

(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2004-101914

(P2004-101914A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷**G03G 5/147**
C08G 77/04
G03G 5/05

F 1

G03G 5/147 502
C08G 77/04
G03G 5/05 102

テーマコード(参考)

2H068
4J035

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2002-264196 (P2002-264196)

(22) 出願日

平成14年9月10日 (2002.9.10)

(71) 出願人 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 100065385

弁理士 山下 横平

(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 ▲高▼谷 格

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F ターム(参考) 2H068 AA03 BB33 BB49 EA16 FA27
4J035 BA06 CA191 CA222 CA302 EA01
LB20

(54) 【発明の名称】電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび画像形成装置

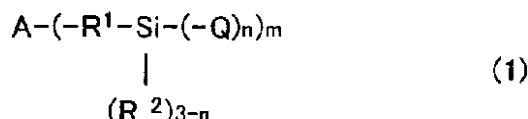
(57) 【要約】

【課題】機械的、電気的耐久性を両立した電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供する。

【解決手段】電子写真感光体の表面層が下記式(1)

(式中、Aはa個の芳香環を有する正孔輸送性基を示し、R¹は置換もしくは無置換の有機基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、nは1~3の整数を示し、mは正の整数を示し、m/a=0.5である。)で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物とアルコール可溶性シロキサン樹脂の重縮合生成物を含有する。

【化1】

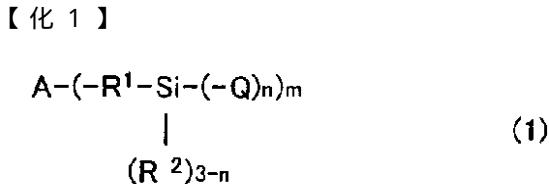


【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に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下記式(1)



10

(式中、Aはa個の芳香環を有する正孔輸送性基を示し、R¹は置換もしくは無置換の有機基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示し、mは正の整数を示し、m/a=0.5である。)

で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物とアルコール可溶性シロキサン樹脂との重縮合生成物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記支持体上に電荷発生層、電荷輸送層までを形成した後、前記有機ケイ素変成正孔輸送性化合物、前記アルコール可溶性シロキサン樹脂およびアルコールを含有する溶液に浸漬することによって表面保護層を形成したことを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。
20

【請求項 3】

前記シロキサン樹脂が下記一般式(2)

【化2】

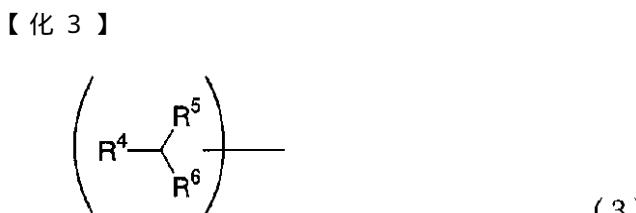


(式(2)中、R³は炭素数1～3のアルキル基、ビニル基、フェニル基、C_xF_{2x+1}C₂H₄-（xは1～18の整数である）-グリシドキシプロピル基または-メタクリロキシプロピル基である。)
30

で示されるシロキサン樹脂の重縮合生成物を含有することを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

上記式(1)においてAが下記式(3)



40

(R⁴、R⁵及びR⁶は有機基であり、少なくともひとつは芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を含み、R⁴、R⁵及びR⁶は同一であっても異なっていてもよい。)
で示される請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

上記式(1)で示される有機ケイ素変成正孔輸送性化合物の重縮合生成物が4.5～6.2eVのイオン化ポテンシャルを有する請求項1～4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

50

上記式(1)においてAがトリフェニルアミン構造を有する請求項1～5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】

上記式(1)においてm=2～3、a=3～6である請求項1～6のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された該電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の該電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくともひとつの手段と共に一体に支持し、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。10

【請求項9】

請求項1～7のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、該帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された該電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写材上のトナー像を転写する転写手段を有することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の組成の表面保護層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび画像形成装置に関するものである。20

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体の表面層には、帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段等により電気的あるいは機械的な影響が直接に加えられるために、それらに対する耐久性が要求される。具体的には、摺擦による感光体表面の摩耗や傷の発生、およびコロナ帯電による感光体表面の劣化等に対する耐久性が要求される。また、現像とクリーニングの繰り返し等に起因した、感光体表面へのトナーの付着という問題もあり、これに対しては感光体表面のクリーニング性の向上が求められている。また、感度の低下や残留電位の上昇などの悪化を招かないような電気的特性も要求されている。30

【0003】

上記のような感光体表面に要求される様々な特性を満たすために、電荷発生層もしくは電荷輸送層上に樹脂を主成分とする種々の表面保護層を設ける試みがなされている。例えば、特開昭57-30843号公報には、導電性粒子として金属酸化物粒子を添加することによって抵抗を制御した保護層が提案されている。

【0004】

また、表面層中に種々の物質を添加することで感光体表面の物性を改善することも検討されている。例えば、シリコーンの低表面エネルギーに注目した添加物としては、シリコーンオイル(特開昭61-132954号公報)、ポリジメチルシロキサン、シリコーン樹脂粉体(特開平4-324454号公報)、架橋シリコーン樹脂、(ポリカーボネート-シリコン)ブロック共重合体、シリコーン変成ポリウレタン、シリコーン変成ポリエステル、コロイダルシリカ含有シリコーン樹脂が報告されている。低表面エネルギーの代表的なポリマーとしてはフッ素系高分子があり、フッ素系高分子としては、ポリテトラフルオロエチレン粉体、フッ化カーボン粉末等が挙げられる。40

【0005】

上記のように、樹脂バインダー成分中に正孔輸送性有機分子を分散した表面層以外にも電気的特性の向上のために金属酸化物粒子などの種々の物質を分散した表面保護層や電荷輸送層が提案されているが、通常のバインダー樹脂成分には正孔輸送能はないため、バインダー樹脂の含有量を多くした場合には感度の低下や残留電位の上昇などの電気的特性の悪化を招きやすいという問題があった。50

【0006】

また、金属酸化物等を含む表面保護層は高い硬度及び電荷輸送能を有するものが得られるが、表面抵抗が低いために画像ボケしやすいという問題がある。

【0007】

上記に列挙した問題点を改善する方法として、特開平9-19004号公報において硬化性有機ケイ素高分子および有機ケイ素変性正孔輸送性化合物を硬化することによって得られる樹脂を含有する表面層を有する感光体を提案している。しかし、有機ケイ素変性正孔輸送性化合物はアルコールへの溶解度が低く、浸漬コーティングに十分な塗工液濃度にするには芳香族系やエーテル、エステル、ケトンなど有機溶剤の使用が必要であった。そのため、組み合わせて使用可能な硬化性有機ケイ素高分子も上記溶媒系に限定されるという問題点があった。すなわち、例えば特開2000-310870号公報の実施例8に記載された方法で塗工溶液を処方しようとすると、有機ケイ素変性正孔輸送性が析出しやすく、形成される表面層が白濁して、画像劣化を引き起こしてしまうという問題点があった。

【0008】

そこで我々は鋭意検討を重ねた結果、式(1)において $m/a = 0.5$ を満たす場合に有機ケイ素変性正孔輸送性化合物のアルコールへの溶解度が増大し、アルコール可溶性シロキサン樹脂と共に感光体表面層に浸漬コーティング出来る事を見いだし、本発明に至った。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題点を解決することのできる、すなわち表面の耐久性があり光散乱やブリードがなく、感度の低下や残留電位の上昇などの電気的特性の悪化を招かない機械的、電気的耐久性を両立した電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

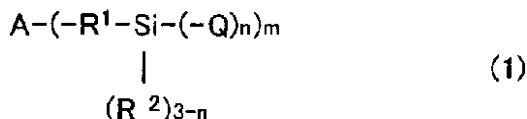
本発明は、式(1)で示される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物とシロキサン樹脂をアルコール含有溶液に溶解し、浸漬塗布する事によって感光体表面層を形成する事を前提としたものである。正孔輸送性化合物は多数の芳香環を含むため、通常はアルコールには溶解しにくいが、我々の検討の結果、有機ケイ素変成によりアルコールへの溶解性が向上する。アルコールへの溶解性は正孔輸送性基Aに含まれる芳香環の数aが大きくなるにつれ減少するが、有機ケイ素変成の数mとの関係が $m/a = 0.5$ である場合にアルコールへの十分な溶解性を示し、前述したような有機溶剤を使わずに、電荷輸送層を溶解することなく表面保護層を浸漬コーティング出来る事を発見し本発明に至った。

【0011】

すなわち、本発明は、支持体上に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下記式(1)

【0012】

【化4】



(式中、Aはa個の芳香環を有する正孔輸送性基を示し、 R^1 は置換もしくは無置換の有機基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、 R^2 は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、nは1~3の整数を示し、mは正の整数を示し、 $m/a = 0.5$ である。)

で示される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物とアルコール可溶性シロキサン樹脂との重縮合生成物を含有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0013】

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画像形成装置である。

【0014】

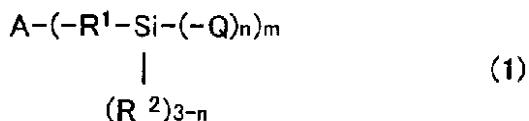
【発明の実施の形態】

本発明では支持体上に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下記式(1)

【0015】

【化5】

10



(式中、Aはa個の芳香環を有する正孔輸送性基を示し、R¹は置換もしくは無置換の有機基を示し、Qは加水分解性基または水酸基を示し、R²は置換もしくは無置換の一価炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示し、mは正の整数を示し、m/a=0.5である。)

で示される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物とアルコール可溶性シロキサン樹脂との重縮合生成物を含有することを特徴とする。

20

【0016】

式(1)はクロロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン類、SiH含有物等であり、Qは加水分解性基または水酸基を示し、加水分解性基としては、アルコキシ基、オキシム基、イソシアナト基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、ハロゲン基等が挙げられ、反応性の高さと保存性のバランスにより決定される。

【0017】

アルコール可溶性シロキサン樹脂は、加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解縮合物からなる。その中でも、必須成分として3官能性有機ケイ素を用いたものは、その加水分解縮合を調節することにより硬度が高く且つ製膜性に優れた樹脂が得られるため好適に使用される。すなわち本発明においては、アルコール可溶性シロキサン樹脂として下記一般式(2)

30

【0018】

【化6】



40

(式(2)中、R³は炭素数1～3のアルキル基、ビニル基、フェニル基、C_xF_{2x+1}C₂H₄- (xは1～18の整数である)、-グリシドキシプロピル基または-メタクリロキシプロピル基である。)

で示されるシロキサン樹脂の重縮合生成物を含有することがより好ましい。

【0019】

本発明における電荷輸送性とは電荷を輸送する能力のことであり、イオン化ポテンシャルで6.2eV以下であることが好ましい。つまり、式(1)で示される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物の重縮合生成物及びAの水素付加物は、イオン化ポテンシャルが6.2eV以下であることが好ましく、特に4.5～6.2eVであることが好ましい。イオン化ポテンシャルが6.2eVを超えると正孔注入が起こりにくく帶電し易くなる。また、4.5eV未満では化合物が容易に酸化するために劣化し易くなる。イオン化ポテンシャルは大気下光電子分析法(理研計器製、光電子分光装置AC-2)によって測定される。

40

【0020】

50

式(1)の正孔輸送性基Aとしては、正孔輸送性を示すものであればいずれのものでもよく、その水素付加化合物(正孔輸送性有機分子)として示せば、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス-(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、-フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体等が挙げられる。

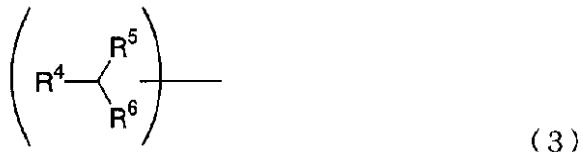
【0021】

正孔輸送性基Aの具体的な構造としては下記式(3)

10

【0022】

【化7】



(R⁴、R⁵及びR⁶は有機基であり、少なくともひとつは芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を含み、R⁴、R⁵及びR⁶は同一であっても異なっていてもよい。) 20
で示されるものが好ましい。

20

【0023】

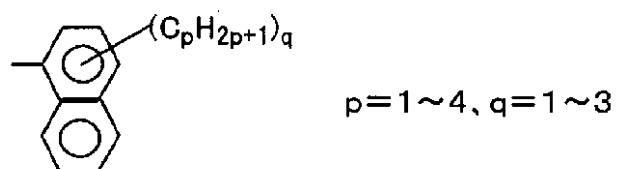
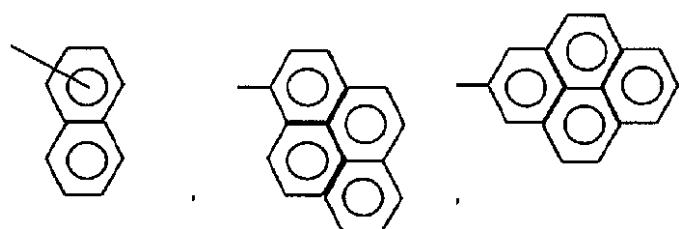
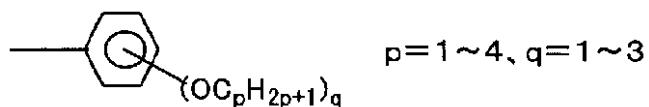
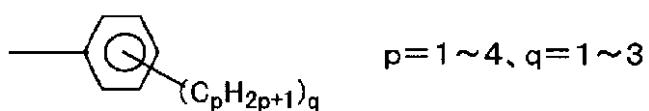
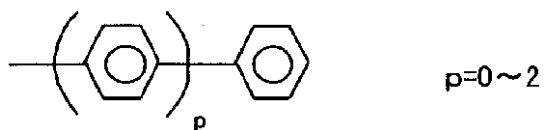
このように正孔輸送性基AはR⁴、R⁵及びR⁶からm個の水素原子が除かれて形成された基である。

【0024】

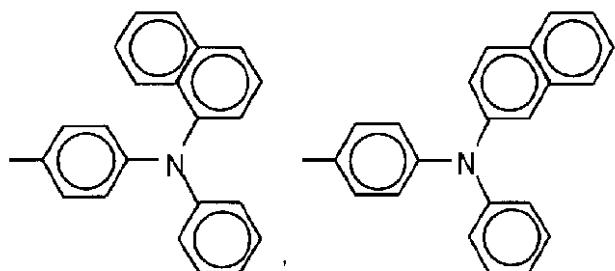
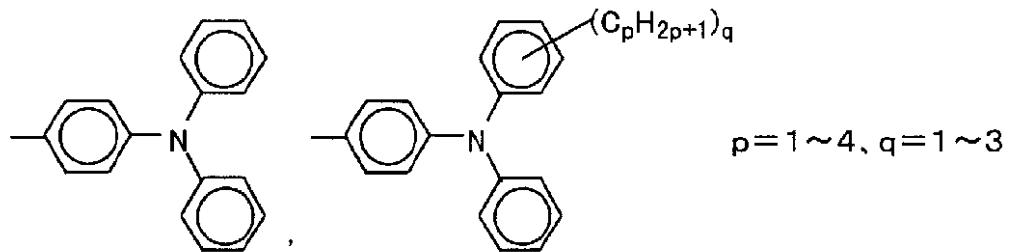
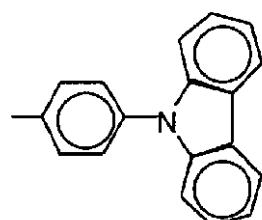
R⁴、R⁵及びR⁶の構造の好ましい具体例を以下に示す。

【0025】

【化8】



【 0 0 2 6 】
【 化 9 】



【 0 0 2 7 】

10

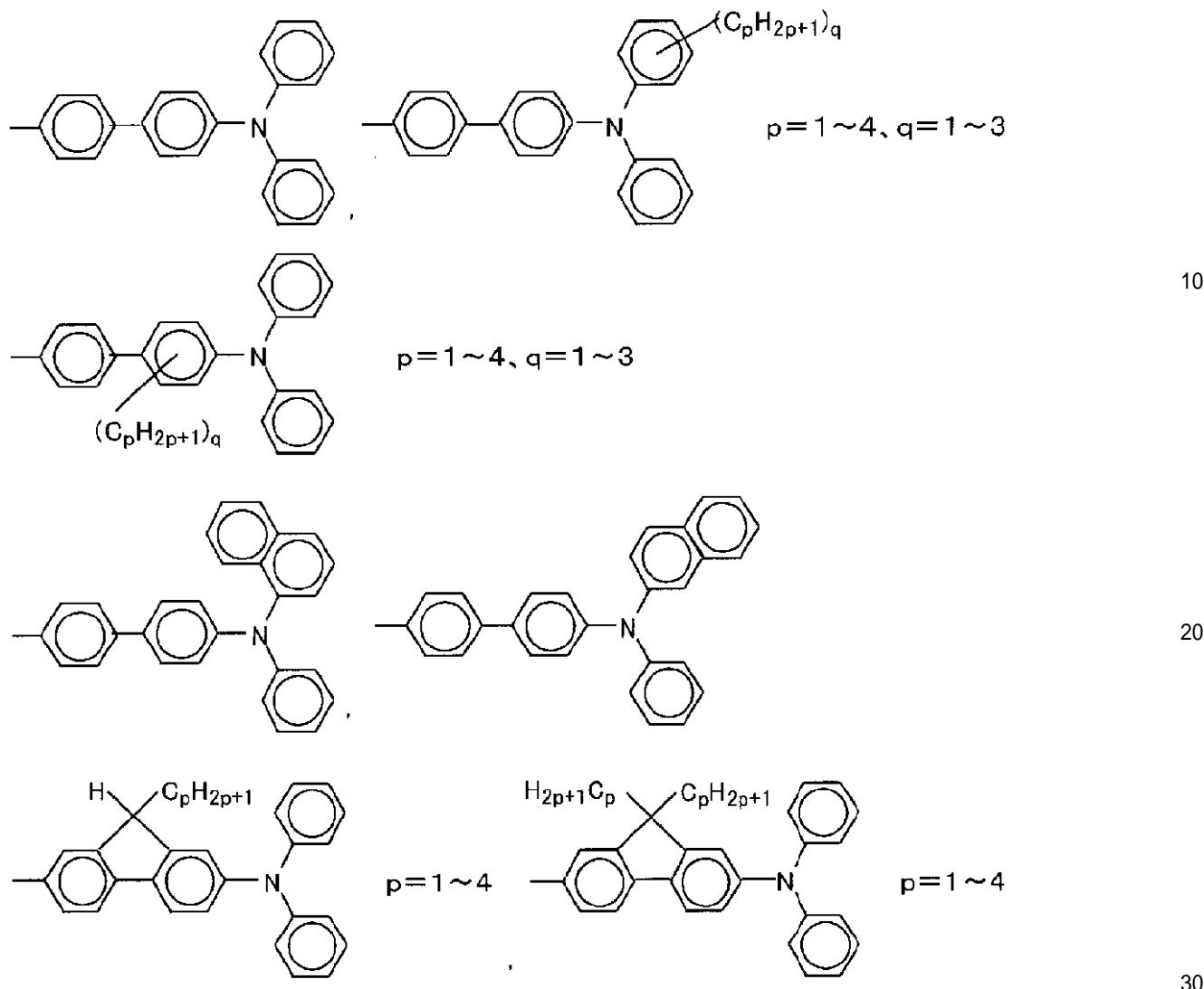
20

30

40

50

【化10】



また、本発明では正孔輸送性基Aは正孔輸送性を示せばいずれのものでも良いが、式(3)で示され、さらにトリフェニルアミン構造を有するものが好ましい。式(3)で示されるがトリフェニルアミン構造を有していない構造は好ましくない。また、アミノシランなどのシランカップリング剤には市販されているものも多く、式(3)の構造を満たすものが3-アミノプロピルトリメトキシシランなど多く考えられるが、芳香族炭化水素基や芳香族複素環基を多く含まない構造のものは正孔輸送性を示さず、本発明の有機ケイ素変成正孔輸送性化合物とは異なる。

【0028】

式(1)の有機ケイ素変成正孔輸送性化合物の合成方法としては、公知の方法、例えば、芳香族環にビニル基を有する化合物と置換基を有する水素化ケイ素化合物とから白金系触媒、或いは有機過酸化物等を触媒にヒドロシリル化反応を行うものが好適に用いられる。この場合に使用される白金触媒についてはとくに限定するものではなく、通常のヒドロシリル化反応、付加型シリコーンゴムに用いられている白金触媒であればよく、塩化白金、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-フォスフィン錯体等が挙げられる。白金触媒の添加量に関しては特に制限するものではないが、残留触媒が特性に悪影響を与えないようできる限り少量で用いることが望ましい。芳香族環にビニル基を有する化合物と置換基を有する水素化ケイ素化合物とから白金系触媒等により、付加反応により本発明の化合物を合成する場合にはビニル基の1位と反応する場合と2位と反応する場合があり、一般には混合物が生じる。本発明においては1位、2位のどちらに反応したのものも用いられるが、ケイ素原子と電荷輸送性基を結合している炭化水素基の炭素数が少ない場合には立

体障害からは 位に反応したものが好ましい。

【 0 0 2 9 】

有機過酸化物としては室温以上に半減期を示すものであればよく、特に、ラウリルパーオキシド等のアルキル過酸化物が水素引き抜きを起こしにくいことから好適に用いることができる。ビニル基を有しないものについては、芳香族環をホルミル化し、還元、脱水するか直接Wittig(Wittig)反応によりビニル基を導入する方法等により、本発明の合成原料として用いることが可能である。

【 0 0 3 0 】

式(1)で示される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物の加水分解、重縮合には、必ずしも触媒が必要ではないが、通常ケイ素樹脂等の加水分解、重縮合に用いられる触媒の使用を妨げるものではなく、加水分解、重縮合に要する時間、硬化温度等を考慮してジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オクトエート等のアルキル錫有機酸塩等もしくはノルマルブチルチタネート等の有機チタン酸エステル等から適宜選択される。
10

【 0 0 3 1 】

本発明は、支持体上に電荷発生層、電荷輸送層までを形成した後、式(1)で示される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物とアルコールを含有する溶液に浸漬する事によって表面保護層を形成する事を前提としたものである。正孔輸送性化合物は多数の芳香環を含むため、通常はアルコールには溶解しにくいが、我々の検討の結果、有機ケイ素変成によりアルコールへの溶解性が向上する。アルコールへの溶解性は正孔輸送性基Aに含まれる芳香環の数aが大きくなるにつれ減少するが、有機ケイ素変成の数mとの関係が $m/a < 0.5$ である場合にアルコールへの十分な溶解性を示す。正孔輸送性基Aに含まれる芳香環の数aは正の整数であるが、 $a = 1 \sim 2$ では正孔輸送性が発現しない場合が多く、 $a > 7$ では $m/a < 0.5$ を満たす場合においてもアルコールへの溶解性が不十分になる傾向があるため好ましくない。したがって $a = 3 \sim 6$ が最も好ましい範囲である。 $a = 3 \sim 6$ においてアルコールへの溶解性を十分にするためのケイ素変成の数mは $m/a < 0.5$ を満たす $m = 2 \sim 3$ が最低限必要となる。
20

【 0 0 3 2 】

本発明の正孔輸送能を有する硬化性組成物を用いて電子写真感光体を製造する例を下記に示す。
30

【 0 0 3 3 】

電子写真感光体の支持体としては支持体自体が導電性を有するもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレススチール、クロム、チタン、ニッケル、マグネシウム、インジウム、金、白金、銀、鉄等を用いることが出来る。その他にアルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、金、等を蒸着等によりプラスチック等の誘電体基材に被膜形成し、導電層としたものや、導電性微粒子をプラスチックや紙に混合したもの等を用いることが出来る。これらの導電性基材は均一な導電性が求められるとともに平滑な表面が重要である。表面の平滑性はその上層に形成される下引き層、電荷発生層、正孔輸送層の均一性に大きな影響を与えることから、その表面荒さは $0.3 \mu m$ 以下で用いられることが好ましい。 $0.3 \mu m$ 以上の凹凸は下引き層や電荷発生層のような薄い層に印加される局所電場を大きく変化させてしまうためにその特性が大きく変化してしまい電荷注入や残電のむら等の欠陥を生じ易いことから好ましくない。
40

【 0 0 3 4 】

特に導電性微粒子をポリマーバインダー中に分散して塗布することにより得られる導電層は形成が容易であり、均質な表面を形成することに適している。このとき用いられる導電性微粒子の1次粒径は $100 nm$ 以下であり、より好ましくは $50 nm$ 以下のものが用いられる。導電性微粒子としては、導電性酸化亜鉛、導電性酸化チタン、Al、Au、Cu、Ag、Co、Ni、Fe、カーボンブラック、ITO、酸化スズ、酸化インジウム、インジウム、等が用いられ、これらを絶縁性微粒子の表面にコーティングして用いてよい。前記導電性微粒子の含有量は体積抵抗が十分に低くなるように使用され、好ましくは1
50

$\times 10^{10}$ cm以下の抵抗となるように添加される。より好ましくは 1×10^8 cm以下で用いられる。

【0035】

レーザー等のコヒーレントな光源を用いて露光する場合は干渉による画像劣化を防止するために上記導電性基材の表面に凹凸を形成することも可能である。このときは電荷注入や残留電位のむら等の欠陥が生じにくくするために使用する波長の1/2程度の凹凸を数μm以下の直径のシリカビーズ等の絶縁物を分散することに10μm以下の周期で形成して用いることが可能である。

【0036】

本発明においては、基材と光導電層の中間に、注入阻止機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引き層の材料としてはカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレンーアクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、等が挙げられる。下引き層の膜厚は0.1μm~10μmであることが好ましく、特には0.3μm~3μmであることが好ましい。

【0037】

感光層としては電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層からなる機能分離タイプのものや電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する単層タイプが用いられる。

【0038】

機能分離タイプの感光層について説明すると、感光層の構成としては、電荷発生層上に電荷輸送層を積層する構成と、電荷輸送層上に電荷発生層を積層する構成がある。

【0039】

電荷発生材料としては、例えば、セレン・テルル、ピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノン系顔料、ピラントロン系顔料、アゾ系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、シアニン系顔料等を用いることができる。これらの電荷発生材料のうち、本発明においては、特にアゾ顔料およびフタロシアニン顔料が適している。フタロシアニン顔料としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、ガリウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン等が挙げられる。このうち特に長波長光に対して高感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンが好ましく、例えば特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報、特開平3-128973号公報及び平3-200790号公報に開示がある。これらの中でも、特開平3-128973号公報に開示のCuK特性X線回折におけるプラッギング角(2±0.2°)の9.0°、14.2°、23.9°および27.1°に特徴的なピークを有する結晶形であるオキシチタニウムフタロシアニンがより好ましい。

【0040】

接着剤としては、広範な絶縁性樹脂から選択でき、例えばポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリアリレート、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロース系樹脂等の樹脂が挙げられる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80質量%以下、好ましくは50質量%以下が適している。電荷発生層の厚さは5μm以下、特に0.05~2μmであることが好ましい。

【0041】

本発明の樹脂は電荷輸送層もしくは正孔輸送能を有する表面保護層として用いることが可能である。

【0042】

本発明における電荷輸送層の膜厚は1~40μm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。本発明における表面保護層の厚みは、1~15μmであることが好ましい。1μm以下では保護効果が十分ではなく、15μmを越えると感光層全体の膜厚が増加することにより、画像劣化が生じ易くなってしまうことから好ましくない。

10

20

30

40

50

【0043】

光導電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。

【0044】

次に、本発明のプロセスカートリッジ並びに電子写真装置について説明する。

【0045】

図1に本発明のプロセスカートリッジを有する画像形成装置の第1の例の概略構成を示す。

【0046】

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、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。

【0047】

形成された静電潜像は、現像手段5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。

【0048】

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)として装置外にプリントアウトされる。

【0049】

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。

【0050】

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画像形成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2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11とすることができる。

【0051】

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、センサーで画像を読み取り、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アレイの駆動等により照射される光である。

【0052】

図2に本発明の画像形成装置の第2の例であるカラー複写機の概略構成を示す。

【0053】

図において201はイメージスキャナ部であり、原稿を読み取り、デジタル信号処理を行う部分である。また、202はプリンター部であり、イメージスキャナ201に読み取られた原稿画像に対応した画像を用紙にフルカラーでプリント出力する部分である。

【0054】

イメージスキャナ部201において、200は原稿厚板であり、原稿台ガラス203上の原稿204は赤外カットフィルター208を通ったハロゲンランプ205の光で照射され、原稿204からの反射光はミラー206、207に導かれ、レンズ209により3本のCCDラインセンサ(CCD)210上に像を結び、フルカラー情報レッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)成分として信号処理部211に送られる。なお、205、20

10

20

30

40

50

6は速度vで、207は1/2vでラインセンサの電気的走査方向(以下、主走査方向といふ。)に対して垂直方向(以下、副走査方向といふ。)に機械的に動くことにより、原稿全面を走査する。

【0055】

信号処理部211では読み取られた信号を電気的に処理し、マゼンタ(M)、シアン(C)、イエロー(Y)、ブラック(BK)の各成分に分解し、プリンター部200に送られ、計4回の原稿走査により一回のプリントアウトが完成する。

【0056】

イメージスキャナ部201より送られてくるM,C,Y,BKの画像信号は、レーザードライバ212に送られる。レーザードライバ212は画像信号に応じ、半導体レーザー213を変調駆動する。レーザー光はポリゴンミラー214、f-レンズ215、ミラー216を介し、感光体ドラム217上を走査する。10

【0057】

218は回転現像機であり、マゼンタ現像器219、シアン現像器220、イエロー現像器221、ブラック現像器222より構成され、4つの現像器が交互に感光体ドラムに接し、感光体ドラム217上に形成されたM,C,Y,BKの静電潜像を対応するトナーで現像する。

【0058】

223は転写ドラムで、用紙カセット224または225より給紙された用紙をこの転写ドラム223に巻付け、感光体ドラム217上に現像されたトナー像を用紙に転写する。20

【0059】

このようにしてM,C,Y,BKの4色が順次転写された後に、用紙は定着ユニット226を通過して定着後、排紙される。

【0060】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。式(1)で表される有機ケイ素変性正孔輸送性化合物は、例えば以下のようにして合成した。

【0061】

[合成例1]

4,4'-ビス[2-(メチルジメトキシシリル)エチル]-4,4'-メチル-トリフェニルアミンの合成30

4-メチル-トリフェニルアミンの合成

ヨードベンゼン33.9g(166mmol)、無水炭酸カリウム22.9g(166mmol)及び銅粉7.0gを4-ニトロトルエン20mlに加え、攪拌下加熱環流を8時間行った。冷却後濾過し、濾液を除去した。得られた反応混合物はシリカゲルカラムを通して4-メチル-トリフェニルアミンを得た。収量13.5g。

【0062】

4,4'-ジホルミル-4,4'-メチル-トリフェニルアミンの合成

三つ口フラスコに4-メチル-トリフェニルアミン53.6g、DMF35.5mlを入れ、氷水冷却下、攪拌しながらオキシ塩化リン84.4mlを滴下した。滴下終了後、混合溶液を95℃で5時間反応させ、41の温水へ注ぎ1時間攪拌した。その後、沈殿物を口取りし、エタノール/水(1:1)の混合溶液で洗浄し、4,4'-ジホルミル-4,4'-メチル-トリフェニルアミンを得た。収量51.5g。40

【0063】

4,4'-ジビニル-4,4'-メチル-トリフェニルアミンの合成

水素化ナトリウム12.1g、1,2-ジメトキシエタン580mlを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリメチルホスフォニウムプロマイド108.5gを加えた。次に無水エタノールを一滴加えた後、70℃で4時間反応させた。以上のようにして得られた反応混合液に4,4'-ジホルミル-4,4'-メチル-トリフェニルアミン47.9gを加え、70℃で5時間反応させた後、口別し、口取りしたケーキをエーテル抽出し口液50

と一緒にし水洗した。ついで、エーテル液を塩化カルシウムで脱水後、エーテルを除去し、反応混合物を得た。これをエタノールで再結晶二回行い、針状の4,4'-ジビニル-4''-メチル-トリフェニルアミンを得た。収量40.2g。

【0064】

4,4'-ジビニル-4''-メチル-トリフェニルアミンのヒドロシリル化
トルエン40ml、メチルジメトキシシラン3.84g及びトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液0.54mmolを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら4,4'-ジビニル-4''-メチル-トリフェニルアミン4.71gのトルエン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、70で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の4,4'-ビス[2-(メチルジメトキシシリル)エチル]-4''-メチル-トリフェニルアミンを得た。収量6.76g。

【0065】

合成した4,4'-ビス[2-(メチルジメトキシシリル)エチル]-4'',-メチル-トリフェニルアミン8.0gをイソプロパノール12.0gに溶解したところ、均一で透明な溶液となった。

【0066】

この溶液を銅基板上にワイヤーバーコート法により塗布し、120にて12時間熱硬化し、約5μmの膜を作成した。次に蒸着により半透明金電極を形成した。

【0067】

このサンプルに対してパルス巾3nsecの波長337nmの窒素レーザーを用いてTi_{me-of-flight}法にてドリフト移動度を測定したところ9×10⁻⁷cm²/Vsecであった。

【0068】

[合成例2]

4,4'-ビス[2-(トリエトキシシリル)エチル]-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミンの合成

3,4-ジメチル-トリフェニルアミンの合成

ヨードベンゼン33.9g(166mmol)、無水炭酸カリウム22.9g(166mmol)及び銅粉7.0gを4-ニトロ-o-キシレン25mlに加え、攪拌下加熱環流を8時間行った。冷却後濾過し、濾液を除去した。得られた反応混合物をシリカゲルカラムを通し3,4-ジメチル-トリフェニルアミンを得た。収量14.2g。

【0069】

4,4'-ジホルミル-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミンの合成

三つ口フラスコに3,4-ジメチル-トリフェニルアミン56.5g、DMF35.5mlを入れ、氷水冷却下、攪拌しながらオキシ塩化リン84.4mlを滴下した。滴下終了後、混合溶液を95で5時間反応させ、41の温水へ注ぎ1時間攪拌した。その後、沈殿物を口取し、エタノール/水(1:1)の混合溶液で洗浄し、4,4'-ジホルミル-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミンを得た。収量53.8g。

【0070】

4,4'-ジビニル-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミンの合成

水素化ナトリウム12.1g、1,2-ジメトキシエタン580mlを三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながらトリメチルホスフォニウムプロマイド108.5gを加えた。次に無水エタノールを一滴加えた後、70で4時間反応させた。以上のようにして得られた反応混合液に4,4'-ジホルミル-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミン50.1gを加え、70で5時間反応させた後、口別し、口取したケーキをエーテル抽出し口液と一緒にし水洗した。ついで、エーテル液を塩化カルシウムで脱水後、エーテルを除去し、反応混合物を得た。これをエタノールで再結晶二回行い、針状、4,4'-ジビニル-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミンを得た。収量42.0g。

【0071】

4,4'-ジビニル-3'',4''-ジメチル-トリフェニルアミンのヒドロシリル

10

20

30

40

50

化

トルエン 40 ml、トリエトキシシラン 6.0 g 及びトリス(テトラメチルジビニルジシリカサン)二白金(0)のトルエン溶液 0.54 mmol を三つ口フラスコに取り、室温で攪拌しながら 4,4'-ジビニル-3',4',4'-ジメチル-トリフェニルアミン 4.92 g のトルエン溶液 20 ml を滴下した。滴下終了後、70°で3時間攪拌を行った後、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色油状の 4,4'-ビス[2-(トリエトキシシリル)エチル]-3',4',4'-ジメチル-トリフェニルアミンを得た。収量 7.50 g。

【0072】

合成した 4,4'-ビス[2-(トリエトキシシリル)エチル]-3',4',4'-ジメチル-トリフェニルアミン 8.0 g をイソプロパノール 12.0 g に溶解したところ、均一で透明な溶液となつた。
10

【0073】

以下、実施例を挙げ本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0074】

[実施例 1]

引き抜き加工により得られた外径 30 mm のアルミニウムシリンダー上に、フェノール樹脂(商品名: ブライオーフェン、大日本インキ化学工業(株)製) 167 部をメチルセロソルブ 100 部に溶解したものへ導電性硫酸バリウム超微粒子(1次粒径 50 nm) 200 部及び平均粒径 2 μm のシリコーン樹脂粒子 3 部を分散したものを浸せきコーティング法により塗工し、乾燥後の膜厚が 15 μm の導電層を形成した。
20

【0075】

上記導電層上にアルコール可溶性共重合ナイロン(商品名: アミラン CM-8000、東レ(株)製) 5 部をメタノール 95 部に溶解した溶液を浸せきコーティング法により塗工した。80°で 10 分間乾燥して、膜厚が 0.5 μm の下引き層を形成した。

【0076】

次に、電荷発生層用分散液として Cu Kα 特性 X 線回折におけるプラッギング角(2 ± 0.2°)の 9.0°、14.2°、23.9° 及び 27.9° に強いピークを有するオキシチタニルフタロシアニン顔料 5 部をシクロヘキサン 95 部にポリビニルベンザール(ベンザール化度 75% 以上) 2 部を溶解した液に加え、サンドミルで 2 時間分散した。
30

【0077】

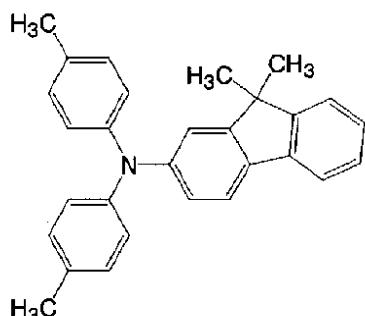
この分散液を先に形成した下引き層の上に乾燥後の膜厚が 0.2 μm となるように浸せきコーティング法で塗工した。

【0078】

次に、下記の構造式を有するトリアリールアミン化合物 9 部とポリカーボネート樹脂(商品名: Z-200、三菱瓦斯化学(株)製) 10 部をクロロベンゼン 70 部に溶解した。この液を前記の電荷発生層上に浸せきコーティング法により塗布し、乾燥後 12 μm の電荷輸送層を設けた。

【0079】

【化 11】



40

50

次に、メチルトリエトキシシラン45部に、攪拌しながらイソプロピルアルコール30部、水18部、酢酸1部を添加した。添加後、混合溶液を60まで加熱し、2時間反応させた。その後、イソプロピルアルコール30部で反応溶液を希釈して、48時間攪拌した。この液に、合成例1で合成した4,4'-ビス[2-(メチルジメトキシシリル)エチル]-4',-メチル-トリフェニルアミン17部とイソプロパノール57部とジブチル錫ジラウレート1部を添加した。

【0080】

この調合液を、上記電荷輸送層上に浸積コーティング法により塗布し、乾燥後3μmの表面層を得た。

【0081】

この電子写真感光体を-600Vに帯電し、波長680nmの光を用いて電子写真特性を測定したところ、E_{1/2}(-300Vまで帯電電位が減少するために必要な露光量)が0.23J/cm²、残留電位が-60Vと良好であった。

【0082】

本電子写真感光体をキヤノン製レーザービームプリンターLB-P-SXの改造機((1/e2)を副走査方向で63.5μm、主走査方向で20μmの照射スポット径となるように改造した)を用い初期帯電-600Vに設定して画像評価をおこなったところ、500枚の耐久試験後においても画像の劣化がなく、600dpi相当の入力信号においてハイライト部の1画素再現性も十分であった。

【0083】

[比較例1]

実施例1と同様にして、電荷輸送層まで形成した。次に、合成例1で合成した4,4'-ビス[2-(メチルジメトキシシリル)エチル]-4',-メチル-トリフェニルアミンを、特開平9-19004の合成例5に記載の方法で合成した4-[2-(トリエトキシシリル)エチル]-トリフェニルアミンに変えた以外は実施例1と同様にして表面層用の塗工液を調液したが、液は白濁していた。

【0084】

この調合液を、上記電荷輸送層上に浸積コーティング法により塗布し、乾燥したところ、多数のヅツが発生し、表面性の良好な膜は得られなかった。

【0085】

[実施例2]

実施例1と同様のアルミニウムシリンダー上に、フェノール樹脂(商品名:プライオーフェン、大日本インキ化学工業(株)製)167部をメチルセロソルブ100部に溶解したものへ導電性硫酸バリウム超微粒子(1次粒径50nm)200部を分散したものを浸せきコーティング法により、乾燥後の膜厚が10μmとなるように塗工した。この導電性支持体に実施例2と同様にして膜厚1μmの下引き層、膜厚0.2μmの電荷発生層および膜厚12μmの電荷輸送層を形成した。

【0086】

次に、メチルトリエトキシシラン45部に、攪拌しながらイソプロピルアルコール30部、水18部、酢酸1部を添加した。添加後、混合溶液を60まで加熱し、2時間反応させた。その後、イソプロピルアルコール30部で反応溶液を希釈して、48時間攪拌した。この液に、合成例2で合成した4,4'-ビス[2-(トリエトキシシリル)エチル]-3',,4',-ジメチル-トリフェニルアミン17部とイソプロパノール57部とジブチル錫ジラウレート1部を添加した。

【0087】

この調合液を、上記電荷輸送層上に浸積コーティング法により塗布し、乾燥後3μmの表面層を得た。

【0088】

この電子写真感光体を-600Vに帯電し、波長680nmの光を用いて電子写真特性を測定したところ、E_{1/2}(-300Vまで帯電電位が減少するために必要な露光量)が

10

20

30

40

50

0.22 J/cm²、残留電位が -57 V と非常に良好であった。

【0089】

本電子写真感光体を実施例 2 と同様のキヤノン製レーザービームプリンターを用い初期帯電 -500 V に設定して画像評価をおこなったところ、5000 枚の耐久試験後においても画像の劣化がなく、600 dpi 相当の入力信号においてのハイライト部の 1 画素再現性も十分であった。

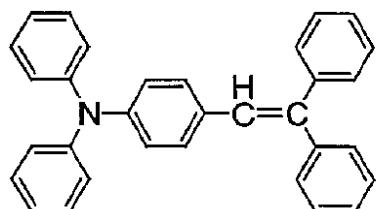
【0090】

[比較例 2]

実施例 1 と同様にして、電荷発生層まで形成した。次いで、下記のトリアリールアミン化合物 6 部と、

【0091】

【化 12】



10

20

ポリカーボネート樹脂（商品名：Z200、三菱瓦斯化学（株）製）6 部をクロロベンゼン 70 部に溶解した電荷輸送層用の液を実施例 2 の電荷発生層の上に浸漬コーティング法により塗工することによって、乾燥後の膜厚が 20 μm の電荷輸送層を形成した。この電子写真感光体を -600 V に帯電し、波長 680 nm の光を用いて電子写真特性を測定したところ、E_{1/2} (-300 V まで帯電電位が減少するために必要な露光量) が 0.38 J/cm²、残留電位が -120 V と大きかった。

【0092】

本電子写真感光体をキヤノン製レーザービームプリンター LBP-SX の改造機 ((1/e2) を副走査方向で 63.5 μm、主走査方向で 40 μm の照射スポット径となるよう改変した) を用い初期帯電 -600 V に設定して画像評価をおこなったところ、400 枚の耐久試験後は干渉縞および黒ボチが認められ、600 dpi 相当の入力信号においてのハイライト部の 1 画素再現性も不十分でむらがあった。

【0093】

[実施例 3]

外径 80 mm のアルミニウムシリンダー上に、10% の酸化アンチモンを含有する酸化錫で被覆した導電性酸化チタン粉末 50 部、フェノール樹脂 25 部、メチルセロソルブ 30 部、メタノール 30 部およびシリコーンオイル（ポリメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、重量平均分子量 3000）0.002 部を 1 mm ガラスビーズ入りサンドミル装置で 2 時間分散して調整した導電層用塗料を浸漬塗布し、140° で 30 分間乾燥して膜厚 20 μm の導電層を形成した。

【0094】

次にアルコール可溶性共重合ナイロン（商品名：アミラン CM-8000、東レ（株）製）5 部をメタノール 95 部に溶解した溶液を浸せきコーティング法により塗工した。80° で 10 分間乾燥して、膜厚が 1 μm の下引き層を形成した。

【0095】

次に、電荷発生層として下記のビスマゾ顔料 5 部をシクロヘキサン 95 部にポリビニルベンザール（ベンザール化度 75% 以上）2 部を溶解した液に加え、サンドミルで 20 時間分散した。この分散液を先に形成した下引き層の上に乾燥後の膜厚が 0.2 μm となるように浸せきコーティング法で塗工した。

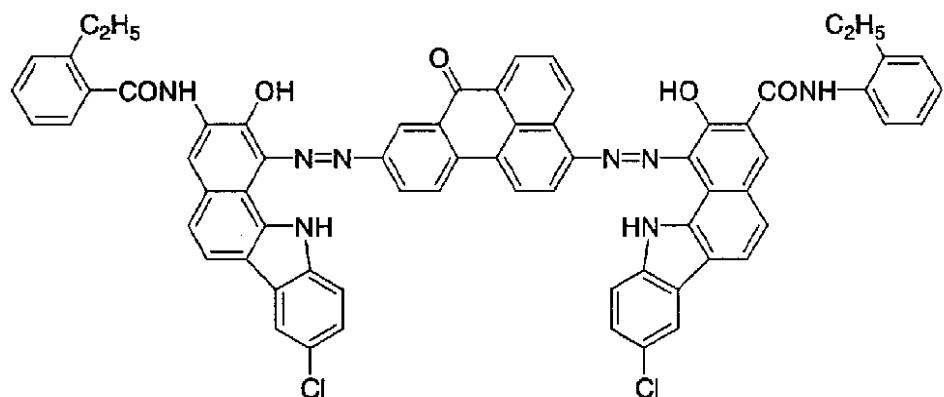
【0096】

30

40

50

【化13】

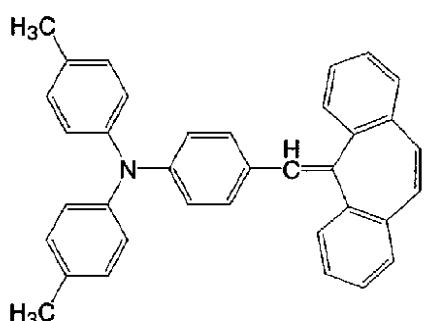


10

次に、下記の構造式を有するトリアリールアミン化合物7部とポリカーボネート樹脂（商品名：Z-200、三菱瓦斯化学（株）製）10部をクロロベンゼン70部に溶解した。この液を前記の電荷発生層上に浸せきコーティング法により塗布し、乾燥後12μmの電荷輸送層を設けた。

【0097】

【化14】



20

次に、メチルトリエトキシシラン40部と3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルトリエトキシシラン9部に、攪拌しながらイソプロピルアルコール30部、水18部、酢酸1部を添加した。添加後、混合溶液を60まで加熱し、2時間反応させた。その後、イソプロピルアルコール30部で反応溶液を希釈して、48時間攪拌した。この液に、合成例1で合成した4,4'-ビス[2-(メチルジメトキシシリル)エチル]-4''-メチル-トリフェニルアミン22部とイソプロパノール74部とジブチル錫ジラウレート1部を添加した。

【0098】

この調合液を、上記電荷輸送層上に浸積コーティング法により塗布し、乾燥後3μmの表面層を得た。

40

【0099】

この電子写真感光体を-700Vに帯電し、波長680nmの光を用いて電子写真特性を測定したところ、E_{1/2}(-350Vまで帯電電位が減少するために必要な露光量)が0.81μJ/cm²、残留電位が-32Vと良好であった。

【0100】

本電子写真感光体を用いて、キヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500を副走査方向で63.5μm、主走査方向で20μmの照射スポット径となるように改造した評価機にて初期帯電-700Vに設定して画像評価をおこなったところ、初期及び10万枚耐久試験後も黒ポチ等の電荷注入および干渉縞もなく、均一性の優れた画像出力が得られ、階調再現性も400dpiで256階調と極めて良好であった。

50

【0101】

【発明の効果】

表面の耐久性があり光散乱やブリードがなく、感度の低下や残留電位の上昇などの電気的特性の悪化を招かない機械的、電気的耐久性を両立した電子写真感光体、及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

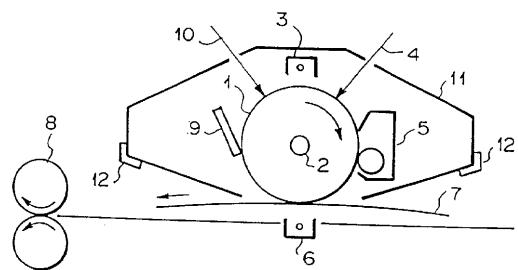
【図1】本発明の画像形成装置の第1の例の概略構成を示す図である。

【図2】本発明の画像形成装置の第2の例の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

1	本発明の電子写真感光体	10
2	軸	
3	一次帯電手段	
4	画像露光光	
5	現像手段	
6	転写手段	
7	転写材	
8	像定着手段	
9	クリーニング手段	
10	前露光光	
11	プロセスカートリッジ	20
12	レール	
200	原稿厚板	
201	イメージスキヤナ部	
202	プリンター部	
203	原稿台ガラス	
204	原稿	
205	ハロゲンランプ	
206, 207	ミラー	
208	赤外カットフィルター	
209	レンズ	30
210	3ラインセンサ	
211	信号処理部	
212	レーザードライバ	
213	半導体レーザー	
214	ポリゴンミラー	
215	f - レンズ	
216	ミラー	
217	感光体ドラム	
218	回転現像機	
219	マゼンタ現像機	40
220	シアン現像機	
221	イエロー現像機	
222	ブラック現像機	
223	転写ドラム	
224, 225	用紙カセット	
226	定着ユニット	

【図1】



【図2】

