

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-292354

(P2005-292354A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/06	G03G 5/06 371	2H068
G03G 5/12	G03G 5/06 313	
	G03G 5/06 372	
	G03G 5/12 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-105490 (P2004-105490)	(71) 出願人	000002037 新電元工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)	(71) 出願人	000180128 山梨電子工業株式会社 山梨県甲府市宮原町1014
		(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107146 弁理士 高松 武生
		(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則

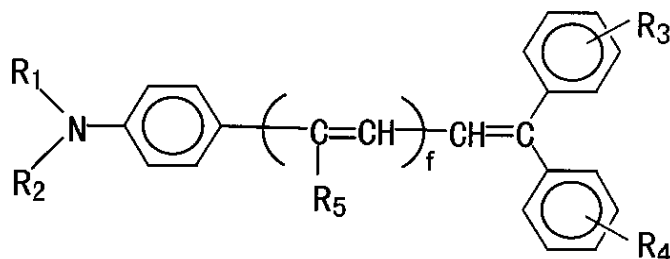
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】複写機、プリンタ - 装置の小型化、高速化に伴い、感光体の小径化、周速の早いプロセスに対応できる感光体であって、且つ、長波長域において高感度であり、繰り返し使用しても電気特性の劣化がなく、しかも安定性が高い電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に少なくとも電荷発生剤と電荷移動剤と結着樹脂とを含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生剤がオキシチタニウムフタロシアニンであって、該オキシチタニウムフタロシアニンがCuKを線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2θ ± 0.2°) 27.3°に最大ピークを有し、前記電荷移動剤が下式で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



【選択図】なし

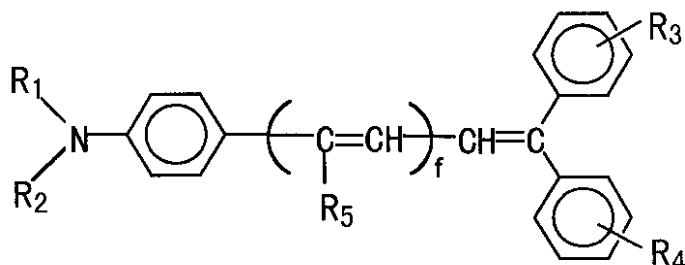
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に少なくとも電荷発生剤と電荷移動剤と結着樹脂とを含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生剤がオキシチタニウムフタロシアニンであって、該オキシチタニウムフタロシアニンがCuKを線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 $(2 \pm 0.2^\circ) 27.3^\circ$ に最大ピークを有し、前記電荷移動剤が一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式〔I〕

【化 1】



10

〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に水素、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の置換若しくは無置換のアリール基を表し、 f は、0 又は 1 の整数を表す。〕

20

【請求項 2】

請求項 1 の電子写真感光体において、該オキシチタニウムフタロシアニンは、ブラッグ角 $(2 \pm 0.2^\circ) 27.3^\circ$ に最大ピークを有し、かつ他の回折ピーク強度が 27.3° の回折ピーク強度に対して 20% 以下の強度であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】

請求項 1 の電子写真感光体において、該オキシチタニウムフタロシアニンは、ブラッグ角 $(2 \pm 0.2^\circ) 7.0^\circ$ 、 9.0° 、 18.0° 、 24.0° 及び 27.3° に回折ピークを有することを特徴とする電子写真感光体。

30

【請求項 4】

請求項 1 の電子写真感光体において、該オキシチタニウムフタロシアニンは、少なくともバインダー樹脂とともに感光層中に分散されてなり、該感光層が形成された後に感光層から抽出した状態において、CuKを線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 $(2 \pm 0.2^\circ) 27.3^\circ$ に最大ピークを有することを特徴とする電子写真感光体。

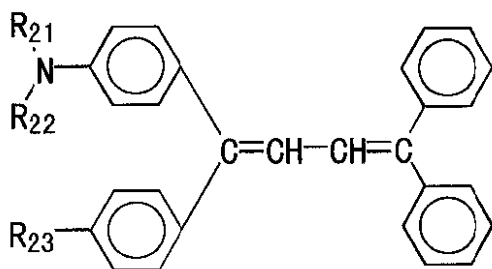
【請求項 5】

請求項 1 の電荷移動剤において、一般式〔II〕で表される電荷移動剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真感光体。

40

一般式〔II〕

【化 2】



10

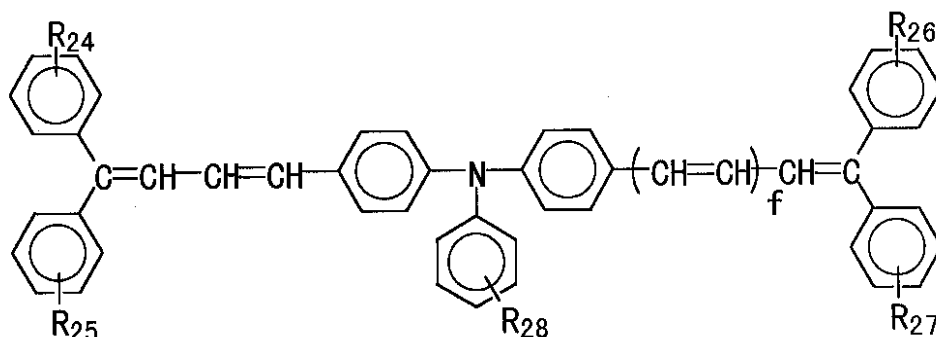
〔式中、 R_{21} 及び R_{22} は、各々独立に置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 R_{23} は、水素原子又はジアルキルアミノ基のいずれかを表す。〕

【請求項 6】

請求項 1 の電荷移動剤において、一般式〔III〕で表される電荷移動剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真感光体。

一般式〔III〕

【化 3】



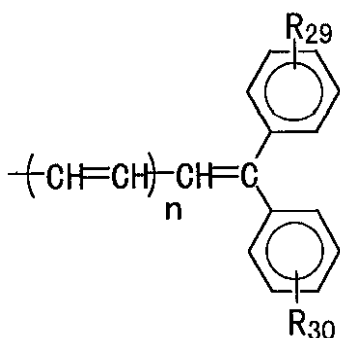
20

〔式中、 R_{24} ~ R_{27} は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 R_{28} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアルケニル基若しくはアルカジエニル基、又は一般式〔III'〕のいずれかを表し、 f は 0 又は 1 の整数を表す。〕

一般式〔III'〕

30

【化 4】



10

(式中、 R_{29} 、 R_{30} は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 n は 0 又は 1 の整数を表す。)

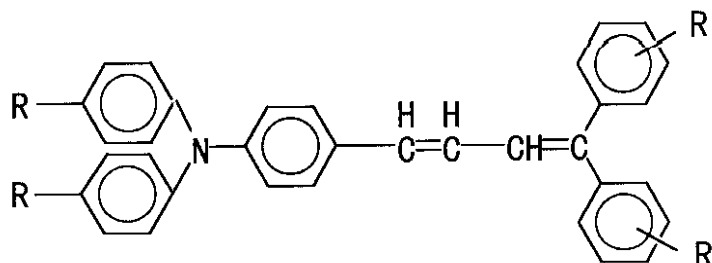
【請求項 7】

請求項 1 の電荷移動剤において、一般式〔IV〕で表される電荷移動剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真感光体。

20

一般式〔IV〕

【化 5】



30

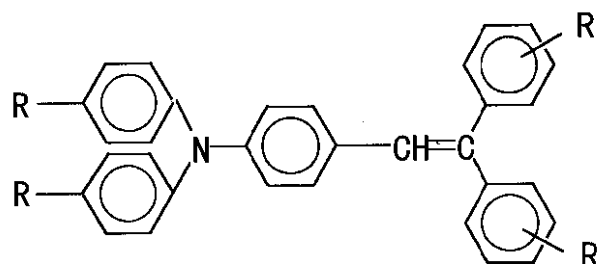
(式中、 R は、各々独立に置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子又はジアルキルアミノ基のいずれかを表す。)

【請求項 8】

請求項 1 記載の電荷移動剤において、一般式〔V〕で表される電荷移動剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真感光体。

一般式〔V〕

【化 6】



40

50

〔式中、Rは、各々独立に置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はジアルキルアミノ基のいずれかを表す。〕

【請求項9】

感光体の直径が30mm以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項10】

感光体が1回転するのに要する時間が0.75sec以下で回転すること特徴とする請求項1記載の電子写真感光体を搭載する電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の結晶型であるオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤として含有し、特定の化合物を電荷移動剤として含有する電子写真感光体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式を採用する、ノンインパクトプリンタの露光光源としては半導体レーザーやLED等長波長の光源が主に使用されている。さらにまた、複写機、プリンター装置の小型化、高速化に伴い、感光体の小径化、周速の早いプロセスが採用されてきている。そのため、電子写真感光体は長波長域に感度を有する電荷発生剤を使用するのが一般的である。従来、このような材料としてフタロシアニン系顔料がよく用いられている。このフタロシアニン系顔料はその結晶型によって感度が異なることはよく知られている。また、近年の省電力化に伴い、プリンタ等電子写真装置の露光光源の出力を抑えるために電子写真感光体には高感度化の要求が高まっている。

【0003】

フタロシアニン系顔料のなかで長波長域に高い感度を有するものとしてはオキシチタニウムフタロシアニンが挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンには、いくつもの結晶型が紹介されているが、その中でも27.3°に最大回折ピークを示すものが高感度であるとされている。しかしながら、高速のプロセスで用いると、繰り返し使用後の感光体の電位特性が劣化し、得られる画像にカブリ、黒スジ及び濃度ムラなどが生じてしまう。これは、オキシチタニウムフタロシアニンのもつ高感度特性により、電荷の発生量が比較的多いため、通常では高応答性などの利点を有するものの、高速プロセスに用いた場合は、感光層中に電荷が残留し、感光体上にメモリーとなって残り、次工程の電子写真プロセスでメモリー現象として画像に現われてしまうものと考えられる。また、電荷移動剤の電荷輸送能力との関係もあり、両者の組み合わせが重要である（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開昭61-239248号公報

【0004】

そこで、長波長域の感度が高く、高速で繰り返し使用しても電子写真特性、特に初期電位と繰り返し使用後の電位の再現性が安定している電子写真感光体が求められている。また、高い電荷発生効率を有する電荷発生剤を用いても、電荷移動剤との相性が悪いと十分な感度を得ることができないだけでなく、高温高湿から低温低湿までさまざま使用環境においても高品質の画像が得られない。電荷発生剤と電荷移動剤との相性は、さまざまな視点から研究されているが、明確に見出されてはいないのが現状である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、複写機、プリンター装置の小型化、高速化に伴い、感光体の小径化、周速の早いプロセスに対応できる感光体であって、且つ、長波長域において高感度であり、繰り返し使用しても電気特性の劣化がなく、しかも安定性が高い電子写真感光体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0006】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、電荷発生剤として特定のX線回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニンを用い、特定化合物の電荷移動剤を用いた電子写真感光体が、前記従来技術の問題点を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明は、電子写真プロセスにおける帯電工程、露光工程、現像工程、転写工程、除電工程、定着工程を感光体が1回転するのに要する時間が0.75秒以下の高速プロセスを有する電子写真装置に特に適合する感光体を提供するものである。さらに、本発明者等は、感光層として塗布形成した後のオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型を特定すること
10

【0008】

電子写真感光体に用いるオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルは従来、合成後所望の結晶型にした粉末状のオキシチタニウムフタロシアニン、若しくは感光層を形成する際に作成される樹脂や分散溶媒等を含んだ塗工液をペレット状にしたものを試料として測定していた。

【0009】

しかし、感光層形成前の段階でオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを測定しても、感光層中に含有されているオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型
20

【0010】

すなわち、電荷発生層上に電荷移動層を積層する積層型感光体においては、電荷発生剤を含有する塗工液を支持体上に塗布形成し、必要に応じて乾燥し、その後電荷移動剤を含有する塗工液を塗布して電荷移動層を形成し、乾燥して各層を固着させる工程により感光層を形成するため、乾燥工程による熱的外因、電荷移動層形成用塗工液に用いられる溶媒との接触等により電荷発生剤の回折スペクトルが結晶転移し、必ずしも塗工液の状態の回折スペクトルと、感光体の最終状態での回折スペクトルと同じ結晶型を示さない可能性がある。よって、実際に機能している状態の電荷発生剤の回折スペクトルを調べるためには
30

【0011】

本発明は、上記のような研究結果から得られたものであり、請求項1記載の発明は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生剤と電荷移動剤と結着樹脂を含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生剤がオキシチタニウムフタロシアニンであって、該オキシチタニウムフタロシアニンがCuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ± 0.2°) 27.3°に最大ピークを有し、かつ電荷移動剤が一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

さらに、該オキシチタニウムフタロシアニンは、ブラッグ角(2 θ ± 0.2°) 27.3°に最大ピークを有し、かつ他の回折ピーク強度が27.3°の回折ピーク強度に対して20%以下の強度であることを特徴とする。
40

又は、該オキシチタニウムフタロシアニンは、ブラッグ角(2 θ ± 0.2°) 7.0°、9.0°、18.0°、24.0°及び27.3°に回折ピークを有することを特徴とする。

【0012】

感光層中からオキシチタニウムフタロシアニンを抽出する際に、オキシチタニウムフタロシアニンが結晶転移しないように注意しなければならない。また、感光層中にはバインダー樹脂や電荷移動剤等が含有されており、X線回折スペクトルを測定する上でそれらが障害となる。よって、バインダー樹脂や電荷移動剤等を除去し、オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型を変えない溶媒を適宜選択する必要がある。
50

【発明の効果】

【0013】

後記の実施例と比較例の特性差からみてもわかるように、本発明の電子写真感光体は、繰り返し安定性を有し、高い市場要求に応えられるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の電子写真感光体は、特定のX線回折スペクトルを有するオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生材料として基体上の感光層に含有させてなるものである。

【0015】

本発明に係る電子写真感光体の好ましい実施の形態を、詳細に説明する。本発明は例えば、導電性支持体上に、少なくとも電荷発生剤が含有される電荷発生層が形成され、その上に少なくとも電荷移動剤が含有される電荷移動層が形成される機能分離型電子写真感光体が適用されるものである。この場合、電荷発生層と電荷移動層とにより感光層が形成される。

電荷発生層の形成方法としては、各種の方法を使用することができるが、例えば本発明のフタロシアニン組成物を電荷発生剤として用い、バインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、所定の下地となる支持体上に塗布し、必要に応じて乾燥させて形成することができる。

【0016】

電荷移動層は、少なくとも後述する電荷移動剤を有するものであり、この電荷移動層は、例えば、その下地となる電荷発生層上に電荷移動剤をバインダー樹脂を用いて結着することにより形成することができる。

【0017】

電荷移動層の形成方法としては、各種の方法を使用することができるが、通常の場合、電荷移動剤をバインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、下地となる電荷発生層上に塗布し、乾燥させる方法を用いることができる。

また、電荷発生層と電荷移動層を上下逆に積層させた逆積層型電子写真感光体等についても適用することができる。さらに、電荷発生剤と電荷移動剤とを同一層に含有する単層型電子写真感光体にも適用できる。

【0018】

本発明に用いることができる導電性支持体としては、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、チタン、金、銀、銅、錫、白金、モリブデン、インジウム等の金属単体やそれらの合金の加工体が挙げられる。形状は、シート状、フィルム状、ベルト状等フレキシブルな形状であればいずれのものでもよく、そして、無端、有端を問わない。また、導電性支持体の直径は、60mm以下、好ましくは30mm以下のものが特に有効である。

【0019】

この中でも、JIS3000系、JIS5000系、JIS6000系等のアルミニウム合金が用いられ、EI法、ED法、DI法、II法等一般的な方法により成形を行なったものであり、ダイヤモンドバイト等による表面切削加工や研磨、陽極酸化処理等の表面処理、またはこれらの加工、処理を行なわない無切削管などいずれのものでもよい。

【0020】

また、基体として樹脂を用いる場合、樹脂中に金属粉や導電性カーボン等の導電剤を含有させたり、基体形成用樹脂として導電性樹脂を用いることもできる。

さらに、基体にガラスを用いる場合、その表面に酸化錫、酸化インジウム、ヨウ化アルミニウムで被覆し、導電性を持たせてもよい。

【0021】

また、支持体上に樹脂層を形成してもよい。この樹脂層は接着向上機能、アルミニウム管からの流れ込み電流を防止するバリアー機能、アルミニウム管表面の欠陥被覆機能等をもつ。この樹脂層には、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネ

10

20

30

40

50

ート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂等の各種樹脂を用いることができる。これらの樹脂層は、単独の樹脂で構成してもよく、2種類以上の樹脂を混合して構成してもよい。また、層中に金属化合物、カーボン、シリカ、樹脂粉末等を分散させることもできる。さらに、特性改善のために各種顔料、電子受容性物質や電子供与性物質等を含むさせることもできる。

【0022】

電荷発生剤としては、CuK α を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に最大ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニンが用いられる。

10

【0023】

なお、上記に示す回折ピークは、感光層が形成された後に感光層からオキシチタニウムフタロシアニンを抽出した状態において測定されたものである。このオキシチタニウムフタロシアニンを用いることにより、長波長域に優れた感度を有し、しかも使用環境特に湿度に影響されずに安定した特性を示す電子写真感光体を提供できる。

【0024】

感光層中には、適切な光感度波長や増感作用を得るために、本発明のオキシチタニウムフタロシアニンとともに、本発明以外のオキシチタニウムフタロシアニンやアゾ顔料等を混合させることもできる。これらは、感度の相性が良い点で望ましい。その他、例えば、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ポリアゾ顔料、インジゴ顔料、スレン顔料、トルイジン顔料、ピラゾリン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、ピリリウム塩等を用いることができる。

20

【0025】

感光層を形成するためのバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂、EVA(エチレン・酢酸ビニル)樹脂、ACS(アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)樹脂及びエポキシアリレート等の樹脂がある。

30

【0026】

それらは単体で用いてもよいが、2種以上混合して使用することも可能である。分子量の異なった樹脂を混合して用いた場合には、硬度や耐摩耗性を改善できて好ましい。

【0027】

なお、感光層が電荷発生層と電荷移動層とからなる場合には、前記樹脂はどちらの層にも適用できる。

【0028】

塗布液に使用する溶剤には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、メトキシエタノール等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、あるいはアニソール等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等がある

40

50

。特にその中でも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素系溶媒が好ましく、これらは単独、あるいは2種以上の混合溶媒として用いることができる。

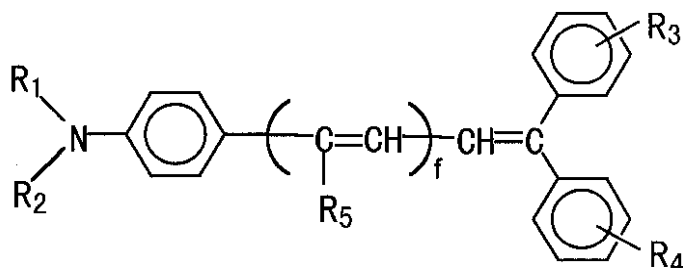
【0029】

本発明の電子写真感光体には、電荷移動剤として一般式〔I〕で表される化合物が含有される。

【0030】

一般式〔I〕

【化1】



10

〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に水素、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数6 ~ 12の置換若しくは無置換のアリール基を表し、 f は、0又は1の整数を表す。〕

20

【0031】

上記電荷移動剤は、オキシチタニウムフタロシアニンとの相性がよく、耐環境性に強い電子写真感光体を提供できるものである。

【0032】

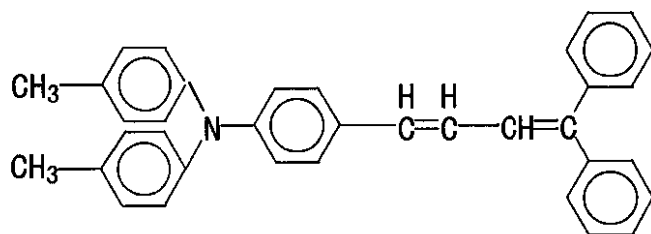
一般式〔I〕に示す化合物において、特に式〔Ia〕~〔Ij〕に示す化合物がオキシチタニウムフタロシアニンとの相性がよく好ましい。

以下、具体的化合物を示すがこれらに限定されるものではない。

【0033】

式〔Ia〕

【化2】



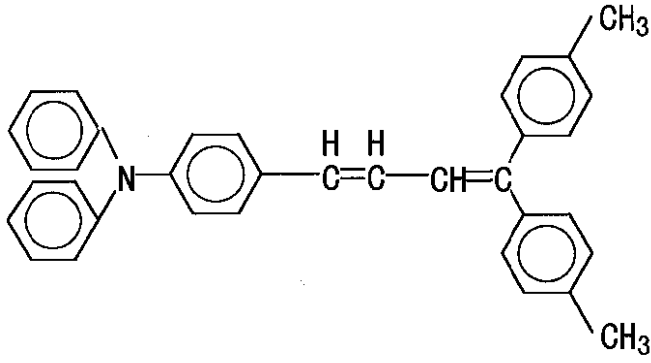
30

【0034】

式〔Ib〕

40

【化3】

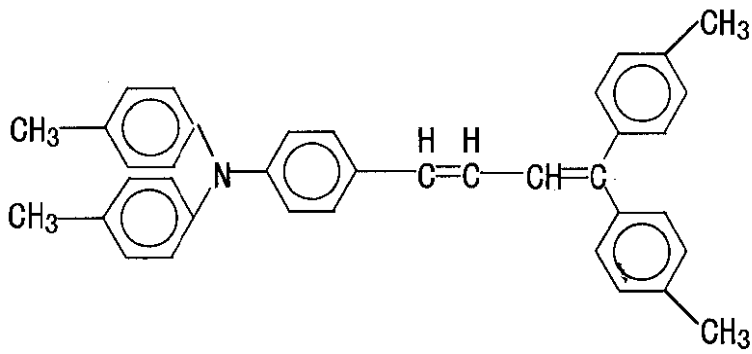


10

【0035】

式(Ic)

【化4】

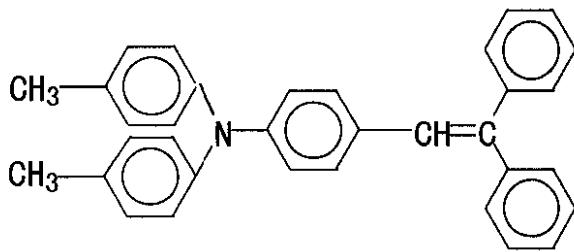


20

【0036】

式(Id)

【化5】



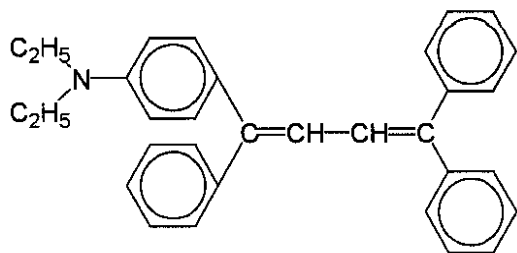
30

【0037】

式(Ie)

40

【化 6】

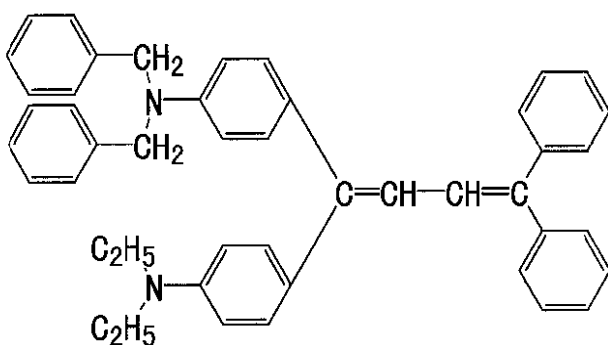


10

【 0 0 3 8 】

式 (I f)

【化 7】

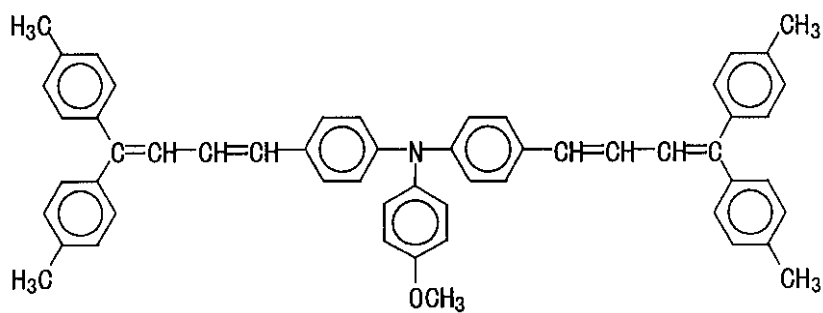


20

【 0 0 3 9 】

式 (I g)

【化 8】

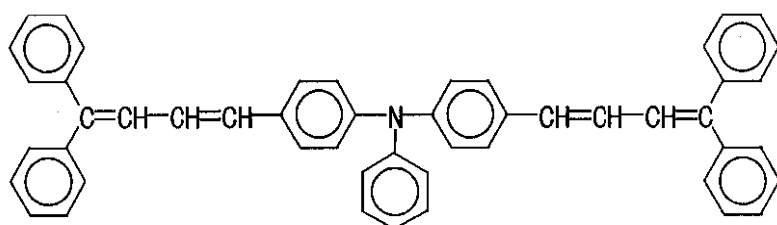


30

【 0 0 4 0 】

式 (I h)

【化 9】

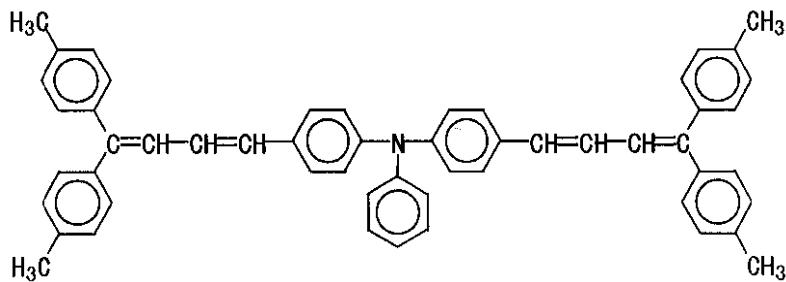


50

【 0 0 4 1 】

式〔 I i 〕

【 化 1 0 】

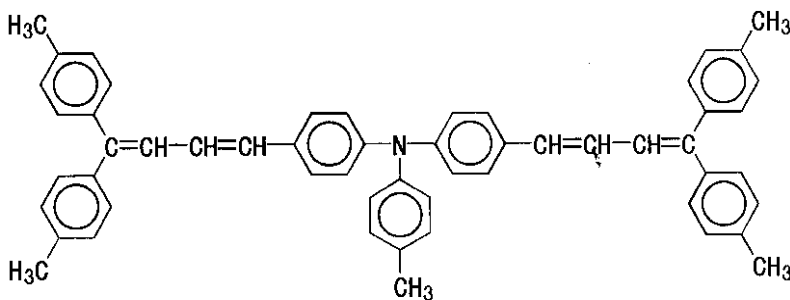


10

【 0 0 4 2 】

式〔 I j 〕

【 化 1 1 】



20

【 0 0 4 3 】

この場合、電荷移動層中の一般式〔 I 〕で表される化合物の含有量は、結着樹脂 1 重量部に対し、0.3 ~ 2.0 重量部とすることが好ましい。この化合物の含有量が 0.3 重量部より少ないと、残留電位が上昇するなど電気特性が悪化する。他方、2.0 重量部より多いと、耐摩耗性等の機械特性が低下する。

30

【 0 0 4 4 】

さらに、一般式〔 I 〕で表される化合物と他の電荷移動剤とを混合して用いることもできる。この場合、一般式〔 I 〕の化合物と他の化合物の含有比率は、〔 I 〕：他の化合物 = 50 : 50 ~ 5 : 95、好ましくは 30 : 70 ~ 5 : 95 の範囲がよい。

【 0 0 4 5 】

他の電荷移動剤としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリジアセチレン、ポリヘプタジエン、ポリピリジンジイル、ポリキノリン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェロセニレン、ポリペリナフチレン、ポリフタロシアニン等の導電性高分子化合物を用いることができる。又、低分子化合物として、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン及びこれらの誘導体、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、フルオレノン、フルオレン、オキサジアゾール、オキサゾール、ピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン

40

50

、エナミン、スチルベン等を使用することができる。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸等の高分子化合物にLiイオン等の金属イオンをドーブした高分子固体電解質等も用いることができる。さらに、テトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタンで代表される電子供与性化合物と電子受容性化合物で形成された有機電荷移動錯体等も用いることができ、これらを1種だけ添加して又は2種以上の化合物を混合して添加して、所望の感光体特性を得ることができる。

【0046】

本発明の電子写真感光体を製造するための塗布液には、特性を損なわない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、軟化剤、硬化剤、架橋剤等を添加して、感光体の特性、耐久性、機械特性の向上を図ることができる。特に、フェノール系酸化防止剤は感光体の耐久性向上に寄与し有用である。さらに、分散安定剤、沈降防止剤、色分かれ防止剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、艶消し剤等を添加すれば、感光体の仕上がり外観や、塗布液の寿命を改善できる。

10

【0047】

加えて、感光層の上に、ポリビニルホルマール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂等の有機薄膜や、シランカップリング剤の加水分解物で形成されるシロキサン構造体から成る薄膜を成膜して表面保護層を設けてもよく、その場合には、感光体の耐久性が向上するので好ましい。この表面保護層は、耐久性向上以外の他の機能を向上させるために設けてもよい。

20

【0048】

本発明の電子写真感光体が搭載される電子写真装置としては、通常、帯電方式はブラシ、ローラーなどの接触式、スコロトロン、コロトロン等の非接触式の、いずれの方式でもよく、正負いずれの帯電電荷でもよい。露光方式は、LED、LD等いずれでもよい。現像方式は、2成分、1成分、磁性/非磁性いずれでもよい。転写方式もローラー、ベルト等いずれでもよい。

【0049】

以下、本発明に係る電子写真感光体の実施例を実験例、比較例とともに詳細に説明する。

【0050】

30

(実験例1)

直径24mmの無切削アルミニウムからなる円筒ドラム上に、アルミナ被覆された酸化チタン粒子とポリイミド樹脂とを重量比で1:1の割合で混合したものを塗布し、140で30分乾燥し、膜厚18.0 μ mの第1の下引層を形成した。次いで、前記下引層上に、熱硬化性樹脂としてのメラミン・アルキド樹脂と酸化チタンとを1:3の割合とし、メチルエチルケトンに溶解して塗布液として、前記下引層上に第2の下引層を0.7 μ mの膜厚で積層した。

【0051】

次に、図2のX線回折ピークを示す型オキシチタニウムフタロシアニン粉末10gをガラスビーズとともにSUSポットに入れ、サンドミル分散装置で40時間乾式粉碎し、無定形のオキシチタニウムフタロシアニンとする。次いで、1,1,2-トリクロロエタン/ジクロロメタン/テトラヒドロフラン=7/2/1の割合で500ml用意し、これにポリビニルブチラール樹脂5gを溶解し、30分間ミリング後、上記SUSポットに入れ20時間分散し、得られた分散液をろ過してガラスビーズを取り去り、電荷発生層用塗布液を作成した。これを浸漬塗工後乾燥し、膜厚0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

40

【0052】

次にバインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂と、電荷移動剤として、式〔Ia〕で表される化合物と、酸化防止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-フェノールとを、重量比1.0:1.0:0.1で用意し、クロロホルムに溶解し、電荷移動層用塗工液を調製した。電荷発生層を形成した基体を該電荷移動層用塗工液に浸漬塗工し

50

、100 で60分乾燥し膜厚25.0 μmの電荷移動層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0053】

X線回折用検体試料の作成

実施例1で得られた感光体表面に事務用カッターで円周方向とそれに交差する円筒軸方向にそれぞれ切込みを入れ、一辺が約2cmの切れ目を形成させる。その切り目の入った部分よりピンセットを用いて感光膜を剥離する。4-メトキシ-4-メチルペンタノン15mlを50mlビーカーに入れ、その中に前記剥離膜を浸漬し、電荷移動層を完全に溶解させた後によくかき混ぜてゲル状の微細片として溶媒中に分散させる。これをテフロン(登録商標)製メンブランフィルター(Pore size 0.2 μm)で吸引ろ過し、ろ過物をPTX 10mlで洗浄する。次にろ過物が内側になるようにメンブランフィルターをシリコン無反射板に密着させ、メンブランフィルターだけを剥がしてシリコン無反射板にオキシチタニウムフタロシアニンを付着させ、それを風乾しX線回折の検体試料とした。

10

【0054】

X線回折

上記のように作成された検体試料を測定する場合は、薄膜法にて測定しX線源としてCuK(波長1.54178 Å)を用い、X線入射角度を0.5°とした。なお、オキシチタニウムフタロシアニンを測定する場合は、粉末法にて測定しX線源としてCuK(波長1.54178 Å)を用いた。検体試料のX線回折図を図1に示す。図1によると、感光層から抽出されたオキシチタニウムフタロシアニンは、27.3°に特徴的な回折ピークを有し、かつ他の回折ピーク強度が27.3°の回折ピーク強度に対して20%以下である。

20

【0055】

(実験例2)

実験例1で用いた電荷発生剤に代えて、図2で表されるブラッグ角(2 ± 0.2°) 7.0°、9.0°、18.0°、24.0°及び27.3°に回折ピークを有する電荷発生剤を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0056】

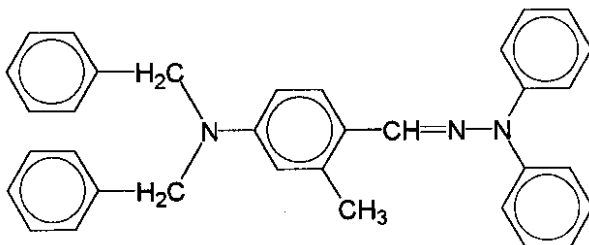
(実験例3)

実験例1で用いた電荷移動剤に代えて、式[A]で表される電荷移動剤を用い、他は実験例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

30

式[A]

【化12】



40

【実施例】

【0057】

(実施例1~5)

実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0058】

(実施例6)

実施例1で用いた電荷移動剤に代えて、式[Ib]で表される電荷移動剤を用い、他は

50

実験例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0059】

(実施例 7)

実施例 1 で用いた電荷移動剤に代えて、式〔Ic〕で表される電荷移動剤を用い、他は実験例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0060】

(比較例 1、2)

実施例 1 で用いられた電荷移動剤に代えて、式〔A〕で表される電荷移動剤を用い、他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

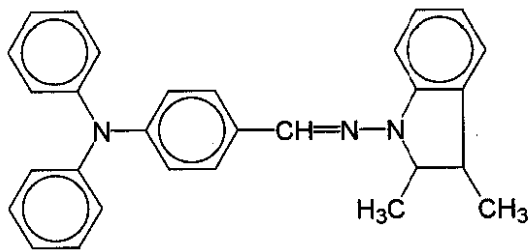
【0061】

(比較例 3)

実施例 1 で用いられた電荷移動剤に代えて、式〔B〕で表される電荷移動剤を用い、他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

式〔B〕

【化 1 3】



10

20

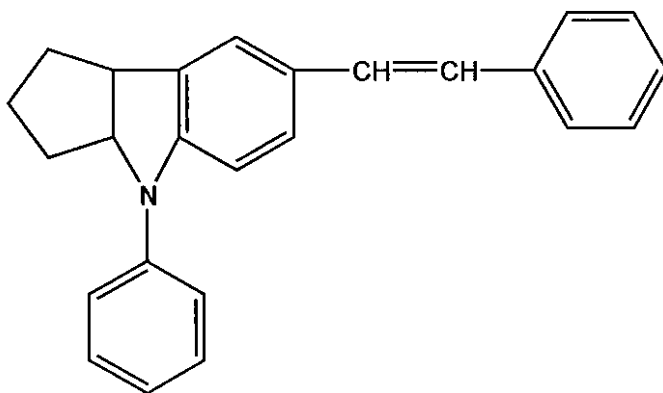
【0062】

(比較例 4)

実施例 1 で用いられた電荷移動剤に代えて、式〔C〕で表される電荷移動剤を用い、他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

式〔C〕

【化 1 4】



30

40

【0063】

(比較例 5)

実施例 1 で用いられた電荷発生剤に代えて、図 3 で表される 型オキシチタニウムフタロシアニンを用い、他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0064】

(比較例 6)

実施例 1 で用いられた電荷発生剤に代えて、図 4 で表される 型オキシチタニウムフタロシアニンを用い、さらに実施例 1 で用いられた電荷移動剤に代えて、式〔Ib〕を用い

50

た他は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0065】

評価方法

評価方法は、以下に述べるとおりである。

〔静電特性の測定〕

電子写真感光体評価装置（山梨電子工業社製）を用い、実験例、実施例及び比較例によって作製された電子写真感光体を帯電、露光、現像、転写を 1 サイクルとして、1 サイクル目の電位を初期とし、さらに 1 万サイクル後の表面電位（V0）、残留電位（VL）の静電特性を測定し、変化量を求めることにより評価した。

また、感光体が 1 回転するのに要する時間（sec）を表 1 の通り設定した。

10

その結果を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

	感光体が 1 回転するのに要する時間 (sec)	初期電位		1 万サイクル後の電位	
		V0 (-V)	VL (-V)	V0 (-V)	VL (-V)
実験例 1	1.51	700	30	695	32
実験例 2	1.00	705	30	700	33
実験例 3	1.00	700	60	695	65
実施例 1	0.75	705	30	700	32
実施例 2	0.60	700	32	700	33
実施例 3	0.50	695	30	690	33
実施例 4	0.43	695	35	690	38
実施例 5	0.38	690	38	685	50
実施例 6	0.60	700	28	695	30
実施例 7	0.60	700	35	695	38
比較例 1	0.75	705	70	690	165
比較例 2	0.50	695	95	675	220
比較例 3	0.75	700	64	640	142
比較例 4	0.75	700	105	650	233
比較例 5	0.75	705	300	700	430
比較例 6	0.75	705	150	645	165

20

30

【0067】

表 1 から明らかなように、実験例 1 ~ 2、実施例 1 ~ 7 は、本願発明の電荷発生剤と電荷移動剤との組み合わせにより、初期帯電電位、残留電位、1 万サイクル後の帯電電位、残留電位も大きな変化がなく、感光体特性として良好なものであった。これに対し、実験例 3、比較例 1 ~ 4 は、本願発明の電荷発生剤と他の電荷移動剤との組み合わせにより、1 万サイクル後の残留電位が大きく変化し、感光体特性として満足できるものでなかった。さらに比較例 5、6 も、他の電荷発生剤と本願発明の電荷移動剤との組み合わせによると、1 万サイクル後の残留電位が大きく変化し、感光体特性として満足できるものでなかった。

40

【0068】

また、本願発明によれば、感光体が 1 回転するのに要する時間が 0.75 sec 以下であれば、さらに電位変化のない良好な感光体を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【0069】

50

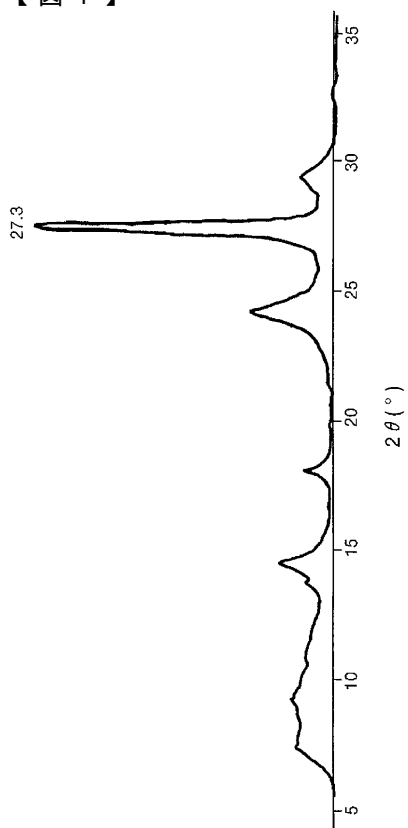
【図1】本発明のフタロシアニン組成物のX線回折図を示す。

【図2】本発明のフタロシアニン組成物のX線回折図を示す。

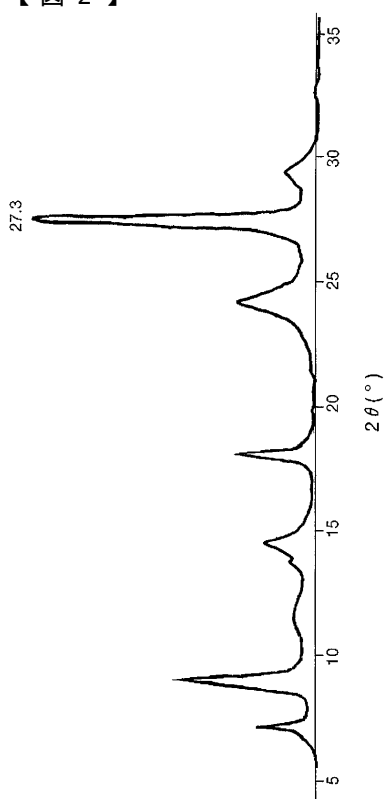
【図3】型オキシチタニウムフタロシアニン粉末のX線回折図を示す。

【図4】型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を示す。

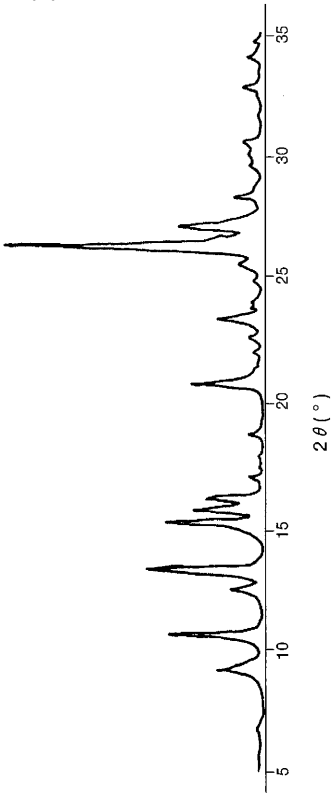
【図1】



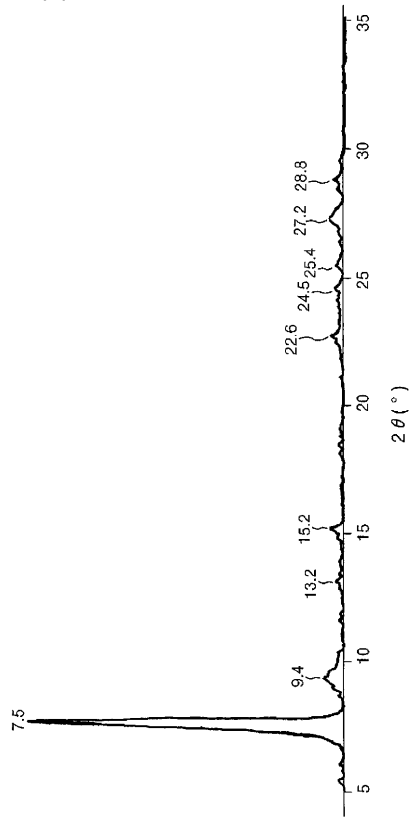
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 一
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内
- (72)発明者 植田 強
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内
- (72)発明者 小泉 俊彦
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内
- Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA54 BA13 BA39