

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4174435号
(P4174435)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 5/047 (2006.01)
 G03G 5/04 (2006.01)
 G03G 5/05 (2006.01)
 G03G 5/06 (2006.01)
 G03G 5/147 (2006.01)

G03G 5/047
 G03G 5/04
 G03G 5/05 101
 G03G 5/06 312
 G03G 5/06 315B

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-51675 (P2004-51675)
 (22) 出願日 平成16年2月26日(2004.2.26)
 (65) 公開番号 特開2005-241973 (P2005-241973A)
 (43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)
 審査請求日 平成19年1月24日(2007.1.24)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 川原 正隆
 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 大垣 晴信
 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】 電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体及び該支持体上の感光層を有する電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段並びに転写手段を有し、露光から現像の間に要する時間が200 msec以下である電子写真装置において、

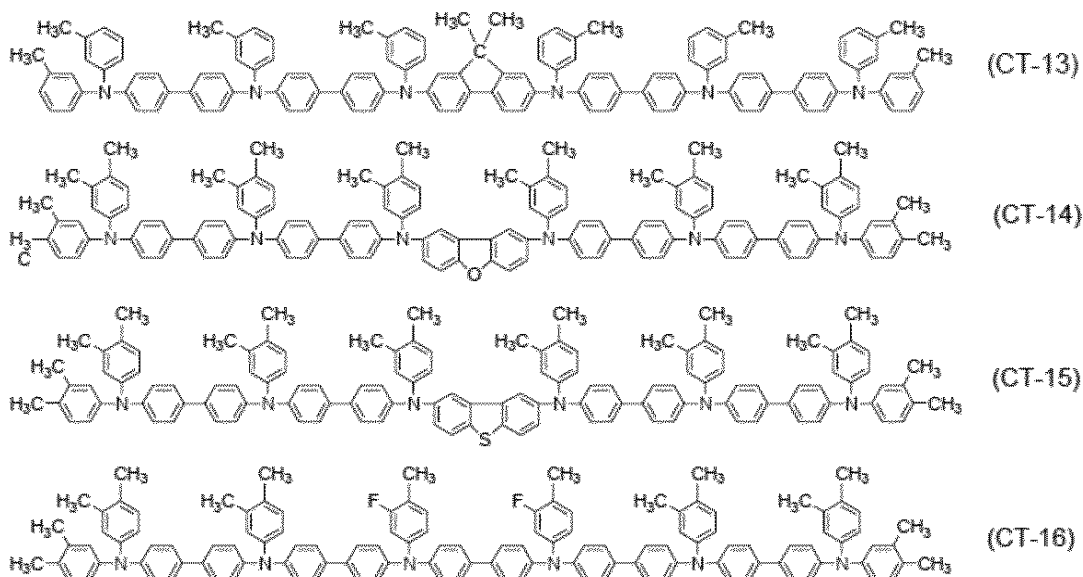
該電子写真感光体の表面層が電荷輸送物質及びバインダー樹脂を含有し、

該電子写真感光体の表面層のガラス転移温度が150 以上であり、

該感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上であり、

該電荷輸送物質が下記式(C T - 13)、(C T - 14)、(C T - 15)または(C T - 16)で示される構造を有する化合物であることを特徴とする電子写真装置。

【化 1】



10

【請求項 2】

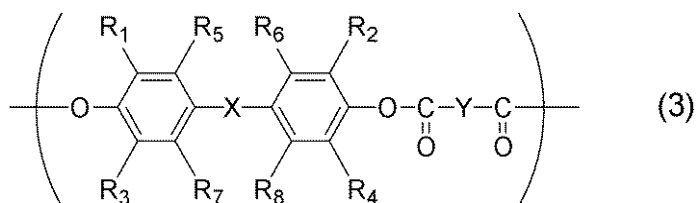
20

前記バインダー樹脂が熱可塑性樹脂である請求項 1 に記載の電子写真装置。

【請求項 3】

前記バインダー樹脂が下記式 (3) で示される繰り返し構造単位を有する樹脂である請求項 1 または 2 に記載の電子写真装置。

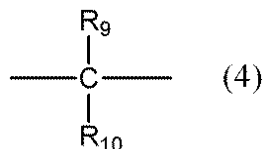
【化 2】



30

(式 (3) 中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、または、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルコシキ基を示し、X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、または、

【化 3】



(式 (4) 中、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、または、 R_9 と R_{10} が結合することによって形成される置換または無置換のアルキリデン基または置換または無置換のフルオレニリデン基を示す。)

40

を示し、Y は 2 価の有機基を示す。)

【請求項 4】

前記感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真装置。

【請求項 5】

前記感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $4.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $8.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である請求項 1 ~ 3 のい

50

ずれかに記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の感光層を有する電子写真感光体を有する電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電子写真感光体は、有機光導電性物質をバインダー樹脂等に溶解や分散し、様々な手法により導電性支持体上に成膜することで感光層を形成させている。その電子写真感光体は電子写真プロセスにおいて電氣的、機械的、光学的など、多くの特性が要求されてきており、特に繰り返し使用時における安定した電子写真特性を達成させることは重要な項目のひとつである。そのために電子写真感光体の機械的特性（耐摩耗性）の向上のみならず、電氣的、光学的などの特性を同時に満足させることが望まれてきた。電子写真感光体の機械的強度の向上については従来から様々な提案がなされている。

10

【0003】

上市されている電子写真感光体の多くは、低分子の電荷輸送物質を使用しており、また該電荷輸送物質単独では、電子写真感光体としての成膜性が劣る事からバインダー樹脂との混合して製膜することで、表面層としての膜強度を持たせている。

【0004】

しかしながら、これらの電子写真感光体は、低分子の電荷輸送物質がバインダー樹脂本来の強度を低下させる原因にもなっており、より厳しい条件下においては耐摩耗性及び耐キズ性に関して必ずしも十分な耐久性を得るには至っていない。バインダー樹脂本来の膜強度を生かすためには、添加する電荷輸送物質の添加量を減らせばよいが、その場合には電荷輸送能の低下が生じ、特に高速プロセスに使用される場合には、露光と現像の間のタイムラグが短時間となるため感度の低下や、残留電荷を起因とする耐久電位特性の悪化という問題点が生じることがある。

20

【0005】

このように、バインダー樹脂に低分子の電荷輸送物質を混合させる系では強度等の低下があり、一方で電荷輸送物質の混合量にも上限界があることから電氣的特性にも限界が生じてしまう。そのために電荷輸送物質を高分子化して成膜性を持たせることや、バインダー樹脂に電荷輸送性をもつ構造を導入し電荷輸送機能をもたせることにより、強度と電氣的特性の向上を目指した感光層を得る提案がなされている（例えば、特許文献1～5参照。）。

30

【0006】

しかしながら、これらの多くは必ずしも十分な耐摩耗性を有しているわけではなく、また強度と感度等の特性を1つの材料で達成させる事は設計の自由度が低いことでもあり、両特性の制御が容易ではなく、ある程度の特性が得られる場合でも、製造が容易ではないことからコストが非常に高く実用には向かない等の欠点があった。

【特許文献1】特開昭64-9964号公報

【特許文献2】特開平2-282263号公報

40

【特許文献3】特開平3-221522号公報

【特許文献4】特開平8-101517号公報

【特許文献5】特開平8-208820号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上述したような従来の電子写真感光体が有していた問題点を解決し、露光と現像の間に要する時間が短時間である高速プロセスの電子写真装置において、電子写真感光体の耐キズ性および耐摩耗性の機械的強度と電氣的特性を両立し、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を有する電子写真装置を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、

【 1 】支持体及び該支持体上の感光層を有する電子写真感光体、帯電手段、露光手段、
現像手段並びに転写手段を有し、露光から現像の間に要する時間が 200 msec 以下で
ある電子写真装置において、

該電子写真感光体の表面層が電荷輸送物質及びバインダー樹脂を含有し、

該電子写真感光体の表面層のガラス転移温度が 150 以上であり、

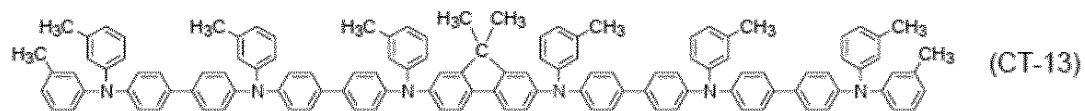
該感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上であり、

該電荷輸送物質が下記式 (CT-13)、(CT-14)、(CT-15) または (CT-16) で示される構造を有する化合物である

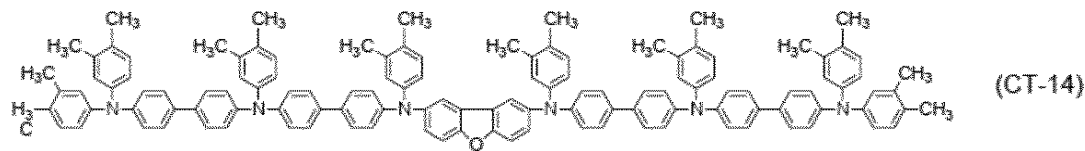
ことを特徴とする電子写真装置である。

【 0 0 0 9 】

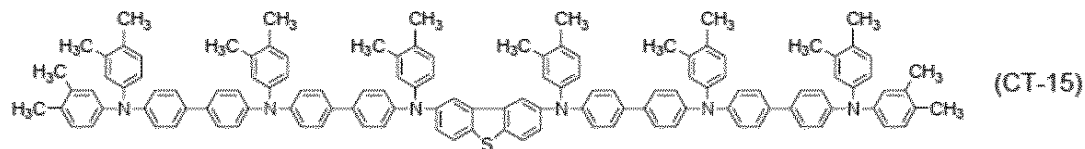
【化 1】



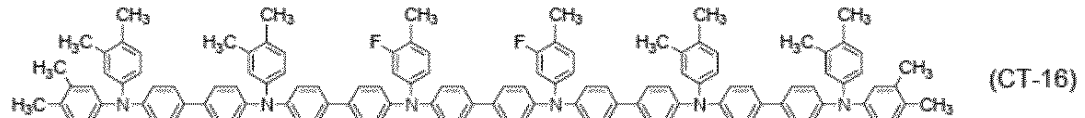
(CT-13)



(CT-14)



(CT-15)



(CT-16)

【 0 0 1 0 】

本発明に係る電子写真感光体の好ましい態様としては、下記【 2 】～【 5 】の電子写真感光体が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

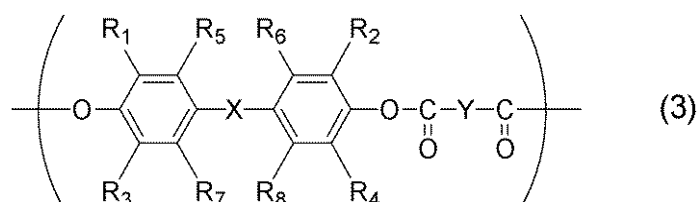
【 2 】前記バインダー樹脂が、熱可塑性樹脂である上記【 1 】に記載の電子写真装置。

【 0 0 1 2 】

【 3 】前記バインダー樹脂が下記式 (3) で示される繰り返し構造単位を有する樹脂である上記【 1 】または【 2 】に記載の電子写真装置。

【 0 0 1 3 】

【化 2】



(3)

【 0 0 1 4 】

10

20

30

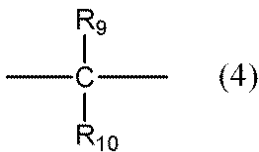
40

50

(式(3)中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、または、炭素数1～3の置換または無置換のアルコシキ基を示し、Xは、単結合、酸素原子、硫黄原子、または、

【0015】

【化3】



【0016】

(式(4)中、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～3の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、または、 R_9 と R_{10} が結合することによって形成される置換または無置換のアルキリデン基または置換または無置換のフルオレニリデン基を示す。)

を示し、Yは2価の有機基を示す。)

【4】前記感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上である上記【1】～【3】のいずれかに記載の電子写真装置。

【0017】

【5】前記感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $4.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $8.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である上記【1】～【3】のいずれかに記載の電子写真装置。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、特定のガラス転移温度と特定の電荷移動度を有する層を電子写真感光体の表面層として用いることで、高速プロセスであっても画像劣化の少ない電子写真画像を出力することのできる電子写真装置が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の電子写真装置に用いられる電子写真感光体の感光層について説明する。

【0020】

本発明の電子写真装置に用いられる電子写真感光体の感光層としては、電荷発生物質と電荷輸送物質を単一の層に含有する単層型感光層(図1参照。)と、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した機能分離型(積層型)感光層(図2参照。)のどちらの形態でもいいが、電子写真特性の点で、機能分離型(積層型)感光層が好ましい。以下、機能分離型(積層型)と表現する場合は、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層したものを意味する。本発明において、感光層は電子写真感光体の表面層であって、電子写真感光体の表面層とは、単層型感光層の場合は、電荷発生物質、電荷輸送物質、及びバインダー樹脂を有する該単層型感光層を示し、機能分離型感光層の場合は、電荷輸送物質及びバインダー樹脂を有する電荷輸送層を示す。

【0021】

本発明の電子写真装置に用いられる電子写真感光体は、支持体及び該支持体上の感光層を有する電子写真感光体であって、該電子写真感光体の表面層が電荷輸送物質及びバインダー樹脂を含有し、該電子写真感光体の表面層のガラス転移温度が 150 以上であり、該感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上であり、該電荷輸送物質が上記式(CT-13)、(CT-14)、(CT-15)または(CT-16)で示される構造を有する化合物であることを特徴としている。

【0022】

また、該電子写真感光体の表面層のガラス転移温度は、 150 以上 300 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、該感光層の $2 \times 10^5 \text{ V} / \mu\text{m}$ の電界強度における電荷移動度は、 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以下である。

【 0 0 2 4 】

電子写真感光体表面の膜強度の指標の一つとしてガラス転移温度がある。すなわち、電子写真感光体の耐摩耗性及び耐傷性を向上させる一つ的手段として、高いガラス転移温度を有する表面層を電子写真感光体に持たせることが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

高いガラス転移温度と電荷移動度の向上を両立させた電子写真感光体を得るためには、
上述したように表面層に電荷輸送性をもつ構造を樹脂に導入して電荷輸送機能をもたせた
バインダー樹脂を用いる方法があるが、コストや膜物性の設計自由度を高める観点から、
電荷輸送物質とバインダー樹脂を相溶させて表面層を得ることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

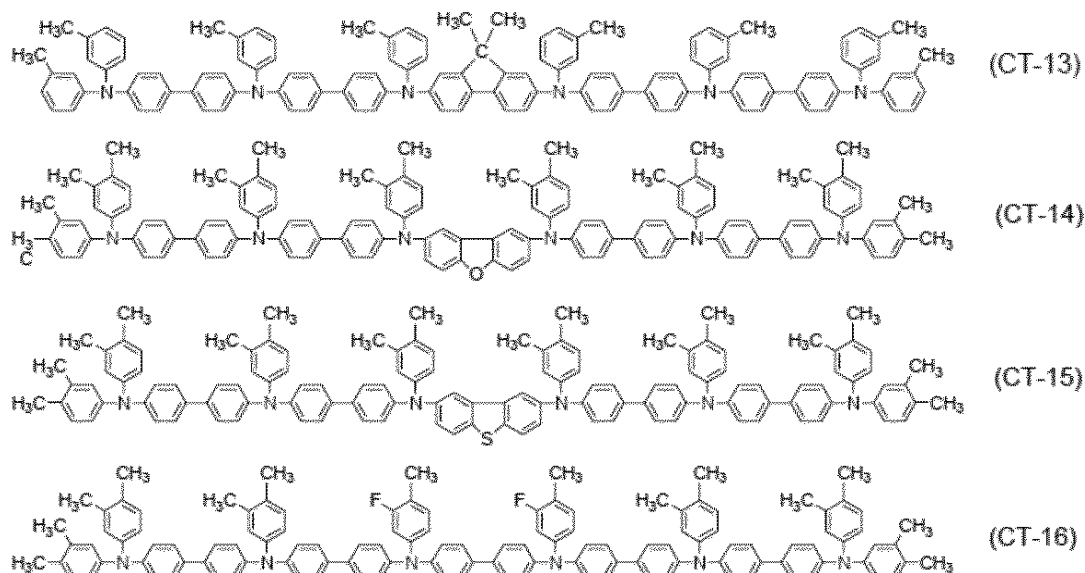
バインダーと相溶させて上記物性を達成させるためには、電荷輸送物質の添加率を低く抑える必要があり、そのためには、電荷輸送物質自体が持っている電荷輸送能力が高いことが重要である。

【 0 0 2 7 】

以下に、本発明に用いることができる電荷輸送物質を示す。

【 0 0 2 8 】

【 化 4 】

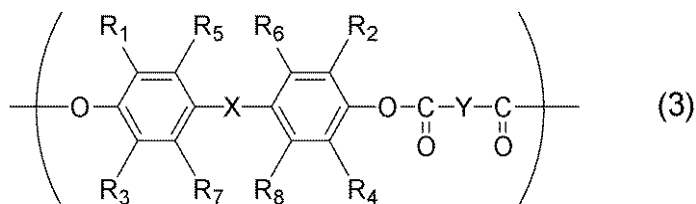


【 0 0 2 9 】

次に、本発明の電子写真装置に用いられる電子写真感光体の表面層に用いられるバインダー樹脂について説明する。バインダー樹脂においても構造については特に限定はしないが、前述した電荷輸送物質との組み合わせにおいて、高いガラス転移温度と電荷移動度の向上を両立するために、熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、より好ましくはエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びポリアリレート樹脂であって、さらに好ましくは下記式(3)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂である。

【 0 0 3 0 】

【化 5】



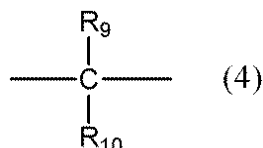
【 0 0 3 1】

(式(3)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、または、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルコシキ基を示し、X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、または、

10

【 0 0 3 2】

【化 6】



【 0 0 3 3】

(式(4)中、 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、または、 R_9 と R_{10} が結合することによって形成される置換または無置換のアルキリデン基または置換または無置換のフルオレニリデン基を示す。)

20

を示し、Y は 2 価の有機基を示す。)

電荷輸送物質との相溶性の観点から、上記式(3)中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち少なくとも 1 つがアルキル基を有していることが好ましく、より好ましくは上記式(3)中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち少なくとも 1 つが、メチル基またはエチル基であって、更に好ましくはメチル基である。

【 0 0 3 4】

また、上記式(3)中の Y で示される 2 価の有機基としては、1, 4 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 2 - フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、 $-\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 等が挙げられ、このなかでも、1, 4 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、または 1, 2 - フェニレン基であることが好ましい。

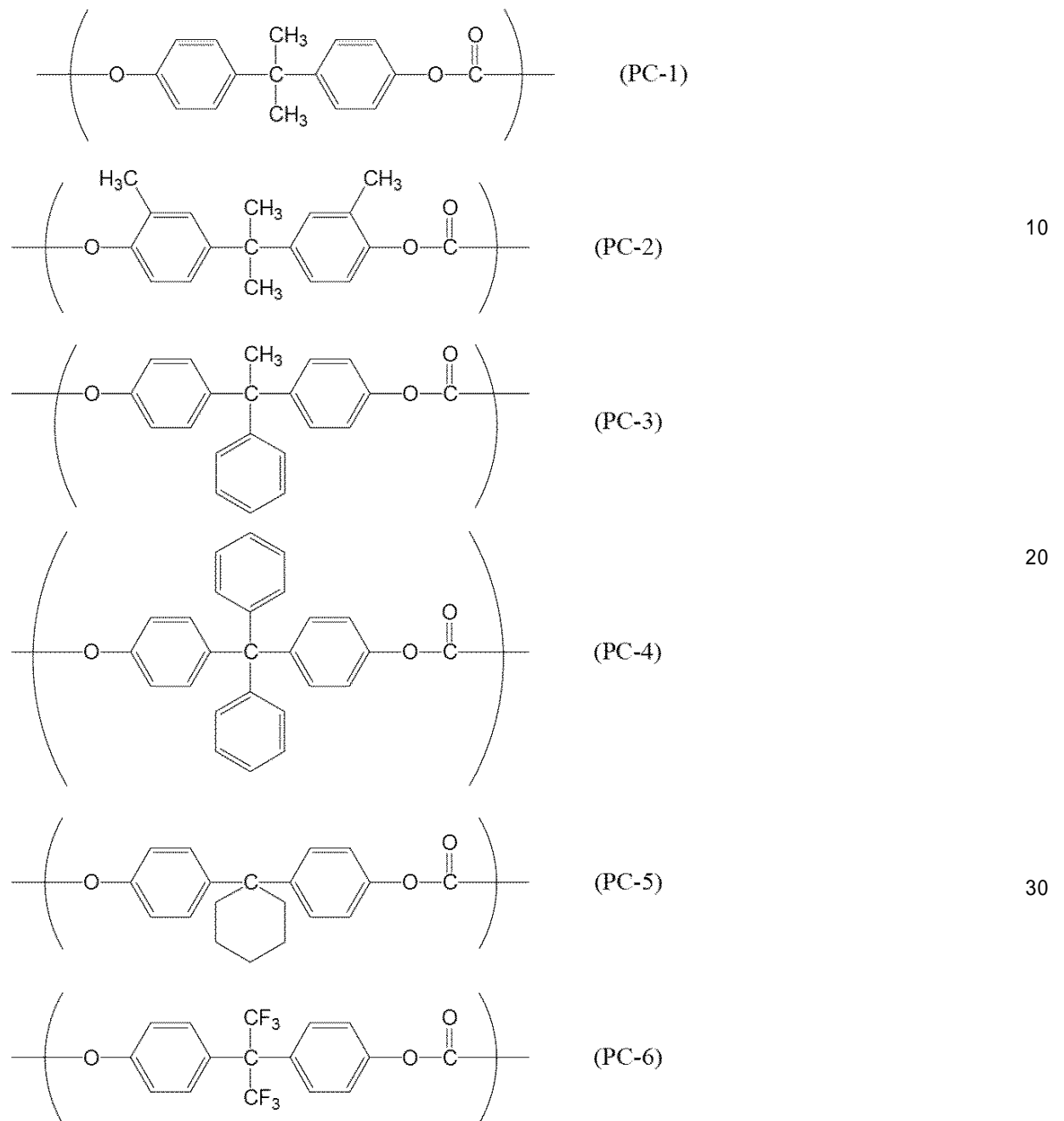
30

【 0 0 3 5】

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂の繰り返し構造単位の実例を示すが、これらの構造に特に限定はされない。

【 0 0 3 6】

【化 7】



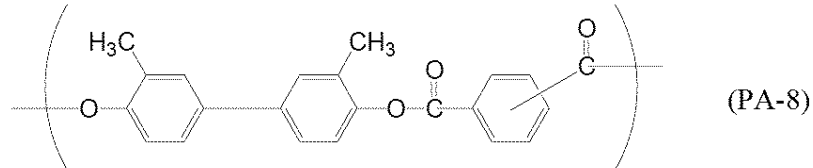
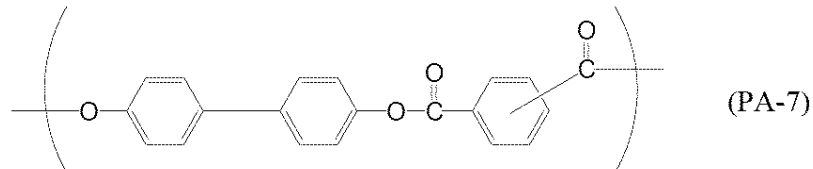
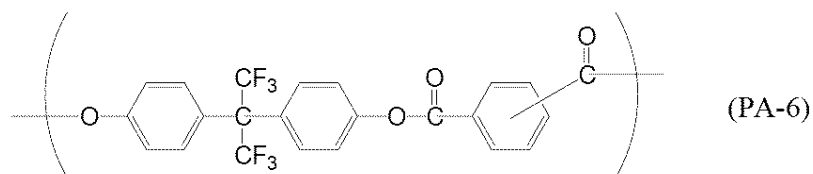
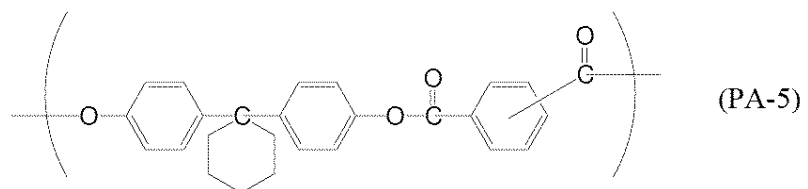
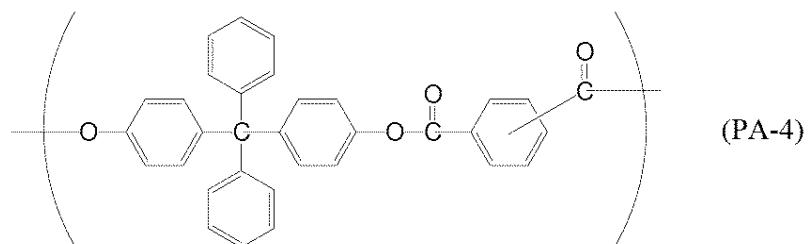
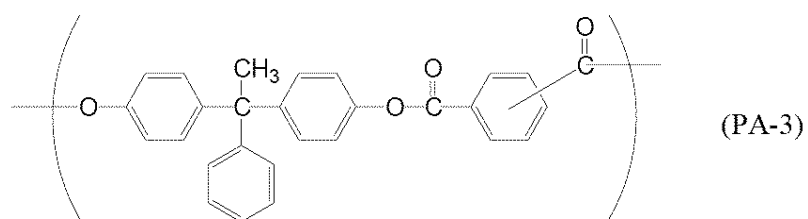
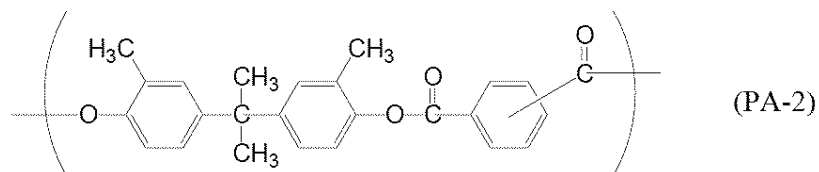
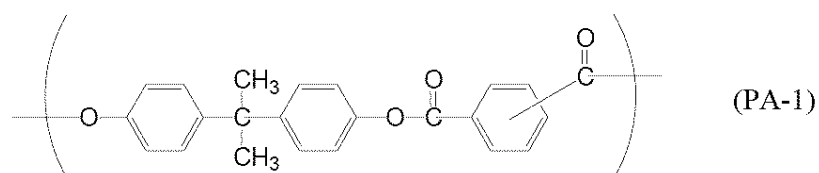
40

【 0 0 3 7 】

また、本発明に用いられる上記式(3)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂の具体例を示すが、特にこれらの構造に限定はされない。

【 0 0 3 8 】

【化 8】



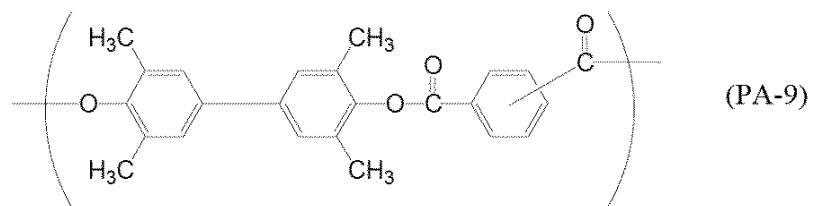
10

20

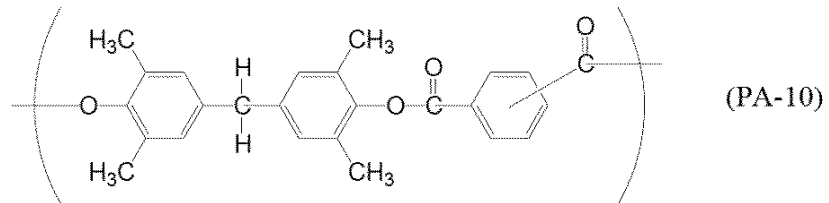
30

40

【化 9】



(PA-9)



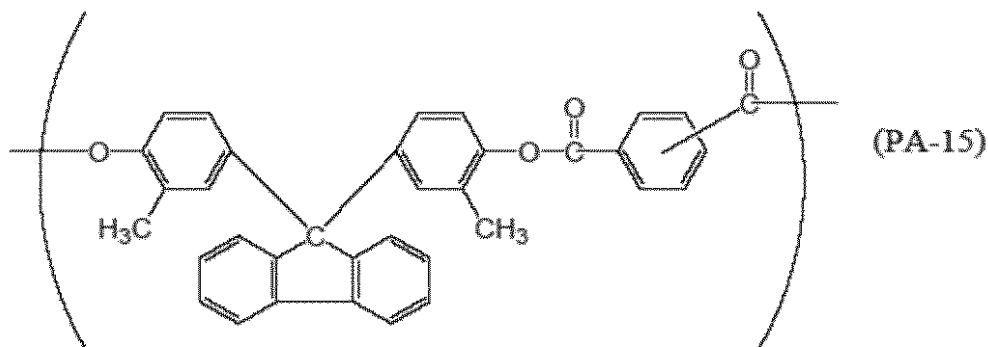
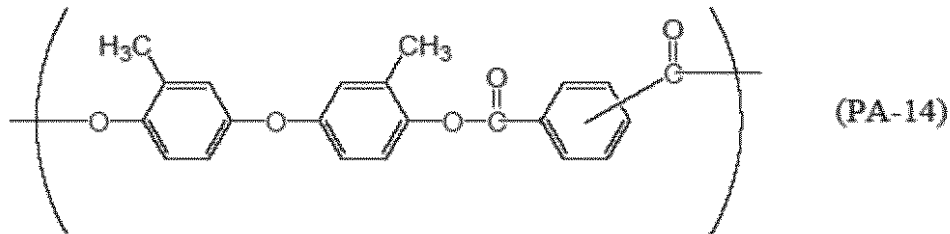
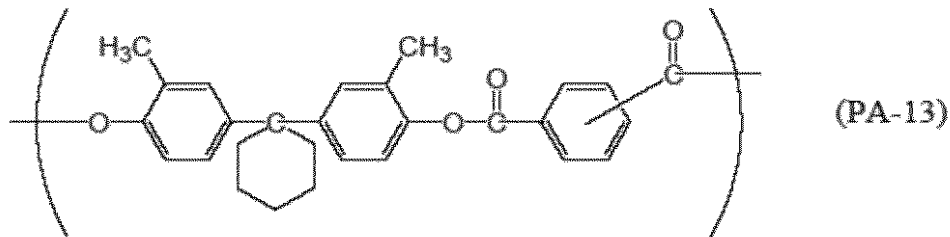
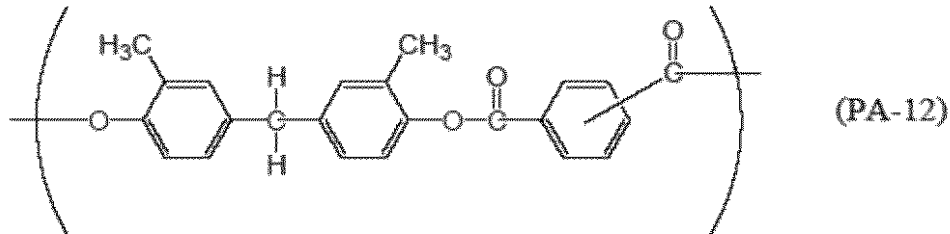
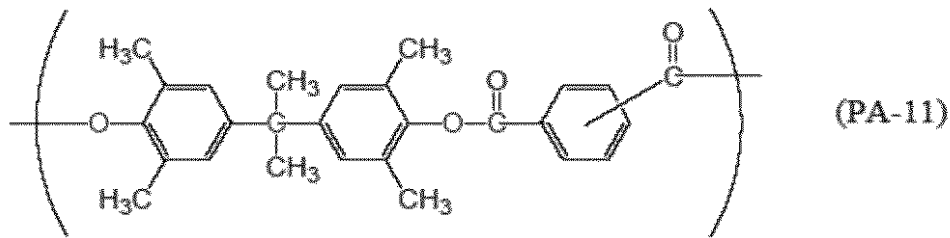
(PA-10)

10

【 0 0 4 0 】

20

【化 10】



【0041】

ポリアリレート樹脂に用いられるフタル酸部位の構造に関しては、イソフタル酸またはテレフタル酸が使用される。樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の比率（イソフタル酸／テレフタル酸）は質量比で0／100～100／0まで任意に可能であるが、ポリアリレート樹脂の溶媒に対する溶解性の観点から、イソフタル酸／テレフタル酸＝20／80～80／20であることが好ましい。さらには、ポリアリレート樹脂の強度の観点より、イソフタル酸／テレフタル酸＝30／70～70／30が好ましい。

【0042】

ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂を構成する二価の有機残基部分は、置換または無置換の二価のビフェニル残基、置換または無置換の二価のビスフェニル残基、

10

20

30

40

50

置換または無置換の二価のビフェニルエーテル残基、または、置換または無置換の二価のビフェニルチオエーテル残基など、二価の有機残基であればどのような構造であっても可能であるが、置換または無置換の二価のビフェニル残基、置換または無置換の二価のビスフェニル残基、または、置換または無置換の二価のビフェニルエーテル残基であることが好ましい。

【0043】

バインダー樹脂の重量平均分子量 (M_w) として $M_w = 50000 \sim 200000$ が好ましく、強度、生産性などの面から、 $M_w = 80000 \sim 150000$ が特に好ましい。

【0044】

強度や溶解性などの他特性を付加するために他構造のビスフェノールとの共重合体とすることも可能である。共重合の比率は、 $95/5$ から $5/95$ において各々の特性の効果を出することができる。さらに生産性の向上などのために他構造のポリアリレート樹脂やポリカーボネート樹脂とブレンドすることも可能であるが、強度や電荷輸送物質との相溶性の観点より、本発明のポリアリレート樹脂が感光層中に含有されるバインダー樹脂全質量に対して 50 質量% 以上含有されることが好ましい。

【0045】

本発明において、電子写真感光体の感光層の電荷移動度の測定は、Time of flight 法によって行った。感光層の電荷移動度の測定用サンプルは、真空蒸着用チェンバーに設置可能な大きさにアース側電極として用いることができる支持体を含む形で電子写真感光体を切り取り、電子写真感光体の表面上に金を半透明になるように真空蒸着して測定用サンプルとした。このサンプルに電界強度が $2 \times 10^5 \text{ V}/\mu\text{m}$ となるよう電圧を印加した後、波長 680 nm のレーザーダイオードによるパルス光照射を行って、生じた過渡電流波形を高速電流アンプ (Keithley 428) とデジタルオシロスコープ (Tektronix TDS420A) を用いて測定したものを本発明における電子写真感光体の表面層の電荷移動度とした。Transit time の判定には、電流 (i) と時刻 (t) との関係を変数変換し、得られた波形の折れ曲がり点から求める方法 (Scher-Montroull 法) を用いた。なお、感光層は単層型であっても、積層型であってもよい。

【0046】

本発明において、電子写真感光体の表面層のガラス転移温度の測定は、動的粘弾性測定法によって行った。まず、電子写真感光体の表面層 (単層型であれば感光層、機能分離型であれば電荷輸送層を意味する。) をコロナ処理の施されていないポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に塗工し、この後 PET フィルム上から剥がし取って、幅 3 mm の短冊を作成して測定用サンプルとした。このサンプルをレオメーター (Rheometrics RSA II) にて測定した。測定モードは引っ張りモードとし、ひずみ率を 0.3% 、Initial Static Force は 70 g に設定して $-138 \sim 200$ まで掃引を行い、得られた温度と圧力の波形の微分曲線の変曲点から求めたガラス転移温度を本発明における電子写真感光体の表面層のガラス転移温度とした。

【0047】

本発明の電子写真装置に用いられる電子写真感光体の層構成の一例を図 2 に示す。

【0048】

支持体 1 としては、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、鉛、錫、チタン、ニッケル等の金属や合金、あるいはこれら金属類の酸化物、カーボン、導電性ポリマー成型品等の導電性を有しているものであれば使用可能である。また、紙、プラスチック、セラミック等の非導電材料に導電性塗料、蒸着等の導電処理を施して用いられる場合もある。形状は、円筒状、円柱状などのドラム形状やシート状、ベルト状のものがある。支持体 1 と感光層の間に更に導電層 2 を設けたり、感光層 1 と、支持体または導電層 2 との密着性や電気特性を改善する目的で中間層 3 を設けることもできる。中間層 3 は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトリセルロース、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリウレタン、ゼラチン、ポリアミド (ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、共重合ナイロ

ン、アルコキシメチル化ナイロン) 酸化アルミニウムなどによって形成できる。中間層 3 の膜厚は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ である。

【0049】

電荷発生層 5 に用いる電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、多環キノン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩染料、スクワリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン染料、トリフェニルメタン染料、スチリル染料、セレン、セレン-テルル合金、アモルファスシリコン、硫化カドミウム等が挙げられる。

【0050】

電荷発生層 5 は、前記電荷発生物質を適当な溶剤中でバインダー樹脂と共に分散した液を支持体上に浸漬塗布法などの公知の方法によって塗布し乾燥することによって形成される。その膜厚は、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0051】

用いられるバインダー樹脂としては、広範な絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーから選択されるが、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルベンゼン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、セルロース系樹脂、アクリル樹脂、またはポリウレタン樹脂などが好ましく、これらの樹脂は置換基を有してもよく、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及びトリフルオロメチル基などが好ましい。また、バインダー樹脂の使用量は、電荷発生層全重量に対し、好ましくは 80 質量% 以下、より好ましくは 40 質量% 以下である。

【0052】

また、使用する溶剤はバインダー樹脂を溶解し、後述の電荷輸送層や下引き層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン及び 1, 4 - ジオキサンなどのエーテル類、シクロヘキサノン及びメチルエチルケトンなどのケトン類、N, N - ジメチルホルムアミドなどのアミン類、酢酸メチル及び酢酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレン及びクロロベンゼンなどの芳香族類、メタノール、エタノール及び 2 - プロパノールなどのアルコール類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素及びトリクロロエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

【0053】

電荷輸送層 6 は、前記電荷輸送物質と絶縁性のバインダー樹脂を溶剤に溶解させ塗布液とし、この液を電荷発生層上に塗布後、乾燥することによって作製される。

【0054】

電荷輸送物質とバインダー樹脂の比率(電荷輸送物質/バインダー樹脂)は、質量比で $1/10 \sim 12/10$ が好ましく、電子写真感光体の電荷輸送特性、あるいは電荷輸送層の強度といった観点より、 $2/10 \sim 8/10$ がより好ましい。

【0055】

電荷輸送層の形成工程において、使用する溶剤としては、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、トルエン、キシレンなどが挙げられ、単独で用いても複数の溶剤を用いてもよい。

【0056】

また、上記塗布の方法としては、浸漬塗布法、スプレー塗布法、バーコート法など通常知られている方法が使用できる。

【0057】

前記各層には前記化合物以外にも機械的特性の改良や耐久性向上のために添加剤を用いることができる。このような添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定化剤、架橋剤、潤滑剤、導電性制御剤等が用いられる。

【0058】

10

20

30

40

50

本発明において使用できる潤滑剤としては、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコン粒子などが挙げられるが、フッ素原子含有樹脂粒子がより好ましい。フッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂およびこれらの共重合体のなかから１種あるいは２種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

【００５９】

図３は本発明の一実施形態を示す概略断面図である。

【００６０】

図３において７はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸８を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体７は、回転過程において、一次帯電手段９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、次いで、レーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）からの露光光１０を受ける。こうして電子写真感光体７の周面に静電潜像が順次形成されていく。

10

【００６１】

形成された静電潜像は、現像手段１１によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は不図示の給紙部から電子写真感光体７と転写手段１２との間に電子写真感光体７の回転と同期取り出されて給紙された転写材１３に、転写手段１２により順次転写されていく。

像転写を受けた転写材１３は、電子写真感光体表面から分離されて像定着手段１４へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（コピーまたはプリント）として装置外にプリントアウトされる。

20

【００６２】

像転写後の電子写真感光体７の表面は、クリーニング手段１５によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光１６により除電処理された後、繰り返し像形成に使用される。なお、一次帯電手段９が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【００６３】

本発明においては、上述の電子写真感光体７、一次帯電手段９、現像手段１１及びクリーニング手段１５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等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば、一次帯電手段９と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール１８等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ１７とすることができる。

30

【００６４】

また露光光９は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで画像を読みとり、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、ＬＥＤアレイの駆動等により照射される光である。

【００６５】

本発明において、露光から現像の間に要する時間とは、図４に記載されているように、電子写真感光体１９表面上の露光光２１が照射される位置Ａが、電子写真感光体１９が軸２０を中心に矢印の方向に所定の周速度で回転駆動されることによって、現像剤担持体２２の中心と電子写真感光体１９の中心とを結んだ線と電子写真感光体表面との接点Ｂを通過するまでの時間を示す。

40

【実施例】

【００６６】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【００６７】

なお実施例中の「部」は質量部を示す。

【００６８】

50

(参考例 1)

直径 30 mm × 長さ 357 mm のアルミニウムシリンダー上に、以下の材料より構成される塗料を浸漬塗布法にて塗布し、150℃で30分熱硬化することにより、膜厚が15 μm の導電層を形成した。

導電性顔料：SnO₂ コート処理硫酸バリウム 10 部

抵抗調整用顔料：酸化チタン 2 部

バインダー樹脂：フェノール樹脂 6 部

レベリング材：シリコンオイル 0.001 部

溶剤：メタノール/メトキシプロパノール = 2/8 20 部

次に、この導電層上に、N-メトキシメチル化ナイロン 3 部及び共重合ナイロン 3 部をメタノール 65 部及び n-ブタノール 30 部の混合溶剤に溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布し、乾燥することによって、膜厚が 0.6 μm の中間層を形成した。

【0069】

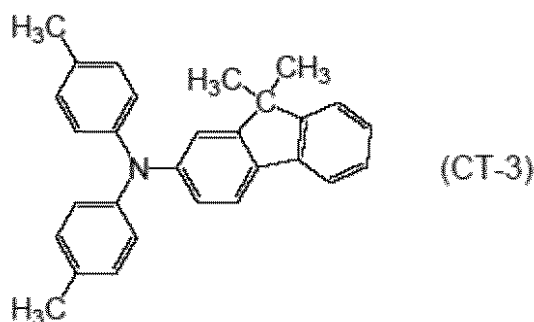
次に CuK α の X 線回折スペクトルにおける回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 7.4° 、 28.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン 4 部と、ポリビニルブチラール（エスレック BX-1、積水化学（株）製）2 部と、シクロヘキサノン 60 部とを、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 4 時間分散した後、エチルアセテート 100 部を加えて、電荷発生層用分散液を調製した。これを中間層上に浸漬法で塗布し、膜厚が 0.2 μm の電荷発生層を形成した。

【0070】

次に、下記化合物例（CT-3）

【0071】

【化 11】



【0072】

で示される構造を有する電荷輸送物質 3 部と、（PC-5）で示される繰り返し構造単位を有する重量平均分子量（Mw）= 40000 であるポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製；ユーピロン Z 400）10 部とを、モノクロロベンゼン 85 部に溶解し、電荷輸送層用塗布液を調製した。これを電荷発生層上に浸漬法で塗布し、120℃、1 時間乾燥して、膜厚が 25 μm の電荷輸送層を形成した。

【0073】

このようにして、参考例 1 の電子写真感光体を作製した。

【0074】

次に評価方法について説明する。

【0075】

まず、前述の方法により、電子写真感光体の表面層のガラス転移温度ならびに電荷移動度を測定した後、電子写真感光体の感度評価、電子写真感光体の繰り返し使用時の電位変動評価ならびに機械的耐久評価を行った。これらの評価は、露光から現像の間に要する時間（T）を 140 msec に設定し、さらに電子写真感光体の表面上での光量を 0.5 μJ/cm² となるように設定し、電子写真感光体における初期の暗部電位を -700 V

になるように調整したキヤノン（株）製複写機 G P 2 1 5（一次帯電手段および転写手段は接触帯電方式）の改造機を用いて行った。電子写真感光体の繰り返し使用による電位特性の変動評価は、A 4 サイズの普通紙を 1 枚複写ごとに 1 度停止する間欠モードにて 2 0 0 0 0 枚の複写を行い、その前後での表面電位を測定した。

【 0 0 7 6 】

電子写真感光体の表面電位の測定は、電子写真感光体上端より 1 8 0 m m の位置に電位測定用プローブが位置するように固定された治具と現像器とを交換して、現像器位置で行った。

【 0 0 7 7 】

電子写真感光体の繰り返し使用による耐久性特性の評価は、A 4 サイズの普通紙を 1 枚複写ごとに 1 度停止する間欠モードにて 2 0 0 0 0 枚の複写を行い、その後、電子写真感光体膜厚の摩耗量を測定した。膜厚の測定は膜厚測定器（フィッシャー（株）製；フィッシャースコープ M M S 渦電流法プローブ E A W 3 . 3）で行なった。また、繰り返し使用後の電子写真感光体上の傷の評価を行なった。傷の評価は、表面粗さ測定器（（株）小西研究所；サーフコーダー S E - 3 4 0 0）で J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 における十点平均粗さ（R z j i s）評価に則った評価（評価長さ 8 m m）を行い、電子写真感光体上端より 1 8 0 m m の位置を測定した。また、2 0 0 0 0 枚複写後の画像サンプルについて、目視による画像評価を行い、優は、良は、可は、不可は x とした。

【 0 0 7 8 】

結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

（実施例 1）

電荷輸送物質として化合物例（C T - 1 3）で示される構造を有する電荷輸送物質を使用した以外は参考例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

（実施例 2）

電荷輸送物質を 4 部とバインダー樹脂を 8 部に変更した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

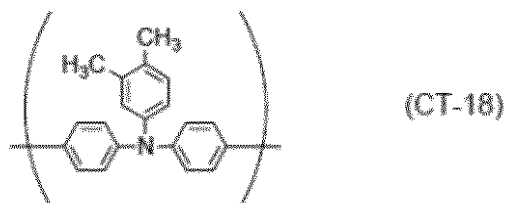
【 0 0 8 1 】

（参考例 2）

電荷輸送物質として重量平均分子量（M w）が 2 7 0 0 である下記化合物例（C T - 1 8）

【 0 0 8 2 】

【化 1 2】



【 0 0 8 3 】

で示される繰り返し構造単位を有する電荷輸送物質を使用し、バインダー樹脂として M w = 1 2 0 0 0 0 である（P A - 2）で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂（樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比：テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0）を使用した以外は参考例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

（参考例 3）

電荷輸送物質を 4 . 8 7 部とバインダー樹脂を 8 . 1 2 部に変更した以外は参考例 2と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

(実施例 3)

電荷輸送物質として化合物例 (C T - 1 6) で示される構造を有する電荷輸送物質を使用し、バインダー樹脂として $M_w = 90000$ である (P A - 1 0) で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂 (樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は参考例 3と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

(実施例 4)

電荷輸送物質として化合物例 (C T - 1 4) を使用し、バインダー樹脂として $M_w = 130000$ である (P A - 9) 及び (P A - 1 2) で示される繰り返し構造単位を有する共重合ポリアリレート樹脂 (樹脂中における共重合比 : 繰り返し構造単位 (P A - 9) / 繰り返し構造単位例 (P A - 1 2) = 3 / 7、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は参考例 3と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

(参考例 4)

バインダー樹脂として $M_w = 130000$ である (P A - 9) 及び (P A - 1 2) で示される繰り返し構造単位を有する共重合ポリアリレート樹脂 (樹脂中における共重合比 : 繰り返し構造単位 (P A - 9) / 繰り返し構造単位 (P A - 1 2) = 3 / 7、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は参考例 2と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

(参考例 5)

バインダー樹脂として $M_w = 140000$ である (P A - 2) 及び (P A - 9) で示される繰り返し構造単位を有する共重合ポリアリレート樹脂 (樹脂中における共重合比 : 繰り返し構造単位 (P A - 2) / 繰り返し構造単位 (P A - 9) = 7 / 3、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は参考例 2と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

(実施例 5)

電荷輸送物質として化合物例 (C T - 1 5) を使用し、バインダー樹脂として $M_w = 140000$ である (P A - 2) 及び (P A - 9) で示される繰り返し構造単位を有する共重合ポリアリレート樹脂 (樹脂中における共重合比 : 繰り返し構造単位 (P A - 2) / 繰り返し構造単位 (P A - 9) = 7 / 3、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は参考例 3と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

(参考例 6)

参考例 2と同様に電子写真感光体を作成し、次いで参考例 1と同様の方法により電子写真感光体の表面層のガラス転移温度ならびに電荷移動度を測定した後、電子写真感光体の感度評価、電子写真感光体の繰り返し使用時の電位変動評価ならびに機械的耐久評価を行った。これらの評価は、露光から現像の間に要する時間 (T) を 1 0 5 m s e c に設定し、さらに電子写真感光体の表面上での光量を $0.5 \mu J / c m^2$ となるように設定し、各電子写真感光体における初期の暗部電位を - 7 0 0 V になるように調整したキヤノン (株) 製複写機 i R 3 3 0 0 (一次帯電手段及び転写手段は接触帯電方式) の改造機を用い

10

20

30

40

50

て行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

(参考例 7)

参考例 4 と同様に電子写真感光体を作成し、次いで参考例 6 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

(参考例 8)

参考例 3 と同様に電子写真感光体を作成し、次いで参考例 1 と同様の方法により電子写真感光体の表面層のガラス転移温度ならびに電荷移動度を測定した後、電子写真感光体の感度評価、電子写真感光体繰り返し使用時の電位変動評価ならびに機械的耐久評価を行った。これらの評価は、露光から現像の間に要する時間 (T) を 7 0 m s e c に設定し、さらに電子写真感光体の表面上での光量を $0.5 \mu J / c m^2$ となるように設定し、各電子写真感光体における初期の暗部電位を - 7 0 0 V になるように調整したキヤノン (株) 製複写機 G P 4 0 5 (一次帯電手段及び転写手段は接触帯電方式) の改造機を用いて行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

(実施例 6)

実施例 4 と同様に電子写真感光体を作成し、次いで参考例 8 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

(比較例 1)

電荷輸送物質を 6 . 4 部とバインダー樹脂を 8 部に変更した以外は参考例 1 と同様に感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

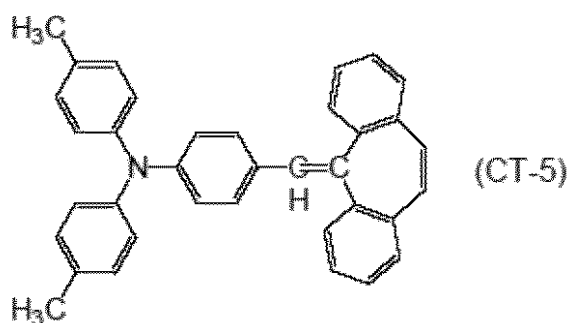
【 0 0 9 5 】

(比較例 2)

電荷輸送物質として化合物例 (C T - 5)

【 0 0 9 6 】

【 化 1 3 】



【 0 0 9 7 】

で示される構造を有する電荷輸送物質を使用した以外は参考例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 8 】

(比較例 3)

バインダー樹脂として $M_w = 140000$ である (P A - 2) 及び (P A - 9) で示される繰り返し構造単位を有する共重合ポリアリレート樹脂 (樹脂中における共重合比 : 繰り返し構造単位 (P A - 2) / 繰り返し構造単位 (P A - 9) = 7 / 3 、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は参考例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0099】

(参考例9)

比較例3において、プロセススピードを半速にし、露光と現像の間に要する時間を倍にした以外は参考例1と同様の評価条件になるよう、キヤノン(株)製複写機GP405を調整して、評価を行った。結果を表1に示す。

【0100】

(参考例10)

比較例3において、プロセススピードを半速にし、露光と現像の間に要する時間を倍にした以外は参考例6と同様の評価条件になるよう、キヤノン(株)製複写機iR3300を調整して、評価を行った。結果を表1に示す。

【0101】

【表1】

表1

	電荷輸送物質	バインダー樹脂	電荷輸送物質の濃度(質量%)	ガラス転移温度(°C)	電荷移動度(cm ² /V・sec)	ΔT(msec)	V _L (Volt)	ΔV _L (Volt)	R _{zjs} (μm)	削れ(μm)	耐久後画像
参考例1	(CT-3)	(PC-5)	23.1	97.6	2.0×10 ⁻⁷	140	-300	39	2.2	7.1	△
実施例1	(CT-13)	(PC-5)	23.1	162.1	1.8×10 ⁻⁶	140	-210	28	1.7	5.5	○
実施例2	(CT-13)	(PC-5)	33.3	155.3	8.2×10 ⁻⁶	140	-180	17	1.9	5.8	○
参考例2	(CT-18)	(PA-2)	23.1	170.6	3.2×10 ⁻⁷	140	-280	33	0.9	4.6	○
参考例3	(CT-18)	(PA-2)	37.5	166.3	2.1×10 ⁻⁶	140	-210	22	1.1	4.8	○
実施例3	(CT-16)	(PA-10)	37.5	163.2	1.8×10 ⁻⁶	140	-210	28	1.1	4.8	○
実施例4	(CT-14)	(PA-9)(PA-12)	37.5	191.5	4.7×10 ⁻⁷	140	-220	22	0.9	4.4	◎
参考例4	(CT-18)	(PA-9)(PA-12)	23.1	195.6	2.6×10 ⁻⁷	140	-275	33	0.8	4.2	◎
参考例5	(CT-18)	(PA-2)(PA-9)	23.1	196.4	2.4×10 ⁻⁷	140	-280	33	0.8	4.3	◎
実施例5	(CT-15)	(PA-2)(PA-9)	37.5	192.6	6.1×10 ⁻⁷	140	-210	22	0.9	4.4	◎
参考例6	(CT-18)	(PA-2)	23.1	170.6	3.2×10 ⁻⁷	105	-280	30	1.0	4.8	○
参考例7	(CT-18)	(PA-9)(PA-12)	23.1	195.6	2.6×10 ⁻⁷	105	-275	30	0.9	4.4	◎
参考例8	(CT-18)	(PA-2)	37.5	166.3	2.1×10 ⁻⁶	70	-210	20	1.2	5.1	○
実施例6	(CT-14)	(PA-9)(PA-12)	37.5	191.5	4.7×10 ⁻⁷	70	-220	20	1.0	4.6	◎
比較例1	(CT-3)	(PC-5)	44.4	75.5	3.0×10 ⁻⁶	140	-200	33	2.6	8.2	×
比較例2	(CT-5)	(PC-5)	23.1	102.4	7.8×10 ⁻⁸	140	-360	61	2.6	7.0	×
比較例3	(CT-3)	(PA-2)(PA-9)	23.1	105.0	8.5×10 ⁻⁸	140	-350	55	1.9	3.7	×
参考例9	(CT-3)	(PA-2)(PA-9)	23.1	105.0	8.5×10 ⁻⁸	280	-280	33	1.7	3.5	○
参考例10	(CT-3)	(PA-2)(PA-9)	23.1	105.0	8.5×10 ⁻⁸	210	-315	42	1.8	3.6	△

【0102】

表1に示した実施例と比較例との比較により、本発明の電子写真装置の優位性が示されている。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】本発明の電子写真装置に用いられる単層型感光層を有する電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【図2】本発明の電子写真装置に用いられる機能分離型感光層を有する電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【図3】本発明の電子写真装置の概略構成図である。

【図4】本発明の電子写真装置の露光及び現像付近の概略構成図である。

【符号の説明】

【0104】

- 1 支持体
- 2 導電層
- 3 中間層
- 4 感光層
- 5 電荷発生層

10

20

30

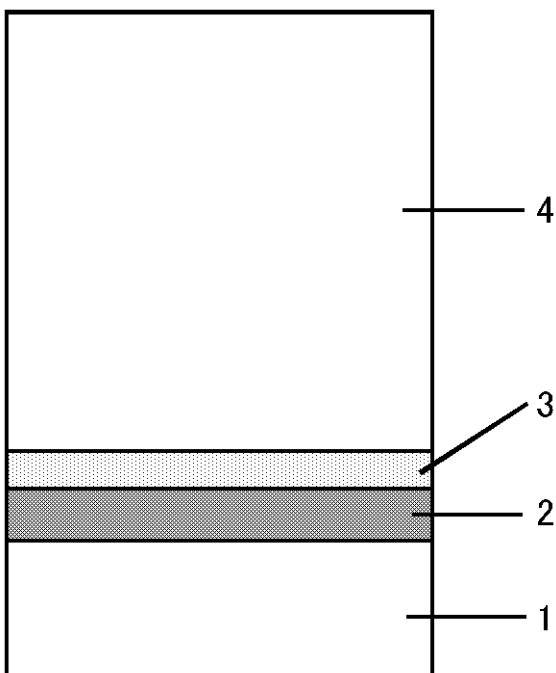
40

50

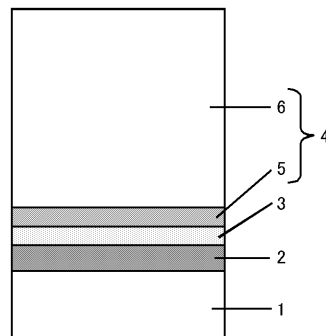
- 6 電荷輸送層
- 7 電子写真感光体
- 8 軸
- 9 一次帯電手段
- 10 露光光
- 11 現像手段
- 12 転写手段
- 13 転写材
- 14 像定着手段
- 15 クリーニング手段
- 16 前露光光
- 17 プロセカートリッジ
- 18 レール
- 19 電子写真感光体
- 20 軸
- 21 露光光
- 22 現像剤担持体

10

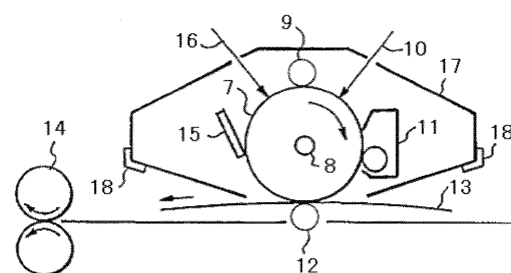
【図 1】



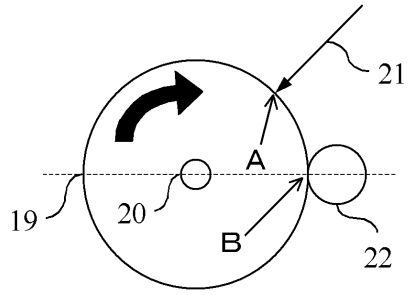
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 5/06 3 1 5 C
G 0 3 G 5/147

(72)発明者 石塚 由香
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 田中 孝和
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 加来 賢一
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

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開平06-317916(JP,A)
特開平05-142800(JP,A)
特開平05-134428(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 5 / 0 4 7
G 0 3 G 5 / 0 4
G 0 3 G 5 / 0 5
G 0 3 G 5 / 0 6
G 0 3 G 5 / 1 4 7