

(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2015-114349

(P2015-114349A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03G 5/05 (2006.01)	G03G 5/05	1 O 4 B 2 H 0 6 8
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/147	
G03G 5/047 (2006.01)	G03G 5/047	5 0 4
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/06	
G03G 5/14 (2006.01)	G03G 5/06	3 7 1

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-253788 (P2013-253788)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成25年12月9日 (2013.12.9)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
		(74) 代理人	100159385 弁理士 甲斐 伸二
		(74) 代理人	100163407 弁理士 金子 裕輔
		(74) 代理人	100166936 弁理士 稲本 深
		(74) 代理人	100174883 弁理士 富田 雅己

最終頁に続く

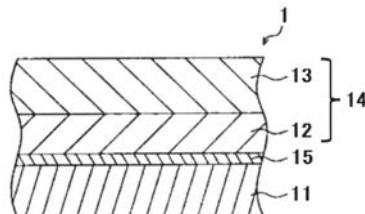
(54) 【発明の名称】電子写真感光体およびそれを備えた画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】耐摩耗性に優れており、良好な電気特性を両立した電子写真感光体を提供する。

【解決手段】導電性基体上に、少なくとも電荷発生物質を含む電荷発生層および電荷輸送物質を含む電荷輸送層がこの順で積層された積層型感光層、または導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含む単層型感光層が積層された電子写真感光体であって、該感光体の最表面層が、少なくとも電荷輸送物質、結着樹脂およびフッ素系樹脂微粒子を含み、前記結着樹脂が、フッ素系樹脂微粒子を除いた電荷輸送層形成用塗布液を用いて形成した電荷輸送層において、2.5 ~ 3.5 mJ/mm²の範囲の表面自由エネルギー値を示し、前記電荷発生物質が、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角(2 ± 0.2°)9.4°または9.7°に第1および第2の強いピークをそれぞれ示し、かつ少なくとも7.3°、9.4°、9.7°及び27.3°に回折ピークを示す結晶型のチタニルフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体により上記の課題を解決する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

導電性基体上に、少なくとも電荷発生物質を含む電荷発生層および電荷輸送物質を含む電荷輸送層がこの順で積層された積層型感光層、または導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含む単層型感光層が積層された電子写真感光体であって、該感光体の最表面層が、少なくとも電荷輸送物質、結着樹脂およびフッ素系樹脂微粒子を含み、

前記結着樹脂が、フッ素系樹脂微粒子を除いた電荷輸送層形成用塗布液を用いて形成した電荷輸送層において、 $25 \sim 35 \text{ mJ/mm}^2$ の範囲の表面自由エネルギー値を示し、

前記電荷発生物質が、X線回折スペクトルにおいて、ラグ角 ($2 \pm 0.2^\circ$) 9.4° または 9.7° に第1および第2の強いピークをそれぞれ示し、かつ少なくとも 7.3° 、 9.4° 、 9.7° 及び 27.3° に回折ピークを示す結晶型のチタニルフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。 10

【請求項 2】

前記フッ素系樹脂微粒子が4フッ化エチレン樹脂微粒子であり、
(1) 平均粒子径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の1次粒子と、1次粒子の集合体である2次粒子の集合体である2次粒子とから構成され、

(2) 前記最表面層中の結着樹脂成分の1~30重量%の範囲で含まれ、

(3) 80重量%未満の含有割合で1次粒子と粒子径 $1 \mu\text{m}$ 未満の2次粒子とを含み、

(4) 5重量%以下の含有割合で $3 \mu\text{m}$ 以上の2次粒子を含む、請求項1に記載の電子写真感光体。 20

【請求項 3】

前記4フッ化エチレン樹脂微粒子が、平均粒子径 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の1次粒子を含む、請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記4フッ化エチレン樹脂微粒子が、結着樹脂成分の5~15重量%の範囲で含まれる、請求項1~3のいずれか1つに記載の電子写真感光体。 30

【請求項 5】

前記4フッ化エチレン樹脂微粒子が、結着樹脂成分の8~12重量%の範囲で含まれる、請求項1~4のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記表面自由エネルギー値が、 $27 \sim 32 \text{ mJ/mm}^2$ の範囲である、請求項1~5のいずれか1つに記載の電子写真感光体。 30

【請求項 7】

前記導電性基体上に、下引き層を介して積層型感光層が積層されている請求項1~6のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記積層型感光層が、電荷輸送物質の含有濃度が異なる2層の電荷輸送層から形成され、前記最表面層の電荷輸送層が4フッ化エチレン樹脂微粒子を含有する請求項1~7のいずれか1つに記載の電子写真感光体。 40

【請求項 9】

請求項1~8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、帯電された前記電子写真感光体を露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記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、前記トナー像を記録材上に転写する転写手段と、転写された前記トナー像を前記記録材上に定着する定着手段を備える画像形成装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子写真感光体およびそれを備えた画像形成装置に関する。より具体的には、本発明は、硬化後に特定の表面自由エネルギーを示す結着樹脂ならびに特定の粒子径お 50

および特定の割合の4フッ化エチレン樹脂微粒子を含む電荷輸送層、および電荷発生物質として特定の結晶型を含む電子写真感光体および該電子写真感光体を備える電子写真画像形成装置（「画像形成装置」ともいう）に関する。

【背景技術】

【0002】

複写機、プリンタまたはファクシミリ装置などの電子写真方式の画像形成装置では、以下のような電子写真プロセスによって画像を形成する。

【0003】

先ず、画像形成装置に備わる電子写真感光体（「感光体」ともいう）の感光層を、帯電器によって所定の電位に一様に帯電させる。次いで、画像情報に応じて露光手段から照射される光（例えばレーザー光）によって感光体を露光し、感光体に静電潜像を形成する。形成された静電潜像に対して現像手段から現像剤を供給し、現像剤の成分であるトナーと呼ばれる着色された微粒子を感光体の表面に付着させることによって静電潜像を現像し、トナー画像として顕像化する。さらに、形成されたトナー画像を、転写手段によって感光体の表面から記録紙などの転写材上に転写し、定着手段によって定着させる。

10

【0004】

しかしながら、転写手段による転写動作の際に感光体表面のトナーがすべて記録紙に転写して移行されるのではなく、一部が感光体表面に残留する。また転写時に感光体と接触する記録紙の紙粉が感光体表面に付着したまま残留することもある。このような感光体表面の残留トナーおよび付着紙粉などの異物は、形成される画像の品質に悪影響を及ぼすので、クリーニング装置によって除去される。

20

【0005】

また近年ではクリーナーレス化技術が進み、独立したクリーニング手段を有することなく、現像手段に附加されるクリーニング機能によって残留トナーを回収するシステム（いわゆる現像兼クリーニングシステム）で上記異物を除去する方法もある。この方法では、感光体表面をクリーニングした後、除電器などによって感光層表面を除電し、静電潜像を消失させる。

30

【0006】

このような電子写真プロセスに用いられる感光体は、導電性材料から成る導電性基体上に、光導電性材料を含有する感光層が積層されて構成される。

30

【0007】

感光体には、無機系の光導電性材料を用いた無機系感光体や、有機系の光導電性材料（有機光導電体「Organic Photoconductor；OPC」）を用いた有機系感光体が挙げられるが、近年の研究開発により、有機系感光体の感度および耐久性が向上したため、現在では有機系感光体がよく用いられている。

40

【0008】

また、近年になって、感光層が電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とに機能分離した積層型感光体が主流となってきている。また、その多くは、電荷発生物質を蒸着あるいは結着樹脂中に分散した電荷発生層の上に、電荷輸送能を有する電荷輸送物質を結着樹脂中に分子状に分散させた電荷輸送層を積層した負帯電型の感光体である。その他に、電荷発生物質と電荷輸送物質とを同一結着樹脂中に均一分散且つ溶解させた単層型感光体も提案されている。更に、印画画像品質の向上のために、導電性基体と感光層との間に下引き層を設けることも行われている。

【0009】

以上にて述べた有機系感光体の欠点として、有機系材料の性質上、感光体周りのクリーナ等の摺刷にともなう表面の摩耗があげられる。この欠点を克服するために、感光体表面の材料の機械的特性を向上させる取り組みが現在までなされている。

【0010】

感光体表面の材料の機械的特性を向上させるための手法を示した文献として、例えば特許文献1～2が挙げられる。

50

特許文献 1 には、前記の保護層にフィラー粒子を含有させる点が示されている。

さらに、フィラーとして表面にフッ素系粒子（フッ素樹脂の粒子）を加える検討もなされている（例えば特許文献 2）。

【0011】

フッ素系粒子の特徴として、材料由来の高い潤滑機能から、フィラーとして感光体の機械的特性を向上させる点だけでなく、潤滑性を付与することによって感光体プロセス中に接触する部材との摩擦力を低減させて感光体表面の耐刷性向上に寄与する点が挙げられる。

他方積層型感光体を形成する際、電荷発生物質の電荷発生効率あるいは電荷輸送層への電荷注入効率が感光体特性に影響を与えるため、種々の結晶型が提案されている。（たとえば特許文献 3）

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】特開平 1 - 172970 号公報

【特許文献 2】特許 3148571 号公報

【特許文献 3】特公平 6 - 29975 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

前述したように、従来、フッ素系微粒子を感光体の表面層に添加する際に、初期感度および繰り返し使用に際して、電気的に良好な特性が得られなかった。

本発明は、耐摩耗性を維持しつつ、良好な電気特性を両立させる電子写真感光体を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、感光体の最表面層が、乾燥工程後に特定の表面自由エネルギーを示す結着樹脂ならびに特定の粒子径および特定の割合のフッ素系樹脂微粒子を含有し、特定の結晶型を有するオキソチタニルフタロシアニンを電荷発生物質として用いることにより、耐摩耗性および良好な電気特性を両立した電子写真感光体を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

しかるに、本発明によれば、導電性基体上に、少なくとも電荷発生物質を含む電荷発生層および電荷輸送物質を含む電荷輸送層がこの順で積層された積層型感光層、または導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含む単層型感光層が積層された電子写真感光体であって、該感光体の最表面層が、少なくとも電荷輸送物質、結着樹脂およびフッ素系樹脂微粒子を含み、

前記結着樹脂が、フッ素系樹脂微粒子を除いた電荷輸送層形成用塗布液を用いて形成した電荷輸送層において、 $2.5 \sim 3.5 \text{ mJ/mm}^2$ の範囲の表面自由エネルギー値を示し、

前記電荷発生物質が、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角 ($2 \pm 0.2^\circ$) 9.4° または 9.7° に第 1 および第 2 の強いピークをそれぞれ示し、かつ少なくとも 7.3° 、 9.4° 、 9.7° 及び 27.3° に回折ピークを示す結晶型のチタニルフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0016】

また、本発明によれば、前記フッ素系樹脂微粒子が 4 フッ化エチレン樹脂微粒子であり、

(1) 平均粒子径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の 1 次粒子と、1 次粒子の集合体である 2 次粒子の集合体である 2 次粒子とから構成され、

(2) 前記最表面層中の結着樹脂成分の 1 ~ 30 重量 % の範囲で含まれ、

(3) 80 重量 % 未満の含有割合で 1 次粒子と粒子径 $1 \mu\text{m}$ 未満の 2 次粒子とを含み、

10

20

30

40

50

(4) 5重量%以下の含有割合で3μm以上の2次粒子を含む、前記の電子写真感光体が提供される。

【0017】

また、本発明によれば、前記の4フッ化エチレン樹脂微粒子が、平均粒子径0.2~0.4μmの1次粒子を含む、前記の電子写真感光体が提供される。

【0018】

また、本発明によれば、前記の4フッ化エチレン樹脂微粒子が、結着樹脂成分の5~15重量%の範囲で含まれる、前記の電子写真感光体が提供される。

【0019】

また、本発明によれば、前記の4フッ化エチレン樹脂微粒子が、結着樹脂成分の8~12重量%の範囲で含まれる、前記の電子写真感光体が提供される。

【0020】

また、本発明によれば、前記の表面自由エネルギー値が、27~32mJ/mm²の範囲である、前記の電子写真感光体が提供される。

【0021】

また、本発明によれば、前記の導電性基体上に、下引き層を介して積層型感光層が積層される、前記の電子写真感光体が提供される。

【0022】

また、本発明によれば、前記積層型感光層が、電荷輸送物質の含有濃度が異なる2層の電荷輸送層から形成され、前記最表面層の電荷輸送層が4フッ化エチレン樹脂微粒子を含有する、前記の電子写真感光体が提供される。

【0023】

さらに、本発明によれば、前記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、帯電された前記電子写真感光体を露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記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、前記トナー像を記録材上に転写する転写手段と、転写された前記トナー像を前記記録材上に定着する定着手段を備える画像形成装置が提供される。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、良好な電気特性および分散性を両立した電子写真感光体の作製を可能とし、耐摩耗性に優れしており、良好な分散性と良好な電気特性を両立した電子写真感光体の提供が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施の形態1に係る電子写真感光体の断面を示す模式図である。

【図2】本発明の実施の形態2に係る電子写真感光体の断面を示す模式図である。

【図3】本発明の実施の形態3に係る電子写真感光体の断面を示す模式図である。

【図4】本発明の実施の形態4に係る画像形成装置の構成の断面を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明による電子写真感光体は、少なくとも特定の結着樹脂ならびに特定の粒子径を有するフッ素系樹脂微粒子、好ましくは4フッ化エチレン樹脂微粒子を特定の割合で含み、分散性が良好であり、かつ特定の結晶型を有する電荷発生物質を電荷発生層に含有することを特徴とする。

また、本発明による電子写真感光体（以下、単に「感光体」と称することもある）は、導電性基体上に、電荷発生物質を含む電荷発生層および電荷輸送物質を含む電荷輸送層がこの順で積層され感光層が形成された積層型感光体である。

【0027】

さらに、積層型感光体は、別途最表面層として保護層が設けられていてもよいが、この場合、該保護層が前記の4フッ化エチレン樹脂微粒子を含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

上記の積層型感光体は、下引き層を用いることにより、更に電気的に安定化することが可能である。

【0028】

本発明の画像形成装置（電子写真画像形成装置）は、前記電子写真感光体と、前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、帯電された前記電子写真感光体に対して露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記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、前記トナー像を記録材上に転写する転写手段と、転写された前記トナー像を前記記録材上に定着する定着手段を備えることを特徴とするが、さらに、前記電子写真感光体に残留するトナーを除去し回収するクリーニング手段と、前記電子写真感光体に残留する表面電荷を除電する除電手段とを備えてもよい。また、本発明の画像形成装置は、前記電子写真感光体と、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段とを備える構成であつてもよい。

10

【0029】

以下、本発明の実施の形態および実施例について、図1～4を参照しながら具体的に説明する。なお、以下に記述する実施の形態および実施例は本発明の具体的な一例に過ぎず、本発明はこれらよって限定されるものではない。

【0030】

実施の形態1

図1は、本実施の形態に係る電子写真感光体の断面を示す模式図である。本実施の形態に係る電子写真感光体1は、導電性材料から成る円筒状の導電性基体11と、導電性基体11の外周面に形成される下引き層（中間層）15と、下引き層15の外周面に形成される感光層14とを有する。

20

感光層14は、図1に示すように、電荷発生層12および電荷輸送層13を有する。電荷発生層12は、下引き層15の外周面に積層されており、電荷発生物質を含有する。電荷輸送層13は、電荷発生層12の外周面に積層され、電荷輸送物質を含有する。

図1の例では、感光層14を構成する層のうち電荷輸送層13が、感光体1の表面層に相当する。

【0031】

導電性基体11

導電性基体11は、感光体1の電極としての役割を果たすとともに、外側に配置される層（すなわち下引き層15および感光層14）の支持部材としても機能する。

30

導電性基体11の形状は、本実施の形態では円筒状であるが、円筒状に限定されるものではなく、円柱状、シート状または無端ベルト状などであつてもよい。

【0032】

導電性基体11を構成する導電性材料としては、例えばアルミニウム、銅、真鍮、亜鉛、ニッケル、ステンレス鋼、クロム、モリブデン、バナジウム、インジウム、チタン、金、白金等の導電性金属、または、当該導電性金属の合金材料が挙げられる。あるいは、前記の導電性材料として、アルミニウム、酸化錫、金、酸化インジウム等の導電性金属、または、当該導電性金属の合金材料或いは金属酸化物を用いてもよい。

40

【0033】

また、高分子材料（ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエステル、ポリオキシメチレンもしくはポリスチレンなど）、硬質紙またはガラスなどの表面に、前記の導電性金属からなる金属箔をラミネートまたは蒸着したものを前記導電性材料としてもよい。

あるいは、前記の高分子材料、硬質紙、またはガラスなどの表面に、導電性高分子、酸化錫、酸化インジウムなどの導電性化合物の層を蒸着もしくは塗布したものを前記導電性材料としてもよい。以上の導電性材料を所定の形状に加工することによって導電性基体11が形成される。

【0034】

導電性基体11の表面には、必要に応じて、画質に影響のない範囲内で、陽極酸化皮膜処理、薬品もしくは熱水などによる表面処理、着色処理、または表面を粗面化するなどの

50

乱反射処理を施すことが好ましい。

レーザを露光光源として用いる電子写真プロセスでは、レーザ光の波長が揃っているので、感光体表面で反射されたレーザ光と感光体内部で反射されたレーザ光とが干渉を起こし、この干渉による干渉縞が画像上に現れて画像欠陥となることがある。しかしながら、導電性基体11の表面に上記のような処理を施すことによって、この波長の揃ったレーザ光の干渉による画像欠陥を防止することができる。

【0035】

下引き層（中間層）15

導電性基体11と感光層14との間に下引き層15がない場合、導電性基体11または感光層14の欠陥に起因して微小な領域での帶電性の低下が生じ、黒ぼちなどの画像のかぶりが発生し、著しい画像欠陥を生じることがある。10

これに対し、下引き層15を設けると、導電性基体11からの感光層14への電荷の注入を防止することができる。したがって、感光層14の帶電性の低下を防ぐことができ、露光によって消去されるべき部分以外の表面電荷の減少を抑え、画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができる。

【0036】

さらに、下引き層15を設けることによって、導電性基体11の表面の凸凹を被覆して均一な表面を得ることができるので、感光層14の成膜性を高めることができる。また感光層14の導電性基体11からの剥離を抑え、導電性基体11と感光層14との接着性を向上させることができる。20

【0037】

下引き層15には、各種樹脂材料から成る樹脂層またはアルマイト層などが用いられる。上記樹脂層を構成する樹脂材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂およびポリアミド樹脂などの樹脂、ならびに、これらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂などを挙げることができる。また、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース、ニトロセルロースおよびエチルセルロースなども挙げられる。

【0038】

これらの樹脂の中でも、ポリアミド樹脂を用いることが好ましく、特にアルコール可溶性ナイロン樹脂を用いることが好ましい。

好ましいアルコール可溶性ナイロン樹脂としては、例えば6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、11-ナイロン、2-ナイロンおよび12-ナイロンなどの、いわゆるナイロン、ならびにN-アルコキシメチル変性ナイロンおよびN-アルコキシエチル変性ナイロンのように、ナイロンを化学的に変性させた樹脂などを挙げができる。

【0039】

そして下引き層15に電荷調整機能をもたせるために、下引き層15にフィラーが添加される。下引き層15に添加されるフィラーとしては金属酸化物微粒子が適用される。例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムおよび酸化錫などの粒子を挙げることができる。金属酸化物の平均粒子径としては、0.01～0.3μmが適当であり、好ましくは0.02～0.1μmである。40

【0040】

下引き層15は、たとえば上記の樹脂を適当な溶剤中に溶解または分散させて下引き層用塗布液を作成し、この塗布液を導電性基体11の表面に塗布することによって形成される。下引き層15に前記の酸化物微粒子などを含有させる場合には、例えば前記の樹脂を適当な溶剤に溶解させて得られる樹脂溶液中に、金属酸化物微粒子を分散させて下引き層用塗布液を作成し、この塗布液を導電性基体11の表面に塗布することによって下引き層15を形成することができる。

【0041】

下引き層用塗布液の溶剤には、水もしくは各種有機溶液、またはこれらの混合溶液が用いられる。たとえば、水、メタノール、エタノールもしくはブタノールなどの単独溶剤、または水とアルコール類の混合溶液、2種類以上のアルコールの混合溶液、アセトンもしくはジオキソランなどとアルコール類との混合溶液、ジクロロエタン、クロロホルムもしくはトリクロロエタンなどのハロゲン系有機溶剤とアルコール類などとの混合溶剤が用いられる。これらの溶剤の中でも、地球環境に対する配慮から、非ハロゲン系有機溶剤が好適に用いられる。

【0042】

前記の金属酸化物の微粒子を樹脂溶液（下引き層用塗布液）に分散させる方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミル、超音波分散機またはペイントシェーラなどを用いる一般的な方法を使用できる。また、微小空隙中に分散液を超高圧で通過させることによって発生する非常に強いせん断力を利用したメディアレスタイプの分散装置を利用することによって、より安定な分散塗液を製造することが可能となる。

10

【0043】

下引き層用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。これらの中でも、特に浸漬塗布法は、比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているので、下引き層15を形成する場合に多く利用されている。

20

下引き層15の膜厚は、0.01～20μmであることが好ましく、より好ましくは0.05～10μmである。

【0044】

下引き層15の膜厚が0.01μmよりも薄いと、実質的に下引き層15として機能しなくなり、導電性基体11の凸凹を被覆して均一な表面性を得ることができず、導電性基体11からの感光層14への電荷の注入を防止することができなくなり、感光層14の導電性の低下が生じる。また、下引き層15の膜厚を20μmよりも厚くすることは、下引き層15を浸漬塗布法によって形成する場合に、下引き層15の形成が困難になるとともに、下引き層15上に感光層14を均一に形成することができず、感光体の感度が低下するので好ましくない。したがって、下引き層15の膜厚の好適な範囲を、0.01～20μmが適当であると判断した。

30

【0045】

電荷発生層12

電荷発生層12は、光を吸収することによって電荷を発生する電荷発生物質を主成分として含有する。

上記の電荷発生物質として有効な物質としては、有機系顔料を含む有機系光導電性材料および無機顔料を含む無機系光導電性材料が挙げられる。

【0046】

上記有機系光導電性材料としては、モノアゾ系顔料、ビスマゾ系顔料およびトリスアゾ系顔料などのアゾ系顔料、インジゴおよびチオインジゴなどのインジゴ系顔料、ペリレンイミドおよびペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、アントラキノンおよびピレンキノンなどの多環キノン系顔料、金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素などの有機光導電性材料が挙げられる。

40

【0047】

また、上記無機系光導電性材料としては、セレン、セレン合金、ヒ素-セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン、その他の無機光導電体が挙げられる。

しかしながら、本発明における電荷発生物質は、チタニルフタロシアニンが好ましいが、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角($2\pm0.2^\circ$) 9.4° または 9.7° に第1および第2の強いピークをそれぞれ示し、かつ少なくとも 7.3° 、 9.4° 、 9.7° 及び 27.3° に回折ピークを示す結晶型のチタニルフタロシアニンが、本発明の他の構

50

成要素との組み合わせにより奏される効果の観点から、特に好ましい。

【0048】

電荷発生物質は、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルーおよびピクトリアブルーなどに代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3R、アクリジンオレンジおよびフラペオシンなどに代表されるアクリジン染料、メチレンブルーおよびメチレングリーンなどに代表されるチアジン染料、カプリブルーおよびメルドラブルーなどに代表されるオキサジン染料、シアニン染料、スチリル染料、ピリリウム塩染料またはチオピリリウム塩染料などの増感染料と組み合わせて使用してもよい。

【0049】

電荷発生層12の形成方法としては、前記の電荷発生物質を導電性基体11の表面に真空蒸着する方法、または前記の電荷発生物質を適当な溶剤中に分散して得られる電荷発生層用塗布液を導電性基体11の表面に塗布する方法などが用いられる。

とくに、結着剤である結着樹脂を溶剤中に混合して得られる結着樹脂溶液中に、電荷発生物質を従来公知の方法によって分散して電荷発生層用塗布液を作成し、得られた塗布液（塗工液）を導電性基体11の表面に塗布する方法が好適に用いられる。以下、この方法について説明する。

【0050】

電荷発生層12に用いられる結着樹脂としては、たとえばポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリビニルホルマール樹脂などの樹脂、ならびに、これらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂などを挙げることができる。

【0051】

共重合体樹脂の具体例としては、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂およびアクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂などの絶縁性樹脂などを挙げることができる。

結着樹脂はこれらに限定されるものではなく、一般に用いられる樹脂を結着樹脂として使用することができる。これらの樹脂は、1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0052】

電荷発生層用塗布液の溶剤には、例えばジクロロメタンもしくはジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはシクロヘキサンなどのケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類；テトラヒドロフランもしくはジオキサンなどのエーテル類；1,2-ジメトキシエタンなどのエチレングリコールのアルキルエーテル類；ベンゼン、トルエンもしくはキシレンなどの芳香族炭化水素類；またはN,N-ジメチルホルムアミドもしくはN,N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶剤などが用いられる。

上記の溶剤の中でも、地球環境に対する配慮から、非ハロゲン系有機溶剤が好適に用いられる。上記の溶剤は、1種が単独で使用してもよく、2種以上の混合溶剤として使用してもよい。

【0053】

電荷発生物質と結着樹脂とを含んで構成される電荷発生層12において、電荷発生物質の重量W1と結着樹脂の重量W2との比率W1/W2は、100分の10(10/100)～100分の400(400/100)であることが好ましい。

前記比率W1/W2が10/100未満であると、感光体1の感度が低下することもある。

逆に、前記比率W1/W2が400/100を超えると、電荷発生層12の膜強度が低下するだけでなく、電荷発生物質の分散性が低下して粗大粒子が増大するので、露光によ

って消去されるべき部分以外の表面電荷が減少し、画像欠陥、特に白地にトナーが付着し微小な黒点が形成される黒ぼちと呼ばれる画像のかぶりが多くなることもある。

したがって、前記比率W1/W2の好適な範囲は10/100~400/100であると判断した。

【0054】

電荷発生物質は、結着樹脂溶液中に分散される前に、予め粉碎機によって粉碎処理されてもよい。

粉碎処理に用いられる粉碎機としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルおよび超音波分散機などを挙げることができる。

また、電荷発生物質を結着樹脂溶液中に分散させる際に用いられる分散機としては、ペイントシェーカ、ボールミルおよびサンドミルなどを挙げることができる。このときの分散条件としては、用いる容器および分散機を構成する部材の摩耗などによる不純物の混入が起らないように適当な条件を選択するのが好ましい。10

【0055】

電荷発生層用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。これらの塗布方法のうちから、塗布の物性および生産性などを考慮に入れて最適な方法を選択することができる。

これらの塗布方法の中でも、特に浸漬塗布法は、塗布液を満たした塗工槽に基体を浸漬した後、一定速度または逐次変化する速度で引上げることによって基体の表面上に層を形成する方法であり、比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているので、感光体を製造する場合に多く利用されている。20

なお、浸漬塗布法に用いる装置には、塗布液の分散性を安定させるために、超音波発生装置に代表される塗布液分散装置を設けてもよい。

【0056】

電荷発生層12の膜厚は、0.05~5μmであることが好ましく、より好ましくは0.1~1μmである。

電荷発生層12の膜厚が0.05μm未満であると、光吸収の効率が低下し、感光体1の感度が低下することもある。

逆に、電荷発生層12の膜厚が5μmを超えると、電荷発生層12の内部での電荷移動が感光層12の表面電荷を消去する過程の律速段階となり、感光体1の感度が低下することもある。30

したがって、電荷発生層12の膜厚は、0.05~5μmであると判断した。

【0057】

電荷輸送層13

電荷発生層12の外周面には電荷輸送層13が設けられる。電荷輸送層13は、電荷発生層12に含まれる電荷発生物質が発生した電荷を受け入れ、これを輸送する能力を有する電荷輸送物質と、電荷輸送物質を結着させる結着樹脂とを含む。

なお、電荷輸送層13には、耐摩耗性等を向上させる目的として、フィラー粒子を添加できる。

さらに、電荷輸送層13には、酸化防止剤、増感剤や必要に応じて可塑剤またはレベリング剤などの各種添加剤を添加できる。40

【0058】

また、電荷輸送層13には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。すなわち、成膜性、可撓性または表面平滑性を向上させるために、可塑剤またはレベリング剤などを電荷輸送層13に添加してもよい。上記可塑剤としては、たとえばフタル酸エステルなどの二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、塩素化パラフィンおよびエポキシ型可塑剤などを挙げることができる。また、上記レベリング剤としては、たとえばシリコーン系レベリング剤などを挙げることができる。

【0059】

10

20

30

40

50

上記電荷輸送物質としては、エナミン誘導体、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、多環芳香族化合物、インドール誘導体、ピラゾリン誘導体、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、トリアリールメタン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体およびベンジジン誘導体などを挙げることができる。

【0060】

電荷輸送層13を構成する結着樹脂には、透明性や耐刷性に優れるなどの理由から、当該分野で周知のポリカーボネートを主成分とするポリカーボネート樹脂が好適に選択される。10

その他、上記のポリカーボネート樹脂以外に第2成分である結着樹脂として、例えばポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などのビニル重合体樹脂、または、これらを構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、あるいは、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂およびフェノール樹脂またはポリカーボネート骨格とポリジメチルシロキサン骨格を有する共重合体樹脂などを用いることができる。20

【0061】

またこれらの樹脂を部分的に架橋した熱硬化性樹脂を用いてもよい。

これらの樹脂は単独で使用してもよく、また、2種以上の混合物を使用してもよい。

なお、上記のポリカーボネート樹脂が主成分であるとは、電荷輸送層を構成する総結着樹脂中におけるポリカーボネート樹脂の重量%が、最も高い割合を占めることを意味し、好ましくは50~90重量%の範囲であることを意味する。

また、上記の第2成分である結着樹脂とは、電荷輸送層13を構成する結着樹脂の合計重量に対して、上記のポリカーボネート樹脂の含有量より低く、10~50重量%の範囲で用いられ得る結着樹脂を意味する。30

【0062】

また、電荷輸送層における電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、重量比で10/10~10/18の範囲が好ましい。

【0063】

上記のフィラー粒子には、大別して、有機系フィラー粒子と金属酸化物を中心とする無機系フィラー粒子とがあるが、基本的な要件として以下の制約がある。すなわち、電荷輸送層13の比誘電率が、有機感光体の平均的な比誘電率(r_3)と比較して、 $r > 10$ のように著しく大きくなると、電荷輸送層13が不均一となって電気特性に弊害が生じると考えられるため、電荷輸送層13の比誘電率は比較的小さくすべきである。

この点を考慮すると、有機系フィラー粒子が金属酸化物よりも有利である。

さらに、有機系フィラー粒子のなかでも、フッ素系微粒子(フッ素系樹脂微粒子)が潤滑性に優れている。40

【0064】

そこで、本発明では、電荷輸送層13に添加するフィラー粒子であるフッ素系粒子として4フッ化エチレン樹脂(PTFE:ポリテトラフルオロエチレン)微粒子を主に使用するのが特徴である。

上記の4フッ化エチレン樹脂微粒子は、

(1) 平均粒子径0.1~0.5μmの1次粒子と、1次粒子の集合体である2次粒子の集合体である2次粒子とから構成され、

(2) 電荷輸送層の結着樹脂成分の1~30重量%の範囲で含まれ、

(3) 80重量%未満の含有割合で1次粒子と粒子径1μm未満の2次粒子とを含み、50

(4) 5重量%以下の含有割合で3μm以上の2次粒子を含むことを特徴とする

【0065】

なお、4フッ化エチレン樹脂微粒子を電荷輸送層に添加する場合には、光散乱および電荷輸送層13内での電気的キャリアへの弊害をできるだけ少なくするため、粒子径が小さい4フッ化エチレン樹脂微粒子を使用することが好ましい。そのため、本発明においては、平均1次粒子径が0.1～0.5μm、より好ましくは0.2～0.4μmであるPTFE微粒子が好適に用いられる。

【0066】

PTFE微粒子の平均1次粒子径が0.1μより小さくなると、1次粒子同士の凝集が顕著になり光散乱が大きくなる。

またPTFE微粒子の平均1次粒子が0.5μmより大きくなると、それに伴い1次粒子による光散乱が大きくなる。

したがって、PTFE微粒子の平均1次粒子の粒径は0.1～0.5μmが適正な範囲であると判断した。

【0067】

また、好ましくは上記の4フッ化エチレン樹脂微粒子は、電荷輸送層における結着樹脂成分の1～30重量%の範囲で含有されるのが好ましい。

【0068】

前記の4フッ化エチレン樹脂粒子が、電荷輸送層における結着樹脂成分の1～30重量%、より好ましくは5～15重量%の範囲で含有されることによって、耐刷性に優れ、かつ電気特性の安定化を両立される感光体が提供される。

なお、電荷輸送層における4フッ化エチレン樹脂微粒子の含有濃度が、1重量%未満では4フッ化エチレン樹脂微粒子の添加による感光体の耐摩耗性の改善効果が見られない。

また、電荷輸送層における4フッ化エチレン樹脂微粒子の含有濃度が、30重量%以上では、感光体の電気特性の悪化が顕著となり、画像形成装置における実使用に耐えることができない。

【0069】

また、フィラー粒子としての4フッ化エチレン樹脂粒子を分散させる方法としては、下引き層に添加する酸化物微粒子と同様に、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミル、超音波分散機またはペイントシェーカなどを用いる一般的な方法を使用することができる。また、分散液を微小空隙中に超高压で通過させることによって発生する非常に強いせん断力を利用したメディアレスタイプの分散装置を利用することによって、より安定な分散塗液を製造することが可能となる。

【0070】

電荷輸送層13は、前記の電荷発生層12を塗布によって形成する場合と同様に、例えば適当な溶媒中に、電荷輸送物質、結着樹脂、前記フィラー粒子、および/または前記添加剤を溶解または分散させて電荷輸送層形成用塗布液を作成し、得られた塗布液(塗工液)を電荷発生層12の外周面上に塗布することによって形成される。

【0071】

電荷輸送層形成用塗布液の溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびモノクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンおよびジメトキシメチルエーテルなどのエーテル類、ならびにN,N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒は、1種が単独で使用されてもよく、また2種以上が混合されて使用されてもよい。

【0072】

また、上記の溶媒に、必要に応じてアルコール類、アセトニトリルまたはメチルエチルケトンなどの溶媒をさらに加えて使用することもできる。これらの溶剤の中でも、地球環境に対する配慮から、非ハロゲン系有機溶剤が好適に用いられる。

10

20

30

40

50

電荷輸送層形成用塗布液の塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬塗布法などを挙げることができる。これらの塗布方法の中でも、特に浸漬塗布法は、前記のように種々の点で優れているので、電荷輸送層13を形成する場合にも多く利用されている。

【0073】

電荷輸送層13の膜厚は、5～40μm、より好ましくは10～30μmである。
電荷輸送層13の膜厚が5μm未満であると、帯電保持能が低下するので好ましくない。
また、電荷輸送層13の膜厚が40μmを超えると、感光体1の解像度が低下するので好ましくない。

10

したがって、電荷輸送層13の膜厚の好適な範囲を、5～40μmであると判断した。

【0074】

感光層14に対する添加剤

感光層14の各層（電荷発生層12および電荷輸送層13）には、感度の向上を図り、さらに繰返し使用による残留電位の上昇および疲労などを抑えるために、電子受容物質および色素などの増感剤を1種または2種以上添加してもよい。

上記電子受容物質としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、4-クロルナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタルマロンジニトリルなどのシアノ化合物、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アントラキノン、1-ニトロアントラキノンなどのアントラキノン類、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノンなどの多環もしくは複素環ニトロ化合物、またはジフェノキノン化合物などの電子吸引性材料などを用いることができる。またこれらの電子吸引性材料を高分子化したものなどを用いることもできる。

20

【0075】

上記色素としては、例えばキサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン色素、キノリン系顔料または銅フタロシアニンなどの有機光導電性化合物を用いることができる。これらの有機光導電性化合物は光学増感剤として機能する。

また、感光層14の各層には、酸化防止剤または紫外線吸収剤などを添加してもよい。特に電荷輸送層14bには、酸化防止剤または紫外線吸収剤などを添加することが好ましく、各層を塗布によって形成する際の塗布液の安定性を高めることができる。

30

【0076】

さらに、酸化防止剤の電荷輸送層13への添加により、オゾン、窒素酸化物などの酸化性ガスに対する感光層の劣化を低減することができる。上記酸化防止剤としては、フェノール系化合物、ハイドロキノン系化合物、トコフェロール系化合物またはアミン系化合物などが挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール誘導体もしくはヒンダードアミン誘導体、またはこれらの混合物が好適に用いられる。

【0077】

実施の形態2

上記実施の形態1では、感光層14が電荷発生層12と電荷輸送層13とで構成される形態を説明したが、図2に示す感光体1のように、感光層14が単一の層で形成されてもよい。つまり、導電性材料から成る円筒状の導電性基体11と、導電性基体11の外周面上に積層される層であって電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層14とで形成されてもよい。この場合、本発明による電荷輸送層形成用塗布液に電荷発生物質を添加して分散し单層型感光層用塗布液とすることができる。

40

図2の構成において、感光層14の全体が感光体1の表面層であり、感光層14に対して、前記の4フッ化エチレン樹脂微粒子が添加される。

【0078】

実施の形態3

また、図3に示すように、電荷輸送層が複数形成されていてもよい。図3の感光体1は、導電性基体11と、導電性基体11の外周面上に形成される感光層14とを備える。感光

50

層14は、導電性基体11の外周面に形成される電荷発生層12と、電荷発生層12の外周面に形成される第1電荷輸送層13Aと、第1電荷輸送層13Aの外周面に形成される第2電荷輸送層13Bとを備えている。図3の感光体1においては、第1電荷輸送層13Aの電荷輸送物質の含有量と第2電荷輸送層13Bの含有量とが異なるように形成される。また、図3の構成においては、感光層14を構成する各層のうち第2電荷輸送層13Bが最表面層に相当し、第2電荷輸送層13Bに対して、前記の4フッ化エチレン樹脂微粒子が添加される。

【0079】

また、感光層の外周面に保護層が形成されており、当該保護層を表面層とする感光体に対しても本発明の一態様を適用可能である。この態様では、保護層の結着樹脂に4フッ化エチレン樹脂微粒子が添加されるのが好ましい。10

【0080】

感光体の表面自由エネルギー

感光体の表面濡れ性を表す指標として、たびたび表面自由エネルギー()が使われる。濡れ性を悪くする、すなわち表面のはじきを良くするために、表面自由エネルギーが低い材料が使われる。PTFE微粒子はその代表的なもので広く用いられている。また、感光体表面(多くは電荷輸送層になるが)に使用される結着樹脂に表面自由エネルギーが低い成分を混合して感光層表面の 値を下げ得る。

例えば、シロキサン骨格を有する繰り返し構造を共重合体として用いる場合がある。またフッ化エチレン骨格を含有する共重合結着樹脂を用いられる場合がある。20

これらの共重合体の構成成分比を変化させることにより、形成される感光層表面の表面自由エネルギーをコントロールすることが可能となる。

【0081】

実施の形態4

画像形成装置について

次に、本発明による感光体を備えた電子写真方式の画像形成装置について説明する。

図4は、本実施の形態の画像形成装置30の内部を示した断面模式図である。

画像形成装置30はレーザプリンタである。画像形成装置30は、感光体1、半導体レーザ31、回転多面鏡32、結像レンズ34、ミラー35、コロナ帯電器36、現像器37、転写紙力セット38、給紙ローラ39、レジストローラ40、転写帯電器41、分離帯電器42、搬送ベルト43、定着器44、排紙トレイ45、クリーナ46を備える。30

【0082】

感光体1は、図示しない駆動手段によって矢符47の方向に回転可能なように画像形成装置30に搭載される。半導体レーザ31から出射されるレーザビーム33は、回転多面鏡32によって走査される。結像レンズ34は、f-特性を有し、レーザビーム33をミラー35で反射させて感光体1の表面に結像させる。感光体1を回転させながらレーザビーム33を前記のように走査して結像させ、感光体1の表面に画像情報に対応する静電潜像が形成される。

【0083】

コロナ帯電器36、現像器37、転写帯電器41、分離帯電器42およびクリーナ46は、矢符47で示す感光体1の回転方向上流側から下流側に向かってこの順序で設けられる。コロナ帯電器36は、レーザビーム33の結像点よりも感光体1の回転方向上流側に設けられ、感光体1の表面を均一に帯電させる。均一に帯電された感光体1の表面にレーザビーム33が照射(露光)されることより、照射部位とそれ以外の部位とで帯電量に差異が生じて前記の静電潜像が形成される。40

【0084】

現像器37は、レーザビーム33の結像点よりも感光体1の回転方向下流側に設けられ、感光体1の表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、静電潜像をトナー像として現像する。転写紙力セット38に収容される転写紙48は、給紙ローラ39によって1枚ずつ取出され、レジストローラ40によって、転写帯電器41に与えられる。転写帯電器450

1 によってトナー像が転写紙 4 8 に転写される。分離帯電器 4 2 は、トナー像が転写された転写紙を除電して感光体 1 から分離する。

【0085】

感光体 1 から分離された転写紙 4 8 は、搬送ベルト 4 3 によって定着器 4 4 に搬送され、定着器 4 4 によってトナー像が定着されることで画像が形成され、排紙トレイ 4 5 に排出される。なお、分離帯電器 4 2 によって転写紙 4 8 が分離された後、さらに回転を続ける感光体 1 は、その表面に残留するトナーおよび紙粉などの異物がクリーナ 4 6 によって清掃される。感光体 1 のうち清掃された箇所は除電器（除電ランプ）5 0 によって除電される。このような一連の画像形成プロセスが、感光体 1 の回転によって繰り返される。

10

【0086】

なお、画像形成装置 3 0 は、図 4 に示す構成に限定されるものではなく、感光体を使用するものであれば、モノクロプリンタおよびカラープリンタのいずれであってもよい。また、画像形成装置 3 0 は、電子写真プロセスを利用する種々のプリンタ、複写機、ファクシミリ、複合機などであり得る。

【実施例】

【0087】

以下、実施例を用いて本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態は以下の記載に限定されるものではない。

【0088】

実施例 1

20

下引き層（中間層）の作製

酸化チタン（商品名：タイベーケット TO - D - 1、石原産業株式会社製）3 重量部および市販のポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM 8000、東レ株式会社製）2 重量部を、メチルアルコール 2 5 重量部に混合し、混合物に対してペイントシェーカにて 8 時間分散処理を行って、下引き層形成用の塗布液 3 kg を作成した（分散処理後の混合物を塗布液とした）。そして、浸漬塗布法にて塗布液を導電性支持体に塗布した。具体的には、得られた塗布液を塗布槽に満たし、導電性支持体として直径 30 mm、長さ 357 mm のアルミニウム製のドラム状支持体を前記塗布液に浸漬した後引き上げ、膜厚 1 μm の下引き層（中間層）を形成した。

【0089】

30

電荷発生層の作製

電荷発生物質として、CuK 1.541 の X 線に対するプラグ角（2 ± 0.2 °）が 9.4 ° または 9.7 ° に第 1 および第 2 の強いピークをそれぞれ示し、かつ少なくとも 7.3 °、9.4 °、9.7 ° 及び 27.3 ° に回折ピークを示すオキソチタニルフタロシアニンを電荷発生物質とし、ブチラール樹脂（商品名：エスレック BM - 2、積水化学工業株式会社製）を結着樹脂（バインダ樹脂）とする。そして、電荷発生物質 1 重量部と結着樹脂 1 重量部とをメチルエチルケトン 9 8 重量部に混合し、混合物をペイントシェーカにて 8 時間分散処理して、電荷発生層形成用の塗布液 3 リットルを作成した（分散処理後の混合物を塗布液とした）。そして、下引き層形成の場合と同様、浸漬塗布法にて電荷発生層形成用の塗布液を下引き層の表面に塗布した。すなわち、得られた電荷発生層形成用の塗布液を塗布槽に満たし、下引き層の形成されたドラム状支持体を塗布液に浸漬した後引きあげ、自然乾燥して膜厚 0.3 μm の電荷発生層を形成した。

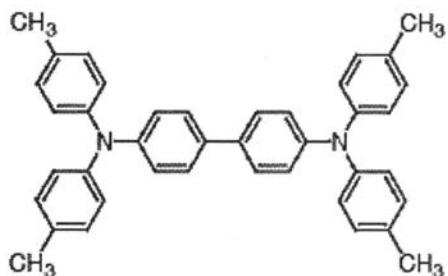
40

【0090】

電荷輸送層の作製

平均 1 次粒子径約 0.2 μm を有する 4 フッ化ポリエチレン微粒子（ルブロン L 2、ダイキン工業）6 重量部に粒子分散剤として GF - 400（東亞合成）0.12 重量部を加え、更に電荷輸送層バインダーとして、TS 2040（帝人化成）5 5 重量部、および以下の式：

【化1】



で表される化合物1(T 2 2 6 9: 東京化成工業社製、N,N,N',N',テトラキス(4-メチルフェニル)ベンジン)を電荷輸送物質として35重量部使用した。 10

【0091】

そして、テトラヒドロフランを溶剤として混合することで、固体分21重量%の懸濁液を作成した。その後、湿式乳化分散装置(NVL-AS160:吉田機械興業製)を用いて、設定圧力が100MPaの条件にて5pass操作を行い分散処理を施した。これにより、電荷輸送層形成用の塗布液3kgを作成した(分散処理された液を前記塗布液とした)。

【0092】

そして、浸漬塗布法にて電荷輸送層形成用の塗布液を電荷発生層表面に塗布した。すなわち、得られた電荷輸送層形成用の塗布液を塗布槽に満たし、電荷発生層の形成されたドラム状支持体を塗布液に浸漬した後引きあげ、120°で1時間乾燥して膜厚28μmの電荷輸送層を形成した。このようにして、図1に示す構造の感光体を作製した。 20

またこの際に電荷輸送層の処方から、4フッ化エチレン樹脂微粒子および分散剤を抜いた感光層を上記と同様に作成し、この感光体の最表面層の表面自由エネルギー: 値を測定したところ41.6mJ/mm²であった。

【0093】

実施例2

実施例1と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、4フッ化エチレン樹脂微粒子8重量部および粒子分散剤としてGF-400(東亞合成)0.16重量部を加えた以外は、実施例1と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。 30

【0094】

実施例3

実施例1と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、4フッ化エチレン樹脂微粒子10重量部および粒子分散剤としてGF-400(東亞合成)0.2重量部を加えた以外は、実施例1と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。

【0095】

実施例4

実施例3と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、電荷輸送層用の微粒子として、4フッ化エチレン粒子の代わりにパーフルオロアルコキシエチレン(PFA)粒子(平均1次粒子径: 2μ、MP101、三井デュポンフロロケミカル社製)を用いた以外は、実施例3と同様に塗布液を作成し、感光体を作成した。 40

【0096】

実施例5

実施例1と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、4フッ化エチレン樹脂微粒子12重量部および粒子分散剤としてGF-400(東亞合成)0.24重量部を加えた以外は、実施例1と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。

【0097】

実施例 6

実施例 1 と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、4 フッ化エチレン樹脂微粒子 1.4 重量部および粒子分散剤として G F - 400 (東亞合成) 0.28 重量部を加えた以外は、実施例 1 と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。

【 0098 】

実施例 7

実施例 1 と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、電荷輸送層結着樹脂として、T S 2040 (帝人化成) 49.5 重量部、低表面自由エネルギー () ポリカーボネート樹脂： (ポリカーボネート骨格とポリジメチルシロキサン骨格を有する共重合体、粘度平均分子量 (M_v) : 約 50,000) 5.5 重量部を加えた以外は、実施例 3 と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。
10

またこの際上記電荷輸送層の処方から、4 フッ化エチレン樹脂微粒子および分散剤を抜いた感光層を上記と同様に作成し、この感光体の最表面層の表面自由エネルギー : γ 値を測定したところ 31.5 mJ / mm² であった。

【 0099 】

実施例 8

実施例 1 と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、電荷輸送層結着樹脂として、T S 2040 (帝人化成) 33 重量部、上記低 γ ポリカーボネート樹脂 2.2 重量部を加えた以外は、実施例 3 と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。
20

またこの際上記電荷輸送層の処方から、4 フッ化エチレン樹脂微粒子および分散剤を抜いた感光層を上記と同様に作成し、この感光体の最表面層の表面自由エネルギー : γ 値を測定したところ 28.2 mJ / mm² であった。

【 0100 】

実施例 9

実施例 1 と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、電荷輸送層結着樹脂として、T S 2040 (帝人化成) 16.5 重量部、上記低 γ ポリカーボネート樹脂 3.8.5 重量部を加えた以外は、実施例 3 と同様に電荷輸送層形成用塗布液を作成し、次いで該塗布液を用いて感光体を作成した。
30

またこの際上記電荷輸送層の処方から、4 フッ化エチレン樹脂微粒子および分散剤を抜いた感光層を上記と同様に作成し、この感光体の最表面層の表面自由エネルギー : γ 値を測定したところ 25.9 mJ / mm² であった。

【 0101 】

比較例 1

実施例 1 と同様に、下引き層および電荷発生層を作成した。その後、電荷輸送層塗液に 4 フッ化エチレン微粒子および分散剤を投入せず、テトラヒドロフランを溶剤として混合攪拌して電荷輸送層用塗布液を作成した。

【 0102 】

比較例 2

電荷輸送層用材料として、CuK 1.541 の X 線に対するプラッグ角 (2 ± 0.2 °) が 7.3 °、9.4 °、9.7 ° および 27.2 ° に回折ピークを示し、かつ 27.2 ° のピークが最大回折ピークであるオキソチタニルフタロシアニンを使用したこと以外は、実施例 3 と同様に感光体を作成した。
40

【 0103 】

比較例 3

電荷輸送層用材料として、CuK 1.541 の X 線に対するプラッグ角 (2 ± 0.2 °) が 7.5 °、12.3 °、16.3 °、25.3 ° および 28.7 ° に回折ピークをかつ 28.7 ° のピークが最大回折ピークであるオキソチタニルフタロシアニンを使用したこと以外は、実施例 3 と同様に感光体を作成した。
50

【0104】

実施例および比較例の評価

表面自由エネルギーの測定

実施例1～9および比較例1～3に用いたフッ素微粒子をふくまない状態での感光体表面の表面自由エネルギーを、協和界面科学社製接触角計を用いて算出した。

【0105】

実写膜べり量の評価

上記、実施例1～9および比較例1～3で得られた感光体をデジタル複写機（商品名：MX-2600、シャープ株式会社製）を改造した試験用複写機に感光体を搭載した。そして、画像形成工程における感光体の表面電位を測定できるように表面電位計（TREK JAPAN社製、model 1344）を設けた。なお、感光体を露光するための光源として波長780mmのレーザ光源を用いた。

10

【0106】

各評価感光体ドラムについて、10万（100k）枚実写による感光体膜厚の変化量（10万枚の実写前の感光体膜厚と10万枚の実写後の感光体膜厚との差）を、渦電流式膜厚計（フィッシャー社製）を用いて測定し、測定値を、感光体10万回転当たりの膜べり量に換算した。つまり、前記の変化量をそのまま膜べり量とした。この感光体10万回転当たりの膜べり量に基づいて膜べり評価を以下のように行った。

VG：非常に良好である（膜べり量 < 0.8 μm）。

20

G：良好である（0.8 μm ≤ 膜べり量 < 1.0 μm）。

NB：やや良好である（1.0 ≤ 膜べり量 < 2.0 μm）。

B：良好でない（2.0 μm ≤ 膜べり量）。

【0107】

電気特性の評価

実施例1～9および比較例1～3の感光体に対する電気特性（感度）を以下のようにして評価した。

上記のデジタル複写機（商品名：MX-2600、シャープ株式会社製）を改造した試験用複写機を用いて、実施例1～9および比較例1～3で作製した感光体について、常温/常湿（N/N）の環境下で、初期（印刷前）の感光体の表面電位VLおよび10万枚連続印刷後の感光体の表面電位VLを測定した。なお、本実施の形態においてN/N環境は、25且つ50%RH（相対湿度）を指す。また、表面電位VLは、露光時における黒地部分の感光体の表面電位、すなわち現像部での感光体の表面電位を指す。

30

【0108】

つぎに、実施例1～9および比較例1～7について、10万枚連続印刷後の表面電位VLから初期の表面電位VLを引いた値VLを算出した。そして、感光体の電気特性の評価を以下のように行った。

VG：非常に良好である（0 ≤ VL < 50）。

40

G：良好である（50 ≤ VL < 100）。

NB：実使用上問題なしである（100 ≤ VL < 150）。

B：実使用不可である（150 ≤ VL）。

【0109】

100k枚実写後の画像評価

実施例1～9および比較例1～3の感光体に対する10万枚実写後の画像評価を行ったので、この点について以下説明する。

上記のN/N環境実写後、各々の感光体について、黒べた、白べた画像を印字し、画像不良の発生度合いを評価した。

VG：黒点、白点等まったくなく良好な濃度レベル。

G：若干の黒点、あるいは白点が問題ないレベル。

NB：黒点、白点みられるが、濃度変動も小さく実使用可能なレベル。

B：多数の黒点、白点が発生、あるいは、濃度変動が大きく実使用不可。

50

【 0 1 1 0 】

総合評価

上記の実写膜ベリ量、電気特性、画像評価の各評価結果を考慮して以下の判断により総合的に判定した。

V G : 非常に良好である（上記3種個別判定の内2つ以上がV G、残りG）。

G : 良好である（上記3種個別判定の内3つともG、若しくは2つがG以上で1つがN B）。

N B : 実使用可能である（上記3種個別判定の内1つがG、残りN B）

B : 実使用不可である（上記3種個別判定の内1つ以上Bを含む）。

【 0 1 1 1 】

【表1】

	CGM(チタニルフタロシアニン) 最大回折ビーム位置:2θ	4フッ化エチレンを含まない感光体表面層の表面自由エネルギー[mJ/mm ²]	PTFE (對固形分比)	PTFE濃度 (μm/100k回転)	実写膜べり量 (μm/100k回転)	判定	初期VL (-V)	100k枚 実写後 VL(- V)	ΔVL	判定	100k枚 実写後 画像判定	総合判定
実施例1	9.4° / 9.7°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	6.2%	0.97	G	85	160	75	G	G	G
実施例2	9.4° / 9.7°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	8.5%	0.84	G	88	172	84	G	NB	G
実施例3	9.4° / 9.7°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	10.00%	0.69	VG	90	179	89	G	NB	G
実施例4	9.4° / 9.7°	41.6	PFA MP101 (φ: 2 μ)	10.00%	0.98	G	82	191	109	NB	NB	NB
実施例5	9.4° / 9.7°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	11.10%	0.63	VG	92	178	86	G	NB	G
実施例6	9.4° / 9.7°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	13.58%	0.59	VG	95	183	88	G	NB	G
実施例7	9.4° / 9.7°	31.5	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	10.00%	0.65	VG	73	121	48	VG	VG	VG
実施例8	9.4° / 9.7°	28.2	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	10.00%	0.74	VG	69	110	41	VG	VG	VG
実施例9	9.4° / 9.7°	25.9	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	10.00%	0.77	VG	66	106	40	VG	VG	VG
比較例1	9.4° / 9.7°	41.6	-	-	2.55	B	66	142	76	G	G	B
比較例2	27.2°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	10.00%	0.72	VG	80	241	161	B	B	B
比較例3	25.3°	41.6	ルブロンL2 (φ: 0.2 μm)	10.00%	0.75	VG	100	289	189	B	B	B

【0112】

以上に示したように、感光体の最表面層にフッ素微粒子を導入した層場合に、特定の結

晶型を有するオキソチタニルフタロシアニンを電荷発生物質として使用した場合に良好な電気特性を示し、フッ素微粒子添加による耐磨耗性の向上と、電荷発生層による安定した電気特性が得られロングライフ感光体の実現が可能となることが判った。

【0113】

電荷発生層中でオキソチタニルフタロシアニン分子は、平面状の分子が積層したような形態をとっているが、回折パターンで対応すると9.4°のピークが平面上の分子の間隔に対応し、27.2°のピークが分子の積層方向に対応します。したがって、詳細は、わからぬが、実態として9.4°のピークが強いものが良好であるということは、平面分子がより優先的に並んだような結晶粒が、より良好な電荷発生を促しているということになると思われる。つまりフッ素微粒子が存在する電荷発生層および電荷輸送層の界面において、定性的には、分子面が並んでいる方向が、積層方向に並んでいるより電荷発生には有利である。

10

【産業上の利用可能性】

【0114】

本発明は、電子写真方式のプリンタ、複写機、複合機、ファクシミリ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体に利用できる。

【符号の説明】

【0115】

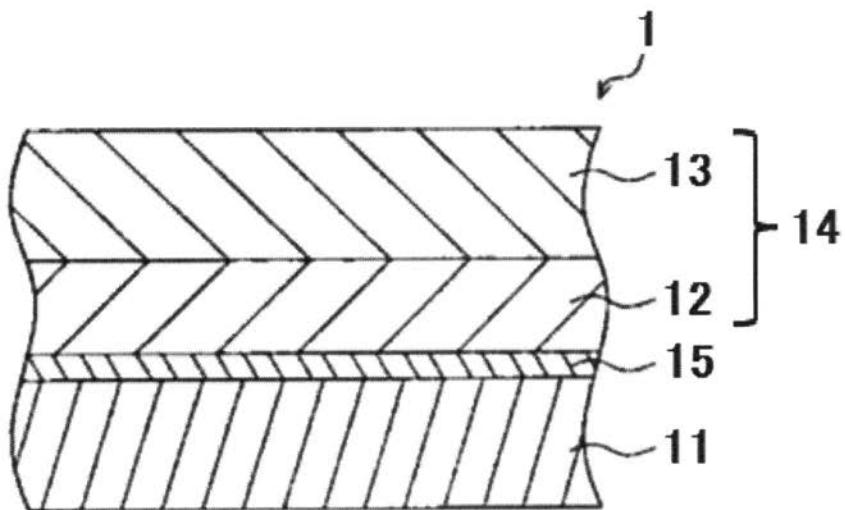
- 1 電子写真感光体
- 1 1 導電性基体
- 1 2 電荷発生層
- 1 3 , 1 3 A , 1 3 B 電荷輸送層
- 1 4 感光層
- 1 5 下引き層(中間層)
- 3 0 レーザプリンタ(画像形成装置)
- 3 1 半導体レーザ
- 3 2 回転多面鏡
- 3 3 レーザビーム
- 3 4 結像レンズ
- 3 5 ミラー
- 3 6 コロナ帯電器
- 3 7 現像器
- 3 8 転写紙カセット
- 3 9 紙口座
- 4 0 レジストローラ
- 4 1 転写帶電器
- 4 2 分離帶電器
- 4 3 搬送ベルト
- 4 4 定着器
- 4 5 排紙トレイ
- 4 6 クリーナ
- 4 7 矢符
- 4 8 転写紙
- 4 9 露光手段
- 5 0 除電器

20

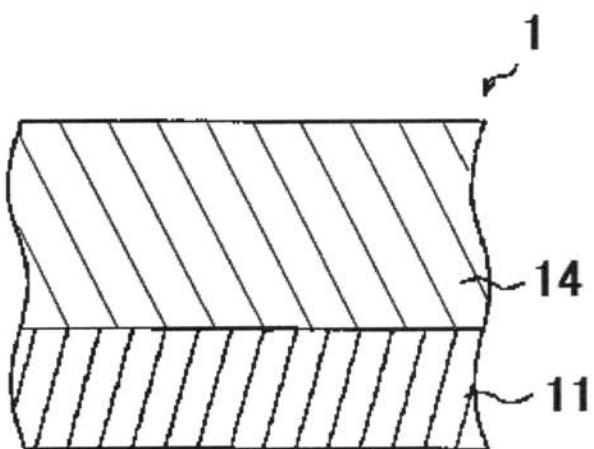
30

40

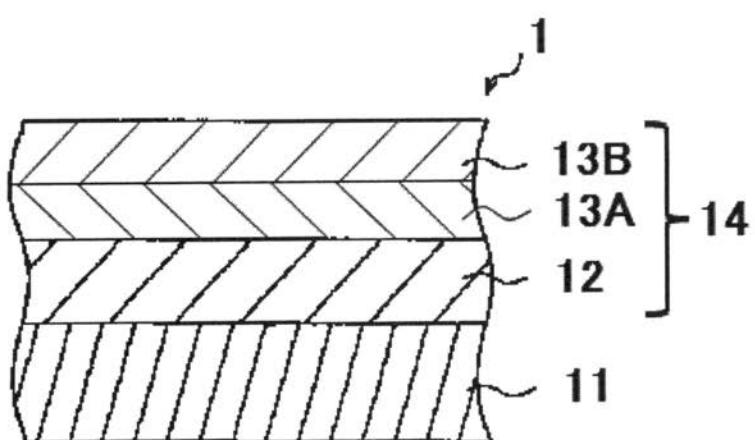
【図 1】



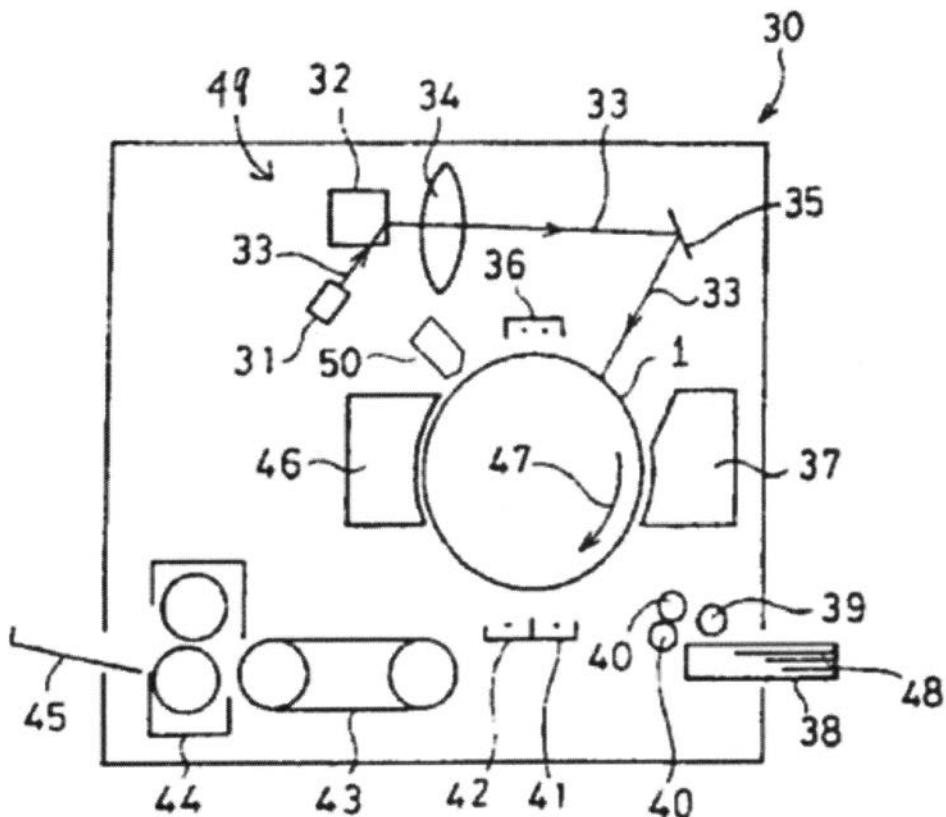
【図 2】



【図 3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成26年11月7日(2014.11.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明によれば、前記フッ素系樹脂微粒子が4フッ化エチレン樹脂微粒子であり、

(1) 平均粒子径 $0.1 \sim 0.5 \mu m$ の1次粒子と、1次粒子の集合体である2次粒子とから構成され、

(2) 前記最表面層中の結着樹脂成分の1～30重量%の範囲で含まれ、

(3) 80重量%未満の含有割合で1次粒子と粒子径 $1 \mu m$ 未満の2次粒子とを含み、

(4) 5重量%以下の含有割合で $3 \mu m$ 以上の2次粒子を含む、前記の電子写真感光体が提供される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

そこで、本発明では、電荷輸送層13に添加するフィラー粒子であるフッ素系粒子として4フッ化エチレン樹脂(PTFE:ポリテトラフルオロエチレン)微粒子を主に使用するのが特徴である。

上記の4フッ化エチレン樹脂微粒子は、

- (1) 平均粒子径 $0.1\sim0.5\mu m$ の1次粒子と、1次粒子の集合体である2次粒子とか
ら構成され、
(2) 電荷輸送層の結着樹脂成分の1~30重量%の範囲で含まれ、
(3) 80重量%未満の含有割合で1次粒子と粒子径 $1\mu m$ 未満の2次粒子とを含み、
(4) 5重量%以下の含有割合で $3\mu m$ 以上の2次粒子を含む
ことを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性基体上に、少なくとも電荷発生物質を含む電荷発生層および電荷輸送物質を含む電荷輸送層がこの順で積層された積層型感光層、または導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含む単層型感光層が積層された電子写真感光体であって、該感光体の最表面層が、少なくとも電荷輸送物質、結着樹脂およびフッ素系樹脂微粒子を含み、

前記結着樹脂が、フッ素系樹脂微粒子を除いた電荷輸送層形成用塗布液を用いて形成した電荷輸送層において、 $25\sim35mJ/mm^2$ の範囲の表面自由エネルギー値を示し、

前記電荷発生物質が、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角($2\pm0.2^\circ$) 9.4° または 9.7° に第1および第2の強いピークをそれぞれ示し、かつ少なくとも 7.3° 、 9.4° 、 9.7° 及び 27.3° に回折ピークを示す結晶型のチタニルフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】

前記フッ素系樹脂微粒子が、4フッ化エチレン樹脂微粒子であり、

(1) 平均粒子径 $0.1\sim0.5\mu m$ の1次粒子と、1次粒子の集合体である2次粒子とか
ら構成され、

(2) 前記最表面層中の結着樹脂成分の1~30重量%の範囲で含まれ、

(3) 80重量%未満の含有割合で1次粒子と粒子径 $1\mu m$ 未満の2次粒子とを含み、

(4) 5重量%以下の含有割合で $3\mu m$ 以上の2次粒子を含む、請求項1に記載の電子写
真感光体。

【請求項3】

前記4フッ化エチレン樹脂微粒子が、平均粒子径 $0.2\sim0.4\mu m$ の1次粒子を含む、
請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記4フッ化エチレン樹脂微粒子が、結着樹脂成分の5~15重量%の範囲で含まれる
、請求項1~3のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項5】

前記4フッ化エチレン樹脂微粒子が、結着樹脂成分の8~12重量%の範囲で含まれる
、請求項1~4のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項6】

前記表面自由エネルギー値が、 $27\sim32mJ/mm^2$ の範囲である、請求項1~5のい
ずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記導電性基体上に、下引き層を介して積層型感光層が積層されている請求項1~6の
いずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項8】

前記積層型感光層が、電荷輸送物質の含有濃度が異なる2層の電荷輸送層から形成され
、前記最表面層の電荷輸送層が4フッ化エチレン樹脂微粒子を含有する請求項1~7のい
ずれか1つに記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 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、帯電された前記電子写真感光体を露光して静電潜像を形成する露光手段と、前記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、前記トナー像を記録材上に転写する転写手段と、転写された前記トナー像を前記記録材上に定着する定着手段を備える画像形成装置。

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 5/14 1 0 1

(72)発明者 馬場 公希

大阪府大阪市阿倍野区長池町 22番22号 シャープ株式会社内

(72)発明者 福島 功太郎

大阪府大阪市阿倍野区長池町 22番22号 シャープ株式会社内

F ターム(参考) 2H068 AA14 AA19 AA28 AA31 AA35 AA37 AA39 AA41 BA39 BB03

BB31 EA16 FA03