

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7159714号
(P7159714)

(45)発行日 令和4年10月25日(2022.10.25)

(24)登録日 令和4年10月17日(2022.10.17)

(51)国際特許分類 F I
G 0 3 G 5/147(2006.01) G 0 3 G 5/147 5 0 3
G 0 3 G 5/147 5 0 2
G 0 3 G 5/147 5 0 4

請求項の数 8 (全29頁)

(21)出願番号	特願2018-167969(P2018-167969)	(73)特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22)出願日	平成30年9月7日(2018.9.7)	(74)代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(65)公開番号	特開2020-42098(P2020-42098A)	(72)発明者	崎 村 友子 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(43)公開日	令和2年3月19日(2020.3.19)	(72)発明者	高 尾 弘毅 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
審査請求日	令和3年7月15日(2021.7.15)	(72)発明者	松 崎 真優子 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		(72)発明者	生田 健悟

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、ならびにこれを用いた電子写真画像形成方法および電子写真像形成装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合性モノマーと、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子と、を含む組成物の重合硬化物から構成される最外層を有し、

前記シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子の未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径(r)と、前記未処理母体粒子の窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径(r')との比(r/r')が1.5以上6.0以下であり、

前記未処理母体粒子の表面積当たりの前記シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量が0.0005g/m²以上0.0015g/m²以下であり、

前記シリコン鎖を有する表面処理剤が、側鎖としてシリコン鎖を有する分岐型シリコン表面処理剤である、電子写真感光体。

【請求項2】

前記分岐型シリコン表面処理剤が、主鎖としてポリ(メタ)アクリレート主鎖またはシリコン主鎖を有する、請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記未処理母体粒子が、芯材と、金属酸化物からなる外殻と、を有する、コア-シェル構造の複合粒子である、請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

重合性モノマーと、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子と

を含む組成物の重合硬化物から構成される最外層を有し、
前記シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子の未処理母体粒子
である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) と、前記未処理母体粒子の窒素吸着法に
より測定された比表面積から算出した球換算粒子径 (r ') との比 (r / r ') が 1 . 5 以
上 6 . 0 以下であり、
前記未処理母体粒子の表面積当たりの前記シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処
理量が 0 . 0 0 0 5 g / m²以上 0 . 0 0 1 5 g / m²以下であり、
前記未処理母体粒子が、芯材と、金属酸化物からなる外殻と、を有する、コア - シェル構
造の複合粒子である、電子写真感光体。

【請求項 5】

前記未処理母体粒子の数平均一次粒子径 (r) が 5 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下である、請
求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子は、重合性基由
 来の基を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体を用いた電子写真画像形成方法で
 あって、少なくとも帯電工程、露光工程、現像工程および転写工程を有する、電子写真画
 像形成方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体を有する、電子写真画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、ならびにこれを用いた電子写真画像形成方法および電子写
 真像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式の画像形成装置は、一般的に、電子写真感光体（以下、単に、感光体とも
 称する）表面に付着した転写残トナー等の残留トナーを除去するため、クリーニング手段
 を設けている。しかしながら、近年の高精細化、高画質化の要求から、感光体表面からの
 トナーの除去力を向上させるために、従来よりも感光体への負担が大きくなるような条件
 でクリーニングが行われる場合が増えている。これより、クリーニング時の感光体が減耗
 し、感光体の寿命が短くなるという問題が顕在化している。

【0003】

また、電子写真方式の画像形成装置では、プリント速度（時間当たりのプリント枚数）
 の高速化への対応が求められている。プリント速度を高速化するためには、画像形成装置
 のラインスピードを速くする必要があり、そのため感光体の回転数を高くし、同時に現像
 器の現像スリーブの回転数を上げて現像性を確保する必要が生じる。しかしながら、感光
 体の回転数や現像スリーブの回転数を上げると、トナー飛散が発生し易くなることから、
 飛散したトナーの一部が感光体の表面に付着し、その結果、画像にかぶり（地肌かぶり）
 を生じるといった問題が発生する。

【0004】

感光体の耐摩耗性を向上させ、感光体の減耗を抑制することを目的として、特許文献 1
 および 2 では、表面層への金属酸化物微粒子（フィラー）を添加する方法が提案されてい
 る。これらの文献では、感光体の耐摩耗性を向上させると同時に高画質化を実現するため
 、金属酸化物微粒子の分散性を向上させることに注目しており、その手段としてシリコー
 ンオイルで処理した金属酸化物微粒子を用いることが検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【文献】特開平 5 - 2 6 5 2 4 4 号公報

特開 2 0 1 1 - 1 5 4 0 6 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 および 2 の方法では、感光体の耐摩耗性については一定の向上効果が確認されるものの、かぶりの発生に起因する低画質化に対する改善効果は得られないという問題がある。そこで本発明は、電子写真感光体において、耐摩耗性を向上しつつ、かぶりの発生を抑制し、高画質化を実現する手段を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の上記課題は、以下の手段によって解決される。

【 0 0 0 8 】

重合性モノマーと、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子と、を含む組成物の重合硬化物から構成される最外層を有し、

シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子の未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) と、当該未処理母体粒子の窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径 (r') との比 (r/r') が 1.5 以上 6.0 以下であり、

20

当該未処理母体粒子の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量が 0.0005 g/m^2 以上 0.0015 g/m^2 以下である、電子写真感光体。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、電子写真感光体において、耐摩耗性を向上しつつ、かぶりの発生を抑制し、高画質化を実現する手段が提供されうる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図 1】本発明の一形態に係る画像形成装置の構成の一例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

30

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。本明細書において、範囲を示す「X ~ Y」は「X 以上 Y 以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等は、室温 (20 ~ 25) / 相対湿度 40 ~ 50 % RH の条件で測定する。

【 0 0 1 2 】

また、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称である。(メタ)アクリル酸等の(メタ)を含む化合物等も同様に、名称中に「メタ」を有する化合物と「メタ」を有さない化合物の総称である。

【 0 0 1 3 】

そして、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

40

【 0 0 1 4 】

< 電子写真感光体 >

本発明の一形態は、重合性モノマーと、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子と、を含む組成物の重合硬化物から構成される最外層を有し、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子の未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) と、当該未処理母体粒子の窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径 (r') との比 (r/r') が 1.5 以上 6.0 以下であり、当該未処理母体粒子の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による

50

表面処理量が 0.0005 g/m^2 以上 0.0015 g/m^2 以下である、電子写真感光体に関する。

【0015】

本発明者は、上記構成によって課題が解決されるメカニズムを以下のように推定している。

【0016】

電子写真画像形成装置においては、通常、負帯電性のトナーと、帯電工程で帯電された表面の極性がトナーと同じ負帯電性となる感光体とが使用される。そして、帯電工程で帯電した感光体表面の表面電位 (V_0) から、像露光によって電位の絶対値が低下した部分に対して、帯電したトナーが付着することで、可視化 (現像) がなされる。現像時、回転する感光体と現像スリーブ上のトナーとの間では擦過が生じるため、摩擦帯電が発生する。このとき、感光体の表面電位 (V_0) の絶対値が低下する方向に帯電するため、暗所においても (像露光のない状態でも)、感光体の表面電位は帯電工程で帯電したときの表面電位 (V_0) より低下してしまう。この感光体の表面電位 (V_0) の絶対値の低下によって、トナーと感光体表面との間の斥力が小さくなることから、トナーが感光体表面に付着し易くなり、このことに起因して感光体表面の露光部分以外の部分に付着したトナーによって、かぶりが発生する。特に、高速の電子写真画像形成装置においては、感光体と現像スリーブとの回転数が高く、感光体の表面とトナーとの擦過力が大きくなり、擦過による摩擦帯電の効果も大きくなることから、かぶりが増大するものと考えられる。

【0017】

本発明の一形態で使用するシリコン鎖を有する表面処理剤のようなシリコン材料は、摩擦帯電序列において、トナーと同極性の負帯電性を有する。そのため、感光体の最外層に、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子を添加し、当該粒子を感光体表面に露出させることで、電子写真プロセスにおいて帯電させた感光体の表面電位 (V_0) の絶対値が現像スリーブの擦過により低下することを抑制する。その結果、トナーの飛散が生じて、感光体表面へのトナーの付着が生じ難くなり、かぶりが抑制される。

【0018】

ただし、上記のような効果を得るためには、金属酸化物粒子の表面に一定以上の量のシリコン鎖を導入する必要がある。また感光体の最外層における上記粒子露出部分を均一に形成する必要がある。異形性が低い金属酸化物粒子、すなわち r/r' が小さい金属酸化物粒子は、比表面積が小さく、粒子表面の水酸基と反応可能なシリコン鎖を有する表面処理剤の量も少なくなり、かぶりの抑制効果が不十分となる。また、粒子表面の水酸基数に対して表面処理剤の量が過剰になりやすく、未反応の表面処理剤が多くなることによって感光体の最外層の膜強度を低下させ、却って感光体の減耗が生じ易くなる。一方、異形性が高い粒子であっても、 r/r' が著しく大きい針状や板状粒子等の対称性の低い粒子では、感光体の最外層における当該粒子露出部分を均一に形成し難くなり、かぶりの抑制効果が不十分となる。これより、本発明者らが見出したように、未処理母体粒子である金属酸化物粒子は、ある程度の対称性と、ある程度の異形性、すなわち表面積とを有することを表す、 r/r' が 1.5 以上 6.0 以下の範囲のものとする必要がある。

【0019】

また、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量が少ない場合、金属酸化物粒子の表面に一定以上の量のシリコン鎖を導入することが困難となり、かぶりの抑制効果が不十分となる。また、当該表面処理量が過大となる場合、粒子表面の水酸基数に対して表面処理剤の量が過剰となり、未反応の表面処理剤が感光体の最外層の膜強度が低下させ、却って感光体の減耗が生じ易くなる。これより、本発明者らが見出したように、当該表面処理量は、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の表面に一定以上の量のシリコン鎖を導入しつつ、粒子表面の水酸基数に対する表面処理剤が過剰とならない範囲である、 0.0005 g/m^2 以上 0.0015 g/m^2 以下とすることが必要となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、その正誤が本発明の技術的範囲に影響を及ぼすものではない。

【 0 0 2 1 】

電子写真感光体とは、電子写真方式の画像形成方法において潜像または顕像をその表面に担持する物体である。感光体は、後述する最外層を有する以外は、従来の感光体と同様の構成を有し、従来の感光体と同様に作製することが可能である。また、最外層においても、後述する特徴を含む範囲において、従来の最外層と同様の構成を有し、従来の最外層と同様に作製することが可能である。最外層以外の部分は、例えば、特開 2 0 1 2 - 0 7 8 6 2 0 号公報に記載の感光体における最外層以外の部分と同じ構成とすることができる。また、最外層も、材料が異なる以外は、特開 2 0 1 2 - 0 7 8 6 2 0 号公報に記載されている構成と同じ構成とすることができる。

10

【 0 0 2 2 】

電子写真感光体としては、特に制限されないが、好ましい例としては、導電性支持体と、当該導電性支持体上に配置される感光層と、当該感光層上に配置される保護層を最外層として含むものが挙げられる。以下、かような構成を有する電子写真感光体について詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

(導電性支持体)

導電性支持体は、感光層を支持し、かつ導電性を有する部材である。導電性支持体の好ましい例としては、金属製のドラムまたはシート、ラミネートされた金属箔を有するプラスチックフィルム、蒸着された導電性物質の膜を有するプラスチックフィルム、導電性物質またはそれとバインダー樹脂とからなる塗料を塗布してなる導電層を有する金属部材やプラスチックフィルム、紙等が挙げられる。上記金属の好ましい例としては、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛およびステンレス鋼等が挙げられ、上記導電性物質の好ましい例としては、上記金属、酸化インジウムおよび酸化スズ等が挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

(感光層)

感光層は、後述する露光により所期の画像の静電潜像を感光体の表面に形成するための層である。当該感光層は、単層でもよいし、積層された複数の層で構成されていてもよい。感光層の好ましい例としては、電荷輸送物質と、電荷発生物質とを含有する単層、および電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と、電荷発生物質を含有する電荷発生層との積層物等が挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

(保護層)

保護層は、感光体表面の機械的強度を向上させ、耐傷性や耐摩耗性を向上させるための層である。当該保護層の好ましい例としては、重合性モノマーを含む組成物の重合硬化物から構成される層等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

(他の構成)

感光体は、上記の導電性支持体、感光層および保護層以外の他の構成をさらに含んでもよい。当該他の構成の好ましい例としては、中間層等が挙げられる。当該中間層は、例えば、上記導電性支持体と上記感光層との間に配置される、バリア機能と接着機能とを有する層である。

40

【 0 0 2 7 】

(最外層)

本明細書において、感光体の最外層とは、トナーと接触する側の最外部に配置される層を表す。最外層は、特に制限されないが、上記の保護層であることが好ましい。たとえば、感光体が導電性支持体、感光層および保護層を有し、保護層が最外層である場合は、感光体は、導電性支持体、感光層および保護層がこの順に積層され、保護層がトナーと接触

50

する側の最外部に配置された積層構造を有することとなる。

【0028】

本発明の一形態において、最外層は、重合性モノマーと、シリコーン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子と、を含む組成物（以下、最外層形成用組成物とも称する）の重合硬化物から構成される。

【0029】

最外層の厚さは、感光体の種類に応じて適宜好ましい値を設定することができ、一般的な感光体では、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0030】

以下、最外層の構成成分について詳細な説明をする。

【0031】

[シリコーン鎖を有する表面処理剤で表面処理された金属酸化物粒子]

最外層は、シリコーン鎖を有する表面処理剤で表面処理（以下、単に、シリコーン表面処理とも称する）された金属酸化物粒子（以下、単に、シリコーン表面処理粒子とも称する）を含む組成物の硬化物から構成される。当該シリコーン表面処理粒子は、表面処理された結果、シリコーン鎖を有する表面処理剤を含む表面処理剤由来の被覆層および金属酸化物粒子を含む被覆粒子となると考えられる。なお、本明細書において、被覆粒子とは、金属酸化物粒子の表面上の少なくとも一部に表面処理剤由来の化学種が存在している粒子を表すものとする。

【0032】

・金属酸化物粒子（未処理母体粒子、未処理金属酸化物粒子）

本明細書において、金属酸化物粒子とは、少なくともその表面が金属酸化物から構成される粒子をいう。

【0033】

金属酸化物粒子を構成する金属酸化物の例としては、特に制限されないが、シリカ（酸化ケイ素）、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、酸化スズ、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化錫、二酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウムおよび銅アルミ酸化物、アンチモンドープ酸化スズ等が挙げられる。これら金属酸化物粒子は、単独でもまたは2種以上を組み合わせても用いることができる。

【0034】

これらの中でも、シリカ（ SiO_2 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、アンチモンドープ酸化スズ（ $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ ）が好ましい。

【0035】

金属酸化物粒子は、芯材（コア）と、金属酸化物からなる外殻（シェル）と、を有する、コア・シェル構造の複合粒子が好ましい。当該複合粒子は、粒子を極度に異形化することなく比表面積を大きくすることができる。かような粒子を使用した場合、粒子表面の水酸基と反応可能なシリコーン鎖を有する表面処理剤の量をより多くすることができ、またシリコーン表面処理粒子を感光体表面により均一に露出させることができるため、かぶりの抑制効果がより向上する。当該複合粒子の芯材（コア）を構成する材料は、特に制限されないが、硫酸バリウム、アルミナおよびシリカ等が挙げられる。これらの中でも、最外層の透明性を確保する観点から、硫酸バリウム（ BaSO_4 ）、シリカ（ SiO_2 ）が好ましい。また、当該複合粒子の外殻（シェル）を構成する材料は、上記金属酸化物粒子を構成する金属酸化物として挙げたものと同様である。コア・シェル構造の複合粒子の好ましい例としては、硫酸バリウムからなる芯材と、酸化スズからなる外殻と、を有する、コア・シェル構造の複合粒子、シリカからなる芯材と、アンチモンイオンをドープした酸化スズからなる外殻と、を有する粒子等が挙げられる。なお、芯材の数平均粒子径と、外殻の厚みとの比率は、使用する芯材および外殻の種類、ならびにこれらの組み合わせに応じ

10

20

30

40

50

て、所望の異形性を得られるように適宜設定すればよい。

【0036】

未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) の下限値は、特に制限されないが、10 nm以上であることが好ましく、20 nm以上であることがより好ましく、50 nm以上であることがさらに好ましく、80 nm以上であることが特に好ましい。この範囲であると、感光体の最外層表面に露出する粒子の凹凸により、トナーは感光体表面のシリコン表面処理粒子と優先的に接触することとなる。この際、トナーと当該粒子との間の斥力により感光体表面の露光部分以外の部分にトナーが付着することが抑制されるため、かぶりの抑制効果がより向上する。また、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) の上限値は、特に制限されないが、500 nm以下であることが好ましく、250 nm以下であることがより好ましく、200 nm以下であることがさらに好ましい。この範囲であると、最外層形成時における最外層形成用塗布液中でのシリコン表面処理粒子の沈降をより抑制でき、シリコン表面処理粒子を感光体表面により均一に露出させることができるため、かぶりの抑制効果がより向上する。好ましい一例としては、金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) は50 nm以上200 nm以下である。

10

【0037】

なお、本明細書において、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) は、以下の方法で測定される数平均一次粒子径と定義する。

【0038】

まず、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製）により撮影された10000倍の拡大写真をスキャナーに取り込む。次いで、得られた写真画像から、凝集粒子を除く300個の粒子像を、ランダムに自動画像処理解析システム ルーゼックス（登録商標）AP ソフトウェア Ver. 1.32（株式会社ニレコ製）を使用して2値化処理して当該粒子像のそれぞれの水平方向フェレ径を算出する。そして、当該粒子像のそれぞれの水平方向フェレ径の平均値を算出して数平均一次粒子径とする。ここで、水平方向フェレ径とは、上記粒子像を2値化処理したときの外接長方形の、 x 軸に平行な辺の長さをいう。

20

【0039】

ここで、表面処理された金属酸化物粒子の状態や、当該粒子が最外層中に含まれる状態における未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径の測定は、表面処理剤による表面処理部分（被覆層部分）を含まない金属酸化物粒子について行うものとする。また、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径は、表面処理に用いた未処理母体粒子である金属酸化物粒子と同じ粒子を準備して測定を行い、その値を採用することで評価してもよい。

30

【0040】

なお、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) の粒度分布は、特に制限されないが、その標準偏差 が10～30 nmであることが好ましい。

【0041】

未処理母体粒子である金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) と、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径 (r') との比 (r/r') の下限値は、1.5以上である。異形性が低い金属酸化物粒子、すなわち r/r' が1.5未満の粒子であると、かぶりの抑制効果が不十分となり、感光体の減耗が生じ易くなる。この理由は、粒子の比表面積が小さく、粒子表面の水酸基と反応可能なシリコン鎖を有する表面処理剤の量が少なくなるからであると推測される。また、粒子表面の水酸基数に対して表面処理剤を過剰に使用すると、未反応の表面処理剤が多くなって感光体の最外層の膜強度を低下させるからであると推測される。これより、 r/r' は、1.7以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。金属酸化物粒子の数平均一次粒子径 (r) と、金属酸化物粒子の窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径 (r') との比 (r/r') の上限値は、6以下である。異形性が高い粒子であっても、 r/r' が6を超えると、

40

50

かぶりの抑制効果が不十分となる。この理由は、 r/r' が6を超えるような針状や板状粒子等の対称性の低い粒子では、感光体の最外層における被覆粒子露出部分を均一に形成し難くなるからであると推測される。これより、 r/r' は、5.6以下であることが好ましく、5.4以下であることがより好ましく、5.2以下であることがさらに好ましい。

【0042】

未処理母体粒子である金属酸化物粒子の、窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径 (r') は、以下のようにして求められる。まず、高精度比表面積・細孔分布測定装置 BELSORP (登録商標) - max (マイクロトラック・ベル株式会社製) を用いて窒素吸着法 (BET法) により、窒素の吸着量から、BET多点法により比表面積 (SA) を算出する。具体的には、試料0.5gを測定セルに取り、窒素30容量%とヘリウム70容量%との混合ガス気流中、100で2時間脱ガス処理を行い、その上で試料を上記混合ガス気流中で液体窒素温度に保ち、窒素を試料に平衡吸着させる。次に、上記混合ガスを流しながら試料温度を徐々に室温まで上昇させ、その間に脱離した窒素の量を検出し、金属酸化物粒子の比表面積 (SA) を算出する。次いで、球換算粒子径 (r') を、上記方法で算出された比表面積 (SA) および未処理母体粒子である金属酸化物粒子の密度 (真比重) (ρ) を下記式に代入することで算出する。

【0043】

【数1】

球換算粒子径 (r') [nm] = $6000 / \{ \text{比表面積 (SA)} [\text{m}^2/\text{g}] \times \text{密度} (\rho) [\text{g}/\text{cm}^3] \}$

【0044】

ここで、表面処理された金属酸化物粒子の状態や、当該粒子が最外層中に含まれる状態における未処理母体粒子である金属酸化物粒子の球換算粒子径の測定は、表面処理剤による表面処理部分 (被覆層部分) を含まない金属酸化物粒子について行うものとする。また、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の球換算粒子径は、表面処理に用いた未処理母体粒子である金属酸化物粒子と同じ粒子を準備して測定を行い、その値を採用することで評価してもよい。

【0045】

金属酸化物粒子は合成品であっても、市販品であってもよい。

【0046】

金属酸化物粒子は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

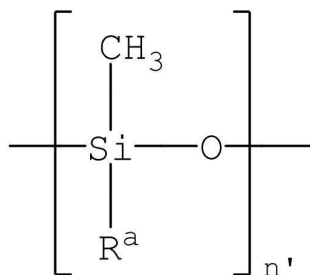
【0047】

・シリコン鎖を有する表面処理剤

シリコン鎖を有する表面処理剤は、下記式 (1) で表される構造単位を有することが好ましい。

【0048】

【化1】



式 (1)

【0049】

式 (1) 中、 R^a は水素原子またはメチル基を表し、 n' は3以上の整数である。

【0050】

シリコン鎖を有する表面処理剤としては、高分子鎖の主鎖にシリコン鎖を有する、

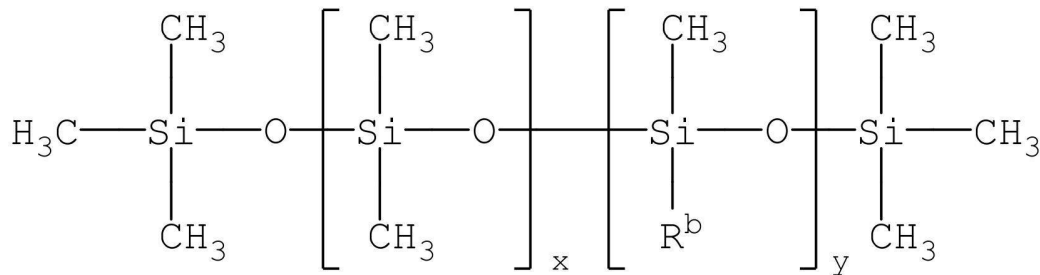
直鎖型シリコーン表面処理剤、および側鎖としてシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤（高分子鎖の側鎖にシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤）が挙げられる。これらの中でも、側鎖としてシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤が好ましい。側鎖としてシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤は、嵩高い構造を有しており、またシリコーン表面処理粒子上のシリコーン鎖の濃度をより高くすることができ、金属酸化物粒子の表面を効率的に疎水化することができる。その結果、シリコーン表面処理粒子の凝集がより低減され、当該粒子は最外層中に効率よく分散されることとなり、シリコーン表面処理粒子を感光体表面により均一に露出させることができるため、かぶりの抑制効果がより向上する。

【0051】

直鎖型シリコーン表面処理剤は、下記式（2）で表されるものが好ましい。

【0052】

【化2】



式（2）

【0053】

式（2）中、 R^b は水素原子または表面処理官能基である。ここで、表面処理官能基とは、金属酸化物粒子の表面に存在する水酸基などの極性基への反応性を有する基を表す。 R^b の例としては、水素原子、カルボン酸基、水酸基および $-\text{R}^c-\text{COOH}$ （ R^c は、二価の炭化水素基）等が挙げられ、これらの中でも水素原子または $-\text{R}^c-\text{COOH}$ が好ましい。また、 x は0以上の整数であり、 y は1以上の整数を示し、 x 、 y の少なくともいずれかが10～100であることが好ましい。

【0054】

直鎖型シリコーン表面処理剤の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量で300以上10,000以下であることが好ましく、1,000以上4,000以下であることがより好ましい。なお、シリコーン表面処理剤の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定することができる。

【0055】

直鎖型シリコーン表面処理剤は合成品であっても、市販品であってもよく、市販品の具体例としては、KF-99、KF-9901、X-22-3701E（信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0056】

側鎖としてシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤は、高分子鎖の側鎖にシリコーン鎖を有し、更に表面処理官能基を有するものが好ましい。表面処理官能基としては、カルボン酸基、水酸基、 $-\text{R}^d-\text{COOH}$ （ R^d は、二価の炭化水素基）、ハロゲン化シリル基およびアルコキシシリル基等が挙げられ、これらの中でもカルボン酸基、水酸基またはアルコキシシリル基が好ましい。

【0057】

側鎖としてシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤は、主鎖としてポリ（メタ）アクリレート主鎖（（メタ）アクリレート単独重合体または（メタ）アクリレートと他の単量体との共重合体からなる主鎖）またはシリコーン主鎖を有するものが好ましい。また、側鎖および主鎖のシリコーン鎖は、ジメチルシロキサン構造を繰り返し単位として有することが好ましく、その繰り返し単位数が3～100個であるものが好ましく、3～50個であるものがより好ましく、3～30個であるものがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

側鎖にシリコン鎖を有する分岐型シリコン表面処理剤の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量で1,000以上50,000以下であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

側鎖にシリコン鎖を有する分岐型シリコン表面処理剤は合成品であっても、市販品であってもよい。ポリ(メタ)アクリレート主鎖から分岐した側鎖にシリコン鎖を有する分岐型シリコン表面処理剤の市販品の具体例としては、サイマック(登録商標)US-350(東亜合成株式会社製)、KP-541、KP-574、KP-578(信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。また、シリコン主鎖から分岐した側鎖にシリコン鎖を有する分岐型シリコン表面処理剤の市販品の具体例としては、KF-9908、KF-9909(信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。

10

【 0 0 6 0 】

シリコン鎖を有する表面処理剤は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。

【 0 0 6 1 】

・シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理方法

シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理方法は、特に制限されず、金属酸化物粒子の表面上に対してシリコン表面処理剤を付着(または結合)することができる方法であればよい。かような方法としては、一般的に、湿式処理方法と乾式処理方法との二通りに大別されるが、いずれを用いてもよい。

20

【 0 0 6 2 】

なお、後述する反応性表面処理後の金属酸化物粒子をシリコン表面処理する場合は、金属酸化物粒子の表面上またはそこに付着(または結合)された反応性表面処理剤上に、シリコン鎖を有する表面処理剤が付着(または結合)する。

【 0 0 6 3 】

湿式処理方法とは、金属酸化物粒子と、表面処理剤とを溶剤中で分散することによって、表面処理剤を金属酸化物粒子の表面上に付着(または結合)させる方法である。当該方法としては、金属酸化物粒子と、表面処理剤とを溶剤中で分散し、得られた分散液を乾燥し溶剤を除去する方法が好ましく、その後さらに加熱処理を行い得られた粒子中で表面処理剤と金属酸化物粒子表面とを反応させることによって、表面処理剤を金属酸化物粒子の表面上に固着させる方法がより好ましい。また、金属酸化物粒子と、表面処理剤とを溶剤中で分散した後、得られた分散液を湿式粉碎することにより、金属酸化物粒子を微細化すると同時に粒子の表面処理を進行させてもよい。

30

【 0 0 6 4 】

金属酸化物粒子および表面処理剤の溶剤中への分散手段としては、特に制限されず公知の手段を用いることができ、その例としては、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル等の一般的な分散手段を挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

溶剤としては、特に制限されず公知の溶剤を用いることができ、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせてもよい。その好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、2-ブタノール(sec-ブタノール)などのアルコール系溶剤や、アルコール系溶剤とトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤との混合溶剤等が挙げられる。これらの中でも、2-ブタノール、または2-ブタノールとトルエンとの混合溶剤がより好ましい。

40

【 0 0 6 6 】

分散時間は、特に制限されず、金属酸化物粒子およびシリコン鎖を有する表面処理剤の種類および量、分散機の出力や分散スケールにより適宜設定すればよい。

【 0 0 6 7 】

溶剤の除去方法としては、特に制限されず公知の方法を用いることができ、その例とし

50

ては、エバポレーターを用いる方法が挙げられる。

【0068】

加熱温度としては、特に制限されないが、50以上250以下であることが好ましく、70以上200以下であることがより好ましく、90以上150以下であることがさらに好ましい。また、加熱時間としては、特に制限されないが、1分以上600分以下であることが好ましく、10分以上300分以下であることがより好ましく、30分以上200分以下であることがさらに好ましい。なお、加熱方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。

【0069】

表面処理における溶剤使用量は、特に制限されないが、未処理母体粒子である金属酸化物粒子（後述する反応性表面処理後の金属酸化物粒子をシリコン表面処理する場合は、反応性表面処理後の金属酸化物粒子）100質量部に対して、10質量部以上10000質量部以下であることが好ましく、500質量部以上2000質量部以下であることがより好ましく、750質量部以上1500質量部以下がさらに好ましい。

10

【0070】

乾式処理方法とは、溶剤を用いず、表面処理剤と金属酸化物粒子とを混合し混練を行うことによって、表面処理剤を金属酸化物の表面上に付着させる方法である。当該方法は、特に制限されないが、表面処理剤と、金属酸化物粒子とを混練した後、さらに加熱処理を行い得られた粒子中で表面処理剤と金属酸化物粒子表面とを反応させることによって、表面処理剤を金属酸化物粒子の表面上に付着（または結合）させる方法であってもよい。また、金属酸化物粒子と、表面処理剤とを混練する際に、これらを乾式粉碎することにより、金属酸化物粒子を微細化すると同時に表面処理を進行させる方法であってもよい。

20

【0071】

未処理母体粒子である金属酸化物粒子の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量の下限値は、 0.0005 g/m^2 以上である。当該表面処理量が 0.0005 g/m^2 未満であると、かぶりの抑制効果が不十分となる。この理由は、金属酸化物粒子の表面に一定以上の量のシリコン鎖を導入することが困難となるからであると推測される。かぶりの抑制効果を向上させるとの観点から、当該表面処理量は、 0.0006 g/m^2 以上であることが好ましい。また、未処理母体粒子である金属酸化物粒子の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量の上限値は、 0.0015 g/m^2 以下である。当該表面処理量が 0.0015 g/m^2 を超えると、感光体の減耗が生じ易くなる。この理由は、粒子表面の水酸基数に対して表面処理剤の量が過剰となり、未反応の表面処理剤が感光体の最外層の膜強度を低下させるからであると推測される。感光体の減耗を低減するとこの観点から、当該表面処理量は、 0.00010 g/m^2 以下であることが好ましい。

30

【0072】

なお、未処理母体粒子である金属酸化物粒子（未処理金属酸化物粒子）の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量は、下記式により算出することができる；

【0073】

【数2】

金属酸化物粒子の表面積当たりのシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量
 $[\text{g/m}^2]$
 $= \text{表面処理剤の添加量} [\text{g}] / \{ \text{金属酸化物粒子の添加量} [\text{g}] \times \text{金属酸化物粒子の比表面積} (\text{SA}) [\text{m}^2/\text{g}] \}$

40

【0074】

シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量の下限値は、特に制限されないが、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることがさらに好ましい。また、シリコン鎖を有する表面処理剤による表

50

面処理量の上限値は、特に制限されないが、100質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。

【0075】

なお、シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量とは、未処理母体粒子である金属酸化物粒子（未処理金属酸化物粒子）の質量に対する表面処理剤の質量の割合（%）を表し、下記式により算出することができる；

【0076】

【数3】

シリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理量 [質量%]

$$= \{ \text{表面処理剤の添加量 [g]} / \text{金属酸化物粒子の添加量 [g]} \} \times 100$$

10

【0077】

未処理母体粒子である金属酸化物粒子や反応性表面処理後の金属酸化物粒子にシリコン鎖を有する表面処理剤による表面処理が施されていることは、熱重量・示差熱（TG / DTA）測定によって確認することができる。

【0078】

また、シリコン表面処理粒子が、シリコン鎖を有する表面処理剤を含む表面処理剤由来の被覆層と、金属酸化物粒子とを含む被覆粒子であることは、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過電子顕微鏡（TEM）観察、およびエネルギー分散型X線分光法（EDX）による分析によって確認することができる。

20

【0079】

シリコン表面処理粒子は、重合性基由来の基を有することが好ましい。シリコン表面処理粒子が重合性基由来の基を有することにより、最外層の耐摩耗性が向上する。この理由は、最外層を構成する硬化物中で、シリコン表面処理粒子と重合性モノマーとが化学結合した状態となり、最外層の膜強度が向上するからであると推測される。重合性基の種類は、特に制限されないが、ラジカル重合性基が好ましい。重合性基の導入方法としては、特に制限されないが、未処理母体粒子である金属酸化物粒子やシリコン表面処理粒子を、重合性基を有する表面処理剤でさらに表面処理を行う方法が好ましい。

【0080】

シリコン表面処理粒子が重合性基を有することや、最外層中のシリコン表面処理粒子が重合性基に由来する基を有することは、熱重量・示差熱（TG / DTA）測定や質量分析等によって確認することができる。

30

【0081】

・重合性基を有する表面処理剤

未処理母体粒子である金属酸化物粒子やシリコン表面処理粒子は、重合性基を有する表面処理剤（以下、反応性表面処理剤とも称する）でさらに表面処理（以下、反応性表面処理とも称する）されることが好ましい。反応性表面処理によって、重合性基は未処理母体粒子である金属酸化物粒子やシリコン表面処理粒子の表面に担持され、シリコン表面処理粒子は重合性基をさらに有することとなる。そして、最外層中で、当該粒子が重合性基を介して重合性モノマーと重合することとなり、機械的強度がより高い最外層が形成されることで、最外層の耐摩耗性が向上する。このとき、シリコン表面処理粒子は、最外層中で重合性基由来の基を有する構造として存在することとなる。

40

【0082】

重合性基を有する表面処理剤は、重合性基および表面処理官能基を有する。重合性基の種類は、特に制限されないが、ラジカル重合性基が好ましい。ここで、ラジカル重合性基は、不飽和結合を有するラジカル重合可能な基を表し、炭素-炭素二重結合を有するラジカル重合可能な基が好ましい。ラジカル重合性基の例としては、ビニル基および（メタ）アクリロイル基等が挙げられ、これらの中でもメタクリロイル基が好ましい。また、表面処理官能基とは、金属酸化物粒子の表面に存在する水酸基などの極性基への反応性を有する基を表す。表面処理官能基の例としては、カルボン酸基、水酸基、 $-R'-COOH$ （R

50

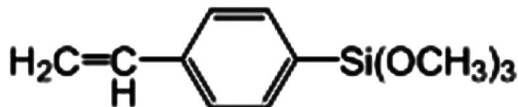
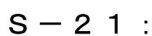
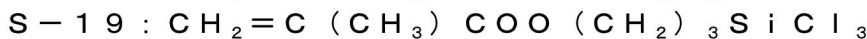
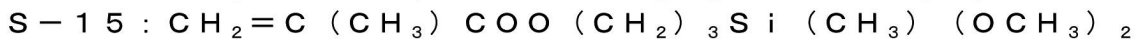
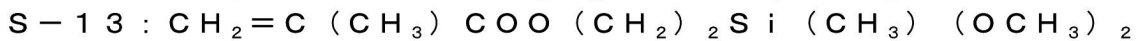
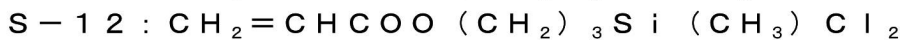
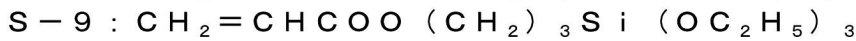
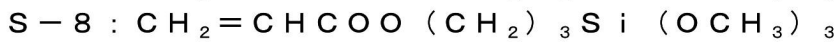
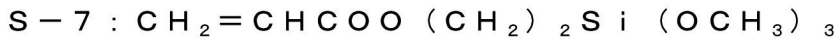
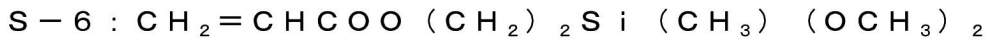
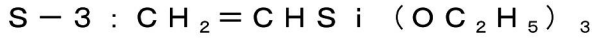
’は、二価の炭化水素基)、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基等が挙げられ、これらの中でもハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基が好ましい。

【0083】

重合性基を有する表面処理剤は、ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤が好ましく、その例としては、下記式S-1~S-21で表される化合物等が挙げられる。

【0084】

【化3】



【0085】

重合性基を有する表面処理剤は合成品であっても、市販品であってもよい。市販品の具体例としては、KBM-503およびKBM-5803(信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。

【0086】

重合性基を有する表面処理剤は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0087】

重合性基を有するシリコン表面処理粒子の作製手順は、未処理母体粒子である金属酸化物粒子に対して、反応性表面処理を施した後に、シリコン表面処理を施すことが好ましい。この順序で表面処理を行うことにより、最外層の耐摩耗性が向上する。この理由は、撥油効果を有するシリコン鎖によって、反応性表面処理剤の金属酸化物粒子表面への接触が妨げられることがなく、シリコン表面処理粒子への重合性基の導入がより容易となるからであると推測される。

【0088】

また、反応性表面処理の方法は、特に制限されないが、シリコン表面処理方法として説明した方法と同様の方法で行うことが好ましい。また、公知の金属酸化物粒子の表面処理技術を用いてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

湿式処理方法を用いる場合、溶剤としては、特に制限されず公知の溶剤を用いることができ、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。その好ましい例としては、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、tert-ブタノール、2-ブタノール(sec-ブタノール)などのアルコール系溶剤や、アルコール系溶剤とトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤との混合溶剤等が好ましい。これらの中でも、エタノール、またはエタノールとトルエンとの混合溶剤がより好ましい。

【 0 0 9 0 】

重合性基を有する表面処理剤による表面処理量は、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、1.5質量%以上であることがより好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性がより向上する。また、重合性基を有する表面処理剤による表面処理量は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2.5質量%以下であることがさらに好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性がより向上する。この理由は、粒子表面の水酸基数に対して表面処理剤の量が過剰とはならずより適切な範囲となり、未反応の表面処理剤による最外層の膜強度の低下が抑制されるからであると推測される。

10

【 0 0 9 1 】

なお、重合性基を有する表面処理剤による表面処理量とは、未処理母体粒子である金属酸化物粒子(未処理金属酸化物粒子)の質量に対する表面処理剤の質量の割合(%)を表し、下記式により算出することができる；

20

【 0 0 9 2 】

【 数 4 】

重合性基を有する表面処理剤による表面処理量 [質量%]

$$= \{ \text{表面処理剤の添加量 [g]} / \text{金属酸化物粒子の添加量 [g]} \} \times 100$$

【 0 0 9 3 】

未処理母体粒子である金属酸化物粒子やシリコン表面処理粒子に反応性表面処理剤による表面処理が施されていることは、熱重量・示差熱(TG/DTA)測定によって確認することができる。

30

【 0 0 9 4 】

その他、好ましい方法、装置、手順、ならびに金属酸化物粒子および表面処理剤の添加量以外の条件は、シリコン表面処理方法として説明した内容と同様である。

【 0 0 9 5 】

金属酸化物粒子やシリコン表面処理粒子に重合性基を有する表面処理剤による表面処理が施されていること、反応性表面処理後の金属酸化物粒子やシリコン表面処理粒子が重合性基を有すること、最外層中のシリコン表面処理粒子が重合性基に由来する基を有することは、熱重量・示差熱(TG/DTA)測定や質量分析等によって確認することができる。

【 0 0 9 6 】

[重合性モノマー]

最外層は、重合性モノマーを含む組成物の硬化物から構成される。本明細書において、重合性モノマーとは、重合性基を有し、紫外線、可視光線、電子線等の活性線の照射により、または加熱等のエネルギーの付加により、重合(硬化)して、最外層のバインダー樹脂として用いられる樹脂となる化合物を表す。なお、本願でいう重合性モノマーには、上記の重合性基を有する表面処理剤を含めないものとし、後述する潤滑剤として重合性シリコン化合物や重合性パーフルオロポリエーテル化合物を用いる場合にはこれらも含めないものとする。

40

【 0 0 9 7 】

重合性モノマーが有する重合性基の種類は、特に制限されないが、ラジカル重合性基が

50

好ましい。ここで、ラジカル重合性基は、不飽和結合を有するラジカル重合可能な基を表し、炭素-炭素二重結合を有するラジカル重合可能な基が好ましい。ラジカル重合性基の例としては、ビニル基および(メタ)アクリロイル基等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基が好ましい。重合性基が(メタ)アクリロイル基であると、最外層の耐摩耗性およびかぶり抑制効果が向上する。最外層の耐摩耗性の向上の理由は、少ない光量または短い時間での効率的な硬化が可能となるからであると推測される。

【0098】

また、重合性モノマーが有する1分子中の重合性基の数は、特に制限されないが、2個以上であることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性が向上する。この理由は、最外層の架橋密度が増加し、機械的強度がより向上するからであると推測される。

10

【0099】

重合性モノマーは、特に制限されず公知の重合性モノマーを適宜用いることができ、その例としては、特開2014-219460号公報の段落「0057」～「0062」に記載の架橋性の重合性化合物等が挙げられる。

【0100】

重合性モノマーは合成品であっても、市販品であってもよい。

【0101】

重合性モノマーは、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0102】

20

[重合開始剤]

最外層形成用組成物は、さらに重合開始剤を含むことが好ましい。重合開始剤は、熱重合開始剤であっても、光重合開始剤であってもよいが、光重合開始剤であることが好ましい。また、重合性モノマーがラジカル重合性モノマーである場合、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、特に制限されず公知のものをを用いることができ、その例としては、アルキルフェノン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物等が挙げられる。これらの中でも、-アミノアルキルフェノン構造またはアシルホスフィンオキサイド構造を有する化合物が好ましく、アシルホスフィンオキサイド構造を有する化合物がより好ましい。アシルホスフィンオキサイド構造を有する化合物の一例としては、IRGACURE(登録商標)819(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド)(BASFジャパン株式会社製)が挙げられる。

30

【0103】

[電荷輸送物質]

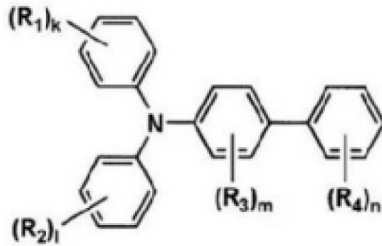
最外層形成用組成物は、さらに電荷輸送物質を含むことが好ましい。電荷輸送物質としては、特に制限されず公知のものをを用いることができ、その例としては、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体等が挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン誘導体が好ましい。トリアリールアミン誘導体としては、下記式(3)で表されるものが好ましい。

40

【0104】

50

【化 4】



式 (3)

【 0 1 0 5 】

式 (3) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 7 のアルコキシ基を表す。 k 、 l および n は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数を示し、 m は 0 ~ 4 の整数を示す。ただし、 k 、 l 、 n または m が 2 以上である場合においては、複数存在する R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、互いに同一のものであっても、異なるものであってもよい。これらの中でも、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることが好ましい。また、 k 、 l 、 n および m は、それぞれ独立して、0 ~ 1 の整数であることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

式 (3) で表される化合物は、例えば、特開 2 0 1 5 - 1 1 4 4 5 4 号公報に記載のものを使用できる。また、公知の合成方法、例えば、特開 2 0 0 6 - 1 4 3 7 2 0 号公報など開示されている方法で合成することができる。式 (3) で表される化合物の一例として、実施例に記載の式 (5) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

[他の成分]

最外層形成用組成物は、上記成分以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分の例としては、特に制限されないが、最外層が保護層である場合、潤滑剤等が挙げられる。潤滑剤は、特に制限されず公知のものを用いることができ、その例としては、フッ素系微粒子、重合性シリコン化合物および重合性パーフルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

(電子写真感光体の製造方法)

本発明の一形態に係る電子写真感光体は、後述する最外層形成用塗布液を用いる以外は、特に制限されず公知の電子写真感光体の製造方法によって製造することができる。これらの中でも、導電性支持体上に形成された感光層の表面に、最外層形成用塗布液を塗布する工程と、塗布された最外層形成用塗布液に活性エネルギー線を照射して、または塗布された最外層形成用塗布液を加熱して、最外層形成用塗布液中の重合性モノマーを重合させる工程と、を含む方法によって製造することが好ましい。

【 0 1 0 9 】

最外層形成用塗布液は、重合性モノマーと、シリコン表面処理粒子と、を含む最外層形成用組成物を含むものである。最外層形成用組成物としては、電荷輸送剤や重合開始剤をさらに含むことが好ましく、これらの成分以外の他の成分をさらに含んでもよい。また、最外層形成用塗布液は、最外層形成用組成物と、分散媒とをさらに含むことが好ましい。なお、本明細書において、最外層形成用組成物には、分散媒としてのみ用いられる化合物は含まないものとする。

【 0 1 1 0 】

分散媒としては、特に制限されず公知のものを用いることができ、その例としては、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブタノール、 $tert$ -ブタノール、2-ブタノール (sec -ブタノール)、ベンジルアルコール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン

10

20

30

40

50

、 1 , 3 - ジオキソラン、ピリジンおよびジエチルアミン等が挙げられる。分散媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 1 1 】

最外層形成用塗布液の総質量に対する分散媒の含有量は、特に制限されないが、1 質量%以上99 質量%以下であることが好ましく、40 質量%以上90 質量%以下であることがより好ましく、50 質量%以上80 質量%以下であることがさらに好ましい。

【 0 1 1 2 】

最外層形成用組成物中のシリコーン表面処理粒子の含有量は、特に制限されないが、最外層形成用組成物の総質量に対して、30 質量%以上であることが好ましく、40 質量%以上であることがより好ましく、50 質量%以上であることがさらに好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性およびかぶり抑制効果が向上する。この理由は、シリコーン表面処理粒子の含有量の増加に伴い、当該粒子に起因する効果が向上するからであると推測される。また、最外層形成用組成物中のシリコーン表面処理粒子の含有量は、特に制限されないが、最外層形成用組成物の総質量に対して、90 質量%以下であることが好ましく、80 質量%以下であることがより好ましく、70 質量%以下であることがさらに好ましい。この範囲であると、最外層形成用組成物中の重合性モノマーの含有量が相対的に多くなることから、最外層の架橋密度が高まり、耐摩耗性が向上しうる。

【 0 1 1 3 】

最外層形成用組成物中の重合性モノマーのシリコーン表面処理粒子に対する含有質量比（重合性モノマーの質量 / 最外層形成用組成物中のシリコーン表面処理粒子の質量）は、特に制限されないが、0.1 以上であることが好ましく、0.2 以上であることがより好ましく、0.4 以上であることがさらに好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性が向上する。この理由は、最外層の架橋密度が増加し、機械的強度がより向上するからであると推測される。また、最外層形成用組成物中の重合性モノマーのシリコーン表面処理粒子に対する含有質量比は、特に制限されないが、2 以下であることが好ましく、1 以下であることがより好ましく、0.7 以下であることがさらに好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性およびかぶり抑制効果が向上する。この理由は、最外層形成用組成物中のシリコーン表面処理粒子の含有量の相対的な増加に伴い、当該粒子に起因する効果が向上するからであると推測される。

【 0 1 1 4 】

最外層形成用組成物中が重合開始剤を含む場合、その含有量は、特に制限されないが、重合性モノマー100 質量部に対して、0.1 質量部以上であることが好ましく、1 質量部以上であることがより好ましく、5 質量部以上であることがさらに好ましい。また、最外層形成用組成物中の重合開始剤の含有量は、特に制限されないが、重合性モノマー100 質量部に対して、30 質量部以下であることが好ましく、20 質量部以下であることがより好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性が向上する。この理由は、最外層の架橋密度が増加し、機械的強度がより向上するからであると推測される。

【 0 1 1 5 】

最外層形成用組成物中が電荷輸送剤を含む場合、その含有量は、特に制限されないが、重合性モノマーおよびシリコーン表面処理粒子の合計含有量100 質量部に対して、1 質量部以上であることが好ましく、5 質量部以上であることがより好ましく、10 質量部以上であることがさらに好ましい。この範囲であると、かぶり等、画質の劣化の原因となる現象の発生が抑制され、画質が向上する。この理由は、最外層の電荷輸送性が向上し、感光体としての機能が向上するからであると推測される。また、電荷輸送剤の含有量は、特に制限されないが、重合性モノマーおよびシリコーン表面処理粒子の合計含有量に対して、40 質量部以下であることが好ましく、30 質量部以下であることがさらに好ましく、20 質量部以下であることが特に好ましい。この範囲であると、最外層の耐摩耗性およびかぶり抑制効果が向上する。この理由は、最外層中のシリコーン表面粒子および重合性モノマーの含有割合が十分となるからであると推測される。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

なお、最外層の総質量に対するシリコン表面処理粒子、重合性モノマーの硬化物、ならびに任意に用いられる重合開始剤、電荷輸送剤および他の成分の含有量（質量％）（それぞれ重合性を有する場合はその硬化物も含む）と、最外層形成用組成物の総質量に対するシリコン表面処理粒子、重合性モノマー、ならびに任意に用いられる重合開始剤、電荷輸送剤および他の成分の含有量（質量％）の含有量とは、ほぼ同等となる。

【0117】

最外層形成用塗布液の調製方法は、特に制限されず公知の方法を用いることができる。最外層形成用組成物が分散媒を含む場合、分散媒に、最外層形成用組成物である、シリコン表面処理粒子、重合性モノマー、ならびに任意に用いられる重合開始剤、電荷輸送剤および他の成分を添加する方法で調製することが好ましい。最外層の形成方法も、特に制限されず公知の方法を用いることができ、調製した最外層形成用塗布液の塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥および硬化させる（紫外線や電子線などの活性線の照射により重合を生じさせる）方法で形成することが好ましい。

10

【0118】

最外層中では、重合性モノマーは、重合物（重合硬化物）を構成する。ここで、シリコン表面処理粒子が重合性基を有する場合、最外層中では、重合性モノマーと、重合性基を有するシリコン表面処理粒子とは、最外層を形成する一体的な重合物（重合硬化物）を構成する。当該重合硬化物が重合性モノマーの重合物（重合硬化物）であることや、重合性モノマーと、重合性基を有するシリコン表面処理粒子との重合物（重合硬化物）であることは、熱分解GC-MS、核磁気共鳴（NMR）、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）、元素分析などの公知の機器分析技術による上記重合物（重合硬化物）の分析によって確認することができる。

20

【0119】

<電子写真画像形成装置および電子写真画像形成方法>

本発明の一形態に係る電子写真感光体は、電子写真方式の画像形成装置（電子写真画像形成装置、以下、単に、画像形成装置とも称する）における電子写真感光体（有機感光体）として使用されることが好ましい。よって、本発明の他の一形態は、上記説明した電子写真感光体を有する、電子写真画像形成装置に関する。

【0120】

画像形成装置は、特に制限されず公知のものを用いることができ、その好ましい例としては、感光体と、感光体の表面を帯電させるための帯電装置と、帯電した感光体の表面に光を照射して静電潜像を形成するための露光装置と、静電潜像が形成された感光体にトナーを供給してトナー像を形成するための現像装置と、感光体の表面のトナー像を記録媒体に転写するための転写装置と、を有するもの等が挙げられる。これらの装置に加え、トナー像が記録媒体に転写された後に、感光体の表面に残留するトナーを除去するためのクリーニング装置をさらに有するものが好ましい。

30

【0121】

すなわち、感光体は、電子写真方式の画像形成方法（電子写真画像形成方法、以下、単に、画像形成方法とも称する）における電子写真感光体（有機感光体）に適用されることが好ましい。この方法は、感光体の表面を帯電させ（帯電工程）、帯電した感光体の表面に光を照射して静電潜像を形成し（露光工程）、静電潜像が形成された感光体の表面にトナーを供給して静電潜像に応じたトナー像を感光体の表面に形成し（現像工程）、トナー像を感光体の表面から記録媒体に転写する（転写工程）画像形成方法である。よって、本発明のその他の一形態は、上記説明した電子写真感光体を用いた電子写真画像形成方法であって、少なくとも帯電工程、露光工程、現像工程および転写工程を有する、電子写真画像形成方法に関する。この方法は、トナー像が記録媒体に転写された後に、感光体の表面に残留するトナーをクリーニングして除去すること（クリーニング工程）をさらに含むことが好ましい。当該画像形成方法は、例えば、上記の画像形成装置によって行われる。

40

【0122】

以下、添付した図面を参照しながら、本発明の一形態に係る画像形成装置を説明する。

50

ただし、本発明は以下で説明する一形態のみに限定されるものではない。

【0123】

図1は、本発明の一形態に係る画像形成装置の構成の一例を示す断面模式図である。図1に示す画像形成装置100は、画像読取部110、画像処理部30、画像形成部40、用紙搬送部50および定着装置60を有する。

【0124】

画像形成部40は、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（ブラック）の各色トナーによる画像を形成する画像形成ユニット41Y、41M、41Cおよび41Kを有する。これらは、収容されるトナー以外はいずれも同じ構成を有するので、これらおよびこれらを構成する各装置については、以後、色を表す記号を省略することがある。画像形成部40は、さらに、中間転写ユニット42および二次転写ユニット43を有する。これらは、転写装置に相当する。

10

【0125】

画像形成ユニット41は、露光装置411、現像装置412、上記説明した感光体413、帯電装置414、およびドラムクリーニング装置415を有する。帯電装置414は、例えばコロナ帯電器である。帯電装置414は、帯電ローラーや帯電ブラシ、帯電ブレードなどの接触帯電部材を感光体413に接触させて帯電させる接触帯電装置であってもよい。露光装置411は、例えば、光源としての半導体レーザーと、形成すべき画像に応じたレーザー光を感光体413に向けて照射する光偏向装置（ポリゴンモータ）を含む。

【0126】

現像装置412は、二成分現像方式の現像装置である。現像装置412は、例えば、二成分現像剤を収容する現像容器と、現像容器の開口部に回転自在に配置されている現像ローラー（磁性ローラー）と、二成分現像剤が連通可能に現像容器内を仕切る隔壁と、現像容器における開口部側の二成分現像剤を現像ローラーに向けて搬送するための搬送ローラーと、現像容器内の二成分現像剤を攪拌するための攪拌ローラーと、を有する。現像容器には、例えば、二成分現像剤が収容されている。

20

【0127】

感光体413に滑剤が塗布される場合、滑剤は、例えば、転写後の感光体の表面に当接するように、ドラムクリーニング装置415内またはドラムクリーニング装置415と帯電装置414との間に配置される。あるいは、上記滑剤は、二成分現像剤の外添剤として現像時に感光体413の表面に供給されてもよい。

30

【0128】

中間転写ユニット42は、中間転写ベルト421、中間転写ベルト421を感光体413に圧接させる一次転写ローラー422、バックアップローラー423Aを含む複数の支持ローラー423、およびベルトクリーニング装置426を有する。中間転写ベルト421は、複数の支持ローラー423にループ状に張架される。複数の支持ローラー423のうち少なくとも一つの駆動ローラーが回転することにより、中間転写ベルト421は矢印A方向に一定速度で走行する。

【0129】

二次転写ユニット43は、無端状の二次転写ベルト432、および二次転写ローラー431Aを含む複数の支持ローラー431を有する。二次転写ベルト432は、二次転写ローラー431Aおよび支持ローラー431によってループ状に張架される。

40

【0130】

定着装置60は、例えば、定着ローラー62と、定着ローラー62の外周面を覆い、用紙S上のトナー画像を構成するトナーを加熱、融解するための無端状の発熱ベルト10と、用紙Sを定着ローラー62および発熱ベルト10に向けて押圧する加圧ローラー63と、を有する。用紙Sは、記録媒体に相当する。

【0131】

画像形成装置100は、さらに、画像読取部110、画像処理部30および用紙搬送部50を有する。画像読取部110は、給紙装置111およびスキャナー112を有する。

50

用紙搬送部 5 0 は、給紙部 5 1、排紙部 5 2、および搬送経路部 5 3 を有する。給紙部 5 1 を構成する三つの給紙トレイユニット 5 1 a ~ 5 1 c には、坪量やサイズなどに基づいて識別された用紙 S (規格用紙、特殊用紙) が予め設定された種類ごとに収容される。搬送経路部 5 3 は、レジストローラー対 5 3 a などの複数の搬送ローラー対を有する。

【 0 1 3 2 】

画像形成装置 1 0 0 による画像の形成を説明する。スキャナー 1 1 2 は、コンタクトガラス上の原稿 D を光学的に走査して読み取る。原稿 D からの反射光が CCD センサー 1 1 2 a により読み取られ、入力画像データとなる。入力画像データは、画像処理部 3 0 において所定の画像処理が施され、露光装置 4 1 1 に送られる。

【 0 1 3 3 】

感光体 4 1 3 は一定の周速度で回転する。帯電装置 4 1 4 は、感光体 4 1 3 の表面を一樣に負極性に帯電させる。露光装置 4 1 1 では、ポリゴンモータのポリゴンミラーが高速で回転し、各色成分の入力画像データに対応するレーザー光が、感光体 4 1 3 の軸方向に沿って展開し、当該軸方向に沿って感光体 4 1 3 の外周面に照射される。こうして感光体 4 1 3 の表面には、静電潜像が形成される。

【 0 1 3 4 】

現像装置 4 1 2 では、現像容器内の二成分現像剤の攪拌、搬送によってトナー粒子が帯電し、二成分現像剤は現像ローラーに搬送され、現像ローラーの表面で磁性ブラシを形成する。帯電したトナー粒子は、磁性ブラシから感光体 4 1 3 における静電潜像の部分に静電的に付着する。こうして、感光体 4 1 3 の表面の静電潜像が可視化され、感光体 4 1 3 の表面に、静電潜像に応じたトナー画像が形成される。なお、「トナー画像」とは、トナーが画像状に集合した状態をいう。

【 0 1 3 5 】

感光体 4 1 3 の表面のトナー画像は、中間転写ユニット 4 2 によって中間転写ベルト 4 2 1 に転写される。転写後に感光体 4 1 3 の表面に残存する転写残トナーは、感光体 4 1 3 の表面に摺接されるドラムクリーニングブレードを有するドラムクリーニング装置 4 1 5 によって除去される。

【 0 1 3 6 】

感光体 4 1 3 の最外層は、前述したように、重合性モノマーと、シリコン表面処理粒子と、を含む組成物の重合硬化物によって形成されており、シリコン表面処理粒子は、最外層の表層部分だけでなく、最外層の膜厚方向全体にわたって均一に分散している。よって、表層部分が減耗により失われた後は、内部に存在しているシリコン表面処理粒子が表層部分に現れてその機能を発揮することによって、耐摩耗性を向上しつつ、かぶりの発生を抑制し、高画質化を実現すると効果を長期に亘って得ることができる。

【 0 1 3 7 】

一次転写ローラー 4 2 2 によって中間転写ベルト 4 2 1 が感光体 4 1 3 に圧接することにより、感光体 4 1 3 と中間転写ベルト 4 2 1 とによって、一次転写ニップが感光体ごとに形成される。一次転写ニップにおいて、各色のトナー画像が中間転写ベルト 4 2 1 に順次重なって転写される。

【 0 1 3 8 】

一方、二次転写ローラー 4 3 1 A は、中間転写ベルト 4 2 1 および二次転写ベルト 4 3 2 を介して、バックアップローラー 4 2 3 A に圧接される。それにより、中間転写ベルト 4 2 1 と二次転写ベルト 4 3 2 とによって、二次転写ニップが形成される。二次転写ニップを用紙 S が通過する。用紙 S は、用紙搬送部 5 0 によって二次転写ニップへ搬送される。用紙 S の傾きの補正および搬送のタイミングの調整は、レジストローラー対 5 3 a が配設されたレジストローラー部により行われる。

【 0 1 3 9 】

二次転写ニップに用紙 S が搬送されると、二次転写ローラー 4 3 1 A へ転写パイアスが印加される。この転写パイアスの印加によって、中間転写ベルト 4 2 1 に担持されているトナー画像が用紙 S に転写される。トナー画像が転写された用紙 S は、二次転写ベルト 4

10

20

30

40

50

32によって、定着装置60に向けて搬送される。

【0140】

定着装置60は、発熱ベルト10と加圧ローラー63とによって、定着ニップを形成し、搬送されてきた用紙Sを定着ニップ部で加熱、加圧する。こうしてトナー画像が用紙Sに定着する。トナー像が定着された用紙Sは、排紙ローラー52aを備えた排紙部52により機外に排紙される。

【0141】

なお、二次転写後に中間転写ベルト421の表面に残存する転写残トナーは、中間転写ベルト421の表面に摺接されるベルトクリーニングブレードを有するベルトクリーニング装置426によって除去される。

10

【実施例】

【0142】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温(25)で行われた。また、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。

【0143】

<表面処理金属酸化物粒子の調製>

(表面処理金属酸化物粒子の調製例1)

エタノール100mLに未処理金属酸化物粒子である酸化錫(数平均一次粒子径=20nm、窒素吸着法により測定された比表面積(BET比表面積)=70m²/g)10gを加え、USホモジナイザーを用いて60分間分散を行い、次いで、反応性表面処理剤S-16(信越化学工業株式会社製、KBM-503)0.3gおよびトルエン10mLを加えUSホモジナイザーを用いて30分間分散を行った。エバポレーターによって溶剤を除去した後、120で1時間加熱することにより、反応性表面処理剤で表面処理が施された金属酸化物粒子を得た。

20

【0144】

得られた反応性表面処理が施された金属酸化物粒子を、2-ブタノール80gに加え、USホモジナイザーを用いて60分間分散を行い、次いで、シリコン主鎖の側鎖にシリコン鎖を有する表面処理剤A(信越化学工業株式会社製KF-9908)0.7gおよびトルエン10mLを加えて、さらに30分間USホモジナイザーを用いて分散を行った。分散後、溶剤を室温下で揮発させ、120で60分間乾燥させることにより、シリコン表面処理粒子P-1を調製した。

30

【0145】

(表面処理金属酸化物粒子の調製例2、3、5、6、8~16、20、21)

被覆粒子の調製例1において、未処理金属酸化物粒子の種類、反応性表面処理剤およびシリコン表面処理剤の種類および量を表1に従って変更したこと以外は同様にして、表面処理金属酸化物粒子P-2、3、5、6、8~16、20、21を調製した。

【0146】

(表面処理金属酸化物粒子の調製例4)

未処理金属酸化物粒子である酸化ケイ素(数平均一次粒子径=60nm、BET比表面積=80m²/g)10gを、2-ブタノール80gに加え、USホモジナイザーを用いて60分間分散させた。次いで、シリコン主鎖の側鎖にシリコン鎖を有する表面処理剤(信越化学工業株式会社製KF-9908)1gおよびトルエン10mLを加えて、さらに30分間USホモジナイザーを用いて分散を行った。分散後、溶剤を室温下で揮発させ、120で60分間乾燥させることにより、シリコン鎖を有する表面処理剤で表面処理が施された金属酸化物粒子P-4を調製した。

40

【0147】

(表面処理金属酸化物粒子の調製例7、17~19)

表面処理金属酸化物粒子の調製例4において、未処理金属酸化物粒子の種類、シリコー

50

ン表面処理剤の種類および量を表1に従って変更したこと以外は同様にして、表面処理金属酸化物粒子P-7、17~19を調製した。

【0148】

なお、下記表1では、数平均一次粒子径を r (nm)、窒素吸着法により測定された比表面積から算出した球換算粒子径を r' (nm)として記載した。

【0149】

(金属酸化物粒子の表面積当たりのシリコーン鎖を有する表面処理剤による表面処理量)
金属酸化物粒子(未処理金属酸化物粒子)の表面積当たりのシリコーン鎖を有する表面処理剤による表面処理量は、下記式により算出した；

【0150】

【数5】

金属酸化物粒子の表面積当たりのシリコーン鎖を有する表面処理剤による表面処理量

[g/m^2]

=表面処理剤の添加量 [g] / {金属酸化物粒子の添加量 [g] × 金属酸化物粒子の比表面積 (SA) [m^2/g]}

【0151】

(使用した表面処理剤)

下記表1に記載したシリコーン鎖を有する表面処理剤、反応性表面処理剤の詳細を以下に示す；

・表面処理剤A：信越化学工業株式会社製、KF-9908、シリコーン主鎖の側鎖にシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤、

・表面処理剤B：信越化学工業株式会社製、KF-9909、シリコーン主鎖の側鎖にシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤、

・表面処理剤C：信越化学工業株式会社製、KF-574、ポリ(メタ)アクリレート主鎖の側鎖にシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤、

・表面処理剤D：信越化学工業株式会社製、KF-578、アクリル主鎖の側鎖にシリコーン鎖を有する分岐型シリコーン表面処理剤、

・表面処理剤E：信越化学工業株式会社製、KF-99、直鎖型シリコーン表面処理剤(メチルヒドロジェンシリコーンオイル)、

・表面処理剤F：信越化学工業株式会社製、KF-9901、直鎖型シリコーン表面処理剤(メチルヒドロジェンシリコーンオイル)。

【0152】

・表面処理剤S-16：信越化学工業株式会社製、KBM-503、ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、

・表面処理剤S-20：信越化学工業株式会社製、KBM-5803、ラジカル重合性基を有するシランカップリング剤(8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン)。

【0153】

(使用するコア-シェル構造の複合粒子)

下記表1に記載するコア-シェル構造の複合粒子の詳細を以下に示す；

・BaSO₄/SnO₂：硫酸バリウム(BaSO₄)からなる芯材(コア)と、酸化スズ(SnO₂)からなる外殻(シェル)と、を有する、コア-シェル構造の複合粒子、

・SiO₂/SnO₂-Sb：シリカ(SiO₂)からなる芯材(コア)と、アンチモンドーパ酸化スズ(SnO₂-Sb)からなる外殻(シェル)と、を有する、コア-シェル構造の複合粒子。

【0154】

<電子写真感光体の作製>

(感光体の作製例1)

(1)導電性支持体の準備

円筒形アルミニウム支持体の表面を切削加工し、導電性支持体を準備した。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 5 】

(2) 中間層の形成

- ・ポリアミド樹脂 (ダイセル・エポニック株式会社製、X 1 0 1 0) 1 0 質量部、
- ・酸化チタン (テイカ株式会社製、S M T - 5 0 0 S A S、数平均一次粒子径 : 0 . 0 3 5 μ m) 1 1 質量部、
- ・エタノール 2 0 0 質量部、

を混合し、分散機としてサンドミルを用いて、バッチ式で 1 0 時間の分散を行うことで中間層形成用塗布液を形成した。続いて、得られた中間層形成用塗布液を、浸漬塗布法によって前記導電性支持体上に塗布して、1 1 0 で 2 0 分乾燥することにより、乾燥膜厚 2 μ m の中間層を形成した。

10

【 0 1 5 6 】

(3) 電荷発生層の形成

- ・電荷発生物質 (C u - K 特性 X 線回折スペクトル測定で 8 . 3 °、2 4 . 7 °、2 5 . 1 °、2 6 . 5 ° に明確なピークを有するチタニルフタロシアニンおよび (2 R , 3 R) - 2 , 3 - ブタンジオールの 1 : 1 付加体と、未付加のチタニルフタロシアニンの混晶) 2 4 質量部、
- ・ポリビニルブチラル樹脂 (積水化学工業株式会社製、エスレック (登録商標) B L - 1) 1 2 質量部、
- ・3 - メチル - 2 - ブタノン / シクロヘキサノン = 4 / 1 (体積比) 4 0 0 質量部、

を混合し、循環式超音波ホモジナイザー (株式会社日本精機製作所製、R U S - 6 0 0 T C V P) を 1 9 . 5 k H z , 6 0 0 W にて循環流量 4 0 L / H で 0 . 5 時間にわたって分散することにより、電荷発生層形成用塗布液を調製した。続いて、得られたこの電荷発生層形成用塗布液を、浸漬塗布法によって前記中間層上に塗布して、乾燥することにより、乾燥膜厚 0 . 3 μ m の電荷発生層を形成した。

20

【 0 1 5 7 】

(4) 電荷輸送層の形成

- ・下記構造式 (4) で表される電荷輸送物質 6 0 質量部
- ・ポリカーボネート樹脂 (Z 3 0 0、三菱ガス化学株式会社製) 1 0 0 質量部
- ・酸化防止剤 (I R G A N O X (登録商標) 1 0 1 0、B A S F 社製) 4 質量部
- ・トルエン / テトラヒドロフラン 8 0 0 質量部
- ・シリコンオイル 1 質量部

30

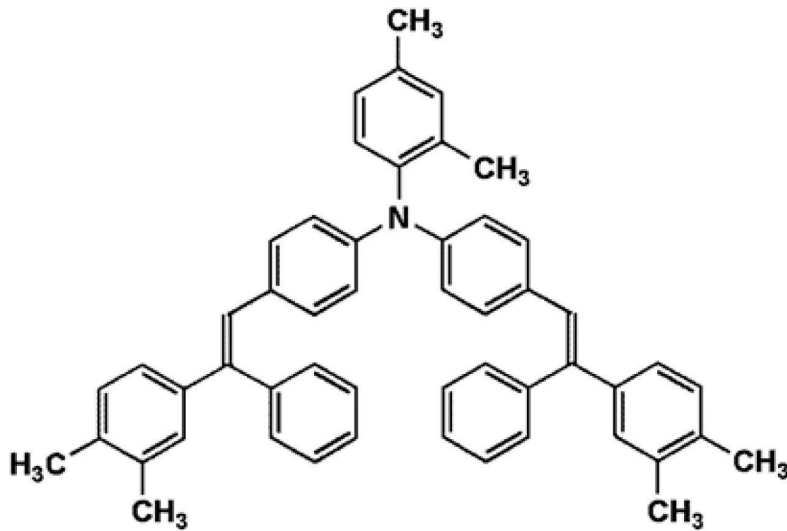
上記電荷輸送層用材料を混合、溶解させることにより電荷輸送層用の塗布液を調製した。当該塗布液を浸漬塗布法によって上記電荷発生層の表面に塗布し、1 2 0 で 7 0 分間乾燥することにより、膜厚 2 4 μ m の電荷輸送層を電荷輸送層上に形成した。なお、上記トルエン / テトラヒドロフランは、9 体積部の T H F に対して 1 体積部のトルエンを混合した混合溶媒である。また、上記シリコンオイルは、「K F - 5 4」(信越化学工業株式会社製) である。

【 0 1 5 8 】

40

50

【化5】



式(4)

【0159】

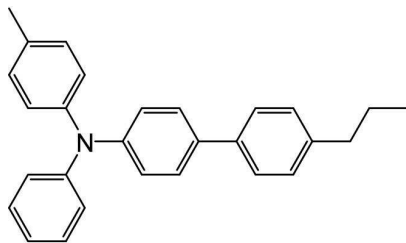
(5) 保護層(最外層)の形成

- ・ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパントリメタクリレート) 60質量部、
- ・下記構造式(5)で表わされる電荷輸送物質 20質量部、
- ・表面処理金属酸化物粒子(上記表面処理金属酸化物粒子の調製で得られた表面処理金属酸化物粒子P-1) 100質量部、
- ・重合開始剤(BASFジャパン株式会社製、IRGACURE(登録商標)819) 5質量部、
- ・2-ブタノール 300質量部、
- ・テトラヒドロフラン 30質量部、

を混合し、各溶質、分散質を溶解、分散させることにより、保護層形成用塗布液(最外層形成用塗布液)を調製した。続いて、得られた保護層形成用塗布液を、円形スライドホッパー塗布機を用いて電荷輸送層上に塗布した後、メタルハライドランプを用いて紫外線を 16 mW/cm^2 で1分間照射(積算光量 960 mJ/cm^2)して、乾燥膜厚 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の保護層を形成して、感光体1を作製した。

【0160】

【化6】



式(5)

【0161】

(感光体の作製例2~21)

感光体の作製例1において、保護層の作製に用いた表面処理金属酸化物粒子を表1のように変更した以外は、感光体の作製例1と同様にして感光体2~21を作製した。

【0162】

なお、上記方法により作製された各感光体は、保護層が最外層に該当する。

【0163】

感光体1~21の保護層中において、シリコン表面処理粒子P1~21の金属酸化物粒子の表面上には表面処理剤由来の化学種であるケイ素が存在することが確認された。

【0164】

また、感光体1～3、5、6、8～16、20、21の保護層中において、シリコン表面処理粒子P-1～3、5、6、8～16、20、21は重合性基由来の基を有していた。

【0165】

<評価>

上記得られた各感光体について、以下の評価を行った。

【0166】

(減耗(耐摩耗性))

上記得られた感光体をフルカラー印刷機(コニカミノルタ株式会社製、bizhub PRESS(登録商標)C1070)に搭載し、20、50%RH環境下で、カバレッジ50%のシアンベタ縦帯画像をA4横送りの向きで200,000枚連続印刷する耐久試験を実施し、耐久試験前後の感光体の最外層である保護層の膜厚減耗量をそれぞれ評価した。具体的には、保護層の膜厚は、均一膜厚部分(保護層の膜厚プロフィールを作製し、塗布の先端部および後端部の膜厚変動部分を除いた部分)をランダムに10ヶ所測定し、その平均値とした。また、膜厚測定器は渦電流方式の膜厚測定器(HELMUT FISCHER GMBH社製、EDDY560C)を用いた。そして、保護層の膜厚減耗量(μm)は、耐久試験前後の保護層の膜厚の差より算出した。なお、上記フルカラー印刷機に付属するトナーは、結着樹脂としてスチレン系単量体と(メタ)アクリレート系単量体との共重合体を含むトナーである。本評価では、保護層の膜厚減耗量が2.0 μm 以下であれば実用上問題がないことから、良好な結果を示すものとした。これらの結果を下記表1に示す;

[評価基準]

A: 保護層の膜厚減耗量が1.0 μm 以下である、

B: 保護層の膜厚減耗量が1.0 μm 超、2.0 μm 以下である、

C: 保護層の膜厚減耗量が2.0 μm 超である。

【0167】

(かぶり)

上記の各感光体をフルカラー印刷機(コニカミノルタ株式会社製、bizhub(登録商標)PRESS C1070)に搭載し、20、50%RH環境下で、カバレッジ50%のシアンベタ縦帯画像をA4横送りの向きで200,000枚連続印刷する耐久試験をそれぞれ実施した。続いて、耐久試験後の各感光体を搭載した前記フルカラー印刷機を用いて、20、50%RH環境下で白ベタ画像を20枚プリントし、20枚目の画像をスキャナーでスキャンした。このスキャン画像を画像編集ソフト(アドビシステムズ株式会社製、Adobe Photoshop(登録商標)CS6)で取り込み、モノクロ画像に変換した。その後、同ソフトにてスキャン画像の黒率を算出した。この黒率について、10点平均した値を黒化率として採用した。ここでは、白地部にトナーがかぶった部分が黒として、認識される。すなわち、黒化率とは、画像の黒点部分の面積率を表し、ベタ黒画像では100%、白紙では0%となる。なお、上記フルカラー印刷機に付属するトナーは、結着樹脂としてスチレン系単量体と(メタ)アクリレート系単量体との共重合体を含むトナーである。本評価では、黒化率が0.15%未満であれば実用上問題がなく、0.30%未満であれば実用上許容されうる範囲内であることから、0.30%未満を良好な結果を示すものとした。これらの結果を下記表1に示す;

[評価基準]

A: 黒化率が0.05%未満である、

B: 黒化率が0.05%以上、0.15%未満である、

C: 黒化率が0.15%以上、0.3%未満である、

D: 黒化率が0.3%以上である。

【0168】

10

20

30

40

50

【表 1】

感光体	保護層 (最外層) に含有されるシリコーン表面処理粒子										評価		
	未処理金属酸化物粒子 (未処理母体粒子)					表面処理					減耗	かぶり	
	種類	r (nm)	比表面積 (m ² /g)	r' (nm)	r/r'	シリコーン鎖を有する表面処理剤の種類	添加量 (g)	未処理金属酸化物粒子の表面処理量の表面処理量 (g/m ²)	反応性表面処理剤の種類	添加量 (g)			
実施例 1	P-1	SnO ₂	20	70	12	1.6	A	0.7	0.0010	S-16	0.3	A	C
実施例 2	P-2	SnO ₂	50	30	29	1.7	A	0.3	0.0010	S-16	0.2	A	B
実施例 3	P-3	TiO ₂	50	50	29	1.8	A	0.4	0.0008	S-16	0.3	A	B
実施例 4	P-4	SiO ₂	60	80	34	1.8	A	1.0	0.0013	処理なし		B	B
実施例 5	P-5	SiO ₂	60	80	34	1.8	A	0.8	0.0010	S-16	0.3	A	B
実施例 6	P-6	SiO ₂	60	80	34	1.8	E	0.8	0.0010	S-16	0.3	A	C
実施例 7	P-7	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	A	0.6	0.0015	処理なし		B	A
実施例 8	P-8	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	A	0.4	0.0010	S-16	0.2	A	A
実施例 9	P-9	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	B	0.4	0.0010	S-16	0.2	A	A
実施例 10	P-10	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	C	0.4	0.0010	S-16	0.2	A	A
実施例 11	P-11	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	D	0.4	0.0010	S-16	0.2	A	A
実施例 12	P-12	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	F	0.4	0.0010	S-16	0.2	A	C
実施例 13	P-13	BaSO ₄ /SnO ₂	200	30	38	5.2	A	0.3	0.0010	S-20	0.2	A	A
実施例 14	P-14	BaSO ₄ /SnO ₂	250	25	46	5.4	A	0.3	0.0012	S-20	0.2	B	C
実施例 15	P-15	SiO ₂ /SnO ₂ -Sb	50	70	19	2.6	A	0.8	0.0011	S-16	0.3	A	B
実施例 16	P-16	SiO ₂ /SnO ₂ -Sb	80	50	27	3.0	B	0.3	0.0006	S-16	0.2	A	A
比較例 1	P-17	SnO ₂	100	10	87	1.2	A	0.4	0.0040	処理なし		C	D
比較例 2	P-18	SnO ₂	100	10	87	1.2	A	0.1	0.0010	処理なし		B	D
比較例 3	P-19	SnO ₂	250	30	29	8.6	A	0.3	0.0010	処理なし		B	D
比較例 4	P-20	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	A	0.8	0.0020	S-16	0.2	C	B
比較例 5	P-21	BaSO ₄ /SnO ₂	100	40	29	3.5	A	0.1	0.0003	S-16	0.2	A	D

10

20

30

40

【0169】

上記表 1 の結果より、本発明の実施例に係る電子写真感光体は、膜厚減耗量が小さく、かぶりの程度が小さく、良好な結果を示すことが確認された。一方、本発明の範囲外である比較例に係る電子写真感光体は、膜厚減耗量またはかぶりの程度の少なくとも一方の結果に劣ることが確認された。

【0170】

特に、本発明の実施例 8 ~ 11、13 および 16 のように、表面処理金属酸化物粒子 (被覆粒子) として、未処理金属酸化物粒子が数平均一次粒子径 80 ~ 200 nm のコア-シェル構造の複合粒子であり、シリコーン鎖を有する表面処理剤がポリ(メタ)アクリレ

50

ート主鎖またはシリコーン主鎖を有し、側鎖にシリコーン鎖を有する分岐型のシリコーン表面処理剤であり、重合性官能基由来の基を有するものを用いる場合は、特に良好な結果を示すことが確認された。

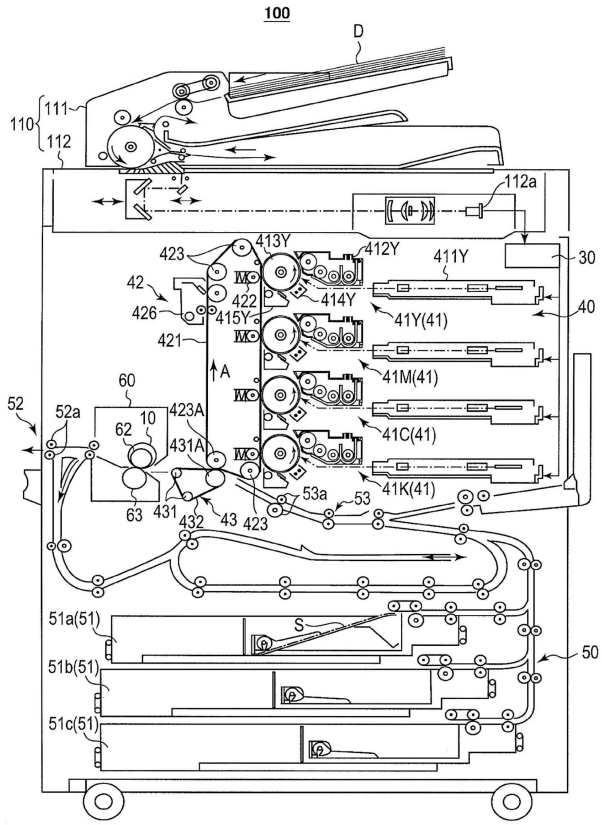
【符号の説明】

【0171】

10	発熱ベルト	
30	画像処理部	
40	画像形成部	
41 Y、41 M、41 C、41 K	画像形成ユニット	
42	中間転写ユニット	10
43	二次転写ユニット	
50	用紙搬送部	
51	給紙部	
51 a、51 b、51 c	給紙トレイユニット	
52	排紙部	
52 a	排紙ローラー	
53	搬送経路部	
53 a	レジストローラー対	
60	定着装置	
62	定着ローラー	20
63	加圧ローラー	
100	画像形成装置	
110	画像読取部	
111	給紙装置	
112	スキャナー	
112 a	CCDセンサー	
411	露光装置	
412	現像装置	
413	像担持体	
414	帯電装置	30
415	ドラムクリーニング装置	
421	中間転写ベルト	
422	一次転写ローラー	
423、431	支持ローラー	
423 A	バックアップローラー	
426	ベルトクリーニング装置	
431 A	二次転写ローラー	
432	二次転写ベルト	
D	原稿	
S	用紙。	40

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

審査官 中山 千尋

- (56)参考文献 特開2008-076465(JP,A)
特開2017-090702(JP,A)
特開2007-057792(JP,A)
特開2013-130603(JP,A)
特開2003-005493(JP,A)
特開2003-021930(JP,A)
特開2016-126040(JP,A)
特開2017-067973(JP,A)
特開2018-084688(JP,A)
特開2014-145891(JP,A)
特開2015-99244(JP,A)
特開2014-186192(JP,A)
特開2011-27807(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03G 5/00-5/16