

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4229352号
(P4229352)

(45) 発行日 平成21年2月25日(2009.2.25)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 5/05 (2006.01)

G03G 5/05 101

G03G 5/147 (2006.01)

G03G 5/05 102

G03G 5/147 502

請求項の数 12 (全 26 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2000-904 (P2000-904) | (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 |
| (22) 出願日 | 平成12年1月6日(2000.1.6) | (74) 代理人 | 100065385 弁理士 山下 橿平 |
| (65) 公開番号 | 特開2000-258932 (P2000-258932A) | (72) 発明者 | 丸山 晶夫 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 |
| (43) 公開日 | 平成12年9月22日(2000.9.22) | (72) 発明者 | 植松 弘規 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 |
| 審査請求日 | 平成18年11月29日(2006.11.29) | (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 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-1103 | | |
| (32) 優先日 | 平成11年1月6日(1999.1.6) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子写真感光体、該電子写真感光体の製造方法、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

(57) 【特許請求の範囲】

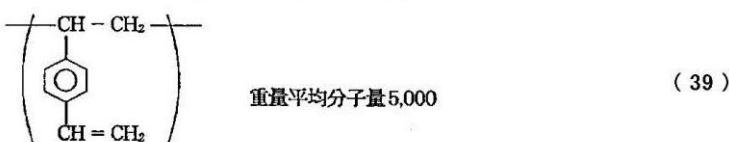
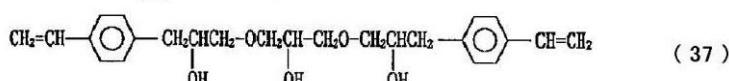
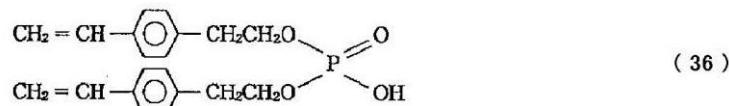
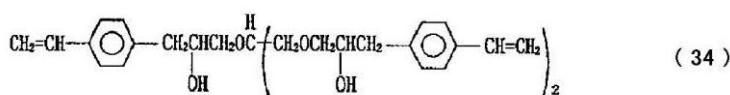
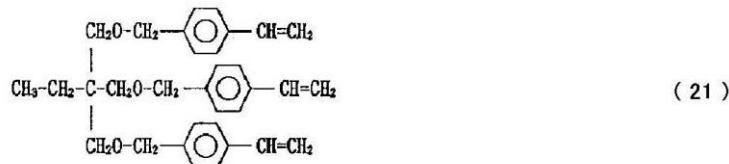
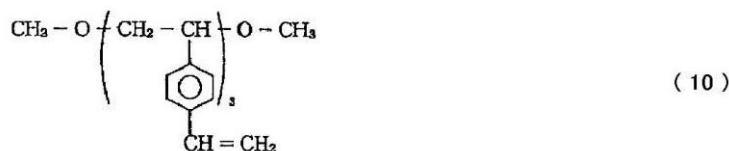
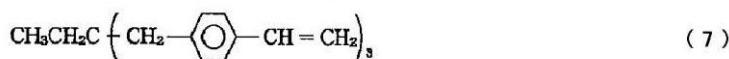
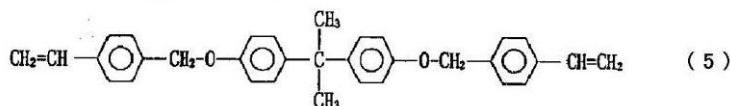
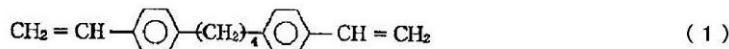
【請求項1】

支持体及び該支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が、

電荷輸送物質、並びに、

下記化合物(1)、(5)、(7)、(10)、(21)、(34)、(36)、(37)又は(39)を放射線照射により硬化した樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【外1】



【請求項 2】

前記感光層が電荷発生層及び電荷輸送層を有し、該電荷輸送層が前記表面層であり、該電荷輸送層が、

前記電荷輸送物質、並びに、

前記化合物(1)、(5)、(7)、(10)、(21)、(34)、(36)、(37)又は(39)を放射線照射により硬化した樹脂を含有する請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

支持体及び該支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法において、

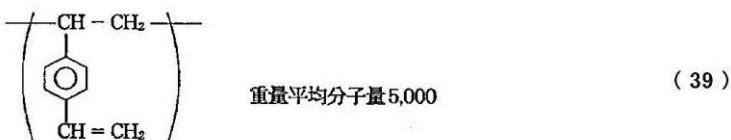
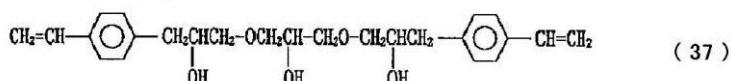
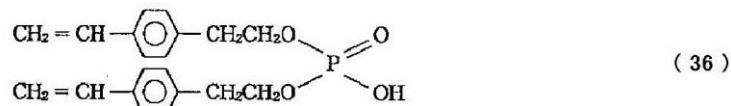
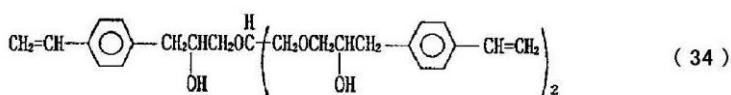
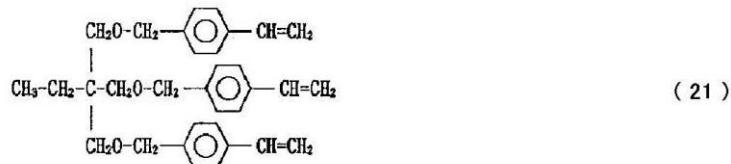
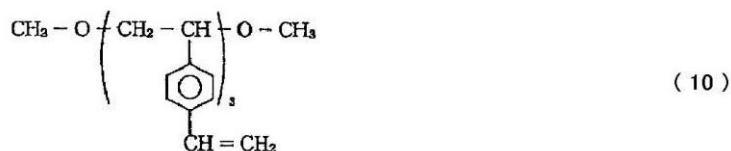
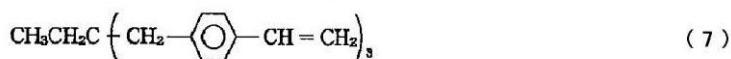
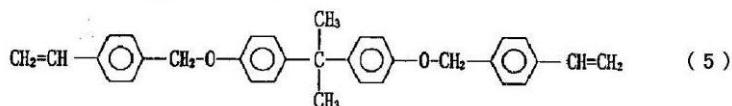
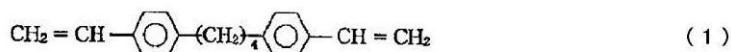
該製造方法が、該電子写真感光体の表面層として、電荷輸送物質を含有する層を形成する工程を有し、

該工程が、

(i) 電荷輸送物質、並びに、下記化合物(1)、(5)、(7)、(10)、(21)、(34)、(36)、(37)又は(39)を含有する溶液の塗布膜を形成する工程と、

(ii) 該塗布膜に放射線を照射することにより該化合物を硬化する工程とを有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【外 2】



【請求項 4】

前記放射線が電子線である請求項3に記載の電子写真感光体の製造方法。 30

【請求項 5】

前記電子線の加速電圧が250kV以下である請求項4に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】

前記加速電圧が150kV以下である請求項5に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 7】

前記電子線の線量が1~100Mradである請求項3~6のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 8】

前記線量が3~50Mradである請求項7に記載の電子写真感光体の製造方法。 40

【請求項 9】

前記工程(i)と前記工程(ii)との間に、前記塗布膜の乾燥工程を有し、該乾燥工程が窒素雰囲気下で行われる請求項3~8のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 10】

前記工程(ii)が窒素雰囲気下で行われる請求項3~9のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 11】

請求項1又は2に記載の電子写真感光体と、帶電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着

脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 1 2】

請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【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、その製造方法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し、詳しくは特定の樹脂を含有する表面層を有する電子写真感光体、その製造方法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。 10

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真感光体に用いられる材料として、有機光導電物質が、その無公害性や高生産性といった利点を有するため広く利用されている。これらの電子写真感光体は、電気的及び機械的特性の双方を満足するために電荷発生層と電荷輸送層を積層した機能分離型の感光体として利用される場合が多い。

【0003】

一方、当然のことながら、電子写真感光体には適用される電子写真プロセスに応じた感度や電気的特性、更には光学的特性を備えていることが要求される。 20

【0004】

特に、繰り返し使用される感光体の表面層には、帯電、露光、トナー現像、紙への転写及びクリーニングといった様々な電気的及び機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。具体的には、感度の低下、帯電能の低下及び残留電位の増加、更には表面の摩耗や傷などに対する耐久性が要求される。加えて、トナー像の転写性や転写後の残留トナーのクリーニング性に優れていることが要求され、そのためには表面エネルギーが小さく、また滑り性が高いことが必要であり、かつこれが繰り返し使用時にも性能が低下しないことが望まれる。

【0005】

有機光導電物質を用いた電子写真感光体は、上記特性、特に耐久性を満足することが困難であった。 30

【0006】

有機光導電物質を用いた電子写真感光体の表面層は一般に薄い樹脂層であり、樹脂の特性が非常に重要である。上述の諸特性をある程度満足する樹脂として、近年アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂などが実用化されている。しかしながら、前述したような特性の全てがこれらの樹脂で満足されるわけではなく、特に、更なる高耐久化を図る上では該樹脂の硬度は十分高いとは言い難い。これらの樹脂を表面層用の樹脂として用いた場合でも、繰り返し使用に伴って表面層が摩耗したり、傷が発生することがあった。また、近年の高感度化に対する要求から、電荷輸送物質など低分子量成分が比較的大量に添加される場合が多く、電子写真感光体を保存している間に前述の低分子量成分が析出してしまうことがあった。更に、機械油や樹脂が付着することによって、クラック(ソルベントクラック)が生じることもあった。 40

【0007】

これらの問題点を解決する手段として、硬化性樹脂の電荷輸送層用の樹脂として用いることが、例えば特開平2-127652号公報などに開示されている。電荷輸送層用の樹脂として硬化性樹脂を用い、電荷輸送層を硬化、架橋すると強度が増すため、繰り返し使用時の耐摩耗性、耐傷性、耐析出性及び耐ソルベントクラック性が向上する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電荷輸送物質と硬化性樹脂とを含有する層の電荷輸送能は樹脂に大きく依 50

存し、硬度が十分高い層は電荷輸送能が低くなり易く、繰り返し使用時に残留電位が上昇し易いなど、近年の更なる高画質、高耐久化の要求に伴い、より高いレベルでの硬度と電荷輸送能の両立が検討されている。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、従来の樹脂を表面層として使用した電子写真感光体の有していた問題点を解決し、膜強度を高くすることによって耐摩耗性及び耐傷性を向上させ、かつ耐析出性及び耐ソルベントクラック性が良好な電子写真感光体を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の目的は、残留電位の上昇などの特性の変化や劣化が非常に少なく、繰り返し使用時にも安定した性能を発揮することができる電子写真感光体を提供することにある。
10

【 0 0 1 1 】

更に、本発明の目的は、上記電子写真感光体の製造方法、及び上記電子写真感光体を有し、長期間高画質が維持され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。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

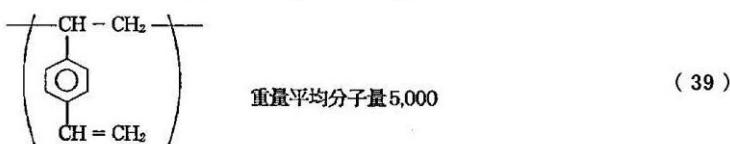
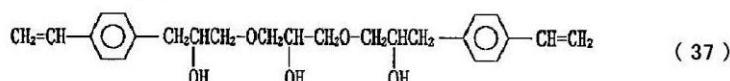
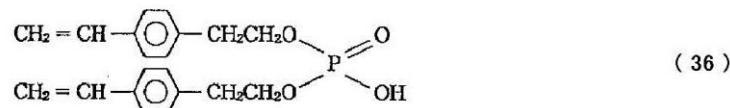
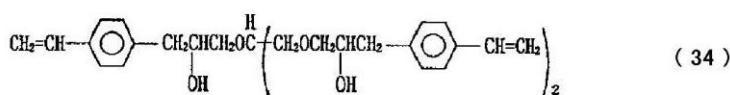
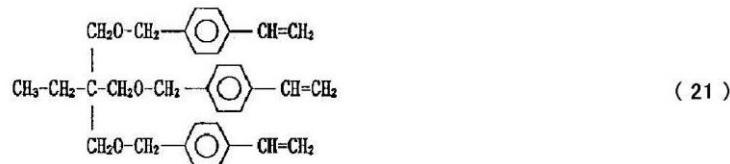
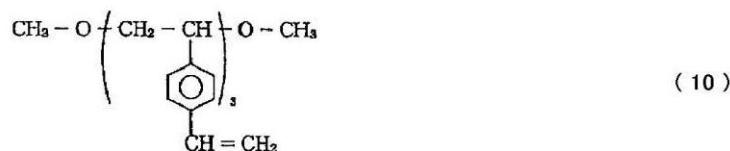
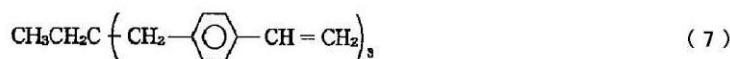
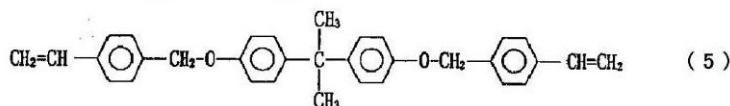
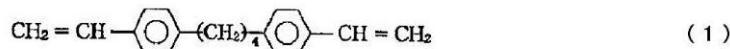
即ち、本発明は、支持体及び該支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が、
20

電荷輸送物質、並びに、

下記化合物(1)、(5)、(7)、(10)、(21)、(34)、(36)、(37)又は(39)を放射線照射により硬化した樹脂
を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【 0 0 1 3 】

【外3】



【0014】

また、本発明は、支持体及び該支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体を
製造する電子写真感光体の製造方法において、

該製造方法が、該電子写真感光体の表面層として、電荷輸送物質を含有する層を形成する工程を有し、

該工程が、

(i) 電荷輸送物質、並びに、下記化合物(1)、(5)、(7)、(10)、(21)、(34)、(36)、(37)又は(39)を含有する溶液の塗布膜を形成する工程と、

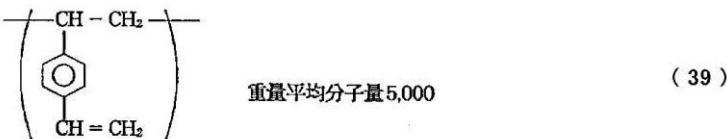
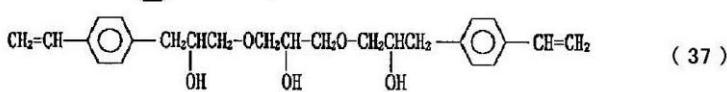
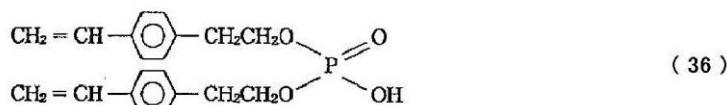
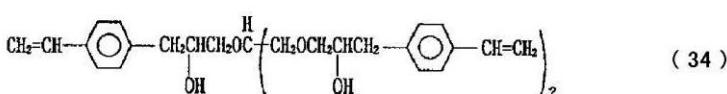
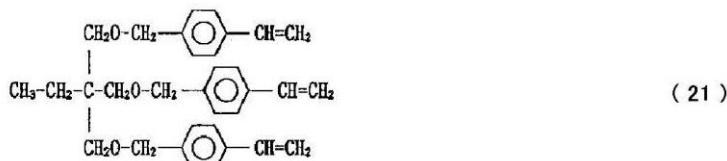
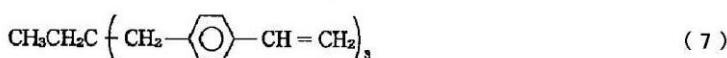
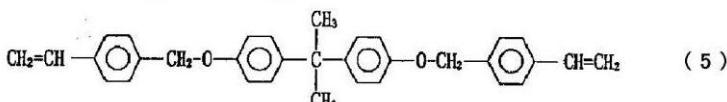
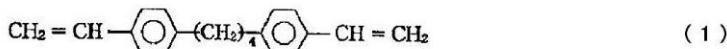
(ii) 該塗布膜に放射線を照射することにより該化合物を硬化する工程とを有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【0015】

【外4】

30

40



【 0 0 1 6 】

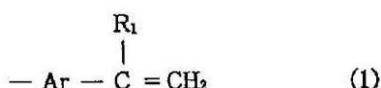
また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置である。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

本発明においては、支持体上に感光層として電荷発生物質を含有する電荷発生層及び電荷輸送物質を含有する電荷輸送層をこの順に積層した構成、また逆に電荷輸送層及び電荷発生層をこの順に積層した構成、更には電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層中に含有する層より構成されるもののいずれの構成をとることも可能である。ただ、電子写真感光体の表面層に、電荷輸送物質と、下記式(1)で示される官能基を有する化合物を放射線照射により硬化することによって得られる樹脂とを含有する。

【外5】



(上記式(1)中、Arは置換若しくは無置換のアリーレン基を示し、R₁は水素原子又はメチル基を示す。)

【 0 0 1 8 】

ただし、電子写真感光体としての特性、特に残留電位などの電気的特性及び耐久性の点で、電荷輸送層が表面層である機能分離型の感光層であることが好ましく、本発明の利点も電荷輸送物質の特性を損なうことなく表面層の接着樹脂として硬化性樹脂を用いることが

可能になった点にある。

【0019】

なぜ放射線照射によって硬化した樹脂を表面層に用いた場合に、十分な硬度を示す上に感光体特性を劣化させず残留電位の上昇が起こらないのかに関して、明確な理由は判明していない。ただ、一つには、感光層においては良好な特性を発現させる上で極性の強い物質または酸化電位の低い物質は大きな弊害となると考えられるので、従来の硬化性樹脂に比較して本発明の樹脂では、そのような極性の強い物質または酸化電位の低い物質が硬化反応の過程で生じないかまたは非常に少ないと推測できる。

【0020】

また、同じ式(1)で示される官能基を有する化合物を用いても、これを熱または紫外線で硬化する場合には、熱または光反応開始剤の添加が必要となる。このようにして得られた硬化性樹脂を表面層に用いた場合には、残留電位の増加や感度の低下といった感光体特性の劣化が起こることから、本発明が反応開始剤を用いずに硬化を行っていることも、優れた電子写真特性のために有効であるものと考えられる。10

【0021】

式(1)中、Arは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、キノリン、ベンゾキノリン、フェノチアジン、フラン、ベンゾフラン及びジベンゾフランなどから2個の水素原子を除いたアリーレン基を示す、Arは置換基を有していてもよく、有してもよい置換基としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素などのハロゲン原子、ニトロ基、シアソ基、水酸基、メチル、エチル及びプロピルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ及びプロポキシなどのアルコキシ基、フェノキシ及びナフトキシなどのアリールオキシ基、ベンジル及びフェネチルなどのアラルキル基、フェニル及びナフチルなどのアリール基、ビニル基及びトリフルオロメチル基などが挙げられる。なお、Arは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン及びピレンから2個の水素原子を除いたアリーレン基であることが好ましい。20

【0022】

R₁は水素原子またはメチル基である。

【0023】

本発明に用いられる式(1)で示される官能基を有する化合物は、上記の基を1分子中に少なくともひとつを有しており、かつ放射線を照射されることによって、上記の基が重合反応を起こすような、重合性の化合物であれば、特に限定されるものではない。但し、本発明においては、かかる化合物とは別に電荷輸送物質を用いるので、かかる化合物自身は正孔輸送性や電子輸送性などの電荷輸送性を有することはない。30

【0024】

電荷輸送性を有さないという観点からは、式(1)で示される官能基を有する化合物は、酸化電位が1.2Vを超えること、あるいは還元電位が-1.0V以下であることが好ましい。酸化電位が1.2V以下であると、あるいは還元電位が-1.0Vを超えると電荷発生物質からの電荷(正孔)の注入が起こり易くなる。

【0025】

なお、ここで述べている酸化電位及び還元電位は、以下の方法によって測定される。40

【0026】

(酸化電位及び還元電位の測定法)

飽和カロメル電極を参照電極とし、電解液に0.1N(n-Bu)₄N⁺CLO₄⁻アセトニトリル溶液を用い、ポテンショナルスイーパによって作用電極(白金)に印加する電位をスイープし、得られた電流-電位曲線がピークを示した時の電位を酸化電位とした。詳しくは、サンプルを0.1N(n-Bu)₄N⁺CLO₄⁻アセトニトリル溶液に5~10mmol/L程度の濃度になる様に溶解する。そしてこのサンプル溶液に作用電極によって電圧を加え、電圧を低電位(0V)から高電位(+1.5V)に直線的に変化させた(酸化電位の場合。還元電位の場合は0Vから-1.5V)時の電流変化を測定し、電流-電位曲線を得る。この電流-電位曲線において電流値がピーク(ピークが複数ある場合には最50

初のピーク)を示した時のピークトップの位置の電位を酸化電位あるいは還元電位とした。

【0027】

本発明の式(1)で示される官能基を有する化合物は、その構造単位の繰り返しの有無により、モノマーとオリゴマーに大別される。モノマーとは式(1)で示される官能基を有する構造単位の繰り返しがなく、比較的小さい分子量を有し、オリゴマーとは式(1)で示される官能基を有する構造単位の繰り返し数が2~20程度の重合体である。また、ポリマーまたはオリゴマーの末端のみに式(1)で示される官能基を有するマクロモノマーも本発明の表面層用の硬化性化合物として使用することができる。

【0028】

本発明においては、耐久性と電気的な特性の両立という点からモノマーを使用することが好みしい。ポリマー、オリゴマー及びマクロモノマーを用いる場合も、モノマーと混合して使用することが好みしい。

【0029】

また、本発明の式(1)で示される官能基を有する化合物は、1分子中の官能基数によっても分類することができる。1分子中に官能基が1つのものは单官能化合物と呼ばれ、2つ以上のものは多官能化合物と呼ばれる。本発明においては、耐久性の点で、多官能化合物を使用することが好みしく、更には1分子中に3つ以上の官能基を有する多官能化合物を使用することが好みしい。

【0030】

上記式(1)で示される官能基を有する化合物の具体例としては、スチレンモノマー、-メチルスチレンモノマー、ジビニルベンゼン及びイソプロペニルなどのモノマーや第1表に示す化合物が挙げられるが、本発明では、具体的には、下記化合物例No.1、5、7、10、21、34、36、37又は39が用いられる。

【0031】

【表1】

10

20

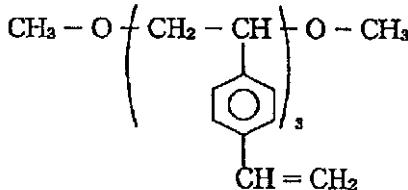
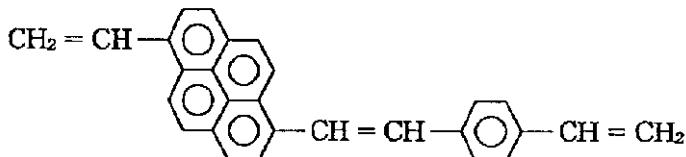
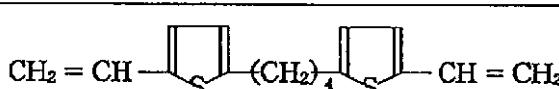
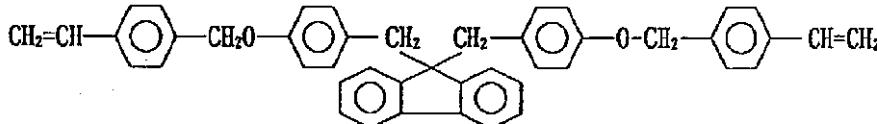
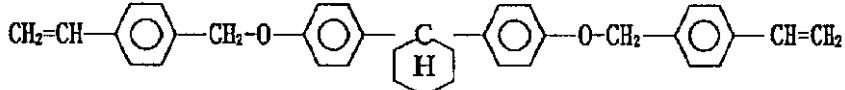
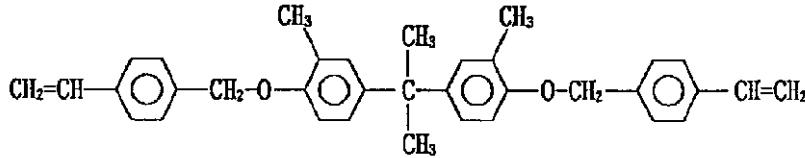
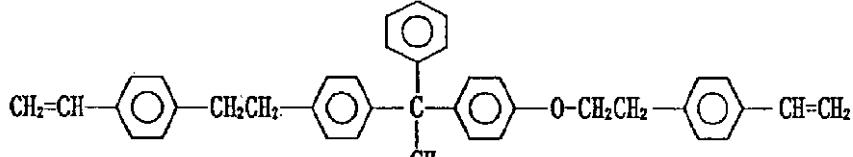
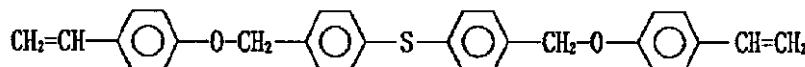
第1表 (その1)

| 化合物例No. | 構造 | |
|---------|--|----|
| 1 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ | |
| 2 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_6 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ | |
| 3 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ | 10 |
| 4 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \end{matrix}$ $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \end{matrix} \text{CH} = \text{CH}_2$ | |
| 5 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4) - \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ | 20 |
| 6 | $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4) - \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} = \text{CH}_2$ | |
| 7 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \left(\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2 \right)_3$ | |
| 8 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ | 30 |
| 9 | $\text{CH}_2 = \text{C} - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \end{matrix} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \end{matrix} \text{C} = \text{CH}_2$ | |

【0032】

【表2】

第1表 (その2)

| 化合物例No. | 構造 |
|---------|--|
| 10 |  |
| 11 |  |
| 12 |  |
| 13 |  |
| 14 |  |
| 15 |  |
| 16 |  |
| 17 |  |

【 0 0 3 3 】

【表3】

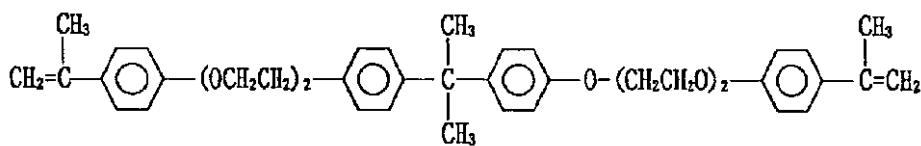
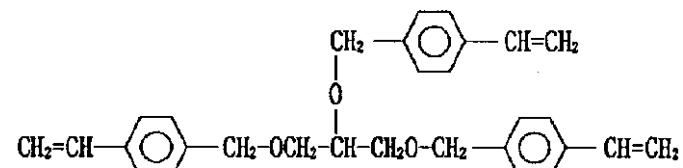
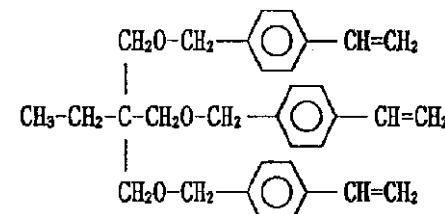
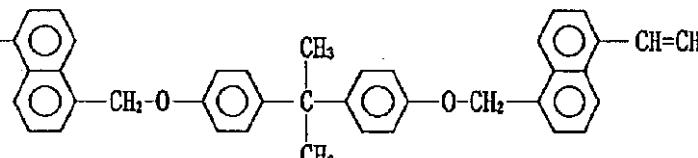
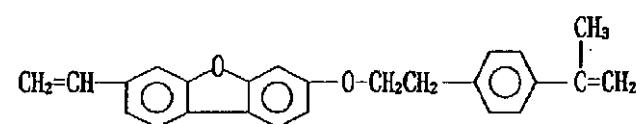
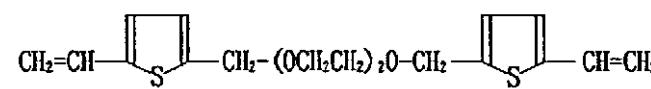
10

20

30

40

第1表 (その3)

| 化合物例 No. | 構造 |
|----------|--|
| 18 |  |
| 19 |  |
| 20 |  |
| 21 |  |
| 22 |  |
| 23 |  |
| 24 |  |
| 25 |  |

【 0 0 3 4 】

【 表 4 】

10

20

30

40

第1表 (その4)

| 化合物例No. | 構造 |
|---------|----|
| 26 | |
| 27 | |
| 28 | |
| 29 | |
| 30 | |
| 31 | |
| 32 | |

【0035】

【表5】

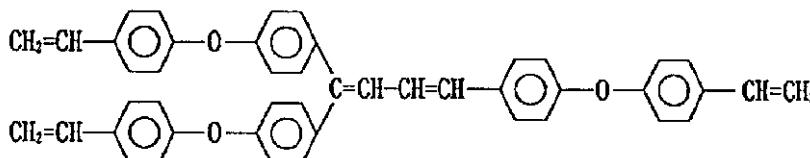
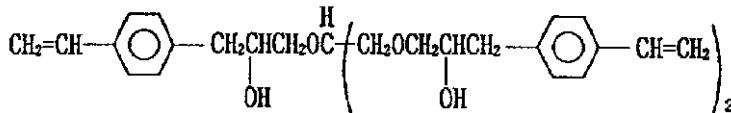
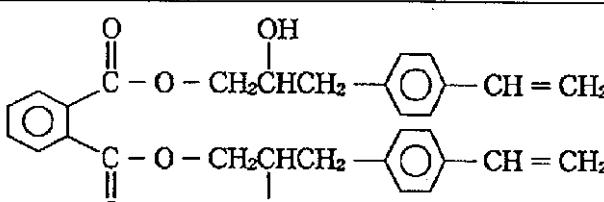
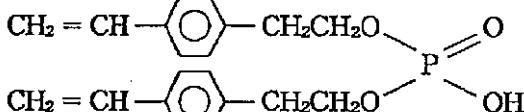
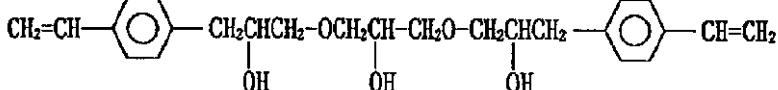
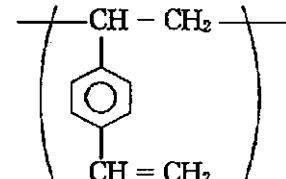
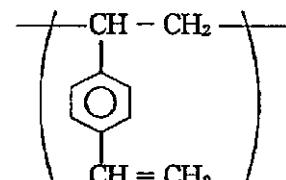
10

20

30

40

第1表 (その5)

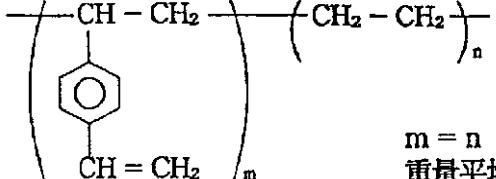
| 化合物例No. | 構造 | |
|---------|--|----|
| 33 |  | |
| 34 |  | 10 |
| 35 |  | |
| 36 |  | 20 |
| 37 |  | |
| 38 |  重量平均分子量 2,000 | 30 |
| 39 |  重量平均分子量 5,000 | |

【0036】

【表6】

40

第1表 (その6)

| 化合物例No. | 構造 |
|---------|---|
| 40 |  <p style="text-align: center;">$m = n$ (共重合比) のブロック共重合体 重量平均分子量5,000</p> |
| 41 |  |

10

【0037】

上述のように、積層型の感光層は電荷発生層及び電荷輸送層を有する。

【0038】

電荷発生物質としては、セレン・テルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、また各種の中心金属及び結晶系、具体的には例えば、 Pb_2S_3 、 Pb_2Se_3 、 Pb_2Te_3 及びX型などの結晶型を有するフタロシアニン化合物、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、モノアゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、非対称キノシアニン顔料、キノシアニン及び特開昭54-143645号公報に記載のアモルファスシリコーンなどが挙げられる。

20

【0039】

電荷発生層は、前記の電荷発生物質を0.3~4倍量の接着樹脂及び溶剤と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター及びローラミルなどの方法でよく分散し、得られた分散液を塗布し、乾燥することによって形成されるか、または前記電荷発生物質の蒸着膜など、単独組成の膜として形成される。その膜厚は5μm以下であることが好ましく、特には0.1~2μmであることが好ましい。

【0040】

電荷輸送物質としては、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、オキサジアゾール系化合物、チアゾール系化合物及びトリアリルメタン系化合物などが挙げられる。

30

【0041】

電荷輸送層が表面層である場合、電荷輸送層は前記の電荷輸送物質と式(1)で示される官能基を有する化合物を溶剤に溶解することによって得られた溶液を電荷発生層上に塗布し、乾燥し、更に放射線照射して硬化させることによって形成されることが好ましい。式(1)で示される官能基を有する化合物に対し予め放射線照射を行ってある程度硬化させた後、電荷輸送物質と共に溶剤に溶解し、この溶液を電荷発生層上に塗布し、乾燥することによっても本発明の表面層の形成は可能であるが、硬度や耐析出性の点で塗布、乾燥後、放射線照射により硬化という順で形成する方が好ましい。電荷輸送層の膜厚は1~50μmであることが好ましく、特には3~30μmであることが好ましい。

40

【0042】

用いられる溶剤としてはトルエン、キシレン及びモノクロルベンゼンなどの芳香族系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン及びテトラヒドロピランなどのエーテル類、また溶質によってはケトン類、アルコール類及び飽和炭化水素類なども使用可能である。この溶液を塗布する方法は、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、カーテンコーティング法及びスピンドルコーティング法などが知られている。電子写真感光体を効率よく大量生産するには浸漬コーティング法が最良である。

【0043】

本発明においては、電荷輸送層を2層以上積層することもできる。

50

【0044】

電荷発生層が表面層である場合は、電荷輸送層上に電荷発生物質、電荷輸送物質及び式(1)で示される官能基を有する化合物を溶剤に分散及び溶解した溶液を塗布し、乾燥した後、放射線照射による硬化を行うことによって電荷発生層を形成することが好ましい。

【0045】

また、単層型の感光層の場合には、電荷発生物質、電荷輸送物質及び式(1)で示される官能基を有する化合物を分散及び溶解した溶液を支持体や下引き層上に塗布し、乾燥した後、放射線照射による硬化を行うことによって感光層を形成することが好ましい。この感光層の膜厚は1～50μmであることが好ましく、特には3～30μmであることが好ましい。10

【0046】

本発明の電子写真感光体の表面層には各種添加剤を添加することができる。該添加剤としては、酸化防止剤及び紫外線吸収剤などの劣化防止剤や、テトラフルオロエチレン樹脂粒子及び弗化カーボンなどの滑剤などが挙げられる。

【0047】

また、本発明においては、本発明の顕著な効果が得られる範囲内であれば、他の市販の樹脂、例えばポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂及びポリスチレン樹脂などを本発明の式(1)で示される官能基を有する化合物と混合して用いることも可能である。

【0048】

本発明においては、より優れた電子写真特性を発現させるために、感光層の比誘電率が小さいことが好ましく、具体的には硬化後の感光層の比誘電率が電極としてアルミニウムを用い、1MHzの交流電圧を印加したときの値で4.0以下であることが好ましく、3.0以下であることが更に好ましい。20

【0049】

優れた電荷輸送能を得るためにには、感光層中から電荷のトラップの原因となるものを極力減じる必要があるが、比誘電率は、このトラップの程度を反映すると考えられる。本発明においては、放射線照射によって硬化した樹脂を用いるので、熱可塑性樹脂とは異なり、硬化前の化合物の分子構造や硬化反応の条件などに比誘電率が依存する。例えば、式(1)で示される官能基を有する化合物の分子内の分極を小さくすること、硬化後の残存未反応基の数を少なくすること、放射線による劣化を小さくすること、更には硬化前の乾燥工程や硬化工程を窒素雰囲気下で行うことによって感光層の比誘電率を小さくすることができる。本発明においては、比誘電率が好ましい値であれば、それを達成する方法は何ら限定されるものではない。30

【0050】

本発明の電子写真感光体の、支持体は導電性を有していれば、いずれのものでもよく、アルミニウム及びステンレスなどの金属や合金、紙及びプラスチックなどが用いられる。形状も特に限定されるものではなく、シリンダー状またはフィルム状など、適用される電子写真装置に応じて任意の好ましいものとすることができる。

【0051】

本発明においては、支持体と感光層の間に、バリアー機能と接着機能を有する下引き層を設けることができる。40

【0052】

下引き層は感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、または感光層の電気的破壊に対する保護などのために形成される。下引き層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、カゼイン、ポリアミド、N-メトキシメチル化6ナイロン、共重合ナイロン、にかわ及びゼラチンなどが挙げられる。下引き層はこれらの材料をそれぞれに適した溶剤に溶解した溶液を支持体上に塗布し、乾燥することによって形成される。膜厚は0.1～2μmであることが好ましい。50

【 0 0 5 3 】

更に、本発明においては、支持体と感光層、あるいは支持体と下引き層の間に、支持体の欠陥の被覆や可干渉光を用いたときに生じる干渉縞の防止を目的として、導電層として導電性粒子を分散した樹脂層を設けることができる。膜厚は5～30μmであることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明においては、前述のように表面層中の樹脂を放射線照射により硬化する。本発明において使用する放射線とは電子線及びガンマ線である。本発明においては、吸収率や作用効率などの点で、電子線を用いることが好ましい。電子線照射をする場合、加速器としてはスキャニング型、エレクトロカーテン型、プロードビーム型、パルス型及びラミナー型などのいずれの形式も使用することができる。電子線を照射する場合に、本発明の感光体においては電気特性及び耐久性能を発現させる上で照射条件が非常に重要である。本発明において、加速電圧は250kV以下が好ましく、最適には150kV以下である。また、線量は好ましくは1Mradから100Mradの範囲、より好ましくは、3Mradから50Mradの範囲である。加速電圧が上記を超えると感光体特性に対する電子線照射のダメージが増加する傾向にあり、また、上記好ましい比誘電率も達成しにくい。また、線量が上記範囲よりも少ない場合には硬化が不十分となり易く、線量が多い場合には感光体特性の劣化が起こり易く、また、上記好ましい比誘電率も達成しにくい。10

【 0 0 5 5 】

図1に本発明の電子写真感光体を有する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を示す。図において、1はドラム状の本発明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また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などの露光手段(不図示)からの露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。20

【 0 0 5 6 】

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、現像されたトナー像は、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の回転と同期取り出されて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。像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複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。30

【 0 0 5 7 】

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、一次帯電手段3が帯電ローラーなどの接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ない。

【 0 0 5 8 】

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などの構成要素のうち、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ーなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。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1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12などの案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。40

【 0 0 5 9 】

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み取り、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などにより照射される光である。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機を利用するのみならず、レーザービームプリンター、C R T プリンター、L E D プリンター、液晶プリンター及びレーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0061】

【実施例】

(実施例1)

まず、導電層用の塗料を以下の手順で調製した。10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した導電性酸化チタン粉体50部(質量部、以下同様)、フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部及びシリコーンオイル(ポリジメチルシリコン - ポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3,000)0.002部を1mmガラスピーズを用いたサンドミル装置で2時間分散した。得られた溶液を30mmのアルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法で塗布し、140で30分間乾燥することによって、膜厚が20μmの導電層を形成した。
10

ガラスピーズを用いたサンドミル装置で2時間分散した。得られた溶液を30mmのアルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法で塗布し、140で30分間乾燥することによって、膜厚が20μmの導電層を形成した。

【0062】

次に、N-メトキシメチル化ナイロン5部をメタノール95部中に溶解した。得られた塗液を前記の導電層上に浸漬コーティング法によって塗布し、100で20分間乾燥することによって、膜厚が0.6μmの中間層を形成した。

【0063】

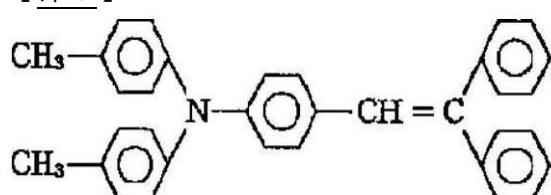
次に、Cu K 特性X線回析におけるプラッギング角($2 \pm 0.2^\circ$)の9.0°、14.2°、23.9°及び27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン3部、ポリビニルブチラール(エスレックBM2、積水化学(株)製)2部及びシクロヘキサン35部を1mmガラスピーズを用いたサンドミル装置で2時間分散し、その後酢酸エチル60部を加えた。得られた溶液を前記の中間層の上に浸漬コーティング法で塗布し、100で15分間乾燥することによって、膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。
20

【0064】

次いで、下記式で示される電荷輸送物質7部、

【0065】

【外6】



化合物例No.5の化合物10部をジクロロメタン20部及びトルエン40部の混合溶媒中に溶解した。得られた溶液を前記の電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、窒素ガス中で120で60分間乾燥した後、加速電圧150kV、線量30Mradの条件下電子線を照射し樹脂を硬化することによって、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。硬化後の感光層の比誘電率は2.7であった。
30

【0066】

作成した電子写真感光体をまず、キヤノン(株)製LBP-EXに装着して、初期の電子写真特性(暗部電位Vd、光減衰感度(-700Vの表面電位を-150Vに減衰させるために必要な光量)及び残留電位Vs1(光減衰感度の光量の3倍の光量を照射したときの電位))を測定した。更に10,000枚の通紙耐久試験を行い、目視による画像欠陥の発生の有無の観察、感光体の削れ量及び耐久後の前記電子写真特性を測定し、各々の変化値Vd、V1(耐久後のV1は、初期にV1が150Vとなる光量と同量の光量を耐久後に照射したときのV1)及びVs1を求めた。結果を第2表に示す。第2表中、電位変動の値が正のときは、電位の絶対値が減少したことを示し、負のときは、電位の絶対値の値が増加したことを示す。また、削れ量は渦電流式膜厚測定機(FISCHER社
40

製、PERMASCOPE TYPE E111)を用いて測定した。

【0067】

更に、同様にして作成した別の感光体を用いて耐析出性及び耐ソルベントクラック性を評価した。耐析出性については、複写機用のウレタンゴム製のクリーニングブレードを感光体表面に圧接し、75で保存することによって析出性に対する加速試験を行った。評価は24時間毎に最長30日後まで感光体表面を顕微鏡により観察し、析出の有無を判定した。また、耐ソルベントクラック性については、同様にして作成した別の感光体表面に脂を付着させ、24時間及び2日間常温常湿環境に放置した後、顕微鏡によりソルベントクラックの有無を観察した。結果を第3表に示す。

【0068】

(実施例2~5)

化合物例No.5の化合物を化合物例No.10、化合物例No.5とNo.39(質量比でNo.5:No.39=4:6)、化合物例No.7、及び化合物例No.1と化合物例No.39(質量比でNo.1:No.39=1:1)の化合物に代えた他は、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。結果を第2表及び第3表に示す。

【0069】

第2表に示されるように、本発明の感光体は、初期の電子写真特性が良好であり、耐久での削れが少なく、かつ電子写真特性にほとんど変化が見られないというように、非常に安定した良好な特性を示している。また、第3表に見られるように、本発明の感光体は、析出及びソルベントクラックは発生しなかった。

【0070】

(比較例1及び2)

化合物例No.5の化合物を用いず、電荷輸送層の接着樹脂を重量平均分子量20,000のビスフェノールZ型ポリカーボネート及び重量平均分子量40,000のポリメチルメタクリレート樹脂に代え、電子線照射を行わない他は、実施例1と同様にして比較例1及び2に対応する電子写真感光体を作成し、評価した。

【0071】

結果を第2表及び第3表に示す。表から明らかなように、比較例の感光体は耐久での表面層の削れが大きく、カブリなどの画像欠陥が発生し、析出及びソルベントクラックが発生している。

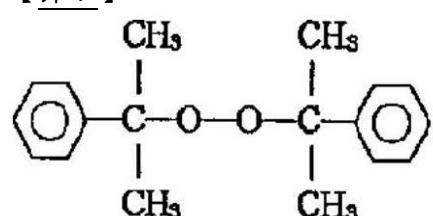
【0072】

(比較例3)

実施例1の電荷輸送層用溶液に更に重合開始剤として下記式で示される化合物を10部添加し、

【0073】

【外7】



電子線照射の代わりに窒素ガス中で140で60分加熱して電荷輸送層を硬化させた他は、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。

【0074】

結果を第2表及び第3表に示す。表から明らかなように、熱硬化を行った場合には、本発明と同様の化合物を用いても初期において感度が低く、また残留電位が高く、これによって画像が薄く、鮮明な画像が得られない。

【0075】

【表7】

10

20

30

40

50

第2表

| | 感光層の 比誘電率 | 初期特性 | | | 耐久画像 (μm/10000枚) | 割れ (μm/V) | 耐久電位変動 | | |
|------|--------------|--------|-----------------------------|---------|---------------------|--------------|----------|----------|-----------|
| | | Vd (V) | 感度 (μJ/cm ²) | Vsl (V) | | | Δ Vd (V) | Δ Vl (V) | Δ Vsl (V) |
| 実施例1 | 2.7 | -705 | 0.31 | -90 | 良好 | 2.3 | 0 | 5 | 15 |
| | 2.8 | -705 | 0.32 | -100 | 良好 | 2.0 | 5 | 5 | 15 |
| | 2.9 | -700 | 0.30 | -70 | 良好 | 1.8 | 5 | 15 | 15 |
| | 3.0 | -700 | 0.35 | -90 | 良好 | 2.5 | 10 | 0 | 5 |
| | 2.9 | -705 | 0.35 | -80 | 良好 | 2.1 | 5 | 10 | 10 |
| 比較例1 | 3.0 | -700 | 0.28 | -70 | 8000枚で画 像濃度低下 | 12.0 | 30 | -70 | 10 |
| | 2.0 | -700 | 0.30 | -80 | 5000枚より カブリ発生 | 18.0 | 390 | 120 | 20 |
| | 3.1 | -700 | -150Vに 減衰できず | -250 | 初期より不鮮 明 | 4.5 | - | - | - |

【0076】

【表8】

第3表

| | 析出 | ソルベントクラック | |
|------|--------|-----------|-------|
| | | 24時間後 | 2日後 |
| 実施例1 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 2 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 3 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 4 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 5 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 比較例1 | 20日後析出 | 確認されず | 発生 |
| 2 | 3日後析出 | 発生 | 発生 |
| 3 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |

【0077】

(実施例6~9)

化合物例No.5の化合物を化合物例No.21、化合物例No.34、化合物例No.36及び化合物例No.37の化合物に代えた他は、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。

【0078】

結果を第5表及び第6表に示す。表から明らかなように、いずれの感光体においても電子写真特性は良好で、析出及びクラックの発生は観察されなかった。しかし、第5表に見られるように、感光層の比誘電率が4.0を超えると感度の低下及び残留電位の増加の傾向を示す。

【0079】

(実施例10~14)

電子線照射条件を第4表に示す条件に変更した他は、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。

【0080】

結果を第5表及び第6表に示す。表から明らかなように、いずれの感光体においても電子写真特性は良好で析出及びクラックの発生は観察されなかった。しかし、第5表に見られるように、電子線の加速電圧が250kVを超えると、また線量が100Mradを超えると感度の低下及び残留電位の増加の傾向が見られる。

【0081】

【表9】

10

20

30

40

第4表

| | 電子線加速電圧 (KV) | 線量 (Mrad) |
|--------|--------------|-----------|
| 実施例 10 | 200 | 30 |
| 11 | 300 | 30 |
| 12 | 150 | 80 |
| 13 | 150 | 150 |
| 14 | 150 | 200 |

【 0 0 8 2 】

【 表 1 0 】

第5表

| 感光層の 比誘電率 | 初期特性 | | | 耐久画像 (μm/10000枚) | 削れ | 耐久電位変動 | | |
|--------------|--------|-----------------------------|---------|---------------------|----|----------|----------|-----------|
| | Vd (V) | 感度 (μJ/cm ²) | Vsl (V) | | | Δ Vd (V) | Δ Vl (V) | Δ Vsl (V) |
| 実施例6 | 2.8 | -705 | 0.30 | -80 | 良好 | 2.3 | 5 | 5 |
| 7 | 4.2 | -705 | 0.43 | -140 | 良好 | 3.2 | 5 | 15 |
| 8 | 4.4 | -700 | 0.48 | -140 | 良好 | 3.9 | 15 | -10 |
| 9 | 4.2 | -700 | 0.43 | -140 | 良好 | 3.8 | 15 | -10 |
| 10 | 2.7 | -705 | 0.32 | -90 | 良好 | 2.3 | 0 | 5 |
| 11 | 3.0 | -700 | 0.35 | -100 | 良好 | 2.3 | 0 | 10 |
| 12 | 2.8 | -695 | 0.34 | -90 | 良好 | 2.2 | 5 | 10 |
| 13 | 3.1 | -695 | 0.39 | -130 | 良好 | 3.0 | 10 | -10 |
| 14 | 3.5 | -700 | 0.43 | -150 | 良好 | 3.5 | 10 | -20 |
| | | | | | | | | -30 |

【0083】
【表11】

第6表

| | 析出 | ソルベントクラック | |
|------|-------|-----------|-------|
| | | 24時間後 | 2日後 |
| 実施例6 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 7 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 8 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 9 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 10 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 11 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 12 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 13 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |
| 14 | 確認されず | 確認されず | 確認されず |

【0084】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、優れた耐析出性、耐ソルベントクラック性、耐摩耗性及び耐傷性を有し、更に、感度残留電位などの特性も良好であり、繰り返し使用時にも安定した高性能を有する電子写真感光体、該電子写真感光体の製造方法、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ができる。

【図面の簡単な説明】

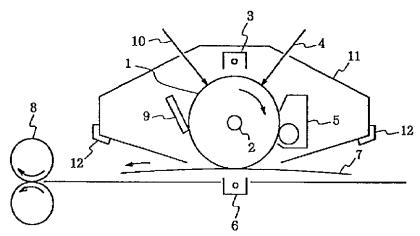
【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 菊地 憲裕
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 関谷 道代
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04-121751(JP,A)
特開平03-282477(JP,A)
特開昭60-177345(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/05
G03G 5/147