

(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2016-126040

(P2016-126040A)

(43) 公開日 平成28年7月11日(2016.7.11)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| G03G 5/147 (2006.01) | G03G 5/147 504 | 2H068 |
| G03G 5/06 (2006.01) | G03G 5/147 502 | |
| | G03G 5/147 503 | |
| | G03G 5/06 371 | |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2014-264329 (P2014-264329) | (71) 出願人 | 503447036 サムスン エレクトロニクス カンパニー リミテッド 大韓民国・443-742・キョンギド ・スウォンシ・ヨントンク・サムスン ーロ・129 |
| (22) 出願日 | 平成26年12月26日(2014.12.26) | (74) 代理人 | 100088605 弁理士 加藤 公延 |
| | | (74) 代理人 | 100101890 弁理士 押野 宏 |
| | | (72) 発明者 | 安達 真未 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン日本研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体および電子写真装置

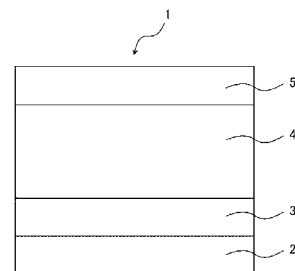
(57) 【要約】

【課題】クリーニング性が長期にわたって良好である、耐久性に優れた電子写真感光体と、そのような電子写真感光体を用いた電子写真装置を提供すること。

【解決手段】

電子写真感光体は、導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層、電荷輸送層および保護層をこの順に備え、前記保護層は、光硬化性樹脂と、シランカップリング剤で表面処理されている金属酸化物とを含み、前記金属酸化物は、酸化錫、酸化亜鉛または酸化チタンを含み、前記シランカップリング剤は、側鎖に、前記金属酸化物と結合するシランカップリング部位と、光反応性部位と、フッ素およびケイ素の少なくとも一方を含む潤滑性部位とを有するグラフト重合体である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層、電荷輸送層および保護層をこの順に備えた電子写真感光体において、

前記保護層は、光硬化性樹脂と、シランカップリング剤で表面処理されている金属酸化物とを含み、

前記金属酸化物は、酸化錫、酸化亜鉛または酸化チタンを含み、

前記シランカップリング剤は、側鎖に、前記金属酸化物と結合するシランカップリング部位と、光反応性部位と、フッ素およびケイ素の少なくとも一方を含む潤滑性部位とを有するグラフト重合体である、電子写真感光体。

10

【請求項 2】

前記シランカップリング剤は、アクリル系の主鎖を有するグラフト重合体である、請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記シランカップリング部位は、一般式 (1) で示される部位を含む、請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【化 1】



20

式中、 R_1 はアルコキシ基であり、 a は 0 ~ 2 の整数である。

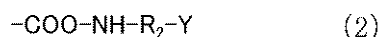
【請求項 4】

R_1 はメトキシ基であり、 a は 0 である、請求項 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記光反応性部位は、一般式 (2) で示される部位を含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【化 2】



式中、 R_2 はアルキル基であり、 Y は光反応性官能基である。

【請求項 6】

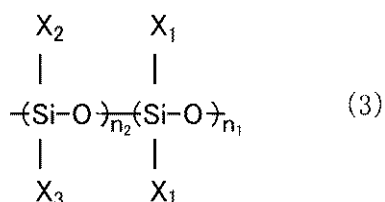
Y はアクリロイル基またはメタクリロイル基である、請求項 5 に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 7】

前記潤滑性部位は、一般式 (3) で示される部位を含む、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【化 3】



40

式中、 X_1 はアルキル基であり、 X_2 および X_3 はそれぞれアルキル基またはアリール基であり、 n_1 および n_2 はそれぞれ 1 ~ 500 の整数である。

【請求項 8】

前記潤滑性部位は、一般式 (4) で示される部位を含む、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【化 4】



式中、mは1～400の整数である。

【請求項 9】

前記シランカップリング剤は、300～100000の重量平均分子量を有する、請求項1から8のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

10

【請求項 10】

前記金属酸化物は、5nm～300nmの平均一次粒径を有する、請求項1から9のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】

前記金属酸化物は、3以上のアスペクト比を有する、請求項1から9のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】

前記光硬化性樹脂は、アクリル系のモノマー、オリゴマー、およびデンドリマーからなる群より選択される少なくとも1種類の出発物質から形成されるアクリル系樹脂である、請求項1から11のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

20

【請求項 13】

前記電荷発生層は、オキソチタニルフタロシアニンおよびガリウムフタロシアニンの少なくとも一方を含む、請求項1から12のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 14】

請求項1から13のいずれか1項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対して露光を行い前記電子写真感光体の上に静電潜像を形成する像露光手段と、前記電子写真感光体の上に形成された静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を転写材に転写した後の前記電子写真感光体の上に残るトナーを除去するクリーニング手段とを備えた、電子写真装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体および電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真感光体には、アモルファスシリコンなどの無機感光体と比べて製造コストが抑えられることから、有機物質を用いた有機感光体が広く用いられている。

【0003】

有機感光体の表面層には、帯電やトナー付着、ならびに転写やクリーニング処理などによってさまざまな電気的および機械的ストレスが加わる。有機感光体の表面層にそれらのストレスが加わると、画質の低下につながるため、耐久性に優れた感光体が要求されている。

40

【0004】

感光体表面に付着した、トナーや紙粉、帯電工程によって生じる親水性物質を除去するため、感光体表面にウレタン系ゴムのクリーニングブレードを当接させるクリーニング方法が一般的に用いられる。

【0005】

しかし、感光体表面の摩擦抵抗が大きいと、クリーニングブレードの反転や、ブレードの鳴きといった現象が起こってしまう。また、徐々にクリーニングブレードがダメージを

50

受け、トナーがクリーニングブレードをすり抜けるなどして、クリーニング不良による画像欠陥等が発生することもある。このため、感光体表面の摩擦抵抗を抑え、クリーニング性を向上させることが、長期にわたって安定した画像を得るためには重要である。

【0006】

一方、耐刷性という観点から感光体の機械的特性向上のため、感光体の表面に保護層を設け、その保護層に硬化性樹脂を含有させたり、フィラーを含有させたりする例がある。例えば、特許文献1は、感光体の表面に硬化性樹脂を含有させた保護層を設けている。また、特許文献2は、保護層に更にフィラーを含有させている。特許文献3では、フィラーに表面処理を施し、周りの樹脂と架橋構造をとるようにすることで、保護層の機械的強度を更に向上させる試みがなされている。

10

【0007】

しかしながら、機械的強度を強くしただけでは十分なクリーニング性は得られず、耐刷性・クリーニング性・耐キズ性すべてを達成する感光体を得ることは困難であった。そこで、感光体表面の摩擦抵抗改善のため、保護層にフッ素樹脂粒子を添加し、表面の潤滑性を向上させる例がある。

【0008】

特許文献4, 5では、保護層にフッ素樹脂粒子を添加している。しかしながら、そのような保護層であっても、長期にわたって良好なクリーニング性を維持することは難しい。

【0009】

また、保護層にシリコンオイルなどの潤滑材を添加する試みもされている。特許文献6では、保護層にシリコンオイルが添加されている。しかしながら、このような潤滑材は表面に偏析してしまう場合が多く、感光体の表面が削れるにつれてその効果が失われてしまう。

20

【0010】

特許文献7には、潤滑材の表面偏析を抑えるため、官能基を持たせたシリコンオイルを保護層に添加させている。しかし、この特許文献に書かれているような構造のシリコンオイルを用いても、表面偏析を抑制するのは困難であり、長期にわたって良好なクリーニング性を維持するには不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0011】

- 【特許文献1】特許第3262488号公報
- 【特許文献2】特開2008-261971号公報
- 【特許文献3】特開平11-95473号公報
- 【特許文献4】特開昭63-73267号公報
- 【特許文献5】特開2006-38919号公報
- 【特許文献6】特開2005-107490号公報
- 【特許文献7】特開2011-170129号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0012】

本発明は、クリーニング性が長期にわたって良好である、耐久性に優れた電子写真感光体と、そのような電子写真感光体を用いた電子写真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】

【0013】

本発明者は、上述した目的を達成するために鋭意研究した結果、光反応性部位と潤滑性部位を側鎖に有するシランカップリング剤で金属酸化物を表面処理し、表面処理された金属酸化物を光硬化性樹脂と共に硬化して、その硬化膜を感光体の表面層に用いることにより、感光体の表面が削れていっても潤滑性が持続し、クリーニング性を維持できることを見出した。

50

【 0 0 1 4 】

本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、以下の構成を有する。

【 0 0 1 5 】

(構成 1)

導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層、電荷輸送層および保護層をこの順に備えた電子写真感光体において、

前記保護層は、光硬化性樹脂と、シランカップリング剤で表面処理されている金属酸化物とを含み、

前記金属酸化物は、酸化錫、酸化亜鉛または酸化チタンを含み、

前記シランカップリング剤は、側鎖に、前記金属酸化物と結合するシランカップリング部位と、光反応性部位と、フッ素およびケイ素の少なくとも一方を含む潤滑性部位とを有するグラフト重合体である、電子写真感光体。

10

【 0 0 1 6 】

(構成 2)

前記シランカップリング剤は、アクリル系の主鎖を有するグラフト重合体である、構成 1 に記載の電子写真感光体。

【 0 0 1 7 】

(構成 3)

前記シランカップリング部位は、一般式 (1) で示される部位を含む、構成 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

20

【 化 1 】



式中、 R_1 はアルコキシ基であり、 a は 0 ~ 2 の整数である。

【 0 0 1 8 】

(構成 4)

R_1 はメトキシ基であり、 a は 0 である、構成 3 に記載の電子写真感光体。

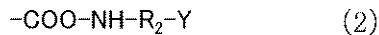
【 0 0 1 9 】

(構成 5)

前記光反応性部位は、一般式 (2) で示される部位を含む、構成 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の電子写真感光体。

30

【 化 2 】



式中、 R_2 はアルキル基であり、 Y は光反応性官能基である。

【 0 0 2 0 】

(構成 6)

Y はアクリロイル基またはメタクリロイル基である、構成 5 に記載の電子写真感光体。

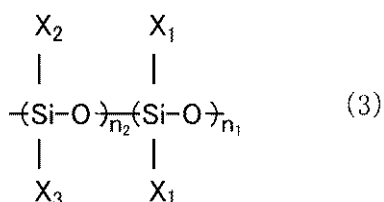
【 0 0 2 1 】

(構成 7)

前記潤滑性部位は、一般式 (3) で示される部位を含む、構成 1 から 6 のいずれか 1 つに記載の電子写真感光体。

40

【 化 3 】



式中、 X_1 はアルキル基であり、 X_2 および X_3 はそれぞれアルキル基またはアリール基

50

であり、 n_1 および n_2 はそれぞれ 1 ~ 500 の整数である。

【0022】

(構成8)

前記潤滑性部位は、一般式(4)で示される部位を含む、構成1から6のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【化4】



10

式中、 m は 1 ~ 400 の整数である。

【0023】

(構成9)

前記シランカップリング剤は、300 ~ 100000の重量平均分子量を有する、構成1から8のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【0024】

(構成10)

前記金属酸化物は、5nm ~ 300nmの平均一次粒径を有する、構成1から9のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

20

【0025】

(構成11)

前記金属酸化物は、3以上のアスペクト比を有する、構成1から9のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【0026】

(構成12)

前記光硬化性樹脂は、アクリル系のモノマー、オリゴマー、および dendrimer からなる群より選択される少なくとも1種類の出発物質から形成されるアクリル系樹脂である、構成1から11のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【0027】

(構成13)

前記電荷発生層は、オキシチタニルフタロシアニンおよびガリウムフタロシアニンの少なくとも一方を含む、構成1から12のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

30

【0028】

(構成14)

構成1から13のいずれか1つ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対して露光を行い前記電子写真感光体の上に静電潜像を形成する像露光手段と、前記電子写真感光体の上に形成された静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を転写材に転写した後の前記電子写真感光体の上に残るトナーを除去するクリーニング手段とを備えた、電子写真装置。

40

【発明の効果】

【0029】

本願発明では、電子写真感光体の保護層に、金属酸化物と結合可能なシランカップリング部位、潤滑性部位、および光反応性部位を側鎖に有するシランカップリング剤で表面処理された金属酸化物と、光硬化性樹脂とを含むため、金属酸化物とシランカップリング部位を介して結合したシランカップリング剤の光反応性部位が光硬化性樹脂と架橋することができる。このため、シランカップリング剤が保護層内に均一に分散されやすく、結果として、シランカップリング剤の潤滑性部位も保護層内に均一に分散されるため、電子写真感光体の使用中、徐々に保護層が削れていっても潤滑性が失われにくく、クリーニング性

50

を維持できる。このようにして、本願発明によれば、クリーニング性が長期にわたって良好である、耐久性に優れた電子写真感光体と、そのような電子写真感光体を用いた電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の一実施形態にかかる電子写真感光体の断面模式図である。

【図2】図1に示す電子写真感光体の保護層の断面模式図である。

【図3】本発明の一実施形態にかかるシランカップリング剤の模式的な構造を示す図である。

【図4】ケイ素系シランカップリング剤の分子構造の一例を示す図である。

10

【図5】フッ素系シランカップリング剤の分子構造の一例を示す図である。

【図6】図4のケイ素系シランカップリング剤の調製における重合反応を示す図である。

【図7】本発明の一実施形態にかかる電子写真装置の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、添付図面を参照しながら、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能・構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0032】

<電子写真感光体>

20

本発明の一実施形態にかかる電子写真感光体の断面模式図を図1に示す。電子写真感光体1は、導電性支持体2上に少なくとも電荷発生層3を備え、電荷発生層3上に電荷輸送層4を備え、電荷輸送層4上に保護層5を備えている。

【0033】

(導電性支持体)

導電性支持体は、導電性を有するものであればいかなるものでもよく、例えば、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛およびステンレス等の金属をドラム状、シート状またはベルト状に成形したもの、アルミニウムや銅等の金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウムおよび酸化スズ等をプラスチックフィルムに蒸着したもの、金属、プラスチックフィルムおよび紙等に導電性物質を単独または

30

【0034】

(電荷発生層)

電荷発生層は、電荷発生機能を有する電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂も含むことができる。電荷発生層には、公知の電荷発生物質を用いることが可能である。電荷発生物質としては、例えば、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、非対称ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ペリレン顔料、およびフタロシアニン顔料等が挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。中でも良好な電気特性を得られることから、電荷発生層は、オキシチタニルフタロシアニンおよびガリウムフタロシアニンの少なくとも一方を含むことが好ましい。

40

【0035】

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、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン等が挙げられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【0036】

電荷発生物質を必要に応じてバインダー樹脂と共に、ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、超音波等の公知の分散方法を用いて溶媒中に分散して、電荷発生層

50

を導電性支持体に適用するための塗工液を得ることができる。

【0037】

電荷発生層の膜厚は0.01~5 μmが好ましく、0.05~3 μmがより好ましい。

【0038】

(電荷輸送層)

電荷輸送層は、電荷輸送構造を有する層で、電荷輸送物質およびバインダー樹脂を主成分とする層である。電荷輸送層には電荷輸送物質としてホール輸送物質が含有されるが、必要に応じて電子輸送物質を含有してもよい。

【0039】

ホール輸送物質としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)及びその誘導体、ポリ(-カルバゾリルエチルグルタメート)及びその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、-フェニルスチルベン誘導体、アミノピフェニル誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、プタジエン誘導体、ピレン誘導体、ビススチルベン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、エナミン誘導体等の材料が挙げられる。これらのホール輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

10

20

【0040】

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-プタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0041】

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、7-トリニトロ-9-フルオレノン等の電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

30

【0042】

電荷輸送物質およびバインダー樹脂を溶媒に溶解して、電荷輸送層を導電性支持体に適用するための塗工液を得ることができる。

【0043】

電荷輸送層の膜厚は5~40 μmが好ましく、10~35 μmがより好ましい。

【0044】

(保護層)

本発明の一実施形態にかかる保護層の断面模式図を図2に示す。保護層5は、少なくとも光硬化性樹脂51と、光硬化性樹脂51内に分散した、シランカップリング剤で表面処理されている金属酸化物52とを含有する。

40

【0045】

・光硬化性樹脂

光硬化性樹脂としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、オキセタン系樹脂等を挙げることができる。また、光硬化性の共重合樹脂も用いることができる。アクリル系樹脂は、アクリル系のモノマー、オリゴマー、および dendrimer からなる群より選択される少なくとも1種類の出発物質から形成することができる。Dendrimerは、内側が密で外側が疎になる球状の構造を有するため、出発物質に用いると硬度を保ちながら柔軟性を保つことができる。これにより、保護層の耐傷性などが向上し、膜の脆性を改善することができる。アクリル系のモノマーおよびオリゴマーの少なくとも一方に dendrimer を添加すると、高いマルテンズ硬度が得られ、耐刷性を向上することができる。アクリル系のモノ

50

マー、オリゴマー、およびデンドリマーは各々、アクリロイル基またはメタクリロイル基を3つ以上有する、すなわち3官能以上のラジカル重合性であることが好ましい。アクリル系のモノマーとしては、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。アクリル系のオリゴマーとしては数平均分子量が170~2000のものを用いることができ、例えば、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー等を挙げることができる。アクリル系のデンドリマーとしては、重量平均分子量1000以上25000以下の範囲に単一的な分子量ピークを持つものを用いることができる。アクリル系のデンドリマーは、ポリエステルアクリレートまたは共重合系ポリアクリレートのいずれかからなることが好ましい。共重合系ポリアクリレートは、好ましくは分子内にエポキシ基を反応基として2つ以上有する架橋性ポリマーである。例えば、グリシジルアクリレートを共重合したポリアクリレートが好ましい。エポキシ系樹脂は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、1,2,8,9-ジエポキシリモネン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート等を含む出発物質から形成することができる。

10

【0046】

・シランカップリング剤

本発明の一実施形態にかかるシランカップリング剤6の模式的な構造を図3に示す。シランカップリング剤6は、シランカップリング部位61と、光反応性部位62と、潤滑性部位63とを有する。シランカップリング部位61が金属酸化物7と結合し、光反応性部位62が光硬化性樹脂51と結合することができる。より詳細には、本発明のシランカップリング剤は、側鎖に、金属酸化物と結合するシランカップリング部位と、光反応性部位と、フッ素およびケイ素の少なくとも一方を含む潤滑性部位とを有するグラフト重合体である。

20

【0047】

グラフト重合体は、アクリル系、エポキシ系、オキセタン系等の主鎖を有することができる。光硬化性樹脂としてアクリル系樹脂を用いる場合には、アクリル系の主鎖を有するグラフト重合体が好ましく、光硬化性樹脂としてエポキシ系樹脂を用いる場合には、エポキシ系の主鎖を有するグラフト重合体が好ましい。本明細書中、アクリル系の主鎖とは、アクリロイル基またはメタクリロイル基同士が重合した骨格構造を示す。エポキシ系の主鎖とは、エポキシ基同士が重合した骨格構造を示す。中でも、主鎖が形成される際の反応速度が大きくなることから、アクリル系の主鎖を有するグラフト重合体が特に好ましい。

30

【0048】

シランカップリング部位は、一般式(1)で示される部位を含むことができる。

【化5】



式中、R₁はアルコキシ基であり、aは0~2の整数である。アルコキシ基としては、炭素数が1~5のものを挙げることができ、より具体的にはメトキシ基およびエトキシ基を挙げることができる。

40

【0049】

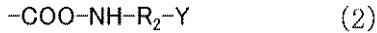
一般式(1)中、R₁がメトキシ基であり、aが0であることが好ましい。トリメトキシシリル基を含むシランカップリング部位は金属酸化物に結合しやすいという利点を有する。一般式(1)で示される部位は、アルキル基を介してアクリル系の主鎖に結合ことができ、そのようなアルキル基は炭素数1~5とすることができる。後述する図4、5では、そのようなアルキル基として、主鎖の-COO基とトリメトキシシリル基との間に位置するプロピル基が例示されている。

【0050】

50

光反応性部位は、光反応性官能基を有するものであり、特に一般式(2)で示される部位を含むことができる。

【化6】



式中、 R_2 はアルキル基であり、 Y は光反応性官能基である。 R_2 のアルキル基としては、炭素数が1~5のもの、具体的にはエチル基を挙げることができる。一般式(2)で示される部位は、アルキル基を介してアクリル系の主鎖に結合することができ、そのようなアルキル基は炭素数1~5とすることができる。後述する図4、5では、そのようなアルキル基として、主鎖の-COO基と、NH基に隣接する-COO基との間に位置するエチル基が例示されている。

10

【0051】

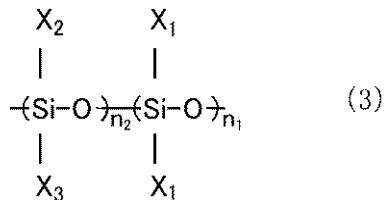
光反応性官能基としては、アクリル系の官能基、エポキシ基、オキセタン基等を挙げることができる。光硬化性樹脂としてアクリル系樹脂を用いる場合には、アクリル系の光反応性官能基が好ましく、光硬化性樹脂としてエポキシ系樹脂を用いる場合には、光反応性官能基がエポキシ基であることが好ましい。このように組み合わせることにより、光反応性官能基が光硬化性樹脂と架橋しやすくなる。アクリル系の光反応性官能基としては、アクリロイル基($\text{CH}_2\text{CHCOO}-$)およびメタクリロイル基($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)を挙げることができる。

【0052】

潤滑性部位は、ケイ素およびフッ素の少なくとも一方を含む。ケイ素を含むものである場合、潤滑性部位は一般式(3)で示される部位を含むことができる。

20

【化7】



式中、 X_1 はアルキル基であり、 X_2 および X_3 はそれぞれアルキル基またはアリール基である。 n_1 および n_2 はそれぞれ1~500の整数であり、例えば1~300の範囲、より具体的には10~200の範囲とすることができる。 X_1 のアルキル基は、例えば、炭素数が1~3のものである。 X_2 および X_3 のアルキル基はそれぞれ、例えば、炭素数が1~3のものであり、また、アリール基としては、フェニル基、ベンジル基等を挙げることができる。潤滑性に優れることから、 X_1 、 X_2 、 X_3 ともにメチル基であるか、または X_1 がメチル基で、 X_2 および X_3 がフェニル基であるか、または X_1 および X_2 がメチル基で、 X_3 がフェニル基であることが好ましい。これらは感光体の電気特性を損なわない点でも好ましい。 X_1 、 X_2 、 X_3 ともにメチル基であるものを、ジメチルシリコンタイプと称することができる。 X_1 がメチル基で、 X_2 および X_3 がフェニル基であるか、または X_1 および X_2 がメチル基で、 X_3 がフェニル基であるものを、メチルフェニルシリコンタイプと称することができる。一般式(3)で示される部位は、アルキル基を介してアクリル系の主鎖に結合することができ、そのようなアルキル基は、後述する図4では R_3 で示されており、炭素数1~5とすることができる。また、ケイ素を含む潤滑性部位の末端基としては、メチル基、tert-ブチル基等を挙げることができる。ケイ素を含む潤滑性部位の末端基は図4では R_4 で示されている。

30

40

【0053】

潤滑性部位は、フッ素を含むものである場合、一般式(4)で示される部位を含むことができる。

【化 8】



式中、 m は1～400の整数であり、例えば1～100の範囲、より具体的に1～20の範囲とすることができる。一般式(4)で示される部位を潤滑性部位に含むものは、感光体の電気特性を損なわないと考えられる。潤滑性部位が繰り返し単位として $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ を含むものを、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)タイプと称することができる。一般式(4)で示される部位は、アルキル基を介してアクリル系の主鎖に結合することができ、そのようなアルキル基は、後述する図5では R_5 で示されており、炭素数1～5とすることができる。また、フッ素を含む潤滑性部位の末端基としては、 $\text{F}-$ (フルオロ基)、 $\text{H}-$ 等を挙げることができる。フッ素を含む潤滑性部位の末端基は図5では R_6 で示されている。フッ素を含む潤滑性部位としては、前述したものの他にも、パーフルオロポリエーテル構造、ポリクロロトリフルオロエチレン構造等を含むものを挙げることができる。

10

【0054】

シランカップリング剤は、重量平均分子量を300以上120000未満とすることができ、好ましくは300～100000、より好ましくは5000～20000とすることができる。重量平均分子量が大きすぎると、粘度が高くなり、塗工の際に悪影響が出る恐れがある。また、光硬化性樹脂の硬化を阻害する恐れもある。重量平均分子量が小さすぎると、潤滑性部位が短くなる傾向があるため、潤滑性の効果を発現しにくくなる。また、光硬化性樹脂との絡み合いが不十分となり、感光体表面へのブリードが生じる恐れもある。シランカップリング剤の多分散度は、1～5とすることができる。

20

【0055】

潤滑性部位にケイ素を含むシランカップリング剤の分子構造の一例を図4に示し、潤滑性部位にフッ素を含むシランカップリング剤の分子構造の一例を図5に示す。図4に示すシランカップリング剤は、アクリル系の主鎖に、ジメチルシリコンタイプの潤滑性部位、アクリル系の光反応性官能基を含む光反応性部位、およびトリメトキシシリル基を含むシランカップリング部位がそれぞれ側鎖として延びるグラフト重合体である。図4中、 n は $n_1 + n_2$ の値を示す。図5に示すシランカップリング剤は、アクリル系の主鎖に、PTFEタイプの潤滑性部位、アクリル系の光反応性官能基を含む光反応性部位、およびトリメトキシシリル基を含むシランカップリング部位がそれぞれ側鎖として延びるグラフト重合体である。図5中、 r は1～200の整数を示す。なお、図4、5では、シランカップリング部位と、光反応性部位と、潤滑性部位とがこの順に並んでいるが、これに限定されるものではなく、並び順は変わってもよいし、あるいは、シランカップリング部位、光反応性部位、潤滑性部位がランダムにつながってもよい。また、シランカップリング部位、光反応性部位、潤滑性部位の各々が連続する場合もある。

30

【0056】

本発明のシランカップリング剤は、潤滑性部位と共に、光硬化性樹脂と架橋することでできる光反応性部位を有するため、保護層内に均一分散されやすく、表面に偏析しにくい。このため、感光体の表面が削れていっても、潤滑性が持続し、クリーニング性を維持できる。また、光硬化性樹脂との架橋により、機械的強度が保たれるだけでなく、保護層の下層を酸性ガスや湿度から守るパッキング性を保つことができる。加えて、光反応性部位やシランカップリング部位を側鎖に有するため、1分子当たりの各部位の数を多くすることができ、光硬化性樹脂とより強固に架橋させたり、金属酸化物により強固にカップリングさせたりすることができる。

40

【0057】

・金属酸化物

50

金属酸化物は、耐摩耗性の向上の観点から、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドーブした酸化錫、リンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等を含むことができる。保護層の中には、ある金属酸化物とそれとは別の金属酸化物とが含まれてもよい。ホール輸送に適した抵抗値を有し、残留電位上昇の抑制にも効果があることから、金属酸化物が酸化錫、酸化亜鉛、および酸化チタンのいずれかを含むことが好ましい。

【0058】

金属酸化物は、5 nm ~ 300 nmの平均一次粒径を有することが好ましい。この平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡観察と画像解析により算出されるものである。金属酸化物の粒径が大きすぎると、画質劣化を引き起こす恐れがあり、また感光体表面に幅の大きい線状傷が生じる恐れもある。金属酸化物の粒径が小さすぎると、凝集性が高くなり、耐摩耗性の低下を引き起こす恐れがある。金属酸化物は、3以上のアスペクト比を有することができる。3以上のアスペクト比を有する金属酸化物は、針状の形態をとることができる。アスペクト比が大きすぎると分散性の低下や、塗工性の劣化が生じる恐れがあることからアスペクト比は50以下とすることができる。

10

【0059】

シランカップリング剤で表面処理された金属酸化物と光硬化性樹脂との重量比〔シランカップリング剤で表面処理された金属酸化物〕：〔光硬化性樹脂〕は、1：100 ~ 1000：100の範囲とすることができ、より具体的には、5：100 ~ 80：100の範囲とすることができる。光硬化性樹脂に対する金属酸化物の量が多すぎると、帯電性の低下や黒ポチなどの画像欠陥、像流れが生じる恐れがある。一方、光硬化性樹脂に対する金属酸化物の量が少なすぎると、良好な感度特性が得られない恐れがある。

20

【0060】

以下、図6を参照しながら、一実施形態にかかるシランカップリング剤の調製方法および金属酸化物の表面処理方法を説明する。

【0061】

初めに、金属酸化物に表面処理を施すための表面処理剤を調製する。シランカップリング部位を有するアクリレートまたはメタクリレートと、光反応性部位を有するイソシアネートとウレタン結合可能な官能基を有するアクリレートまたはメタクリレートと、潤滑性部位を有するアクリレートまたはメタクリレートと、必要に応じて重合開始剤とを、溶媒の存在下、不活性ガス雰囲気中で重合反応させる（図6中、重合反応1段階目）。その後、光反応性部位を有するイソシアネートを添加し、触媒の存在下、重合反応させる（図6中、重合反応2段階目）。これにより、アクリル系の主鎖を有するシランカップリング剤を含む表面処理剤が得られる。重合反応1段階目の反応条件は、40 ~ 120 で1 ~ 12時間とすることができる。

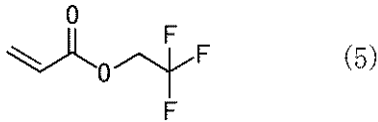
30

【0062】

シランカップリング部位を有するアクリレートまたはメタクリレートとしては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。光反応性部位を有するイソシアネートとウレタン結合可能な官能基を有するアクリレートまたはメタクリレートとしては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。潤滑性部位を有するアクリレートまたはメタクリレートとしては、潤滑性部位がケイ素を含むものである場合には、アクリル変性またはメタクリル変性された反応性シリコンオイル等を挙げることができ、潤滑性部位がフッ素を含むものである場合には、オクタフルオロペンチルアクリレートや、構造式（5）で表される2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート等を挙げることができる。

40

【化 9】



重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル（AMBN）、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル（ADV N）等を挙げることができる。溶媒としては、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、トルエン等を挙げることができる。光反応性部位を有するイソシアネートとしては、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート等を挙げることができる。触媒としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、トリフェニルホスフィン等を挙げることができる。

10

【0063】

得られた表面処理剤と金属酸化物を分散溶媒にサンドミル等を用いて分散させることにより、表面処理された金属酸化物を含む溶液が得られる。分散溶媒としては、メタノール、n-プロパノール、およびこれらの混合物等を挙げることができる。得られた表面処理された金属酸化物を含む溶液は、光硬化性樹脂の出発物質およびその他の材料、例えば重合開始剤、溶媒等と合わせて保護層塗布液を構成することができる。このときの重合開始剤としては、-アミノアルキルフェノン系、-ヒドロキシアルキルフェノン系、オキシムエステル系等の各種ラジカル型光重合開始剤を用いることができ、溶媒としては、前述した分散溶媒と同様のものを用いることができる。

20

【0064】

図6は、シランカップリング部位を有するメタクリレートに3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用い、光反応性部位を有するイソシアネートとウレタン結合可能な官能基を有するメタクリレートにHEMAを用い、潤滑性部位を有するメタクリレートにメタクリル変性された片末端反応性シリコンオイルを用い、光反応性部位を有するイソシアネートとして2-イソシアナトエチルメタクリレートを用いたときの重合反応を示す。重合反応2段階目では、HEMAのヒドロキシル基とイソシアネートのイソシアネート基がウレタン結合を形成する。

30

【0065】

なお、ここではアクリル系の主鎖を有するシランカップリング剤の調製方法を説明したが、エポキシ系の主鎖を有するシランカップリング剤は、例えば、シランカップリング部位、光反応性部位、潤滑性部位をそれぞれ有する出発原料に反応性のエポキシ基を有するものを用い、エポキシ基を開環重合させることで調製することができる。

【0066】

保護層にはさらに電荷輸送物質を含有させることも可能である。保護層に電荷輸送物質を含有させることによって残留電位の低減や感度劣化の抑制が可能となる。保護層に用いられる電荷輸送物質は、前述の電荷輸送層に記述されたすべての電荷輸送物質を使用することが可能である。

40

【0067】

保護層の膜厚は0.1~10 μmが好ましく、1~7 μmがより好ましい。

【0068】

保護層塗布液を硬化することで、保護層を得ることができる。保護層塗布液は、活性線を照射することでラジカル重合を生じさせ、分子間に架橋結合を形成して硬化することが好ましい。活性線の種類としては、電子線、紫外線があるが、量産性を考えると、紫外線が好ましい。照射装置としては、メタルハライドランプ、水銀ランプ、紫外線LED等を用いることができる。

【0069】

（中間層）

50

導電性支持体と電荷発生層との間に中間層を設けてもよい。中間層は、界面での電荷注入を制御するバリアー層や接着層として機能する。中間層は主にバインダー樹脂から成るが、金属や合金、もしくはそれらの酸化物、塩類および界面活性剤等を含んでもよい。中間層を形成するバインダー樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アシル樹脂、アルキド樹脂、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアリルエーテル、ポリアセタールおよびブチラール樹脂等が挙げられる。中間層の膜厚は、好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ である。

【0070】

電荷発生層、電荷輸送層および保護層、ならびに必要なに応じて中間層は、公知の塗布方法により導電性支持体に適用することができる。具体的には、ブレード塗布法、浸漬塗布法、スプレー塗布法などが挙げられる。

【0071】

以上説明したように、本実施形態にかかる電子写真感光体1は保護層5内に、金属酸化物と結合可能なシランカップリング部位61、光反応性部位62、および潤滑性部位63を側鎖に有するグラフト重合体であるシランカップリング剤6で表面処理された金属酸化物52と、光硬化性樹脂51とを含むため、金属酸化物とシランカップリング部位を介して結合したシランカップリング剤の光反応性部位が光硬化性樹脂と架橋することができる。このため、シランカップリング剤が保護層の表面に偏析することなく保護層内に均一に分散されやすくなる。結果として、シランカップリング剤の潤滑性部位も保護層内に均一に分散されるため、電子写真感光体の使用中、徐々に保護層が削れていっても潤滑性が失われにくく、優れたクリーニング性を長期にわたって発揮できる。また、光反応性部位と光硬化性樹脂との架橋構造により、保護層の強度を向上することもできる。このようにして耐久性に優れた電子写真感光体を実現できる。

【0072】

<電子写真装置>

本発明の電子写真装置は、本発明の電子写真感光体と、電子写真感光体の周面を帯電させる帯電手段と、像露光手段と、現像手段と、クリーニング手段と、を備えて構成される。以下、図7を参照して説明する。

【0073】

図7は、本発明の一実施形態にかかる電子写真装置10の模式図である。電子写真装置10は、像露光手段として半導体レーザ11を備える。制御回路20により画像情報によって信号変調されたレーザ光は、放出後に補正光学系12を介して平行化され、回転多面鏡13により反射されて走査運動を行う。レーザ光は、f-レンズ14により、電子写真感光体1の表面上に集光されて画像情報の露光を行う。電子写真感光体1は、あらかじめ帯電手段である帯電装置15により帯電されているので、この露光によって表面に静電潜像が形成される。次いで、現像手段である現像装置16により、電子写真感光体1上に形成された静電潜をトナーで現像してトナー像を形成することで可視画像化が行われる。この可視画像は、転写装置17により紙のような画像受容体21に転写され、定着装置19で定着されてプリント物として提供される。電子写真感光体1は、表面に残存するトナーやトナーの成分をクリーニング手段であるクリーニング装置18により除去して反復して使われうる。

【0074】

図7に示すドラム状の電子写真感光体1は、軸を中心に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体は、回転過程において、帯電手段によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受ける。印加される電圧としては、例えば直流電圧に交流電圧を重ねた振動電圧である。ここではドラム状の電子写真感光体を説明したが、シート状またはベルト状の電子写真感光体を用いることもできる。

【0075】

10

20

30

40

50

帯電装置 15 は、帯電ローラ、帯電ブラシなどの帯電部材を感光体に接触させて電荷を与える接触帯電装置が使用される。また、図 7 に示したような帯電装置 15 だけでなく、非接触方式の帯電ローラ、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を帯電手段として用いることもできる。

【0076】

なお、電子写真装置における電子写真感光体、帯電手段、現像手段等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成することも可能である。

【0077】

以上説明したように、本実施形態にかかる電子写真装置 10 は、前述したような耐久性に優れた電子写真感光体 1 を備えるため、使用中に感光体の表面が徐々に削れていってもその表面の潤滑性が失われにくく、感光体のクリーニング性が長期にわたって良好である。したがって、クリーニング手段が損傷を受けにくく、感光体のみならずクリーニング手段をもより長期にわたって使用可能となることから、電子写真装置の長寿命化を実現できる。

【実施例】

【0078】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。

【0079】

〔例 1〕

感光体を以下の手順で作製した。

【0080】

(導電性支持体)

導電性支持体として、外径 30 mm のアルミニウム素管を用いた。

【0081】

(中間層)

下記の材料を、ビーズミルを使用して 5 時間分散した。ポリアミド樹脂には CM8000 (東レ株式会社製) を用い、酸化チタンには MT-500SA (テイカ株式会社製) を用いた。

ポリアミド樹脂 5 重量部
酸化チタン 5 重量部
メタノール 50 重量部
n-プロパノール 10 重量部

分散した液を導電性支持体に浸漬塗布し、膜厚 1 μ m の中間層を形成した。

【0082】

(電荷発生層)

下記の材料を、ビーズミルを使用して 3 時間分散した。ブチラール樹脂には BX-5 (積水化学株式会社製) を用いた。

オキソチタニルフタロシアニン顔料 (Y 型) 10 重量部
ブチラール樹脂 10 重量部
1, 2-ジメトキシエタン 900 重量部
シクロヘキサノン 100 重量部

分散した液を、中間層を形成した導電性支持体に浸漬塗布し、膜厚 0.2 μ m の電荷発生層を形成した。

【0083】

(電荷輸送層)

下記の材料を THF 100 重量部に混合し、溶解した。ポリカーボネートには、PCZ-500 (三菱ガス化学株式会社製) を用いた。

電荷輸送物質: 1, 1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 4-ジフェニ

10

20

30

40

50

ル - 1 , 3 - ブタジエン 10 重量部

バインダー樹脂：ポリカーボネート 10 重量部

酸化防止剤：BHT 0.1 重量部

溶解した液を、前述のとおり電荷発生層を形成した導電性支持体に浸漬塗布し、膜厚 20 μm の電荷輸送層を形成した。その後、135 で30分乾燥を行った。

【0084】

(保護層)

成分Aとして、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン [Dynasylan MEMO (エポニック社製)] を用い、成分Bとして、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA) [東京化成工業製] を用い、成分Cとして、片末端反応性シリコーンオイル [X-22-174DX (信越シリコーン製)] を用いた。これらの成分を、成分A : 成分B : 成分C のモル比が30 : 40 : 30 となるように用意した。3つの成分の合計100重量部に対して、開始剤としてAIBNを5重量部加えた。固形分、すなわち3つの成分A~CとAIBNを合わせたものが15重量%となるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルを加え、窒素置換下で攪拌しながら70 で4時間、重合反応を行い、反応液1を得た。

10

【0085】

このようにして得られた反応液1 100重量部に、反応液1内のHEMAの仕込み量と同じモル数の2-イソシアナトエチルメタクリレート [カレンズMOI (昭和電工株式会社製)] を添加し、さらに触媒としてジブチルスズジラウレート10重量部添加した。これを攪拌しながら65 で反応させた。この間、HEMAのヒドロキシル基と2-イソシアナトエチルメタクリレートのイソシアネート基との反応を確認するため、FT-IRで、イソシアネートのピーク減少を確認しながら行った。6時間後、イソシアネートのピークが無くなったことを確認し、この液を反応液2として用いた。この反応液2をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) にかけることにより、得られたシランカップリング剤の重量平均分子量を測定した。この結果を表1に示す。また、得られたシランカップリング剤の光反応性部位およびシランカップリング部位の主な官能基と、潤滑性部位の構造タイプを表1に示す。

20

【0086】

下記のとおり、金属酸化物の表面処理を行った。

30

金属酸化物として、アンチモンドープ酸化錫 (以下、ATOと表記) [T-1 (三菱電子材料化成株式会社製)] を用いた。用いた金属酸化物の平均一次粒径を表1に示す。平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡 (日本電子製) により粒子の拡大写真を投影し、スキャナーで取り込んだ写真画像を、画像解析することによって算出した。また、分散溶媒として、メタノールとn-プロパノールを重量比で7 : 3の割合で混合したものを用了。これら材料と反応液2を下記の割合で混合し、サンドミルを用いて6時間分散した。

反応液2 0.1 重量部

金属酸化物 10 重量部

分散溶媒 40 重量部

このようにして得られた溶液は固形分として表面処理されたATOを20重量%含んでおり、この溶液を以下ATO液として用いた。

40

【0087】

下記のとおり、保護層を形成した。

重合開始剤として、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン [Irgacure 907 (チバ・ジャパン株式会社製)] を用い、光硬化性樹脂として、ウレタンアクリレートオリゴマー [UV-7605B (日本合成株式会社製)] (重量平均分子量 : 1100、数平均分子量 : 800) を用い、分散溶媒として、メタノールとn-プロパノールを重量比で7 : 3の割合で混合したものを用了。これらの材料をATO液10重量部に対して下記の割合で加え、遮光下で混合攪拌し、保護層塗布液を調製した。

50

重合開始剤 0.6 重量部
 光硬化性樹脂 10 重量部
 分散溶媒 42.4 重量部

前述のとおり電荷輸送層を形成した後で乾燥した導電性支持体に保護層塗布液を浸漬塗布した。塗布後、80℃で10分、溶媒の乾燥を行った。乾燥後、160W/cmのメタルハライドランプを用いて、ランプからの距離が100mmの位置で導電性支持体を回転させながら1分間照射し、膜厚5μmの保護層を形成することで感光体を得た。

【0088】

〔例2〕

反応液2を調製する際、2-イソシアナトエチルメタクリレート〔カレンズMOI（昭和電工株式会社製）〕に代えて、2-イソシアナトエチルアクリレート〔カレンズAOI（昭和電工株式会社製）〕を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

10

【0089】

〔例3〕

反応液1を調製する際、片末端反応性シリコンオイル〔X-22-174DX（信越シリコン製）〕に代えて、オクタフルオロペンチルアクリレート〔ビスコート8F（大阪有機化学工業株式会社製）〕を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

【0090】

〔例4〕

反応液1を調製する際、反応時間を短くし、シランカップリング剤の重量平均分子量を5000に調整した以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

20

【0091】

〔例5〕

表面処理する金属酸化物としてATO〔T-1（三菱電子材料化成株式会社製）〕に代えて、リンドープ酸化錫（以下、PTOと表記）〔SP-2（三菱電子材料化成株式会社製）〕を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

【0092】

〔例6〕

表面処理する金属酸化物としてATO〔T-1（三菱電子材料化成株式会社製）〕に代えて、PTO〔CX-S204IP（日産化学工業製）（固形分20%IPAゾル溶液）〕を用い、分散溶媒を加えずに反応液2および金属酸化物を下記の割合で混合して6時間攪拌した以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

30

反応液2 0.1 重量部

金属酸化物 50 重量部（固形分 10 重量部）

【0093】

〔例7〕

表面処理する金属酸化物としてATO〔T-1（三菱電子材料化成株式会社製）〕に代えて、針状ATO〔FS-10P（石原産業製）〕を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。用いた金属酸化物は、長軸の長さが0.2~2.0μm、短軸の長さが0.01~0.02μmであり、アスペクト比が20~30であった。長さの測定には、走査型電子顕微鏡を用いた。

40

【0094】

〔例8〕

表面処理する金属酸化物としてATO〔T-1（三菱電子材料化成株式会社製）〕に代えて、酸化錫〔S-2000（三菱電子材料化成株式会社製）〕を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

【0095】

〔例9〕

表面処理する金属酸化物としてATO〔T-1（三菱電子材料化成株式会社製）〕に代えて、酸化チタン〔MT500B（テイカ株式会社）〕を用いた以外は、例1と同

50

様にして感光体を作製した。

【0096】

〔例10〕

表面処理する金属酸化物としてATO〔T-1（三菱電子マテリアル化成株式会社製）〕に代えて、アンチモンドープ酸化亜鉛（以下、AZOと表記）〔CX-Z210IP（日産化学工業製）（固形分20%IPAゾル溶液）〕を用い、分散溶媒を加えずに反応液2および金属酸化物を下記の割合で混合して6時間攪拌した以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

反応液2 0.1重量部

金属酸化物 50重量部（固形分 10重量部）

10

【0097】

〔例11〕

光硬化性樹脂として、ウレタンアクリレートオリゴマー〔UV-7605B（日本合成株式会社製）〕に代えて、4官能アクリルモノマーであるジトリメチロールプロパンテトラアクリレートモノマー〔SR355（サートマー社製）〕を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

【0098】

〔例12〕

光硬化性樹脂として、ウレタンアクリレートオリゴマー〔UV-7605B（日本合成株式会社製）〕10重量部に代えて、ウレタンアクリレートオリゴマー〔UV-7605B（日本合成株式会社製）〕5重量部と、ポリアクリレートデンドリマー〔SIRIUS-501（大阪有機化学工業株式会社製）〕5重量部を合わせたものを用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

20

【0099】

〔例13〕

光硬化性樹脂として、ウレタンアクリレートオリゴマー〔UV-7605B（日本合成株式会社製）〕10重量部に代えて、ウレタンアクリレートオリゴマー〔UV-7605B（日本合成株式会社製）〕4重量部、ウレタンアクリレートオリゴマー〔UT-5670（日本合成株式会社製）〕1重量部、およびポリアクリレートデンドリマー〔SIRIUS-501（大阪有機化学工業株式会社製）〕5重量部を合わせたものを用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

30

【0100】

〔例14〕

電荷発生層の顔料として、オキシチタニルフタロシアニン顔料（Y型）に代えて、ガリウムフタロシアニン顔料（V型）を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

【0101】

〔例15〕

電荷発生層の顔料として、オキシチタニルフタロシアニン顔料（Y型）10重量部に代えて、オキシチタニルフタロシアニン顔料（Y型）5重量部、およびガリウムフタロシアニン顔料（V型）5重量部を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

40

【0102】

〔例16〕

金属酸化物に表面処理を施さない、すなわち、保護層塗布液を調製する際、ATO液に代えて、固形分20重量%となるようにATO〔T-1（三菱電子マテリアル化成株式会社製）〕を含む溶液を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

【0103】

〔例17〕

金属酸化物の表面処理を行う際、反応液2 0.1重量部に代えて、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン〔Dynasylan MEMO（エポニック社製）〕1重量部を用いた以外は、例1と同様にして感光体を作製した。

50

【 0 1 0 4 】

〔 例 1 8 〕

例 1 6 と同様に金属酸化物に表面処理を施さず、例 1 と同じ保護層塗布液に両末端変性シリコーン [X - 2 2 - 2 4 4 5 (信越シリコーン製)] 0 . 1 重量部を追加した以外は、例 1 と同様にして感光体を作製した。

【 0 1 0 5 】

〔 例 1 9 〕

表面処理する金属酸化物として、A T O [T - 1 (三菱電子マテリアル化成株式会社製)] に代えて、アルミナ [スミコランダム A A - 0 3 (住友化学工業株式会社製)] を用いた以外は、例 1 と同様にして感光体を作製した。

10

【 0 1 0 6 】

〔 例 2 0 〕

表面処理する金属酸化物として、A T O [T - 1 (三菱電子マテリアル化成株式会社製)] に代えて、シリカ [K M P X - 1 0 0 (信越化学株式会社製)] を用いた以外は、例 1 と同様にして感光体を作製した。

【 0 1 0 7 】

〔 例 2 1 〕

反応液 1 を調製する際、反応時間を長くし、シランカップリング剤の重量平均分子量を 1 2 0 0 0 0 に調整した以外は、例 1 と同様にして感光体を作製した。

【 0 1 0 8 】

〔 例 2 2 〕

電荷発生層の顔料として、オキソチタニルフタロシアニン顔料 (Y 型) に代えて、無金属フタロシアニン (X 型) を用いた以外は、例 1 と同様にして感光体を作製した。

20

【 0 1 0 9 】

【表 1】

| No. | 金属酸化物 | | シランカップリング剤 | | | | 光硬化性樹脂 | | 電荷発生層 |
|-----|-------|-------------|------------|-------------|---------------|--------|---------------------------------------|-------------------------------|-------|
| | 種類 | 平均一次粒径 [nm] | 光反応性部位 | シランカップリング部位 | 潤滑性部分 | 平均分子量 | 種類 | | |
| 例1 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例2 | ATO | 20 | アクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例3 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ポリテトラフルオロエチレン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例4 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 5000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例5 | PTO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例6 | PTO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例7 | 針状ATO | - | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例8 | 酸化錫 | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例9 | 酸化チタン | 30 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例10 | AZO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例11 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | 4官能アクリルモノマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例12 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー ポリアクリレートデンドリマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例13 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー-2種類 ポリアクリレートデンドリマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例14 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | ガリウムフタロシアニン | |
| 例15 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | ガリウムフタロシアニン オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例16 | ATO | 20 | | 表面処理無 | | | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例17 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | 無 | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例18 | ATO | 20 | | 面末端変性シリコン | | | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例19 | アルミナ | 300 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例20 | シリカ | 100 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例21 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 120000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | オキソチタニルフタロシアニン | |
| 例22 | ATO | 20 | メタクリロイル基 | トリメトキシシリル基 | ジメチルシリコン | 20000 | ウレタンアクリレートオリゴマー | 無金属フタロシアニン | |

10

20

30

40

作製した感光体について、以下のように測定および評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 1 】

【 表 2 】

| No. | 初期特性 | | | 電気特性 | | 評価 | | | | | 膜減耗量 [nm/kサイクル] |
|-----|-----------------|--------------|--------------|--------|--------------------|------|--------------|--------|---|---|--------------------|
| | マルテンス硬度 [mN] | 弾性仕事率 [%] | 水の接触角 [°] | 電位 [V] | | 画像ボケ | クリーニング 不良 | ブレード鳴き | 傷 | | |
| | | | | VL | VL _{300k} | | | | | | |
| 例1 | 270 | 56 | 92 | 30 | 45 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.8 |
| 例2 | 269 | 54 | 92 | 32 | 50 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.9 |
| 例3 | 270 | 55 | 90 | 30 | 44 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 |
| 例4 | 268 | 54 | 89 | 40 | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.2 |
| 例5 | 269 | 55 | 92 | 28 | 43 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.8 |
| 例6 | 268 | 56 | 90 | 31 | 47 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.9 |
| 例7 | 259 | 55 | 88 | 42 | 64 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.1 |
| 例8 | 270 | 53 | 92 | 65 | 83 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.2 |
| 例9 | 268 | 54 | 91 | 41 | 62 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.1 |
| 例10 | 258 | 54 | 89 | 30 | 43 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.1 |
| 例11 | 200 | 53 | 90 | 28 | 42 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.5 |
| 例12 | 275 | 62 | 92 | 30 | 41 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.3 |
| 例13 | 270 | 58 | 93 | 30 | 43 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.5 |
| 例14 | 270 | 55 | 92 | 41 | 61 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.8 |
| 例15 | 270 | 54 | 93 | 35 | 58 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.8 |
| 例16 | 271 | 55 | 53 | 30 | 46 | - | - | - | - | - | ※1 |
| 例17 | 270 | 55 | 54 | 31 | 48 | - | - | - | - | - | ※1 |
| 例18 | 250 | 53 | 80 | 33 | 51 | ◎ | × | × | × | × | 4.3 |
| 例19 | 271 | 54 | 92 | - | - | - | - | - | - | - | ※2 |
| 例20 | 270 | 53 | 92 | - | - | - | - | - | - | - | ※2 |
| 例21 | 170 | 54 | 93 | 80 | 205 | × | × | × | × | × | 6 |
| 例22 | 270 | 55 | 92 | 215 | 305 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 0.9 |

※1:ブレード反転により、評価不可
※2:初期電気特性測定不可、評価不可

【 0 1 1 2 】

< 初期特性 >

マルテンス硬度を微小硬度計 [フィッシャー・インストルメンツ社製ピコデンター H M

10

20

30

40

50

500]にて測定した。また、同硬度計を用いて1mNの加重で押し込んだときの弾性仕事率を測定した。

【0113】

純水接触角については、滴下式の接触角計（協和界面化学（株）社製）により測定した。

【0114】

< 電位測定 >

30、湿度80%での露光後、電位VLを表面電位計[トレック・ジャパン株式会社製、型番：MODEL344]の測定プローブで測定した。

【0115】

その後、感光体を電子写真装置[三星株式会社製CLX-8650ND]に装着し、A4サイズの中性紙上にYMCBK各色印字率2.5%のA4画像を30万枚印刷した。30万枚印刷した後、初期の電位VLと同様にして露光後の電位VL_{300k}を測定プローブで測定した。

【0116】

< 画像ボケ >

電位測定と同様にして30万枚印刷した後、テキスト5%チャートを印字し、画像ボケおよび画像流れの有無を判定した。その結果を表2中、下記のように表記する。

：画像ボケ・流れ発生無し

：軽微な画像ボケ・流れ発生（実使用上問題無し）

x：画像ボケ・流れ発生

【0117】

< クリーニング不良 >

画像ボケ評価後、23、湿度55%で、ハーフトーン（HT）画像を形成し、下記の評価基準で目視判断した。その結果を表2中、下記のように表記する。

：クリーニング不良による画像欠陥無し

：クリーニング不良による軽微な画像欠陥あり（実使用上問題無し）

x：クリーニング不良による画像欠陥あり

【0118】

< ブレード鳴き >

クリーニング不良評価後、10、湿度20%で、電位測定で用いたのと同じ電子写真装置を用いてA4サイズの中性紙上にYMCBK各色印字率2.5%のA4画像を30万枚印刷し、ブレードの鳴きを確認した。その結果を表2中、下記のように表記する。

：30万枚終了するまでブレードの鳴き無し

：感光体の起動時・停止時に軽微な鳴きあり（実使用上問題無し）

x：連続的にブレードの鳴きあり

【0119】

< 傷 >

ブレード鳴き評価後、目視で感光体表面の傷を確認した。その結果を表2中、下記のように表記する。

：目立った傷無し

：1～5箇所傷あり（実使用上問題無し）

x：6箇所以上傷あり

【0120】

< 膜減耗量 >

感光体の初期の膜厚と、ブレード鳴き評価後の膜厚を、渦電流式膜厚計[株式会社フィッシャー・インストルメンツ製フィッシャースコープMMS]で測定した。初期の膜厚とブレード鳴き評価後の膜厚との差を、キロ単位で表した感光体の回転数で割った値を膜減耗量とした。表2中「kサイクル」がキロ単位で表した感光体の回転数を示しており、例えば10kサイクルは1万回感光体が回転したことを示す。

10

20

30

40

50

【0121】

例1～15の感光体は、30万枚印刷後の電位の変化量が少なく、電気特性が良好であった。また、印刷後の画像ボケ、クリーニング不良、ブレード鳴き、および傷の評価結果も良好であった。さらに、膜減耗量も少なく、良好な結果であった。このように、長期間にわたって、感光体に必要な特性を満足する結果となった。これらの結果から、長期の繰り返し使用によっても、感光体表面の摩耗が少なく、クリーニング性を維持でき、耐キズ性も良好で、フィルミングや画像ボケの発生が少ない、耐久性の高い感光体を得られたことが確認できた。

【0122】

例16では、印刷の途中でクリーニングブレードの反転が起こった。これは、水の接触角が例1と比較して小さかったことから分かるように、表面処理を施さなかった金属酸化物では十分な摺動性が得られなかったためである。

10

【0123】

例17では、印刷の途中でクリーニングブレードの反転が起こった。これは、水の接触角が例1と比較して小さかったことから分かるように、側鎖に潤滑性部位を持たないシランカップリング剤では十分な摺動性が得られなかったためである。

【0124】

例18では、保護層に摺動性改質剤として両末端変性シリコンを添加したため、水の接触角が大きく初期の摺動性は十分であったものの、30万枚印刷後は摺動性が失われてしまい、クリーニング不良などの問題を起こした。これは、両末端変性シリコンが表面に偏析してしまう現象が起こり、摩耗によって印刷の途中でその効果が失われてしまったためである。これに対して、例1では、シランカップリング剤が膜内に均一分散されるため、偏析が起こり難く、効果が持続された。

20

【0125】

金属酸化物としてアルミナを用いた例19、およびシリカを用いた例20では、十分な感度が得られず、印刷後の評価ができなかった。これは、金属酸化物の抵抗値と関係していると考えられる。これに対して、酸化錫、酸化亜鉛、または酸化チタンを含有する金属酸化物を用いた例（例えば例1、例5～10）では、良好な電気特性が得られた。

【0126】

例1、例4、および例21の結果より、シランカップリング剤の分子量が100000を超えると、100000以下のものに比較して感光体表面の硬度が弱くなり、膜減耗量が大きくなる傾向が見られた。これは、詳細は不明であるが、シランカップリング剤の分子構造が大きくなることによって、光硬化性樹脂の反応を阻害してしまうためだと考えられる。また、例21では例1、例4に比較して30万枚印刷後の電位が大きくなり、シランカップリング剤の分子量が電気特性にも影響を及ぼすことを示唆していた。これは、未反応の官能基が電荷のトラップになることがあるためだと考えられる。

30

【0127】

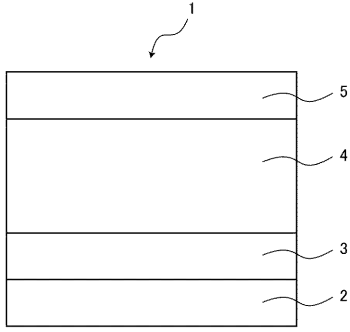
電荷発生層の顔料として無金属フタロシアニンを用いた例22では、オキシチタニルフタロシアニンおよびガリウムフタロシアニンの少なくとも一方を用いた例（例えば例1、例14、例15）と比較して、電位およびその変化量が大きくなった。この結果から、電荷発生層の顔料はその種類によって感光体の感度特性に影響を与えるものと考えられる。

40

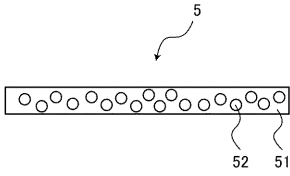
【0128】

以上のように、本発明を実施の形態および実施例に基づいて詳細に説明したが、これは本発明を具体的に説明するためのものであり、本発明はこれに限定されない。該当分野における通常の知識を有する者であれば、本発明の技術的思想内にての変形や改良が可能であることは明白である。本発明の単純な変形ないし変更はいずれも本発明の領域に属するものであり、本発明の具体的な保護範囲は他の実施の態様も含む。

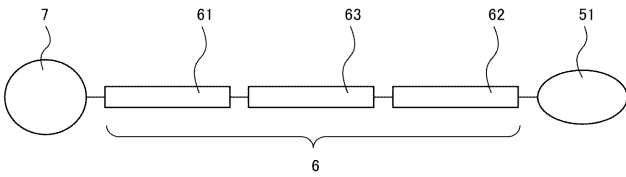
【図1】



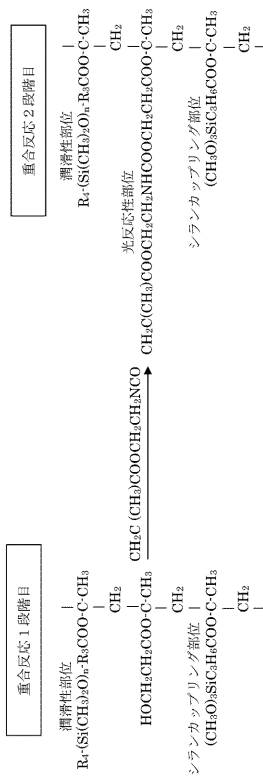
【図2】



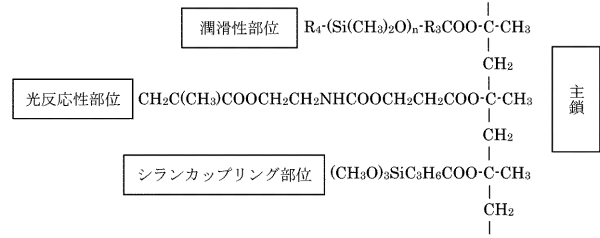
【図3】



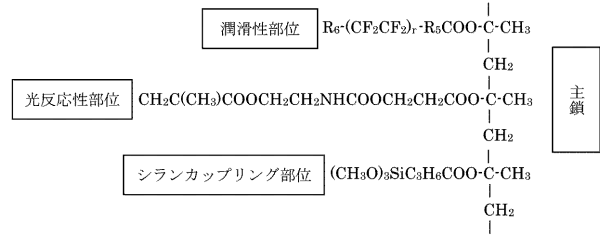
【図6】



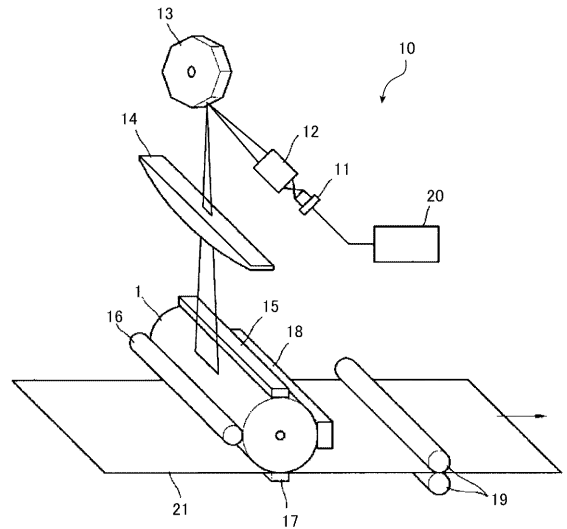
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 武沢 学

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 宮尾 宙

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA19 AA34 AA37 BA39 BB06 BB07 BB08 BB31
BB32 BB36 BB52 BB59 BB61 CA22 CA29 CA37 EA05 FA03