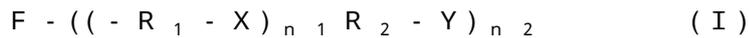
【0097】

次に、特定の電荷輸送性材料について説明する。特定の電荷輸送性材料は、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、及び $-COOH$ から選択される置換基の少なくとも2つ（さらには3つ）を持つものである。かくの如く、特定の電荷輸送性材料に反応性官能基（当該置換基）を2つ以上有することで、架橋密度が上がり、より強度の高い架橋膜が得られ、特にブレードクリーナーを用いた際の電子写真感光体の回転トルクが低減され、ブレードへのダメージの抑制や、電子写真感光体の磨耗が抑制される。この詳細は不明であるが、反応性官能基の数が増すことで、架橋密度の高い硬化膜が得られることから、電子写真感光体の極表面の分子運動が抑制されてブレード部材表面分子との相互作用が弱まるためと推測される。

10

【0098】

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



【0099】

一般式（I）中、Fは正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立に炭素数1以上5以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキレン基を示し、 $n_1$ は0又は1を示し、 $n_2$ は2以上4以下の整数を示す。Xは酸素、NH、又は硫黄原子を示し、Yは $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、又は $-COOH$ を示す。

20

【0100】

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

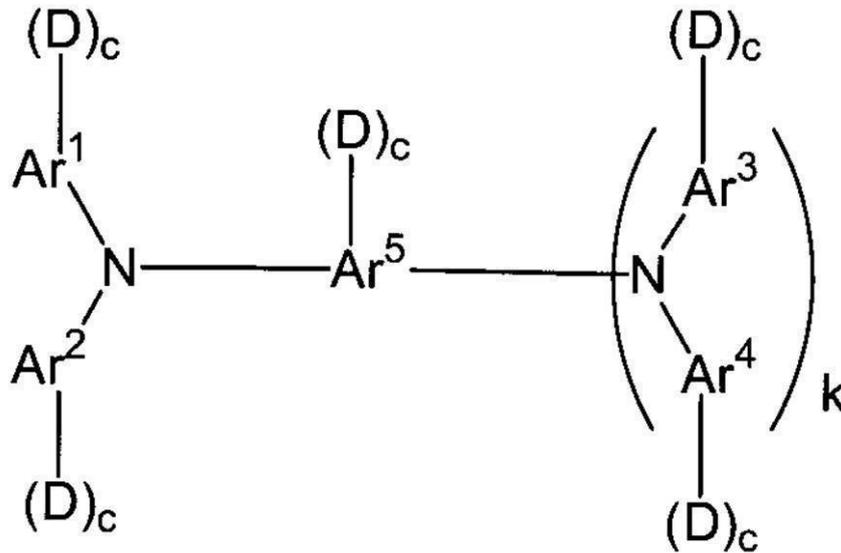
【0101】

そして、一般式（I）で示される化合物は、下記一般式（II）で示される化合物であることが望ましい。一般式（II）で示される化合物は、特に、電荷移動度、酸化などに対する安定性等に優れる。また、一般式（II）において、下記Dを一分子中に2以上、好ましくは3以上有することで、架橋密度が上がり、より強度の高い架橋膜が得られる。

30

【0102】

【化 1 0】



10

(II)

20

【0103】

一般式 (II) 中、 $Ar^1$  乃至  $Ar^4$  は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に置換若しくは未置換のアリール基を示し、 $Ar^5$  は置換若しくは未置換のアリール基又は置換若しくは未置換のアリレン基を示し、 $D$  は  $-(R_1-X)_{n_1}R_2-Y$  を示し、 $c$  はそれぞれ独立に 0 又は 1 を示し、 $k$  は 0 又は 1 を示し、 $D$  の総数は 2 以上 4 以下である。また、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 5 以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキレン基を示し、 $n_1$  は 0 又は 1 を示し、 $X$  は酸素、 $NH$ 、又は硫黄原子を示し、 $Y$  は  $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、又は  $-COOH$  を示す。

30

【0104】

一般式 (II) 中、 $D$  を示す「 $-(R_1-X)_{n_1}R_2-Y$ 」は、一般式 (I) と同様であり、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 5 以下の直鎖状若しくは分鎖状のアルキレン基である。また、 $n_1$  として望ましくは、1 である。また、 $X$  として望ましくは、酸素である。また、 $Y$  として望ましくは水酸基である。

なお、一般式 (II) における  $D$  の総数は、一般式 (I) における  $n_2$  に相当し、望ましくは、3 以上 4 以下である。つまり、一般式 (I) や一般式 (II) において、 $D$  の総数を一分子中に 2 以上 4 以下、望ましくは 3 以上 4 以下とすると、架橋密度が上がり、より強度の高い架橋膜が得られ、特にブレードクリーナーを用いた際の電子写真感光体の回転トルクが低減され、ブレードへのダメージの抑制や、電子写真感光体の磨耗が抑制される。この詳細は不明であるが、反応性官能基の数が増すことで、架橋密度の高い硬化膜が得られ、電子写真感光体の極表面の分子運動が抑制されてブレード部材表面分子との相互作用が弱まるためと推測される。

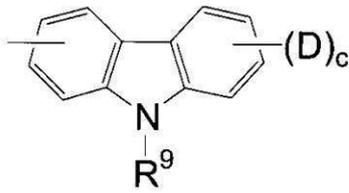
40

【0105】

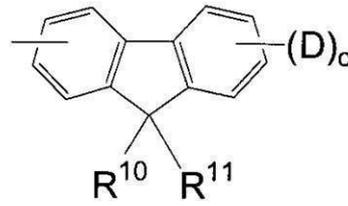
一般式 (II) 中、 $Ar^1$  乃至  $Ar^4$  としては、下記式 (1) 乃至 (7) のうちのいずれかであることが望ましい。なお、下記式 (1) 乃至 (7) は、各  $Ar^1$  乃至  $Ar^4$  に連結され得る「 $-(D)_c$ 」と共に示す。

【0106】

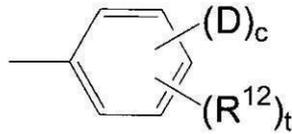
## 【化 1 1】



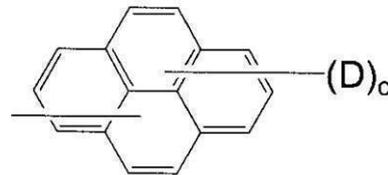
(1)



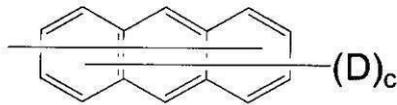
(2)



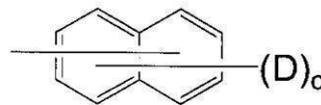
(3)



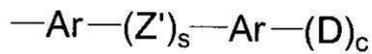
(4)



(5)



(6)



(7)

## 【 0 1 0 7】

式(1)乃至(7)中、 $R^9$ は水素原子、炭素数1以上4以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルキル基もしくは炭素数1以上4以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、未置換のフェニル基、炭素数7以上10以下のアラルキル基からなる群より選ばれる1種を表し、 $R^{10}$ 乃至 $R^{12}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1以上4以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基で置換されたフェニル基、未置換のフェニル基、炭素数7以上10以下のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる1種を表し、Arは置換又は未置換のアリーレン基を表し、D及びcは一般式(II)における「D」、「c」と同様であり、sはそれぞれ0又は1を表し、tは1以上3以下の整数を表す。]

## 【 0 1 0 8】

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

## 【 0 1 0 9】

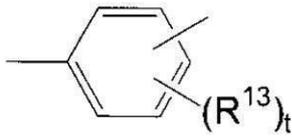
10

20

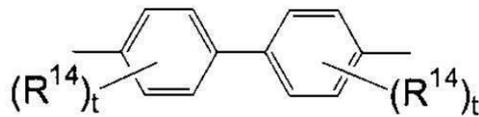
30

40

## 【化 1 2】



(8)



(9)

## 【 0 1 1 0】

10

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

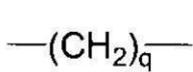
## 【 0 1 1 1】

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

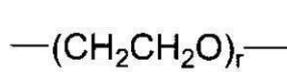
## 【 0 1 1 2】

## 【化 1 3】

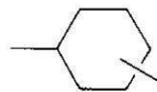
20



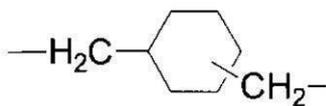
(10)



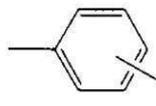
(11)



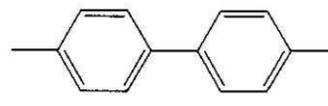
(12)



(13)

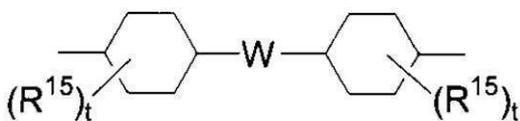


(14)

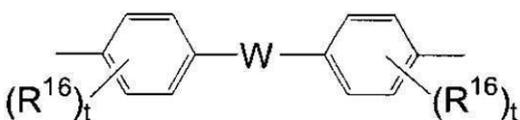


(15)

30



(16)



(17)

40

## 【 0 1 1 3】

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

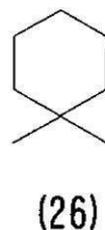
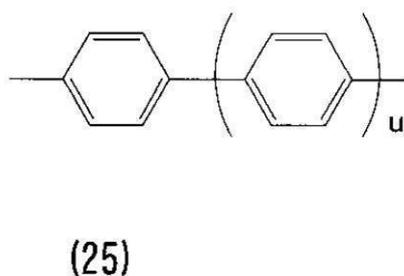
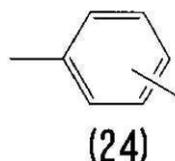
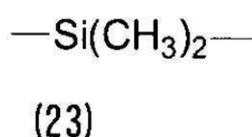
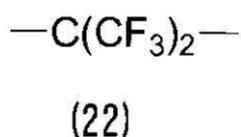
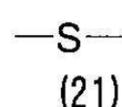
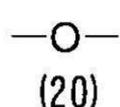
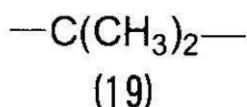
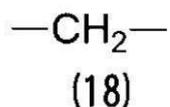
## 【 0 1 1 4】

50

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

【0115】

【化14】



10

20

【0116】

また、一般式(II)中、Ar<sup>5</sup>は、kが0のときはAr<sup>1</sup>乃至Ar<sup>4</sup>の説明で例示された上記(1)乃至(7)のアリール基であり、kが1のときはかかる上記(1)乃至(7)のアリール基から所定の水素原子を除いたアリーレン基である。

【0117】

一般式(I)で示される化合物の具体例としては、以下に示す例示化合物(I-1)乃至例示化合物(I-22)が挙げられる。なお、上記一般式(I)で示される化合物は、これらにより何ら限定されるものではない。

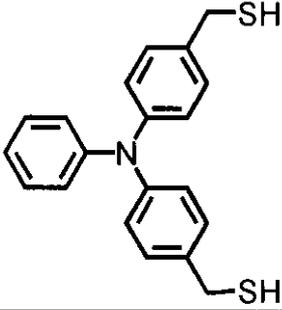
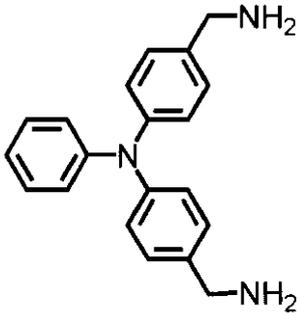
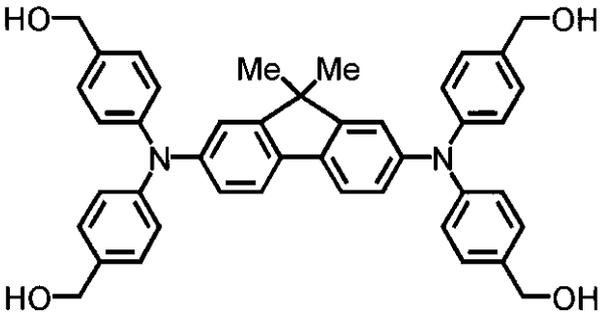
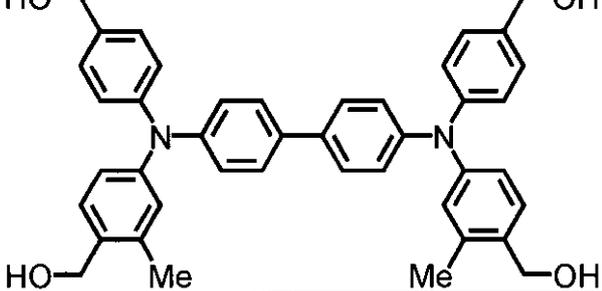
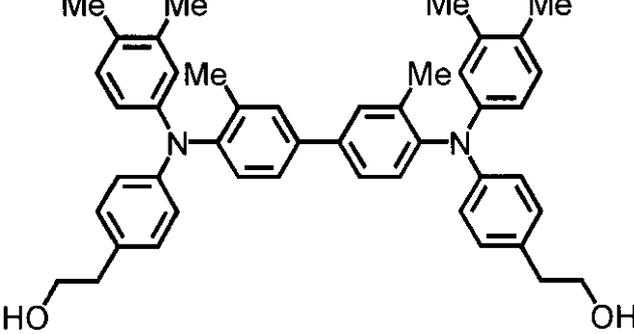
30

【0118】

## 【化 1 5】

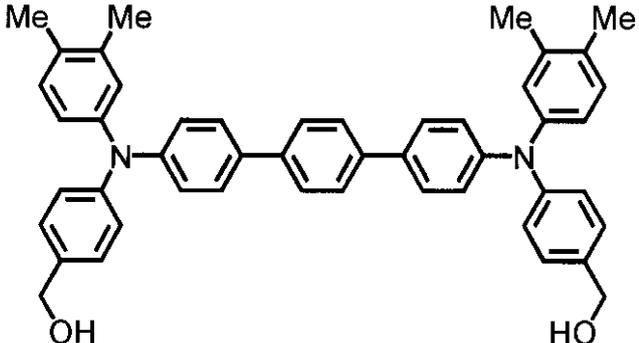
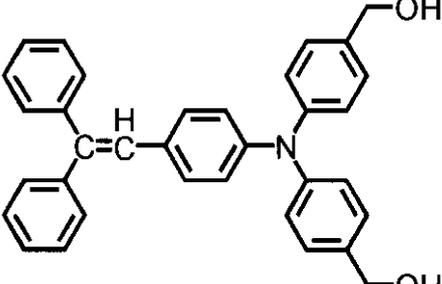
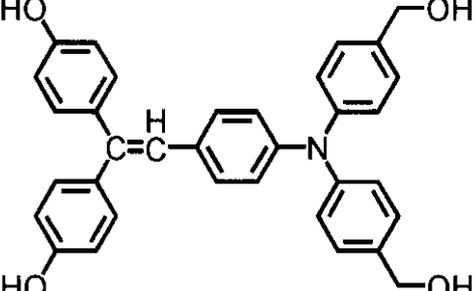
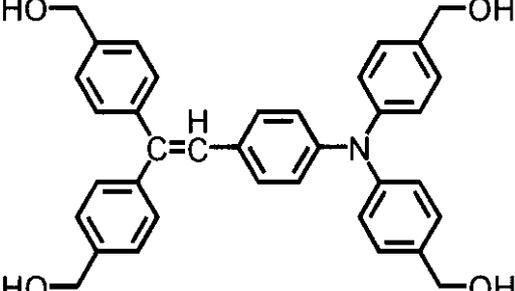
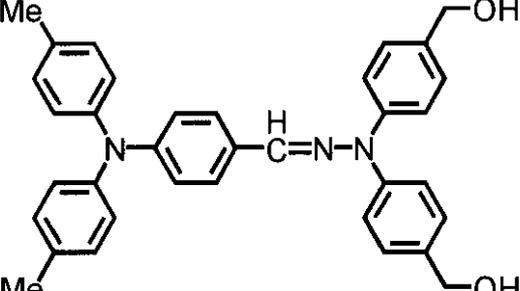
(I-1)	 <chem>OCC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)O)C3=CC=C(C=C3)O</chem>	10
(I-2)	 <chem>OCCOCC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)OCCO)C3=CC=C(C=C3)OCCO</chem>	20
(I-3)	 <chem>OCC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)O)C3=CC=C(C=C3)O</chem>	30
(I-4)	 <chem>OCC1=CC=C(C=C1)C=C(C)N(C2=CC=C(C=C2)C=C(C)O)C3=CC=C(C=C3)C=C(C)O</chem>	40
(I-5)	 <chem>OCC1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)C(C)(C)C4=CC=CC=C4)C5=CC=C(C=C5)O</chem>	40

【化 1 6】

(I-6)		10
(I-7)		20
(I-8)		30
(I-9)		40
(I-10)		40

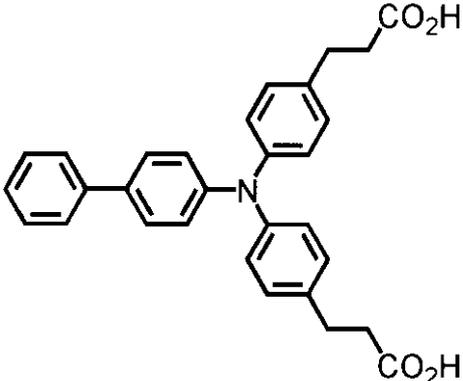
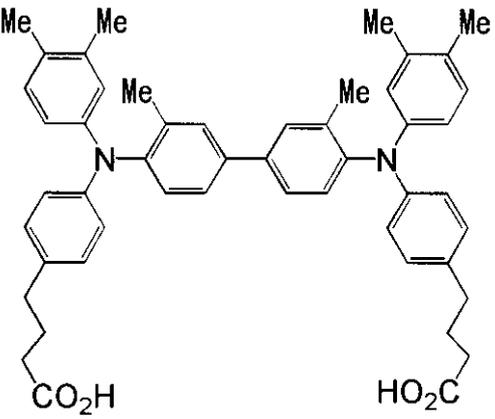
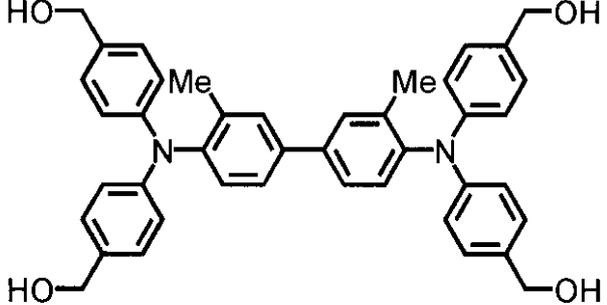
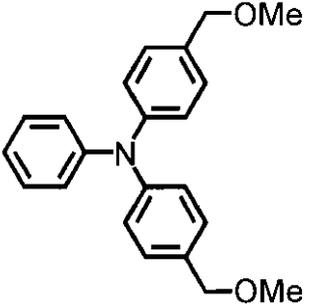
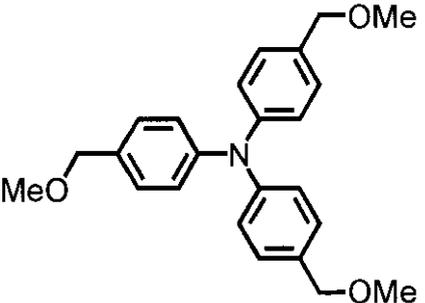
【 0 1 2 0 】

【化 17】

(I-11)		10
(I-12)		20
(I-13)		30
(I-14)		40
(I-15)		

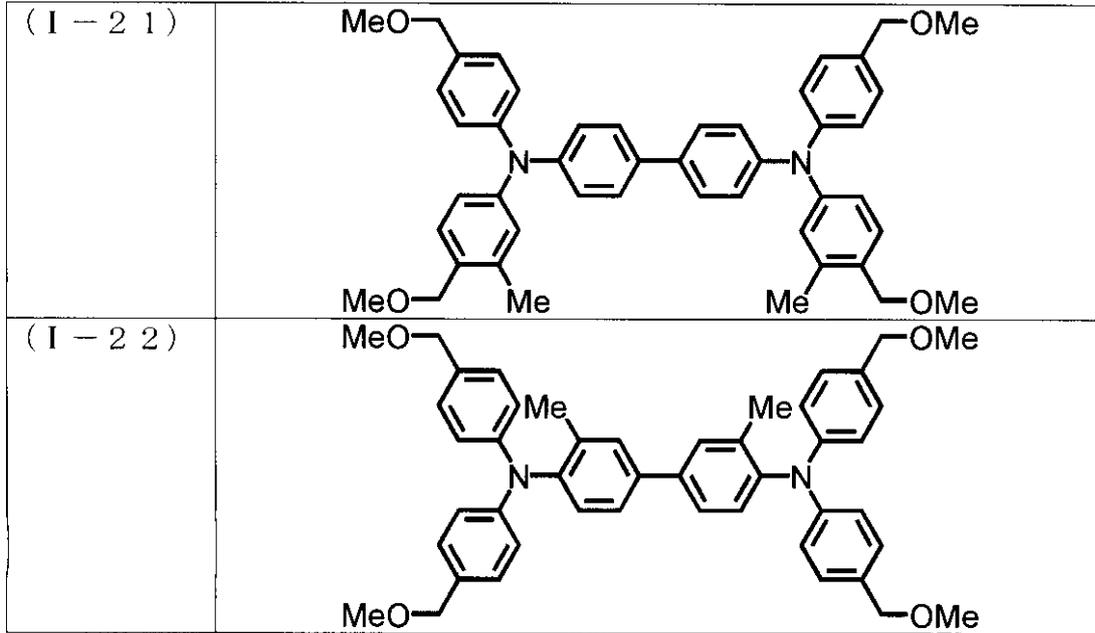
【 0 1 2 1 】

【化 1 8】

(I-16)		10
(I-17)		20
(I-18)		30
(I-19)		40
I-20		50

【0 1 2 2】

## 【化 19】



10

20

## 【0123】

ここで、保護層5におけるグアミン化合物（例えば、一般式（A）で示される化合物）及びメラミン化合物（例えば、一般式（B）で示される化合物）の合計含有量は、0.1質量%以上5質量%以下であることが望ましく、より望ましくは0.5質量%以上2質量%以下である。この固形分濃度が、0.1質量%未満であると、緻密な膜となりにくい。そのため十分な強度が得られない場合があり、5質量%を超えると電気特性や耐ゴースト性が悪化する場合がある。

## 【0124】

一方、上記特定の電荷輸送性材料の少なくとも1種の前記塗布液における固形分濃度は、90質量%以上99質量%以下であるが、望ましくは94質量%以上99質量%以下である。この固形分濃度が、90質量%未満であると、電気特性が悪化する。一方、99質量%を超えると、グアミン化合物及びメラミン化合物の含有率が少なくなり、緻密な膜となりにくい。そのため十分な強度が得られなくなる。

30

## 【0125】

また、保護層5は、X線光電子分光法により測定した、表面における酸素の組成比A（atm%）と、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比B（atm%）とが、下記式（1）の関係を満たすことを特徴とする。

式（1）

$$B \times 2 < A < B \times 4$$

## 【0126】

ここで、前記酸素の組成比A及びBは、X線光電子分光法により測定した。X線光電子分光法は、測定面のごく表面の元素組成が半定量的に測定される。本実施形態では、保護層5（最表面層）の表面の酸素の組成比率をA（atm%）とし、更にC60イオンスパッタリングにより、20nmの深さまで削り、削った面の酸素の組成比率をB（atm%）とした。尚、通常10nm程度削った当たりから酸素の組成比率はほぼ一定になる。

40

## 【0127】

上記のように、前記Aが前記Bの2倍の値（ $B \times 2$ ）より大きいと、高酸化性ガス耐性が向上し、それに伴う濃度ムラが抑制される。前記Aが前記Bの2倍の値（ $B \times 2$ ）以下であると、高酸化性ガス耐性が得られない。また、前記Aが前記Bの4倍の値（ $B \times 4$ ）以上であると、高湿下での濃度ムラが発生してしまう。これは酸化で生成した-COOH

50

などの極性基によりイオン性物質との付着力が高まり、表面クリーニング性が劣化したためと考えられる。

前記 A は、前記 B の 2 . 2 倍の値より大きいことが好ましく、2 . 4 倍の値より大きいことがより好ましい。一方、前記 A は、前記 B の 3 . 9 倍の値より小さいことが好ましく、3 . 8 倍の値より小さいことがより好ましい。

【 0 1 2 8 】

また、本実施形態の効果が発揮される点で、前記 A は 8 a t m % 以上 2 0 a t m % 以下であることが好ましく、1 0 a t m % 以上 1 8 a t m % 以下であることがより好ましい。一方、前記 B は 3 a t m % 以上 1 0 a t m % 以下であることが好ましく、4 a t m % 以上 8 a t m % 以下であることがより好ましい。

10

【 0 1 2 9 】

前記式 ( 1 ) の関係を満たす方法としては、感光体を酸素濃度の高い雰囲気中での保管する方法が挙げられる。

感光体を酸素濃度の高い雰囲気中での保管する方法における酸素濃度は、2 5 体積 % 以上 8 0 体積 % 以下であることが好ましく、3 0 体積 % 以上 5 0 体積 % 以下であることがより好ましい。また、保管時間は、3 日以上 2 5 日以下が好ましく、7 日以上 2 5 日以下がより好ましい。更に、保管温度は、2 0 以上 6 0 以下が好ましく、3 0 以上 6 0 以下がより好ましい。

【 0 1 3 0 】

以下、保護層 5 についてさらに詳細に説明する。

20

保護層 5 には、グアナミン化合物 ( 一般式 ( A ) で示される化合物 ) 及びメラミン化合物 ( 一般式 ( B ) で示される化合物 ) から選択される少なくとも 1 種と特定の電荷輸送性材料 ( 一般式 ( I ) で示される化合物 ) との架橋物と共に、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキッド樹脂などを混合して用いてもよい。また、強度を向上させるために、スピロアセタル系グアナミン樹脂 ( 例えば「 C T U - グアナミン」 ( 味の素ファインテクノ ( 株 ) ) ) など、一分子中の官能基のより多い化合物を当該架橋物中の材料に共重合させることも効果的である。

【 0 1 3 1 】

また、保護層 5 には、放電生成ガスを吸着しすぎないように、添加することで放電生成ガスによる酸化を効果的に抑制する目的から、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの他の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。

30

【 0 1 3 2 】

また、保護層 5 には界面活性剤を添加することが望ましく、用いる界面活性剤としては、フッ素原子、アルキレンオキサイド構造、シリコン構造のうち少なくとも一種類以上の構造を含む界面活性剤であれば特に制限はないが、上記構造を複数有するものが電荷輸送性有機化合物との親和性・相溶性が高く保護層用塗布液の成膜性が向上し、保護層 5 のシワ・ムラが抑制されるため、好適に挙げられる。

【 0 1 3 3 】

フッ素原子を有する界面活性剤としては、様々なものがあげられる。フッ素原子およびアクリル構造を有する界面活性剤として具体的には、ポリフロー K L 6 0 0 ( 共栄社化学社製 )、エフトップ E F - 3 5 1、E F - 3 5 2、E F - 8 0 1、E F - 8 0 2、E F - 6 0 1 ( 以上、J E M C O 社製 ) などが挙げられる。アクリル構造を有する界面活性剤とは、アクリルもしくはメタクリル化合物などのモノマーを重合もしくは共重合したものが主に挙げられる。

40

【 0 1 3 4 】

また、フッ素原子として、パーフルオロアルキル基を持つ界面活性剤として具体的には、パーフルオロアルキルスルホン酸類 ( 例えば、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸など )、パーフルオロアルキルカルボン酸類 ( 例えば、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸など )、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステルが好適に挙げられる。パーフルオロアルキルスルホン酸類、及び

50

パーフルオロアルキルカルボン酸類は、その塩及びそのアミド変性体であってもよい。パーフルオロアルキルスルホン酸類の市販品としては、例えばメガファック F - 1 1 4 (大日本インキ化学工業株式会社製)、エフトップ EF - 1 0 1、EF 1 0 2、EF - 1 0 3、EF - 1 0 4、EF - 1 0 5、EF - 1 1 2、EF - 1 2 1、EF - 1 2 2 A、EF - 1 2 2 B、EF - 1 2 2 C、EF - 1 2 3 A (以上、JEMCO社製)、A - K、5 0 1 (以上、ネオス社製)などが挙げられる。

【0135】

パーフルオロアルキルカルボン酸類の市販品としては、例えばメガファック F - 4 1 0 (大日本インキ化学工業株式会社製)、エフトップ EF - 2 0 1、EF - 2 0 4 (以上、JEMCO社製)などが挙げられる。

パーフルオロアルキル基含有リン酸エステルの市販品としては、メガファック F - 4 9 3、F - 4 9 4 (以上、大日本インキ化学工業株式会社製)エフトップ EF - 1 2 3 A、EF - 1 2 3 B、EF - 1 2 5 M、EF - 1 3 2、(以上、JEMCO社製)などが挙げられる。

【0136】

アルキレンオキサイド構造を持つ界面活性剤としてはポリエチレングリコール、ポリエーテル消泡剤、ポリエーテル変性シリコーンオイルなどが挙げられる。ポリエチレングリコールとしては数平均分子量が 2 0 0 0 以下のものが望ましく、数平均分子量が 2 0 0 0 以下のポリエチレングリコールとしては、ポリエチレングリコール 2 0 0 0 (数平均分子量 2 0 0 0)、ポリエチレングリコール 6 0 0 (数平均分子量 6 0 0)、ポリエチレングリコール 4 0 0 (数平均分子量 4 0 0)、ポリエチレングリコール 2 0 0 (数平均分子量 2 0 0)等が挙げられる。

【0137】

また、ポリエーテル消泡剤としては、PE - M、PE - L (以上、和光純薬工業社製)、消泡剤 No. 1、消泡剤 No. 5 (以上、花王社製)などが挙げられる。

シリコーン構造を有する界面活性剤としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、ジフェニルシリコーンやそれらの誘導体のような一般的なシリコーンオイルがあげられる。

【0138】

さらに、フッ素原子、アルキレンオキサイド構造の両方を有する界面活性剤としてはアルキレンオキサイド構造、もしくはポリアルキレン構造を側鎖に有するものや、アルキレンオキサイドもしくはポリアルキレンオキサイド構造の末端がフッ素を含む置換基で置換されたものなどが挙げられる。アルキレンオキサイド構造を有する界面活性剤として、具体的には、例えば、メガファック F - 4 4 3、F - 4 4 4、F - 4 4 5、F - 4 4 6 (以上、大日本インキ化学工業株式会社製)、POLY FOX PF 6 3 6、PF 6 3 2 0、PF 6 5 2 0、PF 6 5 6 (以上、北村化学社製)などが挙げられる。

【0139】

また、アルキレンオキサイド構造、シリコーン構造の両方を有する界面活性剤としては KF 3 5 1 (A)、KF 3 5 2 (A)、KF 3 5 3 (A)、KF 3 5 4 (A)、KF 3 5 5 (A)、KF 6 1 5 (A)、KF 6 1 8、KF 9 4 5 (A)、KF 6 0 0 4 (以上、信越化学工業社製)、TSF 4 4 4 0、TSF 4 4 4 5、TSF 4 4 5 0、TSF 4 4 4 6、TSF 4 4 5 2、TSF 4 4 5 3、TSF 4 4 6 0 (以上、GE東芝シリコン社製)、BYK - 3 0 0、3 0 2、3 0 6、3 0 7、3 1 0、3 1 5、3 2 0、3 2 2、3 2 3、3 2 5、3 3 0、3 3 1、3 3 3、3 3 7、3 4 1、3 4 4、3 4 5、3 4 6、3 4 7、3 4 8、3 7 0、3 7 5、3 7 7、3 7 8、UV 3 5 0 0、UV 3 5 1 0、UV 3 5 7 0 等 (以上、ビックケミー・ジャパン株式会社製)が挙げられる。

【0140】

界面活性剤の含有量は、保護層 7 の固形分全量に対して、望ましくは 0.01 質量%以上 1 質量%以下、より望ましくは 0.02 質量%以上 0.5 質量%以下である。フッ素原子を有する界面活性剤の含有量が 0.01 質量%以上とすることでシワ・ムラが抑制など

10

20

30

40

50

の塗膜欠陥防止効果がより大きくなる傾向にある。また、フッ素原子を有する界面活性剤の含有量が1質量%以下とすることで、当該フッ素原子を有する界面活性剤と硬化樹脂の分離しにくくなり、得られる硬化物の強度が維持される傾向にある。

【0141】

また、保護層5には、さらに、膜の成膜性、可とう性、潤滑性、接着性を調整するなどの目的から、他のカップリング剤、フッ素化合物と混合して用いても良い。この化合物として、各種シランカップリング剤、及び市販のシリコン系ハードコート剤が用いられる。

【0142】

シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、  
 ビニルトリエトキシシラン、  
 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、  
 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
 -アミノプロピルトリエトキシシラン、  
 -アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N  
 - (アミノエチル) -アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、  
 メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、等が用いられる。市販のハード  
 コート剤としては、K P - 8 5、X - 4 0 - 9 7 4 0、X - 8 2 3 9 (以上、信越シリ  
 コーン社製)、A Y 4 2 - 4 4 0、A Y 4 2 - 4 4 1、A Y 4 9 - 2 0 8 (以上、東レダウ  
 コーニング社製)等が用いられる。また、撥水性等の付与のために、(トリデカフルオロ  
 - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) トリエトキシシラン、( 3, 3, 3 - トリフ  
 ルオロプロピル) トリメトキシシラン、3 - (ヘプタフルオロイソプロポキシ) プロピル  
 トリエトキシシラン、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロアルキルトリエトキシシラ  
 ン、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1 H, 1 H, 2  
 H, 2 H - パーフルオロオクチルトリエトキシシラン、等の含フッ素化合物を加えても良  
 い。シランカップリング剤は任意の量で使用されるが、含フッ素化合物の量は、フッ素を  
 含まない化合物に対して質量で0.25倍以下とすることが望ましい。この使用量を超え  
 ると、架橋膜の成膜性に問題が生じる場合がある。

10

20

【0143】

保護層5には、帯電装置で発生するオゾン等の酸化性ガスによる劣化を防止する目的で  
 、酸化防止剤を添加することが望ましい。感光体表面の機械的強度を高め、感光体が長寿  
 命になると、感光体が酸化性ガスに長い時間接触することになるため、従来より強い酸化  
 耐性が要求される。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系又はヒンダードアミン  
 系が望ましく、有機イオウ系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、ジチオカルバミ  
 ン酸塩系酸化防止剤、チオウレア系酸化防止剤、ベンズイミダゾール系酸化防止剤、など  
 の公知の酸化防止剤を用いてもよい。酸化防止剤の添加量としては20質量%以下が望ま  
 しく、10質量%以下がより望ましい。

30

【0144】

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

40

【0145】

更に、保護層5には、残留電位を下げる目的、又は強度を向上させる目的で、各種粒子  
 を添加してもよい。粒子の一例として、ケイ素含有粒子が挙げられる。ケイ素含有粒子と

50

は、構成元素にケイ素を含む粒子であり、具体的には、コロイダルシリカ及びシリコーン粒子等が挙げられる。ケイ素含有粒子として用いられるコロイダルシリカは、平均粒径1 nm以上100 nm以下、望ましくは10 nm以上30 nm以下のシリカを、酸性もしくはアルカリ性の水分散液、アルコール、ケトン、又はエステル等の有機溶媒中に分散させたものから選ばれ、一般に市販されているものを使用してもよい。保護層5中のコロイダルシリカの固形分含有量は、特に限定されるものではないが、製膜性、電気特性、強度の面から、保護層5の全固形分全量を基準として、0.1質量%以上50質量%以下、望ましくは0.1質量%以上30質量%以下の範囲で用いられる。

#### 【0146】

ケイ素含有粒子として用いられるシリコーン粒子は、シリコーン樹脂粒子、シリコーンゴム粒子、シリコーン表面処理シリカ粒子から選ばれ、一般に市販されているものが使用される。これらのシリコーン粒子は球状で、その平均粒径は望ましくは1 nm以上500 nm以下、より望ましくは10 nm以上100 nm以下である。シリコーン粒子は、化学的に不活性で、樹脂への分散性に優れる小径粒子であり、さらに十分な特性を得るために必要とされる含有量が低いため、架橋反応を阻害することなく、電子写真感光体の表面性状が改善される。すなわち、強固な架橋構造中にパラツキが生じることなくに取り込まれた状態で、電子写真感光体表面の潤滑性、撥水性を向上させ、長期にわたって良好な耐摩耗性、耐汚染物付着性が維持される。保護層5中のシリコーン粒子の含有量は、保護層5の全固形分全量を基準として、望ましくは0.1質量%以上30質量%以下、より望ましくは0.5質量%以上10質量%以下である。

#### 【0147】

また、その他の粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のフッ素系粒子や“第8回ポリマー材料フォーラム講演予稿集 p89”に示される如く、フッ素樹脂と水酸基を有するモノマーを共重合させた樹脂からなる粒子、 $ZnO - Al_2O_3$ 、 $SnO_2 - Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3 - SnO_2$ 、 $ZnO_2 - TiO_2$ 、 $ZnO - TiO_2$ 、 $MgO - Al_2O_3$ 、 $FeO - TiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 等の半導電性(体積抵抗値が $10^2 \text{ cm}$ 以上 $10^{11} \text{ cm}$ 以下)金属酸化物が挙げられる。また、同様な目的でシリコーンオイル等のオイルを添加してもよい。シリコーンオイルとしては、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、フェニルメチルシロキサン等のシリコーンオイル；アミノ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、カルボキシル変性ポリシロキサン、カルビノール変性ポリシロキサン、メタクリル変性ポリシロキサン、メルカプト変性ポリシロキサン、フェノール変性ポリシロキサン等の反応性シリコーンオイル；ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状ジメチルシクロシロキサン類；1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチル-1,3,5,7,9-ペンタフェニルシクロペンタシロキサン等の環状メチルフェニルシクロシロキサン類；ヘキサフェニルシクロトリシロキサン等の環状フェニルシクロシロキサン類；(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルシクロトリシロキサン等のフッ素含有シクロシロキサン類；メチルヒドロシロキサン混合物、ペンタメチルシクロペンタシロキサン、フェニルヒドロシクロシロキサン等のヒドロシル基含有シクロシロキサン類；ペンタビニルペンタメチルシクロペンタシロキサン等のビニル基含有シクロシロキサン類等が挙げられる。

#### 【0148】

また、保護層5には、金属、金属酸化物及びカーボンブラック等を添加してもよい。金属としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀及びステンレス等、又はこれらの金属をプラスチックの粒子の表面に蒸着したもの等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズ及び

10

20

30

40

50

アンチモンをドーブした酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらは単独で用いることも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせ用いる場合は、単に混合しても、固溶体や融着の形にしてもよい。導電性粒子の平均粒径は保護層の透明性の点で0.3 μm以下、特に0.1 μm以下が望ましい。

【0149】

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

10

【0150】

硬化触媒として含硫黄系材料を用いることにより、この含硫黄系材料がグアナミン化合物及びメラミン化合物や電荷輸送性材料の硬化触媒として優れた機能を発揮し、硬化反応を促進して得られる保護層5の機械的強度がより向上される。更に、電荷輸送性材料として上記一般式(I)(一般式(II)を含む)で表される化合物を用いる場合、含硫黄系材料は、これら電荷輸送性材料に対するドーバントとしても優れた機能を発揮し、得られる機能層の電気特性がより向上される。その結果、電子写真感光体を形成した場合に、機械強度、成膜性及び電気特性の全てが高水準で達成される。

20

【0151】

硬化触媒としての含硫黄系材料は、常温(例えば25℃)、又は、加熱後に酸性を示すものが望ましく、接着性、ゴースト、電気特性の観点で有機スルホン酸及びその誘導体の少なくとも1種が最も望ましい。保護層5中にこれら触媒の存在は、XPS等により容易に確認される。

【0152】

有機スルホン酸及び/又はその誘導体としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸(DNNSA)、ジノニルナフタレンジスルホン酸(DNND SA)、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸等が挙げられる。これらの中でも、触媒能、成膜性の観点から、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸が望ましい。また、硬化性樹脂組成物中で、ある程度解離可能であれば、有機スルホン酸塩を用いてもよい。

30

【0153】

また、一定以上の温度をかけたときに触媒能力が高くなる、所謂、熱潜在性触媒を用いることで、液保管温度では触媒能が低く、硬化時に触媒能が高くなるため、硬化温度の低下と、保管安定性が両立される。

【0154】

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

40

【0155】

中でも、触媒能、保管安定性、入手性、コストの面でプロトン酸及び/又はプロトン酸誘導体を塩基でブロックしたものが望ましい。

【0156】

熱潜在性プロトン酸触媒のプロトン酸として、硫酸、塩酸、酢酸、ギ酸、硝酸、リン酸

50

、スルホン酸、モノカルボン酸、ポリカルボン酸類、プロピオン酸、シュウ酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フタル酸、マレイン酸、ベンゼンスルホン酸、*o*、*m*、*p*-トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、トリデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。また、プロトン酸誘導体として、スルホン酸、リン酸等のプロトン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属円などの中和物、プロトン酸骨格が高分子鎖中に導入された高分子化合物（ポリビニルスルホン酸等）等が挙げられる。プロトン酸をブロックする塩基として、アミン類が挙げられる。

【0157】

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

【0158】

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

【0159】

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

【0160】

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

【0161】

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

10

20

30

40

50

酸解離、エチレングリコール溶媒、 $\text{pH} 3.5$ 以上 $\text{pH} 4.5$ 以下、解離温度 $80$  )、  
 「NACUREXP-357」(p-トルエンスルホン酸解離、メタノール溶媒、 $\text{pH} 2.0$ 以上 $\text{pH} 4.0$ 以下、解離温度 $65$  )、  
 「NACUREXP-386」(p-トルエンスルホン酸解離、水溶液、 $\text{pH} 6.1$ 以上 $\text{pH} 6.4$ 以下、解離温度 $80$  )、  
 「NACUREXC 2211」(p-トルエンスルホン酸解離、 $\text{pH} 7.2$ 以上 $\text{pH} 8.5$ 以下、解離温度 $80$  )、  
 「NACURE5225」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、イソプロパノール溶媒、 $\text{pH} 6.0$ 以上 $\text{pH} 7.0$ 以下、解離温度 $120$  )、  
 「NACURE5414」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、キシレン溶媒、解離温度 $120$  )、  
 「NACURE5528」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、イソプロパノール溶媒、 $\text{pH} 7.0$ 以上 $\text{pH} 8.0$ 以下、解離温度 $120$  )、  
 「NACURE5925」(ドデシルベンゼンスルホン酸解離、 $\text{pH} 7.0$ 以上 $\text{pH} 7.5$ 以下、解離温度 $130$  )、  
 「NACURE1323」(ジニルナフタレンスルホン酸解離、キシレン溶媒、 $\text{pH} 6.8$ 以上 $\text{pH} 7.5$ 以下、解離温度 $150$  )、  
 「NACURE1419」(ジニルナフタレンスルホン酸解離、キシレン/メチルイソブチルケトン溶媒、解離温度 $150$  )、  
 「NACURE1557」(ジニルナフタレンスルホン酸解離、ブタノール/2-ブトキシエタノール溶媒、 $\text{pH} 6.5$ 以上 $\text{pH} 7.5$ 以下、解離温度 $150$  )、  
 「NACUREX49-110」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、イソブタノール/イソプロパノール溶媒、 $\text{pH} 6.5$ 以上 $\text{pH} 7.5$ 以下、解離温度 $90$  )、  
 「NACURE3525」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、イソブタノール/イソプロパノール溶媒、 $\text{pH} 7.0$ 以上 $\text{pH} 8.5$ 以下、解離温度 $120$  )、  
 「NACUREXP-383」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、キシレン溶媒、解離温度 $120$  )、  
 「NACURE3327」(ジニルナフタレンジスルホン酸解離、イソブタノール/イソプロパノール溶媒、 $\text{pH} 6.5$ 以上 $\text{pH} 7.5$ 以下、解離温度 $150$  )、  
 「NACURE4167」(リン酸解離、イソプロパノール/イソブタノール溶媒、 $\text{pH} 6.8$ 以上 $\text{pH} 7.3$ 以下、解離温度 $80$  )、  
 「NACUREXP-297」(リン酸解離、水/イソプロパノール溶媒、 $\text{pH} 6.5$ 以上 $\text{pH} 7.5$ 以下、解離温度 $90$  )、  
 「NACURE4575」(リン酸解離、 $\text{pH} 7.0$ 以上 $\text{pH} 8.0$ 以下、解離温度 $110$  )等が挙げられる。

これらの熱潜在性触媒は単独又は二種類以上組み合わせても使用される。

#### 【0162】

ここで、触媒の配合量は、上記グアナミン化合物(一般式(A)で示される化合物)及びメラミン化合物(一般式(B)で示される化合物)から選択される少なくとも1種の量(塗布液における固形分濃度)に対し、 $0.1$ 質量%以上 $50$ 質量%以下の範囲であることが望ましく、とくに $10$ 質量%以上 $30$ 質量%以下が望ましい。この配合量が上記範囲未満であると、触媒活性が低すぎることがあり、上記範囲を超えると耐光性が悪くなることがある。なお、耐光性とは、感光層が室内光などの外界からの光にさらされたときに、照射された部分が濃度低下を起こす現象のことを言う。原因は、明らかではないが、特開平5-099737号公報にあるように、光メモリー効果と同様の現象が起きているためであると推定される。

#### 【0163】

以上の構成の保護層5は、上記グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と上記特定の電荷輸送性材料の少なくとも1種とを少なくとも含む皮膜形成用塗布液を用いて形成される。この皮膜形成用塗布液は、必要に応じて、上記保護層5の構成成分が添加される。

#### 【0164】

当該皮膜形成用塗布液の調整は、無溶媒で行うか、必要に応じてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の溶剤を用いて行ってもよい。かかる溶剤は1種を単独で又は2種以上を混合して使用可能であるが、望ましくは沸点が $100$  以下のものである。溶剤としては、特に、少なくとも1種

以上の水酸基を持つ溶剤（例えば、アルコール類等）を用いることがよい。

【0165】

溶剂量は任意に設定されるが、少なすぎるとグアナミン化合物（一般式（A）で示される化合物）及びメラミン化合物（一般式（B）で示される化合物）が析出しやすくなるため、グアナミン化合物（一般式（A）で示される化合物）及びメラミン化合物（一般式（B）で示される化合物）から選択される少なくとも1種の1質量部に対し0.5質量部以上30質量部以下、望ましくは、1質量部以上20質量部以下で使用される。

【0166】

また、上記成分を反応させて塗布液を得るときには、単純に混合、溶解させるだけでもよいが、室温（例えば25）以上100以下、望ましくは、30以上80以下で10分以上100時間以下、望ましくは1時間以上50時間以下加温しても良い。また、この際に超音波を照射することも望ましい。これにより、恐らく部分的な反応が進行し、塗膜欠陥のなく膜厚のパラッキが少ない膜が得られやすくなる。

【0167】

そして、皮膜形成用塗布液を電荷輸送層3の上に、ブレード塗布法、マイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法により塗布し、必要に応じて例えば温度100以上170以下で加熱することで、硬化させることで、保護層5が得られる。

【0168】

なお、皮膜形成用塗布液は、感光体用途以外にも、例えば、蛍光発色性塗料、ガラス表面、プラスチック表面などの帯電防止膜等に利用される。この皮膜形成用塗布液を用いると、下層に対する密着性に優れた皮膜が形成され、長期にわたる繰り返し使用による性能劣化が抑制される。

【0169】

ここで、上記電子写真感光体は、機能分離型の例を説明したが、単層型感光層6（電荷発生/電荷輸送層）中の電荷発生材料の含有量は、10質量%以上85質量%以下程度、望ましくは20質量%以上50質量%以下である。また、電荷輸送材料の含有量は5質量%以上50質量%以下とすることが望ましい。単層型感光層6（電荷発生/電荷輸送層）の形成方法は、電荷発生層2や電荷輸送層3の形成方法と同様である。単層型感光層（電荷発生/電荷輸送層）6の膜厚は5μm以上50μm以下程度が望ましく、10μm以上40μm以下とするのがさらに望ましい。

【0170】

なお、以上の説明は、感光層の最表面層が保護層5であり、保護層5がグアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、特定の電荷輸送性材料（例えば、一般式（I）で示される化合物）との架橋物を含有し、前記式（1）の関係を満たす層である形態を説明したが、保護層5がない層構成の場合、例えば、その最表面層に位置する電荷輸送層が上記構成（グアナミン化合物及びメラミン化合物から選択される少なくとも1種と、特定の電荷輸送性材料（一般式（I）で示される化合物）との架橋物を含有し、前記式（1）の関係を満たす）であってもよい。

【0171】

（画像形成装置/プロセスカートリッジ）

図4は、実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。画像形成装置100は、図4に示すように、電子写真感光体7を備えるプロセスカートリッジ300と、露光装置9と、転写装置40と、中間転写体50とを備える。なお、画像形成装置100において、露光装置（静電潜像形成手段）9はプロセスカートリッジ300の開口部から電子写真感光体7に露光可能な位置に配置されており、転写装置（転写手段）40は中間転写体50を介して電子写真感光体7に対向する位置に配置されており、中間転写体50はその一部が電子写真感光体7に接触して配置されている。

【0172】

図4におけるプロセスカートリッジ300は、ハウジング内に、電子写真感光体7、帯

10

20

30

40

50

電装置 8、現像装置（現像手段）11 及びクリーニング装置 13 を一体に支持している。クリーニング装置（トナー除去手段）13 は、クリーニングブレード（クリーニング部材）を有しており、クリーニングブレード 131 は、電子写真感光体 7 の表面に接触するように配置されている。

【0173】

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

【0174】

帯電装置 8 としては、非接触方式のローラ帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器等のそれ自体公知の帯電器等が好ましく使用される。

10

【0175】

なお、図示しないが、画像の安定性を高める目的で、電子写真感光体 7 の周囲には、電子写真感光体 7 の温度を上昇させ、相対温度を低減させるための感光体加熱部材を設けてもよい。

【0176】

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

20

【0177】

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

30

【0178】

以下、現像装置 11 に使用されるトナーについて説明する。

本実施形態の画像形成装置に用いられるトナーは、高い現像性及び転写性並びに高画質を得る観点から、平均形状係数（形状係数： $(ML^2/A) \times (\quad / 4) \times 100$  の個数平均、ここで  $M$  は粒子の最大長を表し、 $A$  は粒子の投影面積を表す）が 100 以上 150 以下であることが望ましく、105 以上 145 以下であることがより望ましく、110 以上 140 以下であることがさらに望ましい。さらに、トナーとしては、体積平均粒子径が  $3 \mu\text{m}$  以上  $12 \mu\text{m}$  以下であることが望ましく、 $3.5 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下であることがより望ましく、 $4 \mu\text{m}$  以上  $9 \mu\text{m}$  以下であることがさらに望ましい。この平均形状係数及び体積平均粒子径を満たすトナーを用いることにより、現像性及び転写性が高まり、いわゆる写真画質と呼ばれる高画質の画像が得られる。

40

【0179】

トナーは、上記平均形状係数及び体積平均粒子径を満足する範囲のものであれば特に製造方法により限定されるものではないが、例えば、結着樹脂、着色剤及び離型剤、必要に応じて帯電制御剤等を加えて混練、粉碎、分級する混練粉碎法；混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力又は熱エネルギーにて形状を変化させる方法；結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤及び離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂を得るための重合性単量体と、着色剤及び離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法；結着樹脂と、着色剤及び離型剤、必要に応じて

50

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

【0180】

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

【0181】

トナー母粒子は、結着樹脂、着色剤及び離型剤からなり、必要であれば、シリカや帯電制御剤を含有して構成される。

【0182】

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

【0183】

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

【0184】

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

【0185】

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

【0186】

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

【0187】

現像装置11に用いるトナーとしては、上記トナー母粒子及び上記外添剤をヘンシェルミキサー又はVブレンダー等で

【0188】

10

20

30

40

50

混合することによって製造される。また、トナー母粒子を湿式にて製造する場合は、湿式にて外添することも可能である。

【0189】

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

10

【0190】

現像装置11に用いるトナーには、電子写真感光体表面の付着物、劣化物除去の目的等で、無機粒子、有機粒子、該有機粒子に無機粒子を付着させた複合粒子等を加えてもよい。

【0191】

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

20

【0192】

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

30

【0193】

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

40

【0194】

粒子径としては、個数平均粒子径で望ましくは5nm以上1000nm以下、より望ましくは5nm以上800nm以下、さらに望ましくは5nm以上700nm以下でのものが使用される。平均粒子径が、上記下限値未満であると、研磨能力に欠ける場合があり、他方、上記上限値を超えると、電子写真感光体表面に傷を発生しやすくなる場合がある。また、上述した粒子と滑性粒子との添加量の和が0.6質量%以上であることが望ましい。

【0195】

50

トナーに添加されるその他の無機酸化物としては、粉体流動性、帯電制御等の為、1次粒径が40nm以下の小径無機酸化物を用い、更に付着力低減や帯電制御の為、それより大径の無機酸化物を添加することが望ましい。これらの無機酸化物粒子は公知のものが使用されるが、精密な帯電制御を行う為にはシリカと酸化チタンを併用することが望ましい。

【0196】

また、小径無機粒子については表面処理することにより、分散性が高くなり、粉体流動性を上げる効果が大きくなる。さらに、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩や、ハイドロタルサイト等の無機鉱物を添加することも放電精製物を除去するために望ましい。

10

【0197】

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

【0198】

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

【0199】

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

20

【0200】

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

【0201】

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

30

【0202】

タンデム型の画像形成装置に本発明の電子写真感光体を用いた場合、4本の感光体の電気特性が安定することから、より長期に渡ってカラーバランスの優れた画質が得られる。

【0203】

また、本実施形態に係る画像形成装置（プロセスカートリッジ）において、現像装置（現像手段）は、電子写真感光体の移動方向（回転方向）に対して逆方向に移動（回転）する現像剤保持体である現像ローラを有することが望ましい。ここで、現像ローラは表面に現像剤を保持する円筒状の現像スリーブを有しており、また、現像装置はこの現像スリーブに供給する現像剤の量を規制する規制部材を有する構成のものが挙げられる。現像装置の現像ローラを電子写真感光体の回転方向に対して逆方向に移動（回転）させることで、現像ローラと電子写真感光体との間に留まるトナーで電子写真感光体表面が摺擦される。そして、この摺擦と、グアナミン化合物（一般式（A）で示される化合物）及びメラミン化合物（一般式（B）で示される化合物）から選択される少なくとも1種と特定の電荷輸送性材料（特に、上記如く反応性官能基の数を増やして架橋密度の高い硬化膜が得られる材料）との架橋物によって高められた付着物除去性により、電子写真感光体表面に付着した放電生成物（特に、オゾン、NO<sub>x</sub>に起因する低抵抗物質）の掻き取り性が向上され、かかる放電生成物の堆積が極めて長期間抑制されると考えられる。その結果、解像度

40

50

低下やスジ、画像ボケなどの高耐摩耗性感光体特有の画質欠陥の発生が抑制され、高画質化及び高寿命化が更に高水準で達成されたものと推察される。また、放電生成物の堆積が抑制されることで、電子写真感光体表面の優れた滑り性が長期に亘って維持されると考えられる。その結果、クリーニングブレードのめくれや異音などの発生が十分防止され、高水準のクリーニング性能が長期間持続される。

また、本実施形態の画像形成装置においては、放電生成物の堆積をより長期に亘って抑制する観点から、現像スリーブと感光体との間隔を $200\mu\text{m}$ 以上 $600\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましく、 $300\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下とすることがより望ましい。また、同様の観点から、現像スリーブと上述の現像剤量を規制する規制部材である規制ブレードとの間隔を $300\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましく、 $400\mu\text{m}$ 以上 $750\mu\text{m}$ 以下とすることがより望ましい。

更に、放電生成物の堆積をより長期に亘って抑制する観点から、現像ロール表面の移動速度の絶対値を、感光体表面の移動速度の絶対値（プロセススピード）の $1.5$ 倍以上 $2.5$ 倍以下とすることが望ましく、 $1.7$ 倍以上 $2.0$ 倍以下とすることがより望ましい。

#### 【0204】

また、本実施形態に係る画像形成装置（プロセスカートリッジ）において、現像装置（現像手段）は、磁性体を有する現像剤保持体を備え、磁性キャリア及びトナーを含む2成分系現像剤で静電潜像を現像するものであることが望ましい。この構成では、一成分系現像剤、特に非磁性一成分現像剤の場合に比べ、カラー画像でよりきれいな画質が得られ、更に高水準で高画質化及び高寿命化が実現される。

#### 【実施例】

#### 【0205】

以下実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0206】

##### <実施例1>

（下引層の作製）

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

前記表面処理を施した酸化亜鉛 $110$ 質量部を $500$ 質量部のテトラヒドロフランと攪拌混合し、アリザリン $0.6$ 質量部を $50$ 質量部のテトラヒドロフランに溶解させた溶液を添加し、 $50$ にて $5$ 時間攪拌した。その後、減圧ろ過にてアリザリンを付与させた酸化亜鉛をろ別し、さらに $60$ で減圧乾燥を行いアリザリン付与酸化亜鉛を得た。

#### 【0207】

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

得られた分散液に触媒としてジオクチルスズジラウレート： $0.005$ 質量部、シリコーン樹脂粒子（トスパール $145$ 、GE東芝シリコーン社製）： $40$ 質量部を添加し、下引層塗布用液を得た。この塗布液を浸漬塗布法にて直径 $60\text{mm}$ 、長さ $357\text{mm}$ 、肉厚 $1\text{mm}$ のアルミニウム基材上に塗布し、 $170$ 、 $40$ 分の乾燥硬化を行い厚さ $19\mu\text{m}$ の下引層を得た。

#### 【0208】

（電荷発生層の作製）

電荷発生物質としてのCuK特性X線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角度（

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

#### 【0209】

(電荷輸送層の作製)

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

#### 【0210】

(保護層の作製)

グアナミン樹脂(前記例示化合物:(A)-14): 5 質量部、電荷輸送性材料として前記一般式(I)で示される化合物(前記例示化合物:(I-1)): 92 質量部、酸化防止剤として3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT): 4.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸: 0.5 質量部、レベリング剤BYK-302(ビッケミー・ジャパン(株)製): 0.1 質量部、シクロペンタノール: 160 質量部を加えて保護層用塗布液を調製した。この塗布液を電荷輸送層の上に浸漬塗布法により塗布し、室温で30分風乾した後、150で1時間加熱処理して硬化させ、膜厚約6 μmの保護層を形成して感光体を作製した。

#### 【0211】

(表面処理)

得られた感光体を、酸素濃度50体積%の気体が充満している容器に挿入して密閉し、更に容器内の温度を40度に調整し、この状態で感光体を3日間保管した。3日間保管して表面処理をして、得られた感光体を実施例1の感光体1とした。

感光体1の表面における酸素の組成比Aと、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比Bとを既述の方法で測定した。その結果、Aは10.6atm%、Bは4.8atm%であり、AとBとの比率(A/B)は約2.2であった。

#### 【0212】

<評価>

得られた感光体1をFUJIXEROX製Docu Centre C7550 Iの黒色位置に設置し、高温高湿下(28、85%)において、20%ハーフトーン画像でA3サイズ(富士ゼロックス製、C2紙)5000枚の連続画像形成を行い、5000枚目の画像、および同一環境で12h放置後に再出力した最初の20%ハーフトーン画像について、以下の評価を実施した。その結果を表1に示す。尚、表1の「電荷輸送性材料における特定置換基の数」における「特定置換基」は、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-SH、及び-COOHから選択される基を示す。

#### 【0213】

[濃度変化]

上記連続画像形成により得られた、1枚目の画像の画像濃度と5000枚目の画像の画像濃度とを分光濃度計(X-Rite938)により測定し、以下の基準で評価した。

: 1枚目と5000枚目の画像濃度差 Dが0.1未満。

: 1枚目と5000枚目の画像濃度差 Dが0.1以上0.15未満。

x: 1枚目と5000枚目の画像濃度差 Dが0.15以上。

#### 【0214】

10

20

30

40

50

## [画質欠陥]

上記連続画像形成により得られた、5000枚目の画像について、目視により画質欠陥を以下の基準で評価した。

：感光体表面の傷、膜剥れによる画質欠陥なし。

×：感光体表面の傷、膜剥れによる画質欠陥あり。

## 【0215】

## [濃度ムラ]

上記12h放置後に再出力した最初の20%ハーフトーン画像について、目視により濃度ムラを以下の基準で評価した。

：感光体周期での濃度ムラなし。

：感光体周期でのわずかな濃度ムラあり（画質許容範囲内）。

×：感光体周期での明らかな濃度ムラあり（画質許容範囲外）。

## 【0216】

## &lt;実施例2&gt;

実施例1における保護層の作製において、グアナミン樹脂（前記例示化合物：（A）-14）：5質量部をメラミン樹脂（前記例示化合物：（B）-2）：5質量部に、前記例示化合物：（I-1）：92質量部を前記例示化合物：（I-9）：92質量部に変更したこと以外、実施例1と同様にして感光体を作製した。更に感光体に対して実施例1と同様の表面処理をして感光体1を得た。感光体1に対して実施例1と同様の評価を実施した。その結果を表1に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体1の表面における酸素の組成比Aは10.9atm%、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比Bは4.5atm%でありAとBとの比率（A/B）は約2.4であった。

## 【0217】

## &lt;実施例3&gt;

実施例2における保護層の作製において、メラミン樹脂（前記例示化合物：（B）-2）の使用量を1質量部に、前記例示化合物：（I-9）の使用量を99質量部に、ドデシルベンゼンスルホン酸の使用量を0.1質量部に変更し、さらに3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）：4.4質量部を1質量部に変更したこと以外、実施例2と同様にして感光体を作製した。更に感光体に対して実施例2と同様の表面処理をして感光体1を得た。感光体1に対して実施例1と同様の評価を実施した。その結果を表1に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体1の表面における酸素の組成比Aは10.6atm%、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比Bは4.6atm%でありAとBとの比率（A/B）は約2.3であった。

## 【0218】

## &lt;実施例4&gt;

実施例3における表面処理において、保管期間を10日に変更したこと以外、実施例3と同様にして感光体2を得た。感光体2に対して実施例1と同様の評価を実施した。その結果を表1に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体2の表面における酸素の組成比Aは17.4atm%、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比Bは4.6atm%でありAとBとの比率（A/B）は約3.8であった。

## 【0219】

## &lt;比較例1&gt;

実施例1における保護層の作製において、グアナミン樹脂を用いなかったこと以外、実施例1と同様にして感光体を作製した。更に感光体に対して実施例1と同様の表面処理をして感光体1を得た。感光体1に対して実施例1と同様の評価を実施した。その結果を表1に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体1の表面における酸素の組成比Aは11.0atm%、表面から20nmの深さにおける酸素の組成比Bは4.5atm%でありAとBとの比率（A/B）は約2.4であった。

## 【0220】

## &lt;比較例2&gt;

10

20

30

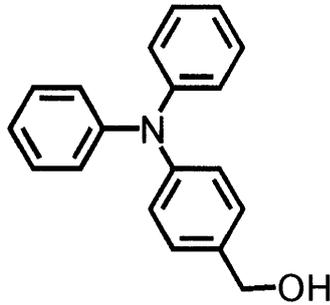
40

50

実施例 1 における保護層の作製において、前記例示化合物：(I-1)：92 質量部を下記構造の化合物：92 質量部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして感光体 を作製した。更に感光体 1 に対して実施例 1 と同様の表面処理をして感光体 1 を得た。感光体 1 に対して実施例 1 と同様の評価を実施した。その結果を表 1 に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体 1 の表面における酸素の組成比 A は 9.1 at m %、表面から 20 nm の深さにおける酸素の組成比 B は 4.1 at m % であり A と B との比率 (A / B) は約 2.2 であった。

【0221】

【化20】



10

【0222】

<比較例 3>

実施例 1 における保護層の作製において、前記例示化合物：(I-1) の使用量を 88 質量部に、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (BHT) の使用量を 6.4 質量部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして感光体 を作製した。更に感光体 1 に対して実施例 1 と同様の表面処理をして感光体 1 を得た。感光体 1 に対して実施例 1 と同様の評価を実施した。その結果を表 1 に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体 1 の表面における酸素の組成比 A は 10.6 at m %、表面から 20 nm の深さにおける酸素の組成比 B は 4.9 at m % であり A と B との比率 (A / B) は約 2.2 であった。

20

【0223】

<比較例 4>

実施例 1 における表面処理において、保管期間を 1 日に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして感光体 2 を得た。感光体 2 に対して実施例 1 と同様の評価を実施した。その結果を表 1 に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体 2 の表面における酸素の組成比 A は 8.1 at m %、表面から 20 nm の深さにおける酸素の組成比 B は 4.6 at m % であり A と B との比率 (A / B) は約 1.8 であった。

30

【0224】

<比較例 5>

実施例 1 における表面処理において、保管期間を 30 日に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして感光体 3 を得た。感光体 3 に対して実施例 1 と同様の評価を実施した。その結果を表 1 に示す。尚、既述の方法で測定した、感光体 3 の表面における酸素の組成比 A は 18.9 at m %、表面から 20 nm の深さにおける酸素の組成比 B は 4.6 at m % であり A と B との比率 (A / B) は約 4.1 であった。

40

【0225】

【表 1】

	ゲアミン化合物 or アミン化合物	電荷輸送性 材料における 特定置換 基の数	最表面層におけ る電荷輸送性材 料の含有量 (質量%)	A/B	画質評価結果		
					濃度変化	画質欠陥	濃度ムラ
実施例 1	AG-1	2	90	2.2	△	○	△
実施例 2	AM-1	4	90	2.4	△	○	△
実施例 3	AM-1	4	98	2.3	○	○	△
実施例 3	AM-1	4	98	3.8	○	○	○
比較例 1	なし	2	95	2.4	○	×	×
比較例 2	AG-1	1	90	2.2	△	×	△
比較例 3	AG-1	2	88	2.2	×	○	△
比較例 4	AG-1	2	90	1.8	△	○	×
比較例 5	AG-1	2	90	4.1	△	○	×

10

## 【図面の簡単な説明】

【0226】

20

【図 1】実施形態に係る電子写真感光体を示す概略部分断面図である。

【図 2】実施形態に係る電子写真感光体を示す概略部分断面図である。

【図 3】実施形態に係る電子写真感光体を示す概略部分断面図である。

【図 4】実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

【図 5】他の実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

## 【符号の説明】

【0227】

1 下引層

2 電荷発生層

3 電荷輸送層

4 導電性基体

5 保護層

6 単層型感光層

7 電子写真感光体

8 帯電装置

9 露光装置

11 現像装置

13 クリーニング装置

14 潤滑材

40 転写装置

50 中間転写体

100 画像形成装置

120 画像形成装置

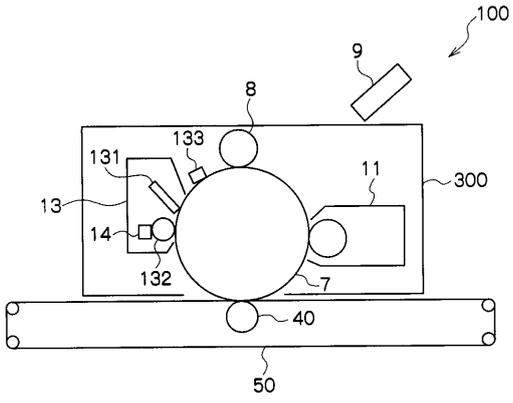
132 繊維状部材(ロール状)

133 繊維状部材(平ブラシ状)

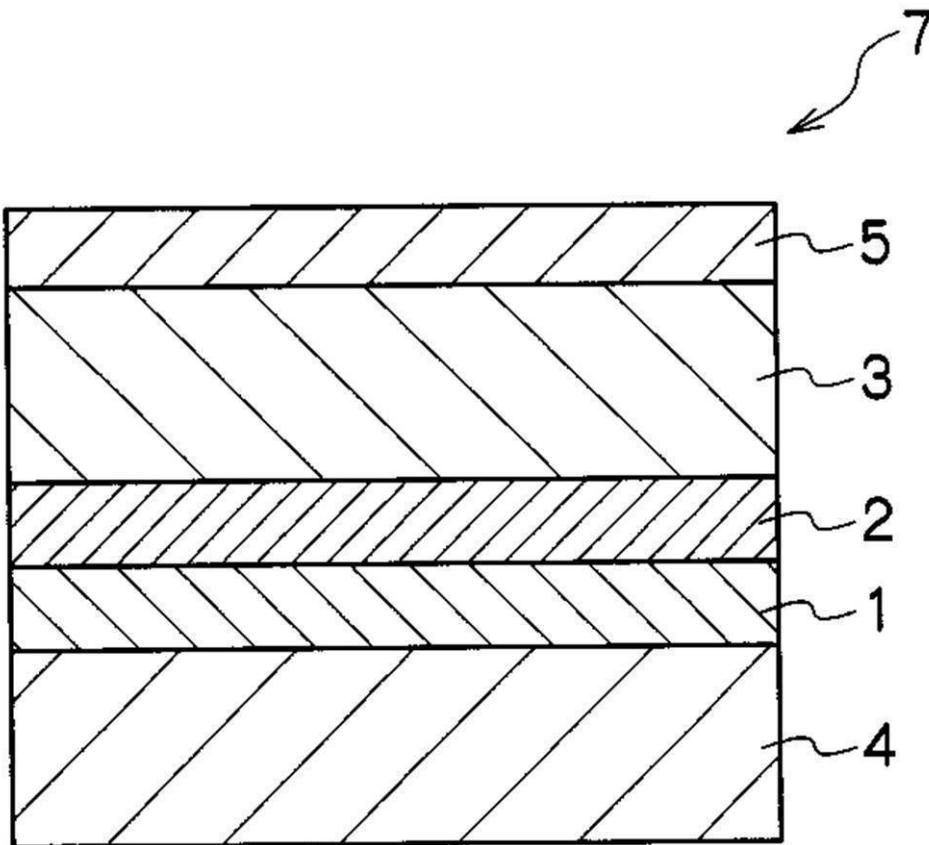
30

40

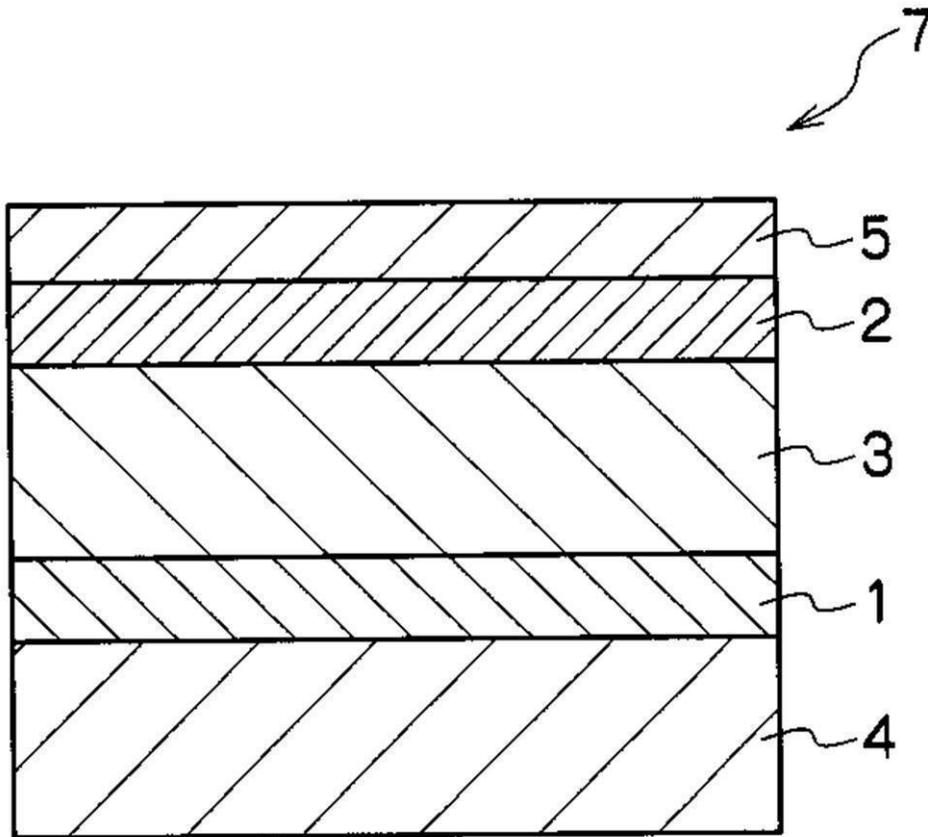
【 図 4 】



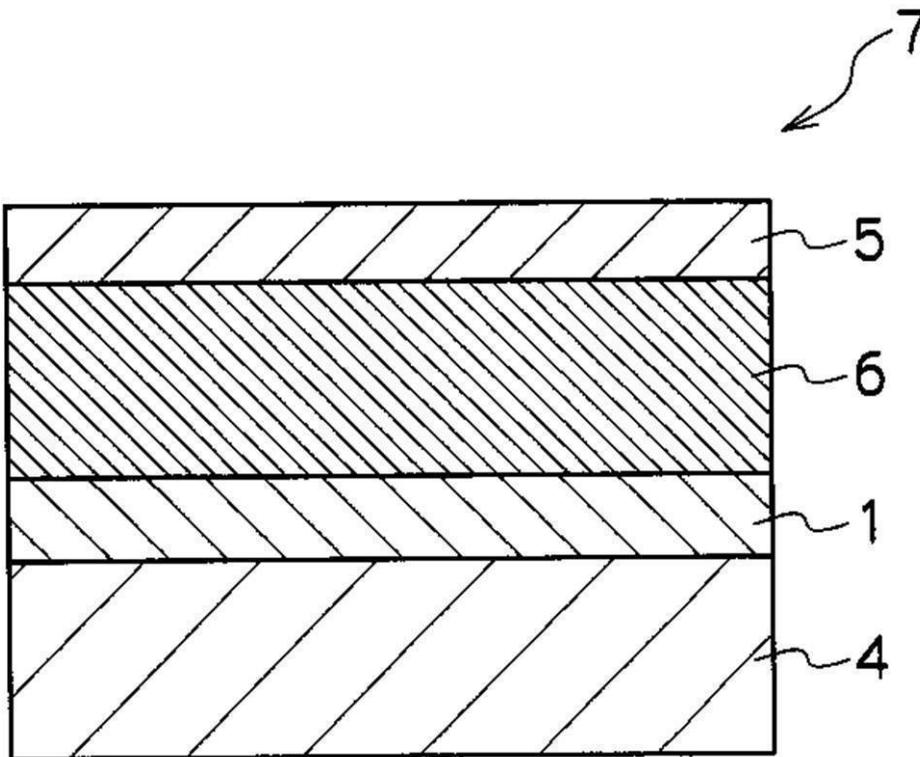
【 図 1 】



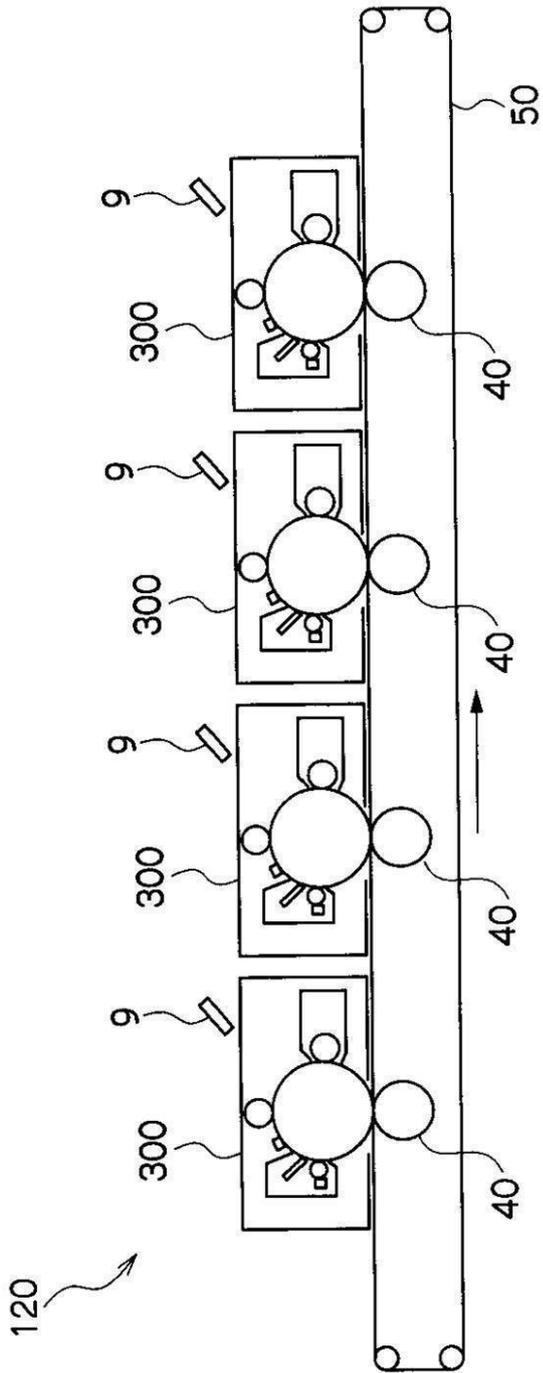
【 図 2 】



【 図 3 】



【図5】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 5/06 3 1 4 B  
G 0 3 G 5/06 3 1 3  
G 0 3 G 5/06 3 2 2

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA08 AA13 AA18 AA20 BB36 BB37 BB49 BB57 FA11  
FA27