

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4072287号  
(P4072287)

(45) 発行日 平成20年4月9日 (2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年1月25日 (2008.1.25)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 5/147 (2006.01)

G O 3 G 5/05 (2006.01)

G O 3 G 5/147 5 O 2

G O 3 G 5/147 5 O 4

G O 3 G 5/05 1 O 1

G O 3 G 5/05 1 O 3 B

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平11-124745	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成11年4月30日 (1999.4.30)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2000-19765 (P2000-19765A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成12年1月21日 (2000.1.21)	(74) 代理人	100065385
審査請求日	平成16年3月12日 (2004.3.12)		弁理士 山下 穰平
審査番号	不服2005-25337 (P2005-25337/J1)	(72) 発明者	北村 航
審査請求日	平成17年12月28日 (2005.12.28)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
(31) 優先権主張番号	特願平10-121384		ヤノン株式会社内
(32) 優先日	平成10年4月30日 (1998.4.30)	(72) 発明者	斉藤 善久
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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】 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、及び該電子写真感光体に接触配置され、直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を印加されることにより該電子写真感光体を帯電する帯電部材を有する帯電手段を一体に支持し、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において、

該電子写真感光体の表面層が、フッ素含有樹脂粒子と、下記 ( i ) 及び ( i i ) から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、下記 ( i i i ) 及び ( i v ) から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、を含有することを特徴とするプロセスカートリッジ：

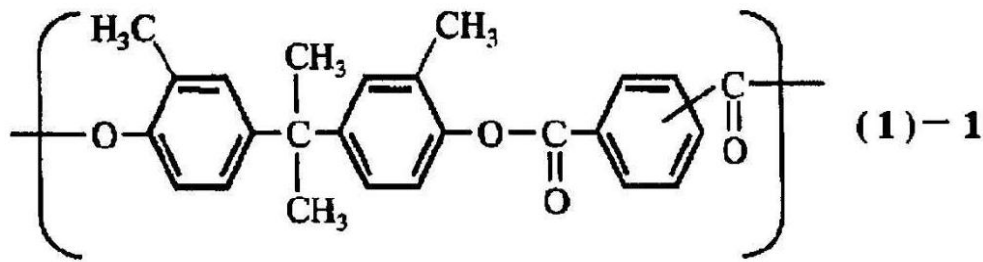
( i )  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が 3.0 以下である下記式 ( 1 ) - 1 又は ( 1 ) - 4 で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

( i i )  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が 3.0 以下である下記式 ( 2 ) - 2 で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂、

( i i i )  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する下記式 ( 1 ) - 1 で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

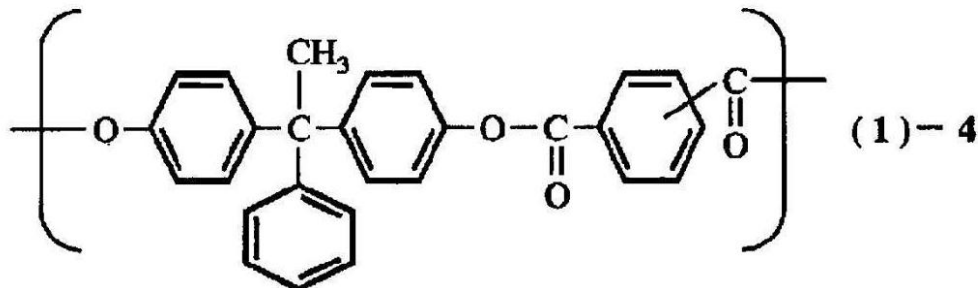
( i v )  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する下記式 ( 2 ) - 2 で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂。

## 【化 1】



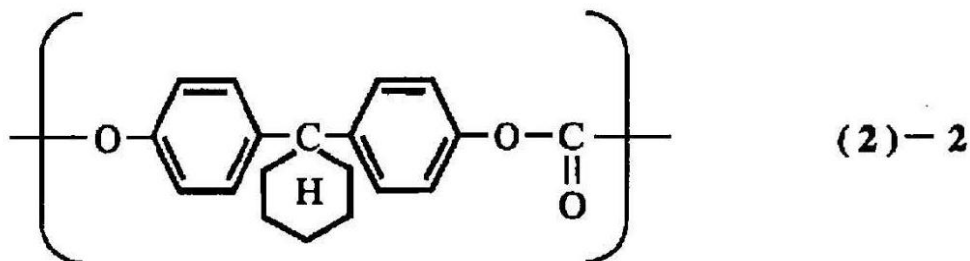
10

## 【化 2】



20

## 【化 3】



30

## 【請求項 2】

前記フッ素含有樹脂粒子が、4フッ化エチレン樹脂、3フッ化エチレン樹脂、6フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2フッ化2塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体から選ばれる請求項1に記載のプロセスカートリッジ。

## 【請求項 3】

電子写真感光体の表面層が、更にフッ素含有くし型グラフトポリマーを含有する請求項1又は2に記載のプロセスカートリッジ。

## 【請求項 4】

電子写真感光体の表面層が、更にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有する請求項1～3のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

40

## 【請求項 5】

導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体に接触配置され、直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を印加されることにより該電子写真感光体を帯電する帯電部材を有する帯電手段、帯電された電子写真感光体を露光することにより静電潜像を形成する露光手段、形成された静電潜像をトナーによって現像することによりトナー像を形成する現像手段、及び形成されたトナー像を転写材に転写する転写手段を有する電子写真装置において、

該電子写真感光体の表面層が、フッ素含有樹脂粒子と、下記(i)及び(ii)から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、下記(iii)及び(iv)から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、を含有することを特徴とする電子写真装置：

50

( i )  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が 3.0 以下である下記式 ( 1 ) - 1 又は ( 1 ) - 4 で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

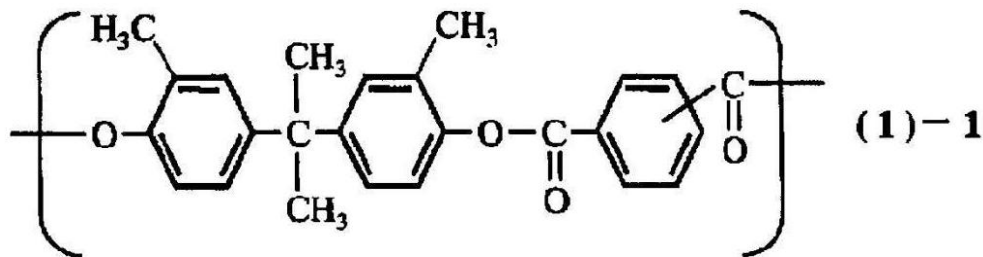
( i i )  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が 3.0 以下である下記式 ( 2 ) - 2 で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂、

( i i i )  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する下記式 ( 1 ) - 1 で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

( i v )  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する下記式 ( 2 ) - 2 で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂。

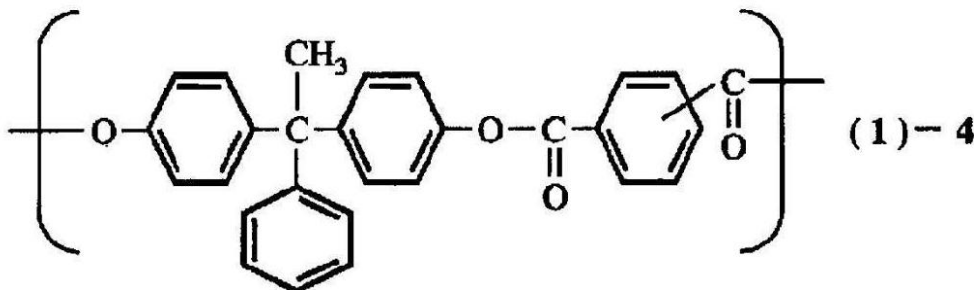
【化 4】

10



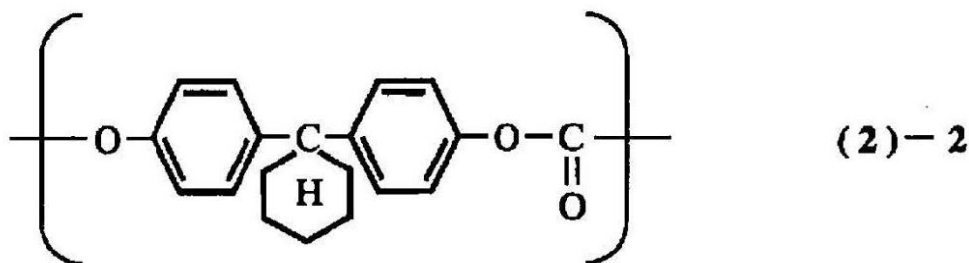
【化 5】

20



【化 6】

30



【請求項 6】

40

前記フッ素含有樹脂粒子が、4 フッ化エチレン樹脂、3 フッ化エチレン樹脂、6 フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2 フッ化 2 塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体から選ばれる請求項 5 に記載の電子写真装置。

【請求項 7】

電子写真感光体の表面層が、更にフッ素含有くし型グラフトポリマーを含有する請求項 5 又は 6 に記載の電子写真装置。

【請求項 8】

電子写真感光体の表面層が、更にヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有する請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

50

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、帯電手段及び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し、詳しくは、特定の帯電手段及び特定の樹脂及びフッ素含有樹脂粒子を含有する表面層を有する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。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来の技術 】

近年、様々な有機光導電性化合物を有する電子写真感光体の開発が盛んに行われている。例えば、米国特許 3 8 3 7 8 5 1 号明細書にはトリアリールピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体が、米国特許 3 8 7 1 8 8 0 号明細書にはペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と 3 - プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層とを含有する感光体が記載されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

有機光導電性化合物は、化合物によって感度を有する波長域が異なり、例えば、特開昭 6 1 - 2 7 2 7 5 4 号公報及び特開昭 5 6 - 1 6 7 7 5 9 号公報には、可視領域に高い感度を有する化合物が開示されており、また、特開昭 5 7 - 1 9 5 6 7 号公報及び特開昭 6 1 - 2 2 8 4 5 3 号公報には、赤外領域に高い感度を有する化合物が開示されている。これらの化合物のうち赤外領域に感度を有するものは、レーザービームプリンター（以下 L B P と略す）や L E D プリンターに使用され、その需要頻度は高くなってきている。

20

## 【 0 0 0 4 】

一方、帯電手段としては、電子写真感光体に接触配置された帯電部材に電圧を印加することによって、電子写真感光体を帯電する接触帯電手段が特開昭 5 7 - 1 7 8 2 6 号公報及び特開昭 5 8 - 4 0 5 6 6 号公報等が開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

接触帯電手段は、コロナ帯電手段に比べ、オゾン発生量が格段に少ない、コロナ帯電手段が帯電器に流す電流の 8 0 % 前後はシールドに流れるため浪費されるのに対して、接触帯電はこの浪費分が無く非常に経済的である等のメリットを持つ。

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、接触帯電手段においては、帯電部材が電子写真感光体に接触しているため、電子写真感光体にはより優れた機械的強度が要求される。また、帯電安定性を向上させる目的で、印加電圧として直流電圧に交流電圧を重ねさせた電圧を用いることが提案されている（特開昭 6 3 - 1 4 9 6 6 8 号公報）が、この帯電方法では、帯電安定性は向上するものの、交流電圧を重ねさせるために電子写真感光体に流れる電流量は大幅に増大する。その結果、電子写真感光体の削れ量が増加し、画像にカブリが発生してしまうという問題が新たに生じ、機械的強度のみならず電氣的強度をも向上させる様々な手段が検討されている。

30

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明が解決しようとしている課題 】

しかしながら、機械的及び電氣的耐久特性の向上により電子写真感光体の表面層の削れ量が減少すると、あるいは削れ量がある程度多くても表面粗さが大きいと、酸化劣化した樹脂及び表面付着物が十分除去しきれなくなることで、感光体表面の抵抗の低下を引き起こし、形成した画像が流れたように不鮮明になる現象（以下画像流れと称す）が生じることがあった。また、表面粗さが大きいと、明部電位が上昇し、画像濃度が低下することがあった。

40

## 【 0 0 0 8 】

この現象は、印加電圧として直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を用いた接触帯電手段を採用した場合に特に顕著に生じ、転写材として十分に吸湿した紙を用いると更に顕著に生じる。

## 【 0 0 0 9 】

50

画像流れを防止する手段として、特開昭62-160458号公報には、低分子量のポリカーボネート樹脂と高分子量のポリカーボネート樹脂の両方を用い、電子写真感光体の劣化した表面層を付着物と共に除去することが記載されているが、上記特定の接触帯電手段を採用した際には、使用に伴う電子写真感光体の表面粗さの増大が特に顕著になるために、十分な効果が得られるものではなかった。

【0010】

本発明の目的は、耐久特性に優れ、しかも画像流れや明部電位の上昇が生じ難い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にある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に従って、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、及び該電子写真感光体に接触配置され、直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を印加されることにより該電子写真感光体を帯電する帯電部材を有する帯電手段を一体に支持し、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において、

該電子写真感光体の表面層が、フッ素含有樹脂粒子と、下記(i)及び(ii)から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、下記(iii)及び(iv)から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、を含有することを特徴とするプロセスカートリッジが提供される：

(i)  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が3.0以下である下記式(1)-1又は(1)-4で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

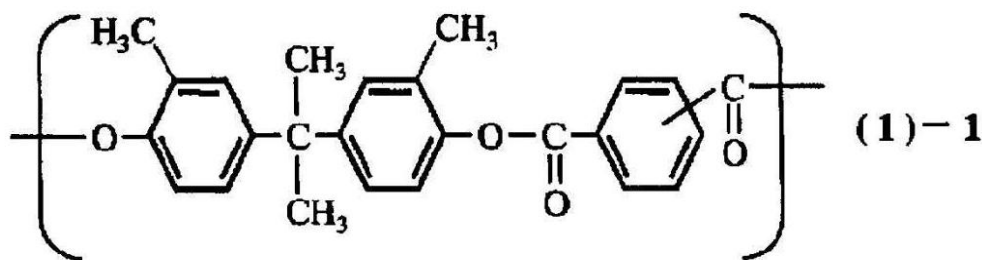
(ii)  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が3.0以下である下記式(2)-2で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂、

(iii)  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する下記式(1)-1で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

(iv)  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する下記式(2)-2で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂。

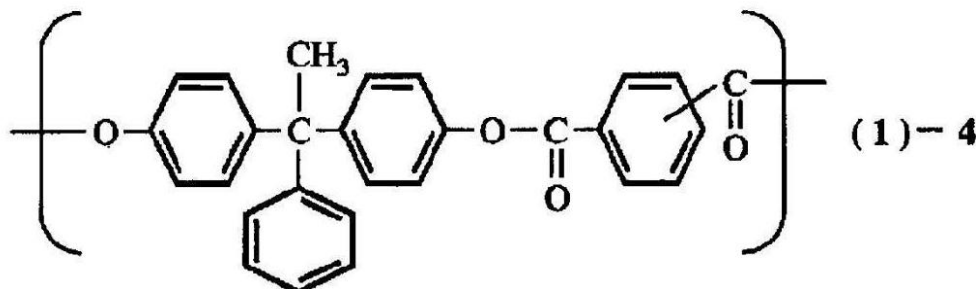
【0012】

【化7】



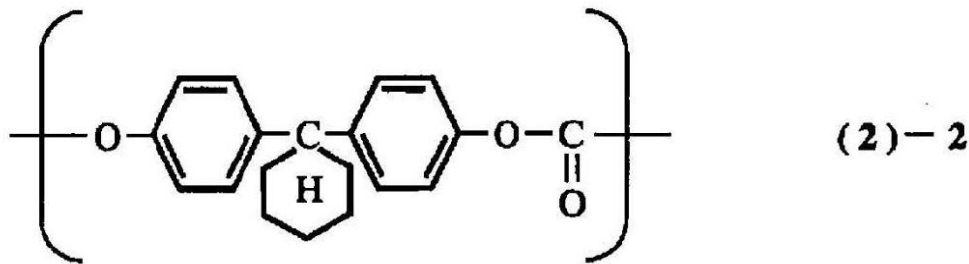
【0013】

【化8】



【0014】

【化9】



## 【0015】

10

また、本発明に従って、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体に接触配置され、直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を印加されることにより該電子写真感光体を帯電する帯電部材を有する帯電手段、帯電された電子写真感光体を露光することにより静電潜像を形成する露光手段、形成された静電潜像をトナーによって現像することによりトナー像を形成する現像手段、及び形成されたトナー像を転写材に転写する転写手段を有する電子写真装置において、

該電子写真感光体の表面層が、フッ素含有樹脂粒子と、下記(i)及び(ii)から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、下記(iii)及び(iv)から選ばれる少なくとも一方の樹脂と、を含有することを特徴とする電子写真装置が提供される：

(i)  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が3.0以下である上記式(1)-1又は(1)-4で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

20

(ii)  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有し、且つ、分散度が3.0以下である上記式(2)-2で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂、

(iii)  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する上記式(1)-1で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂、

(iv)  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する上記式(2)-2で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂。

## 【0016】

本発明に用いられる電子写真感光体は、表面層を形成する樹脂として特定の分子量及び特定の構造を有する樹脂及びフッ素含有樹脂粒子とを使用することにより、優れた耐久性を保ちつつ、しかも画像流れや明部電位の上昇が生じ難い電子写真特性を持っているものである。

30

## 【0017】

このような顕著な効果が得られる理由は定かではない。しかしながら、フッ素含有樹脂粒子自体が優れた離型性を有することに加え、摩耗性に優れた比較的分子量の小さい樹脂と摩擦係数を減少させるのに有効なフッ素含有樹脂粒子とを組み合わせる使用することにより、従来の電子写真感光体に比べて、削れた表面がより平滑になっていることが確認されている。その結果、画像流れの一因となっていると考えられている表面付着物が付き難くなり、露光光も散乱され難く、電子写真感光体の静電容量も不均一に成り難くなるものと推定される。

40

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

## 【0019】

本発明に用いられるポリアリレート樹脂及びポリカーボネート樹脂は、上記式(1)-1又は(1)-4、及び(2)-2で示される構成単位から選ばれる少なくとも一方の樹脂で  $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有するが、特には  $1.0 \times 10^4 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が  $7.5 \times 10^3$  より小さいと、強度低下が大きすぎて繰り返し使用により傷が発生し易く、更に

50

はその影響のために画像流れに対する効果も不十分となる。また、重量平均分子量が  $3.7 \times 10^4$  より大きいと、適度な摩耗性を付与できなくなり、画像流れに対する効果が不十分となる。

【0020】

これらの樹脂の分散度としては3.0以下が必須で、好ましくは2.6以下である。分散度が3.0より大きくなると、分子量のより小さいものの割合が大きくなるために強度低下を引き起こして、その結果繰り返し使用により傷が発生し易く、更にはその影響のため画像流れに対する効果も不十分となり易い。ここでいう分散度とは、重量平均分子量/数平均分子量で表わされる値である。

【0021】

本発明における分子量は、ポリスチレンを標準物質として用いたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される。より詳細な測定条件の例を以下に示す。

【0022】

装置：HLC-8120（東ソー（株）製）

カラム：TSK gel Super HM-M

6mm I.D. × 15cm（東ソー（株）製）2本

標準物質：ポリスチレン（東ソー（株）製）

試料：樹脂1重量部/テトラヒドロフラン1000重量部

流速：0.6ml/min

溶媒：テトラヒドロフラン

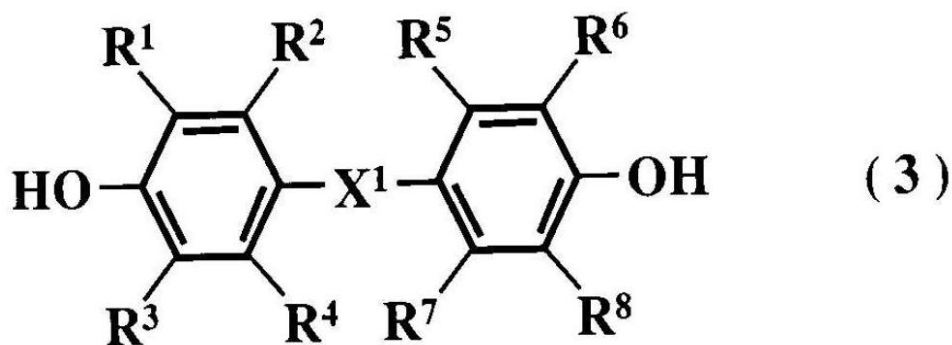
温度：40

検出器：RI、UV（254nm）

本発明において用いられる式（1）で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂は、下記式（3）で示されるビスフェノールを通常溶解性を上げるためテレフタル酸塩化物/イソフタル酸塩化物の混合物とアルカリの存在下において、溶媒/水混合系中で攪拌し、界面重合することによって合成することができる。

【0023】

【化10】



【0024】

式中、 $X^1$  は  $-CR^{13}R^{14}-$ （ $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は同一又は異なって、水素原子、トリフルオロメチル基、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基である）、置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、置換もしくは無置換の、 $-$ アルキレン基、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$  又は  $-SO_2-$  であり、 $R^1 \sim R^8$  は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基である。

【0025】

テレフタル酸塩化物とイソフタル酸塩化物の比率は、その重合体の溶解性を考慮して適

10

20

30

40

50

宜決定される。但し、いずれかの塩化物が、30mol%以下になると合成した重合体の溶解性が極端に低下するので注意が必要である。通常は、1/1の比率で合成するのが好ましい。

【0026】

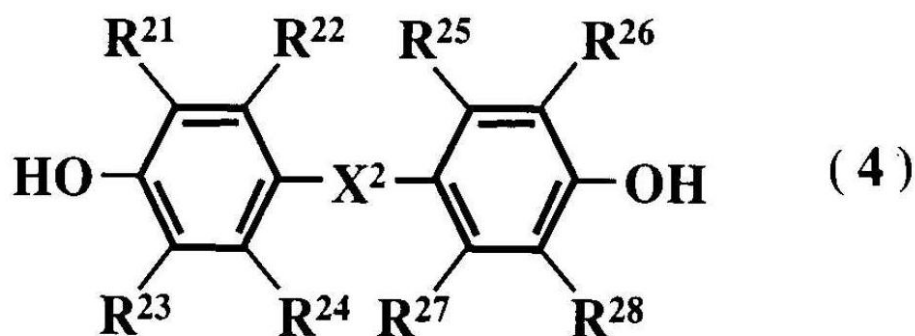
また、本発明においては、式(1)で示される構成単位が同一のもので構成される重合体でも、二種類以上の式(1)で示される別種の構成単位からなる共重合体でもよい。更には、式(1)で示される構成単位を有する樹脂を二種以上ブレンドしてもよい。

【0027】

本発明に用いられる式(2)で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂は、下記式(4)で示されるビスフェノールを、通常、アルカリの存在下でホスゲンを作用させて重合することによって合成することができる。

【0028】

【化11】



【0029】

式中、 $X^2$  は  $-CR^{29}R^{30}-$  ( $R^{29}$  及び  $R^{30}$  は同一又は異なって、水素原子、トリフルオロメチル基、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基である)、置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、置換もしくは無置換の、 $-$ アルキレン基、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$  又は  $-SO_2-$  であり、 $R^{21} \sim R^{28}$  は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基又は置換もしくは無置換のアリール基である。

【0030】

また、本発明においては、式(2)で示される構成単位が同一のもので構成される重合体でも、二種類以上の式(2)で示される別種の構成単位からなる共重合体でもよい。更には、式(2)で示される構成単位を有する樹脂を二種以上ブレンドしてもよい。

【0031】

本発明においては、膜強度の向上のために分子量の比較的大きい樹脂を混合して用いる。用いる樹脂としては、上記式(1)-1で示される構成単位を有するポリアリレート樹脂及び式(2)-4で示される構成単位を有するポリカーボネート樹脂から選ばれる少なくとも一方の樹脂で  $5.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$  の重量平均分子量を有する。更に、必要に応じてその他の樹脂と混合して用いても良い。 $7.5 \times 10^3 \sim 3.7 \times 10^4$  の重量平均分子量を有する本発明の樹脂とそれ以外の樹脂とを混合する場合は、本発明の樹脂が樹脂全重量に対して20重量%以上含まれていることが好ましく、30重量%以上含まれていることがより好ましい。20重量%より少ないと適度な摩耗性を付与し難くなり、画像流れに対する効果が不十分となり易い。

【0032】

本発明に用いるフッ素含有樹脂粒子としては、4フッ化エチレン樹脂、3フッ化エチレン樹脂、6フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2フッ化2塩化エチレン樹脂及びこれら共重合体から選ばれる一種類又は二種類以上を適宜選択す



るのが好ましいが、特に4フッ化エチレン樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂の分子量は適宜選択することができ、特に制限されるものではない。

【0033】

フッ素含有樹脂粒子の含有量は、粒子を含有する層中の全固形分に対して0.1~50重量%であることが好ましく、特に0.2~30重量%であることが好ましい。含有量が0.1重量%未満ではフッ素含有樹脂粒子による効果が十分でなくなり易く、50重量%を超えると塗布液の長期安定性が悪化したり、光透過性の低下やキャリアの移動性の低下を招き易くなる。

【0034】

フッ素含有樹脂粒子の一次粒径は0.3  $\mu\text{m}$ 以下、特に0.05  $\mu\text{m}$ ~0.3  $\mu\text{m}$ 、更には0.08  $\mu\text{m}$ ~0.3  $\mu\text{m}$ にすることが好ましい。フッ素含有樹脂粒子の一次粒径が0.3  $\mu\text{m}$ より大きいと、本発明においては、分子量の比較的小さい樹脂を用いるため、塗布液中でのフッ素含有樹脂粒子の沈降が起こり易くなり、塗料の長期安定性や塗工性が悪化するという弊害が発生し易くなる。一方、粒径が0.05  $\mu\text{m}$ に満たないと、粒子を添加することによる効果を得にくくなる。

【0035】

本発明においては、フッ素含有樹脂粒子の分散性を向上させるために、フッ素含有くし型グラフトポリマーを用いるとより好ましい。フッ素含有くし型グラフトポリマーは、各分子鎖の片末端に重合性の官能基を有する分子量が1000~10000程度の比較的低分子量のマクロモノマーとフッ素含有重合性モノマーを共重合して得られるものであり、フッ素含有重合体の幹にマクロモノマーの重合体が板状にぶら下がった構造を有している。マクロモノマーには、グラフトポリマーを添加する樹脂と親和性の有るものが選択され、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステルあるいはスチレン化合物等の重合体や共重合体を用いられる。フッ素含有重合性モノマーとしては、以下に示される様な側鎖にフッ素原子を有する重合性モノマーの1種あるいは2種以上が用いられるが、これに限定されるものではない。

【0036】

【表1】

10

20

例 1	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}_a \\    \\  \text{CH}_2=\text{C} \\    \\  \text{C}-\text{OCH}_2\text{CF}_3 \\     \\  \text{O}  \end{array}  $
例 2	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}_a \\    \\  \text{C}-\text{NHCH}_2\text{CF}_3 \\     \\  \text{O}  \end{array}  $
例 3	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}_a \\    \\  \text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1} \\     \\  \text{O}  \end{array}  $
例 4	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}_a \\    \\  \text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1} \\     \\  \text{O}  \end{array}  $
例 5	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}_a \\    \\  \text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\     \quad \quad \quad   \\  \text{O} \quad \quad \quad \text{(F)}_m \\  \quad \quad \quad \text{(R}_b)_k  \end{array}  $
例 6	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}_a \\    \\  \text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4 \\     \quad \quad \quad   \\  \text{O} \quad \quad \quad \text{(F)}_m \\  \quad \quad \quad \text{(R}_b)_k  \end{array}  $

## 【 0 0 3 7 】

式中、 $\text{R}_a$  は水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}_b$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトリル基を示し、その数種類の組み合わせでもよい。 $n$  は 1 以上の整数、 $m$  は 1 ~ 5 の整数、 $k$  は 1 ~ 4 の整数を示し、 $m + k = 5$  である。

## 【 0 0 3 8 】

上記アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

## 【0039】

フッ素含有くし型グラフトポリマー中におけるフッ素含有モノマー残基の含量は、フッ素含有くし型グラフトポリマー中に5～90重量%が好ましく、10～70重量%がより好ましい。フッ素含有モノマー残基の含量が5重量%よりも少ないと疎水化の改質効果は充分に発揮できず、またフッ素含有モノマー残基の含量が90重量%を超えるとマクロモノマーとの溶解性が悪くなる。

## 【0040】

フッ素含有くし型グラフトポリマーの含有量は、フッ素含有樹脂粒子の0.01～20重量%であることが好ましく、特に0.1～10重量%であることが好ましい。0.01重量%未満では分散性改質効果が充分でなく、20重量%を超えるとグラフトポリマーが塗膜のバルク中にも存在するようになるため樹脂との相溶性の問題から、繰り返し電子写真プロセスを行ったとき残留電位の蓄積が生じ易くなる。

10

## 【0041】

本発明においては、表面層に酸化防止剤を添加するとより好ましい。酸化防止剤を添加することにより、画像流れ発生の主要原因である表面付着物や樹脂の酸化劣化を抑えることができるため、画像流れの発生をより効果的に防ぐことができる。

## 【0042】

本発明に用いられる酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が特に好ましい。これらは一種類で用いてもよいが、特にヒンダードフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤を組み合わせる用いるのが良い。

20

## 【0043】

酸化防止剤の含有量は、少なすぎると画像流れへの効果が不十分となり、多すぎると残留電位の上昇等の電子写真特性の悪化を招くため、適切な量を選択する必要がある。具体的には、樹脂に対して0.01～30重量%であることが好ましく、特に0.1～20重量%であることが好ましい。

## 【0044】

以下、本発明に用いられる電子写真感光体の構成について説明する。

## 【0045】

本発明における電子写真感光体は、感光層が電荷輸送材料と電荷発生材料とを同一の層に含有する単層型であっても、電荷輸送材料を含有する電荷輸送層と電荷発生材料を含有する電荷発生層に分離した積層型でもよいが、電子写真特性的には積層型であることが好ましい。更には、電荷発生層上に電荷輸送層を有し、電荷輸送層が表面層であることが好ましい。以下この形態を例にとり説明する。

30

## 【0046】

使用する導電性支持体は、導電性を有するものであればよく、アルミニウム及びステンレス等の金属、あるいは導電層を設けた金属、紙及びプラスチック等が挙げられ、形状はシート状及び円筒状等が挙げられる。

## 【0047】

露光が可干渉光である場合は、散乱による干渉縞防止又は支持体の傷の被覆を目的とした導電層を導電性支持体上に設けてもよい。導電層は、カーボンブラック及び金属粒子等の導電性粉体を樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は、5～40 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは10～30 $\mu\text{m}$ である。

40

## 【0048】

導電性支持体と感光層の間に接着機能を有する中間層を設けてもよい。中間層の材料としては、例えば、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン及びポリエーテルウレタン等が挙げられる。これらは、適当な溶剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は、0.05～5 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.3～1 $\mu\text{m}$ である。

## 【0049】

電荷発生層は、電荷発生材料を0.3～4倍量の適当な樹脂及び溶剤と共にホモジナイ

50

ザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル及び液衝突型高速分散機等の方法で均一に分散した、分散液を塗布し、乾燥することによって形成される。

【0050】

用いられる電荷発生材料としては、例えば、セレン-テルル、ビリリウム、チアビリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドン及び非対称キノシアニン系等の各顔料が挙げられる。電荷発生層の膜厚は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0051】

電荷輸送層は、主として電荷輸送材料、本発明の樹脂及びフッ素含有樹脂粒子とを溶剤中に溶解及び分散した塗布液を塗工し、乾燥することによって形成する。塗布液の調合方法としては、電荷輸送材料、本発明の樹脂及びフッ素含有樹脂粒子とを溶剤中に同時に溶解及び分散する方法、及び樹脂とフッ素含有樹脂粒子とを予め溶解及び分散して塗布液を作成し、電荷輸送材料を溶解した塗布液と混合する方法等が挙げられる。塗布液の作成にあたっては、単なる攪拌混合でも良いが、必要に応じて、ボールミル、ロールミル、サンドミル及び高压分散機等の分散手段を用い、フッ素含有樹脂粒子の一次粒子が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように調合する。

【0052】

用いられる電荷輸送材料としては、例えば、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物及びチアゾール系化合物等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は、 $0.5\sim 2$ 倍量の樹脂と組み合わせられる。電荷輸送層の膜厚は、 $5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $15\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0053】

本発明に用いられる帯電手段を有する帯電部材は、電子写真感光体に接触配置され、直流電流に交流電圧を重ねた電圧を印加される接触帯電部材であれば特に限定されるものではなく、ローラー状、ブレード状及びブラシ状等いずれのものでもよい。また、帯電部材に印加される電圧は、直流電圧は絶対値で $200\sim 2000\text{ V}$ であることが好ましく、交流電圧はピーク間電圧が $400\sim 4000\text{ V}$ で、周波数が $200\sim 3000\text{ Hz}$ であることが好ましい。

【0054】

露光手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段も特に限定されるものではない。

【0055】

図1に本発明のプロセカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

【0056】

図1において、1はドラム状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0057】

形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期して取り出されて給紙された転写材7に、感光体1の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段6により順次転写されていく。

【0058】

トナー画像の転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリント

10

20

30

40

50

アウトされる。

#### 【 0 0 5 9 】

像転写後の感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9 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 10 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、本発明においては、一次帯電手段 3 が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段であるので、前露光は必ずしも必要ではない。

#### 【 0 0 6 0 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 等の構成要素のうち、複数のものを容器 11 に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在な構成にする。例えば、一次帯電手段 3、現像手段 5 及びクリーニング手段 9 の少なくとも一つを感光体 1 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 12 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジとすることができる。

#### 【 0 0 6 1 】

また、露光光 4 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、センサーで原稿を読取り、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 アレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

#### 【 0 0 6 2 】

#### 【 実施例 】

以下、実施例に従って説明する。また、実施例中の「部」は重量部を示す。

#### 【 0 0 6 3 】

##### （ 実施例 1 ）

30 mm、長さ 254 mm のアルミニウムシリンダーを支持体とし、その上に以下の材料より構成される塗布液を浸漬法で塗布し、140 で 30 分間熱硬化することによって、膜厚が 15  $\mu$ m の導電層を形成した。

#### 【 0 0 6 4 】

導電性顔料	: SnO <sub>2</sub> コート処理硫酸バリウム	10 部
抵抗調節用顔料	: 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	20 部
( 重量比 0.2 / 0.8 )		

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 / n - ブタノール 30 部の混合溶媒に溶解した溶液を浸漬法で塗布し、乾燥することによって、膜厚が 0.5  $\mu$ m の中間層を形成した。

#### 【 0 0 6 5 】

次に、CuK 特性 X 線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  の  $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$  及び  $27.1^\circ$  に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアン (TiOPc) 4 部とポリビニルブチラール (商品名: エスレック BM2、積水化学製) 2 部及びシクロヘキサノン 60 部を 1 mm 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。これを浸漬法で塗布し、乾燥することによって、膜厚が 0.3  $\mu$ m の電荷発生層を形成した。

#### 【 0 0 6 6 】

次に、4 フッ化エチレン樹脂粒子 (商品名: ルブロン L - 2、ダイキン製) 10 部と表 1 の条件 No. 1 に記載の樹脂 10 部とフッ素含有くし型グラフトポリマー (商品名: GF300、東亜化成製) 0.07 部とをモノクロロベンゼン 60 部とを充分混合した後、高圧分散機にて分散して 4 フッ化エチレン樹脂粒子液を調製した。このときの 4 フッ化エチレン樹脂粒子の一次粒径を粒度分布測定装置 (堀場製作所製) にて測定したところ、粒

10

20

30

40

50

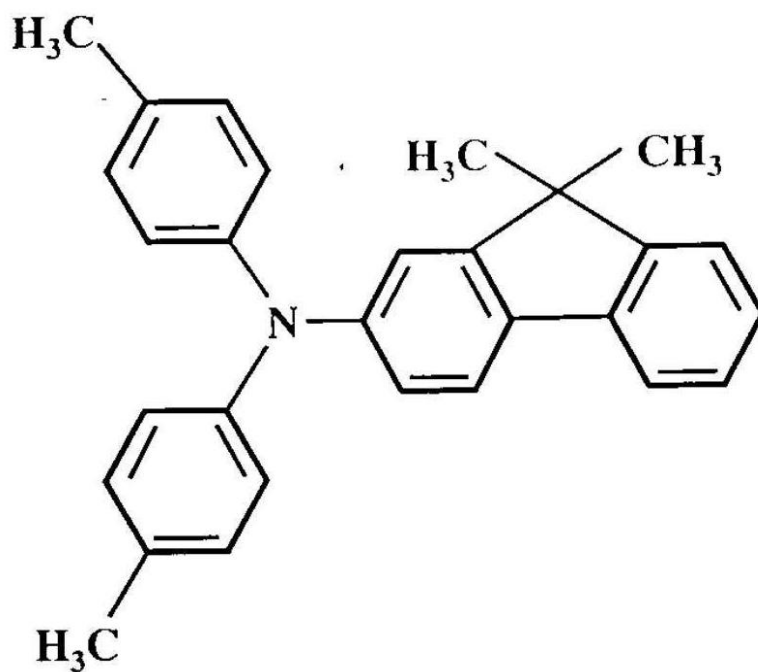
径は 0.25 μm であった。

【0067】

次に、下記式で示されるアミン化合物 9 部、

【0068】

【化 1.2】



10

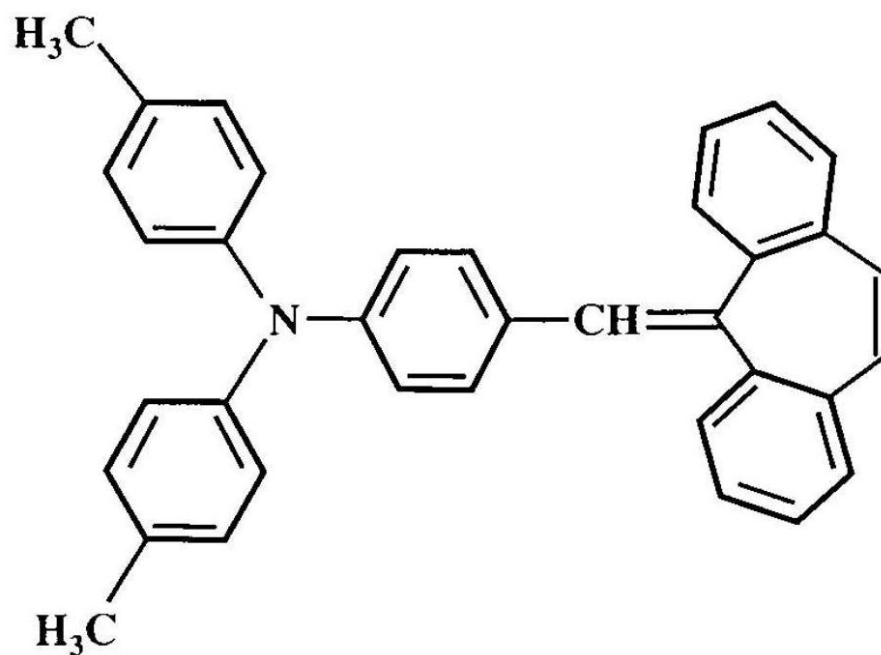
20

【0069】

下記式で示されるアミン化合物 1 部、

【0070】

【化 1.3】



30

40

【0071】

と表 1 の条件 No. 1 に記載の樹脂 10 部と前述の 4 フッ化エチレン樹脂粒子分散液 5 部

50

とをモノクロロベンゼン 50 部 / ジクロロメタン 50 部の混合溶媒に溶解した。この樹脂の重量平均分子量及び分散度を測定したところ、それぞれ 10000 及び 2.4 であった。なお、これは表 2 の条件 No. 1 に相当する。

【0072】

この塗布液を浸漬法で塗布し、120 で 2 時間乾燥することによって、膜厚が 25  $\mu$ m の電荷輸送層を形成した。

【0073】

次に、評価について説明する。装置は、一次帯電部材として接触帯電ローラーを有するヒューレットパッカード製 LBP「レーザージェット 4 plus」（プロセススピード 71 mm/sec）を改造して用いた（直流電圧：-700 V、交流電圧のピーク間電圧：1.6 KV、周波数：1 KHz）。改造は、一次帯電の制御を定電流制御から定電圧制御とした。

【0074】

作成した電子写真感光体を用い、この装置で 28 / 90 % RH の環境下で通紙耐久試験を行った。画像は A4 で、印字率 4 % の格子パターンとした。また、シーケンスはプリント 1 枚ごとに 1 回停止する間欠モードとした。トナーが無くなったならば補給し、画像に問題が発生するまで繰り返しプリントし、問題が発生したときの枚数を記録した。なお観察は目視とした。また、作成した電子写真感光体の外観をチェックして塗工ムラ、欠陥が有るかどうかを確認した。

【0075】

次に、前述の改造装置を用いて 33 / 95 % RH の環境下で吸湿量 10 % の紙（吸湿量は Infrared Engineering 製 MOISTREX MX5000 を用いて測定した）を使用して連続通紙の繰り返し使用の耐久を 2000 枚行い、画像流れの評価を行った。画像は A4 で、印字率 4 % の E 文字パターンとして、評価は初期、2000 枚及び 2000 枚耐久後 24 時間放置での E 文字画像を目視して画像流れの発生していないものを、画像流れは発生しているが文字は判別できるものを、文字が何か判別できないものを x、文字が完全に消えてしまっているものを xx として行った。その結果を表 3 に示す。

【0076】

また、前述の改造装置の交流電圧のピーク間電圧を 1.9 KV とし、15 / 10 % RH の環境下で通紙耐久試験を行った。画像は A4 で、印字率 4 % の格子パターンとした。また、シーケンスはプリント 1 枚ごとに 1 回停止する間欠モードとした。耐久は 5000 枚まで行い、画像に問題が発生した場合は、問題が発生したときの枚数を記録した。なお観察は目視とした。また、初期の明部電位及び 5000 枚耐久後の明部電位を測定した。その結果を表 3 に示す。

【0077】

（実施例 2 ~ 6）

電荷輸送層用の樹脂として、表 2 の条件 No. 2 ~ 6 に記載の樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 3 に示す。

【0078】

（実施例 7）

電荷発生層までは実施例 1 と同様にして形成した。

【0079】

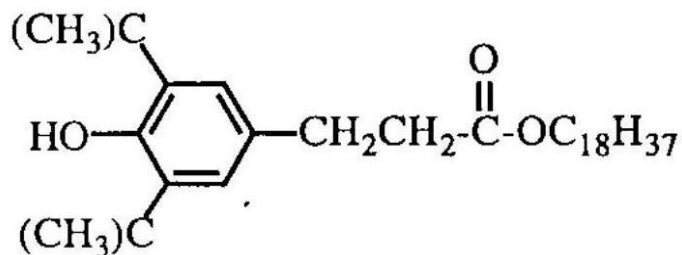
電荷輸送層形成工程として 4 フッ化エチレン樹脂粒子（商品名：ルブロン L-2、ダイキン製）10 部、表 1 の条件 No. 5 に記載の樹脂 10 部及びフッ素含有くし型グラフトポリマー（商品名：GF300、東亜化成製）0.07 部をモノクロロベンゼン 60 部と充分混合した後、高圧分散機にて分散して 4 フッ化エチレン樹脂粒子分散液を調製した。このときの 4 フッ化エチレン樹脂粒子の一次粒径を粒度分布測定装置（堀場製作所製）にて測定したところ、粒径は 0.18  $\mu$ m であった。

【0080】

次に、実施例 1 で用いたアミン化合物を 9 部、1 部の計 10 部と表 2 の条件 No. 3 に記載の樹脂 10 部、前述の 4 フッ化エチレン樹脂粒子分散液 15 部及び下記式で示されるヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.4 部

【0081】

【化 14】



10

【0082】

とをモノクロロベンゼン 50 部 / ジクロロメタン 50 部の混合溶媒に溶解した。この塗布液を浸漬法で塗布し、120℃で2時間乾燥することによって、膜厚が 25 μm の電荷輸送層を形成した。

【0083】

得られた電子写真感光体を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 3 に示す。

【0084】

(実施例 8)

電荷輸送層用の樹脂として表 1 の条件 No. 2 に記載の樹脂を用い、フッ素含有樹脂粒子として実施例 7 に記載の 4 フッ化エチレン樹脂粒子分散液 25 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 3 に示す。

【0085】

(実施例 9)

一次粒径が 0.35 μm の 4 フッ化エチレン樹脂粒子を用いた以外は、実施例 6 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 3 に示す。

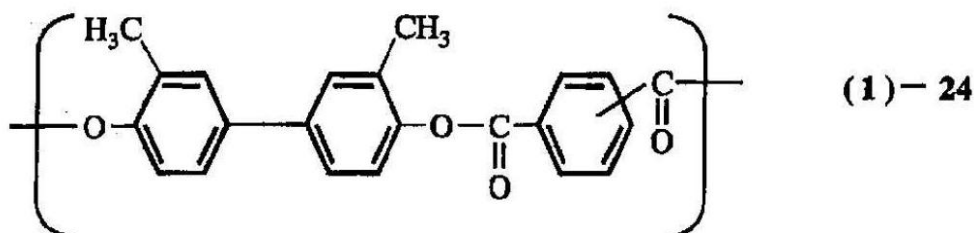
【0086】

(参考例 1)

電荷輸送層用の樹脂として、式 (1) - 1 : 下記式 (1) - 24 で示される構成単位を 70 : 30 (モル分率) で混合した樹脂 (重量平均分子量 25000、分散度 3.4) を用いた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 3 に示す。

【0087】

【化 15】



(1)-24

40

【0088】

【表 2】



表 1

条件 No.	構成単位		構成単位		重量平均 分子量	分散度
	使用 モノマー	樹脂中の モル分率	使用 モノマー	樹脂中の モル分率		
1	構成単位例 (1)-1	100	—	—	10000	2.4
2	構成単位例 (1)-4	100	—	—	18000	2.2
3	構成単位例 (2)-2	100	—	—	12000	1.9
4	構成単位例 (1)-1	100	—	—	75000	—
5	構成単位例 (2)-2	100	—	—	50000	—

10

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

表 2

条件 No.	樹脂 1 (分子量小)		樹脂 2 (分子量大)	
	使用樹脂 ( 表 1 中条件 No. )	使用比率 ( 重量% )	使用樹脂 ( 表 1 中条件 No. )	使用比率 ( 重量% )
1	1	6 0	4	4 0
2	2	5 0	4	5 0
3	3	4 0	5	6 0
4	3	7 0	4	3 0
5	1	3 0	5	7 0
6	2	4 0	5	6 0

20

式 (1) で示される重合体のテレフタル酸塩化物とイソフタル酸塩化物の混合比はモル比で 1 : 1 とした。

【 0 0 9 0 】

【 表 4 】

30

表 3

	通紙耐久限界値	塗工性	画像流れ評価			5000枚 通紙耐久試験	初期明部電位 (V)	耐久後明部電位 (V)
			初期	2000枚	2000枚後 24時間放置			
実施例 1	2.0万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-170	-160
2	2.0万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-170	-175
3	1.9万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-180	-175
4	1.9万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-175	-170
5	1.8万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-180	-170
6	1.9万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-170	-180
7	2.5万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-170	-175
8	2.2万枚でカブリ発生	良好	○	○	○	良好	-170	-180
9	1.6万枚でカブリ発生	僅かな塗工 ムラ発生	○	○	△	良好	-180	-185
参考例 1	1.9万枚でカブリ発生	良好	○	○	△	良好	-175	-180

## 【0091】

(比較例1)

電荷輸送層用の樹脂として、式(1)-1で示される樹脂(重量平均分子量45000、分散度測定不可)のみを用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表4に示す。

## 【0092】

(比較例2)

電荷輸送層用の樹脂として、下記式(2)-1で示される樹脂(重量平均分子量35000、分散度2.0)を用い、フッ素含有樹脂粒子を用いなかった以外は、実施例1と同

10

20

30

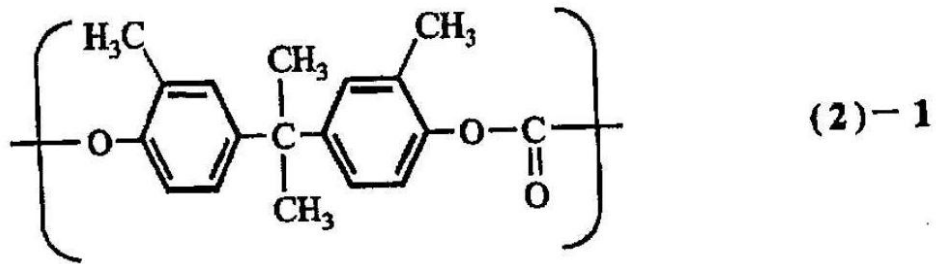
40

50

様にして電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 3 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 9 4 】

( 比較例 3 )

電荷輸送層用の樹脂として、式 ( 1 ) - 1 で示される樹脂 ( 重量平均分子量 3 5 0 0 0 、分散度 2 . 8 ) を用い、フッ素含有樹脂粒子を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 5 】

( 比較例 4 )

電荷輸送層用の樹脂として、式 ( 1 ) - 1 で示される樹脂 ( 重量平均分子量 6 0 0 0 、分散度 1 . 7 ) のみを用いた以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 9 6 】

( 比較例 5 )

フッ素含有樹脂粒子を用いなかった以外は、実施例 2 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 7 】

【 表 5 】

表 4

比較例	通紙耐久限界値	塗工性	画像流れ評価			5000 枚 通紙耐久試験	初期明部電位 ( V )	耐久後明部電位 ( V )
			初期	2000 枚	2000 枚後 24 時間放置			
1	2.4 万枚でカブリ発生	良好	○	×	×	良好	-185	-190
2	0.8 万枚でカブリ発生 0.3 万枚で傷発生	良好	○	○	×	3000 枚より 画像濃度低下	-170	-230
3	1.6 万枚でカブリ発生 1.5 万枚で傷発生	良好	○	△	×	3500 枚より 画像濃度低下	-175	-230
4	0.8 万枚でカブリ発生 0.2 万枚で傷発生	良好	○	△	×	3500 枚より 画像濃度低下	-175	-240
5	1.5 万枚でカブリ発生 1.1 万枚で傷発生	良好	○	△	×	3500 枚より 画像濃度低下	-180	-245

【 0 0 9 8 】

【 発 明 の 効 果 】

以上のように、本発明によれば、優れた耐久特性を保ちつつ、しかも画像流れや明部電位の上昇が生じ難い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が可能となった。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明のプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【 符 号 の 説 明 】

10

20

30

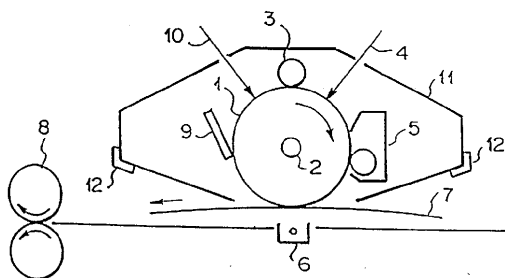
40

50

- 1 感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ容器
- 12 案内手段

10

【図 1】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 木村 史郎

審判官 浅野 美奈

審判官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開平10-73946(JP,A)  
特開平07-281462(JP,A)  
特開平10-104865(JP,A)  
特開平07-244388(JP,A)  
特開平10-83094(JP,A)  
特開平10-73933(JP,A)  
特開平07-92703(JP,A)  
特開平07-295271(JP,A)  
特開平07-311470(JP,A)  
特開平07-295278(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G5/00-5/147