

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3636552号
(P3636552)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月14日(2005.1.14)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 5/147

G03G 15/02

F I

G03G 5/147 502

G03G 5/147 503

G03G 15/02

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-229789	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成8年8月30日(1996.8.30)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開平10-73945		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成10年3月17日(1998.3.17)	(74) 代理人	100065385
審査請求日	平成13年6月27日(2001.6.27)		弁理士 山下 穰平
前置審査		(72) 発明者	樫村 昇
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	辻 晴之
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	雨宮 昇司
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体と、該電子写真感光体の表面に接触して配置されている帯電手段と、を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、該電子写真感光体は、表面層にフッ素化された結晶性炭素とフッ素系クシ型ポリマーとを含有し、該表面層は、該フッ素化された結晶性炭素の含有によって、該帯電手段から電荷が注入され、帯電可能にされていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項2】

導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体の表面に接触して配置されている帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有する電子写真装置であって、該電子写真感光体は、表面層にフッ素化された結晶性炭素とフッ素系クシ型ポリマーとを含有し、該表面層は、該フッ素化された結晶性炭素の含有によって、該帯電手段から電荷が注入され、帯電可能にされていることを特徴とする電子写真装置。

【請求項3】

電子写真感光体と、該電子写真感光体に接触して配置されている帯電手段と、を具備している電子写真装置に用いられる、導電性支持体上に感光層を具備している電子写真感光体であって、表面層がフッ素化された結晶性炭素とフッ素系クシ型ポリマーとを含有し、該表面層は、該フッ素化された結晶性炭素の含有によって、該帯電手段から電荷が注入され、帯電可能にされていることを特徴とする電子写真感光体。

10

20

【請求項 4】

前記表面層が、更に電荷輸送材料を含有する請求項 3 記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記電荷輸送材料が、ホール輸送材料を含有する請求項 3 記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

従来電子写真感光体に用いられる光導電材料としては、酸化亜鉛、セレン、硫化カドミウム及びアモルファスシリコン等の無機光導電材料が知られている。一方、ポリビニルカルバゾール、フタロシアニン顔料及びアゾ顔料等の有機光導電材料も生産性及び低公害等の利点が注目され、光導電特性及び耐久性等では劣る欠点はあるものの広く用いられるようになってきた。最近では上記有機光導電材料の欠点も改善されつつあり、光導電性では無機光導電材料をしのぐものも提案されている。

【0003】

電子写真感光体は複写機、レーザービームプリンター等における電子写真プロセスに用いられる際に、帯電、露光、現像、転写、クリーニング及び除電等の作用を反復して受けるため、さまざまな化学的及び物理的耐久性を要求される。

20

【0004】

化学的耐久性には帯電生成物、現像剤及び転写材等が関与するが、特に影響が大きいのは帯電生成物による汚染や酸化等である。従来、帯電法としてはコロトロン、スコロトロン及びローラー帯電等が用いられているが、いずれの帯電法においても高電圧印加による放電を伴うため、帯電生成物による感光層表面の汚染や酸化等の化学的ダメージを避け得なかった。これらの化学的ダメージは画像のぼけや汚れ等画像品質を低下させるとともに、感光体の削れや傷等を悪化させることにより感光体の寿命を著しく短縮していた。また、転写及びクリーニングプロセスにおいては感光層表面の帯電生成物による汚染や酸化等は表面エネルギーの低下や表面摩擦の増大等を引き起こし、転写効率の低下やクリーニング性の低下等を引き起こした。

30

【0005】

感光層表面の汚染や酸化等を防止するには帯電生成物の生じない帯電方式が望まれた。帯電生成物は高電圧印加時の放電エネルギーにより、雰囲気中の気体分子が活性化されることにより発生する。従って、放電を伴わない直接注入帯電を用いれば、荷電の注入のみで帯電が行われるために帯電生成物の発生、それによる感光層表面の汚染や酸化等を防止できる。そのためには導電性または半導電性の帯電部材を感光層表面に接触させると共に、感光層表面を電荷注入可能な状態にする必要がある。感光層表面に電荷注入性を付与するには電気抵抗を下げるのが一般的である。例えば、金属やその酸化物等の導電性粒子を感光層表面に分散させることにより、感光層表面の電気抵抗を下げることは可能であり、その結果電荷注入可能な状態となる。しかし、感光層表面の表面抵抗を下げることは静電潜像の安定性をも低下させることであり、特に高湿環境では潜像のぼけ、流れを生じやすくなる欠点があった。また、潜像のぼけや流れを防ぐために感光層表面に分散させる導電性微粒子の添加量を減らしたり、導電性微粒子の表面処理により湿度依存を小さくすることも試みられたが、電荷注入性の低下や残留電位の増加等の弊害を生じた。

40

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明では感光層表面に電荷注入性を有すると共に、静電潜像のぼけや流れを生じない電気抵抗を維持し、かつ残留電位の増加等の弊害を生じない電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することを目的とする。

50

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体と、該電子写真感光体の表面に接触して配置されている帯電手段と、を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であるプロセスカートリッジであって、該電子写真感光体は、表面層にフッ素化された結晶性炭素とフッ素系クシ型ポリマーとを含有し、該表面層は、該フッ素化された結晶性炭素の含有によって、該帯電手段から電荷が注入され、帯電可能にされていることを特徴とするプロセスカートリッジである。

また本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体の表面に接触して配置されている帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有する電子写真装置であって、該電子写真感光体は、表面層にフッ素化された結晶性炭素とフッ素系クシ型ポリマーとを含有し、該表面層は、該フッ素化された結晶性炭素の含有によって、該帯電手段から電荷が注入され、帯電可能にされていることを特徴とする電子写真装置である。

更に本発明は、電子写真感光体と、該電子写真感光体に接触して配置されている帯電手段と、を具備している電子写真装置に用いられる、導電性支持体上に感光層を具備している電子写真感光体であって、表面層がフッ素化された結晶性炭素とフッ素系クシ型ポリマーを含有し、該表面層は、該フッ素化された結晶性炭素の含有によって、該帯電手段から電荷が注入され、帯電可能にされていることを特徴とする電子写真感光体である。

【 0 0 0 8 】

本発明においては、感光体表面にフッ素化された結晶性炭素を含有させることにより、感光体表面を電荷注入可能な状態にする。また、フッ素化された炭素化合物はフッ素原子の置換率によって電気抵抗をコントロールできるので、任意のフッ素原子の置換率を感光体表面の電気抵抗や電子写真感特性等に応じて設定できる。フッ素原子の置換率は低くすると電気抵抗が低くなるが、静電潜像を安定に維持するには感光体表面をある電気抵抗以上に設定しなければならないのでフッ素原子の置換率の低下には限度がある。しかしながら、フッ素化された結晶性炭素の特徴として、電気抵抗が金属酸化物等に比べ高い場合においても電荷の注入性を示すことにある。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

フッ素化された結晶性炭素としては、種々の黒鉛及びグラファイト等をフッ素化させたフッ化黒鉛及びフッ化グラファイト等が使用可能である。フッ素化の方法としては電極反応による方法や、高温でフッ素ガスと接触させる方法等がある。いずれの方法においてもフッ素置換率は反応条件により制御される。フッ素化された結晶性炭素の感光層表面への添加量は1～70重量%が好ましく、より好ましくは5～50重量%である。フッ素化された結晶性炭素は分子量が高い場合通常の有機溶剤には不溶であり微粒子分散状態で用いるが、その粒径は0.5 μm以下、より好ましくは0.3 μm以下である。分子量が低い場合は特定の有機溶剤に溶解して用いることも可能である。

【 0 0 1 0 】

フッ素化された結晶性炭素を微粒子分散するには微粒子分散剤を用いることで可能となるが、特にパーフルオロアルキル基を含有する界面活性剤、カップリング剤、モノマー、オリゴマー及び樹脂等の化合物が好ましい。

【 0 0 1 1 】

感光体表面は少なくともフッ素化された結晶性炭素、及び樹脂とからなるが、露光により生じたフォトキャリアが感光層中を移動するにはこれだけでは不十分な場合が生じ必要な電子写真特性が得られないことがある。具体的にはキャリアの移動が阻害され、残留電位の上昇により十分なコントラスト電位がとれなくなる。そこで、フッ素化された結晶性炭素のみで電子写真特性のコントロールが不十分な場合、電荷輸送材料を添加することにより電荷の移動を促進し必要な電子写真特性を得ることが可能となる。更に、他の導電性材料を加えることも可能である。他の導電性材料としては、導電性のポリマー、金属粉、金

10

20

30

40

50

属酸化物及び炭素化合物等が可能である。

【0012】

電荷輸送材料としては感光体の帯電極性により、電子移動性あるいはホール移動性のものが使用可能である。また両者を混合して使用しても構わない。混合する量としては3～60重量%が好ましく、より好ましくは10～50重量%である。電荷輸送材料の具体例としては、芳香族ニトロ化合物、芳香族シアノ化合物、芳香族ハロゲン化合物、キノン化合物、アリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物及びスチルベン化合物等が挙げられる。

【0013】

また、フッ素化された結晶性炭素は感光体の表面エネルギーを低下させ、転写性、クリーニング性を向上させるばかりではなく、特にブラシ状あるいは粒子状の帯電部材を用いた場合には帯電部材と感光体表面の滑り性向上により、帯電部材と感光体表面の接触機会を増加させることにより帯電性の向上にも有効である。表面エネルギーの低下がフッ素化された結晶性炭素だけで十分でない場合には、固体状またはアモルファス状のフッ素樹脂を加えることにより十分な表面エネルギーの低下を実現しうる。フッ素樹脂としては各種のフッ素置換された樹脂が使用可能であるが、特にテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルエーテル等の重合体または共重合体、あるいはパーフルオロアルキル基を含有するものが好ましい。

【0014】

感光層を構成する樹脂としては硬化型あるいは非硬化型の、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂及びポリエチレン等が挙げられる。

【0015】

感光層は単層、積層いずれの場合もあり、また保護層を設けてもよい。感光層の膜厚は1～50μmが好ましく、より好ましくは3～35μmである。

【0016】

以下に積層型の感光層について説明する。積層型の感光層の構成としては、導電性支持体上に電荷発生層、電荷輸送層の順に積層したものと、導電性支持体、電荷輸送層、電荷発生層の順に積層したものがある。

【0017】

本発明で用いる支持体は、導電性を有するものであれば、どのようなものでも良く、例えばアルミニウム、クロム、ニッケル、ステンレス、銅及び亜鉛等の金属をドラムまたはシート状に成形したもの、アルミニウム及び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、酸化インジウム及び酸化スズ等をプラスチックフィルムに蒸着したもの、あるいは導電性物質を単独または適当な結着樹脂と共に塗布して導電層を設けた金属、プラスチックフィルム及び紙等が挙げられる。

【0018】

この導電層に用いられる導電性物質としては、アルミニウム、銅、ニッケル及び銀等の金属粉体、金属箔及び金属繊維、酸化アンチモン、酸化インジウム及び酸化スズ等の導電性金属酸化物、ポリピロール、ポリアニリン及び高分子電解質等の高分子導電材、カーボンブラック、グラファイト粉体、及び有機及び無機の電解質、またはこれらの導電性物質で表面を被覆した導電性粉体等が挙げられる。

【0019】

積層型感光体の電荷輸送層は、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン及びフェナントレン等の構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリン等の含窒素環化合物、ヒドラゾン化合物及びスチリル化合物等の電荷輸送材料を成膜性を有する樹脂に溶解させた塗工液を用いて形成される。このよ

10

20

30

40

50

うな成膜性を有する樹脂としてはポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン及びポリメタクリル酸エステル等が挙げられる。電荷輸送層の厚さは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 。電荷輸送材料は単独で使用してもよく、また他の電荷輸送材料と混合して用いても十分な効果が得られる。

【0020】

積層構造型感光体の電荷発生層は、スーダンレッド及びダイアンプルー等のアゾ顔料、ピレンキノン及びアントアントロン等のキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インジゴ及びチオインジゴ等のインジゴ顔料、アズレニウム塩顔料、銅フタロシアニン及びチタニルフタロシアニン等のフタロシアニン顔料等の電荷発生材料をポリビニルブチラル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、酢酸酪酸セルロース及びエチルセルロース等の結着樹脂に分散させて、この分散液を塗工することによって形成できる。このような電荷発生層の膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

10

【0021】

次に、単層型の感光層について説明する。単層型感光層は前記導電性支持体上に前記結着樹脂と電荷発生材料、更に電荷輸送材料を溶解、分散して得られる液を塗工して形成される。単層型感光層の厚さは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【0022】

磁性粒子による帯電部材の構成を以下に示す。

20

【0023】

磁性粒子としては、樹脂とマグネタイト等の磁性体を混練して粒子に形成したもの、もしくはこれに抵抗調節のために導電性カーボン等を混ぜたもの、焼結したマグネタイト、フェライト、もしくはこれらを還元処理や樹脂コーティングして抵抗値を調節したもの、またはこれらの磁性粒子をメッキ処理して抵抗値を調節したもの等が使用可能である。磁性粒子の抵抗値として、 $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ が用いられる。 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下では感光体のリーク、磁性粒子の感光体への付着が生じ、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上では電荷の注入が充分行なわれず帯電不良を生ずる。磁性粒子を磁気ブラシとして帯電部材を構成するには、導電性マグネットロール2aまたはマグネットロールを内包した非磁性導電スリーブ上に磁力により保持することで構成される。

30

【0024】

このように構成された磁気ブラシは、感光体に接するように配され必要に応じて回転させる。回転方向は感光体と正逆どちらでもさしつかえないが、逆回転の方が周速差により接触確率が増加するため有利な場合がある。

【0025】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。実施例中、部は重量部を示す。

【0026】

〔実施例1〕

アルコール可溶性共重合ナイロン樹脂（平均分子量29000）10部及びメトキシメチル化6ナイロン樹脂（平均分子量32000）30部を、メタノール260部及びブタノール40部の混合溶媒中に溶解した。この調合液をガラス支持体上に浸漬塗工して $1 \mu\text{m}$ 厚の下引層を設けた。

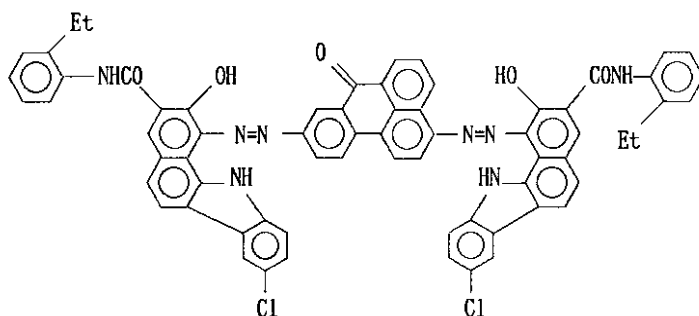
40

【0027】

次に、下記の構造式

【0028】

【化1】



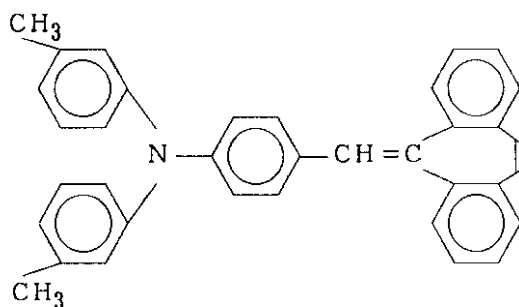
のジスアゾ顔料 4 部、ポリビニルブチラール（ブチラール化率 68%、重量平均分子量 24000）2 部及びシクロヘキサノン 34 部を直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 12 時間分散した後、テトラヒドロフラン（THF）60 部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。この分散液を下引層上にスプレー塗布し、80℃で 15 分間乾燥させ、膜厚 0.20 μm の電荷発生層を形成し積層型の感光層を得た。

【0029】

次に、下記構造式

【0030】

【化 2】



で示されるアリールアミン化合物 7 部、ポリカーボネート樹脂（Z 型：分子量 30000）10 部をモノクロルベンゼン 50 部に溶解した。フッ化カーボン（平均粒径 0.15 μm）7 部、フッ素系クシ型ポリマー（商品名：GF-300、東亜合成製）1 部及びモノクロルベンゼン 24 部をサンドミルにて分散し上記溶解液に加え攪拌混合した。この液を前記電荷発生層上に塗布し電荷輸送層（18 μm）を設けた。

【0031】

〔比較例 1〕

実施例 1 において表面層が下記液を塗布したものを比較例 1 のサンプルとした。実施例 1 のアリールアミン化合物 7 部、ポリカーボネート樹脂（Z 型：分子量 30000）10 部をモノクロルベンゼン 50 部に溶解した。この液を上記電荷発生層上に塗布し電荷輸送層を設けた。乾燥後の膜厚は 18 μm であった。

【0032】

〔実施例 2〕

実施例 1 のアリールアミン化合物 5 部、ポリカーボネート樹脂（Z 型：分子量 90000）10 部、フッ化カーボン（平均粒径 0.15 μm）10 部、フッ素系クシ型ポリマー（GF-300：東亜合成製）2 部及びモノクロルベンゼン 60 部をサンドミルにて分散した。この液を比較例 1 の電荷輸送層上にスプレー塗布し 3 μm の保護層とした。

【0033】

本実施例の画像形成装置は、感光体 1、接触帯電部材 2、現像装置 3 及びクリーニング装置 6 の 4 つのプロセス機器をカートリッジ 20 に包含させて画像形成装置本体に対して一括して着脱交換自在のカートリッジ方式の装置である。なお、L はレーザー等の光源からの露光光、S1、S2 及び S3 は電源を表す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

実施例 1 の感光体を図 1 の装置に設置し画像を出したところ、白地カブリのない高品位な画像が得られた。

【 0 0 3 5 】

比較例 1 の感光体で同様の操作を行ったところ、著しい白地カブリを生じ十分な帯電が成されていないことが判った。

【 0 0 3 6 】

実施例 2 の感光体で同様の操作を行ったところ白地カブリのない高品位な画像が得られた。

【 0 0 3 7 】

10

【 発明の効果 】

本発明によれば、十分な電荷注入性を有し、白地カブリ等のない高品位な画像が得られる電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が可能となった。

【 図面の簡単な説明 】

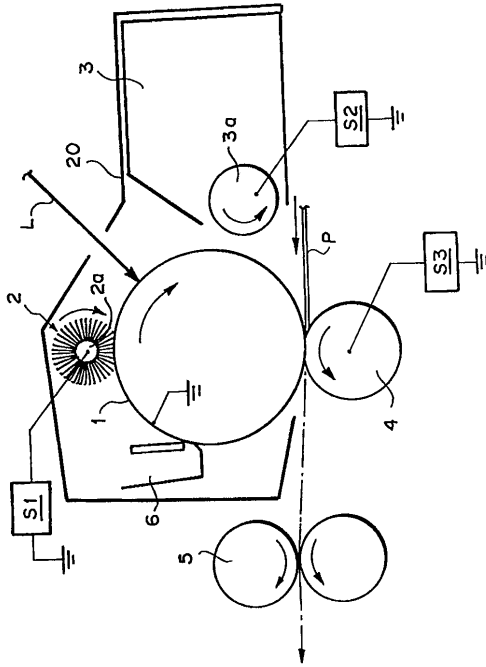
【 図 1 】 画像形成装置例の概略図。

【 符号の説明 】

- 1 非帯電体としての像担持体（回転ドラム型の電子写真感光体）
- 2 接触帯電部材（帯電ブラシ）
- 2 a マグネットロール
- 3 現像装置
- 3 a 現像スリーブ
- 4 接触転写手段（転写ローラ）
- 5 定着装置
- 6 クリーニング装置
- L 露光光
- P 転写材
- S 1、S 2、S 3 電源

20

【 図 1 】



フロントページの続き

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開平07-152217(JP,A)
特開平08-190264(JP,A)
特開平05-257315(JP,A)
特開平06-208239(JP,A)
特開昭63-055561(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G03G 5/147

G03G 15/02