

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4401599号
(P4401599)

(45) 発行日 平成22年1月20日 (2010. 1. 20)

(24) 登録日 平成21年11月6日 (2009. 11. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 5/147 (2006. 01)

G 0 3 G 5/147 5 0 2

G 0 3 G 5/047 (2006. 01)

G 0 3 G 5/147 5 0 3

G 0 3 G 5/147 5 0 4

G 0 3 G 5/047

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-188135 (P2001-188135)
 (22) 出願日 平成13年6月21日 (2001. 6. 21)
 (65) 公開番号 特開2002-82465 (P2002-82465A)
 (43) 公開日 平成14年3月22日 (2002. 3. 22)
 審査請求日 平成19年12月14日 (2007. 12. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-186204 (P2000-186204)
 (32) 優先日 平成12年6月21日 (2000. 6. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 森川 陽介
 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 吉村 公博
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、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、該導電性支持体上に形成された感光層及び該感光層上に形成された保護層を有する電子写真感光体において、

該保護層の膜厚 d (μm)、該保護層のユニバーサル硬度 ($H_u - 1$) (N/mm^2) 及び該保護層を剥離した後の該感光層のユニバーサル硬度 ($H_u - 2$) (N/mm^2) が下記式 (1)

$$5.8 \times d + (H_u - 2) - 2.45 \times d^2 + 44.4 \times d + (H_u - 2) \quad (1)$$

を満足し、かつ、 $1 \leq d \leq 7$ 、 $206 \leq (H_u - 1) \leq 390$ 及び $200 \leq (H_u - 2) \leq 220$ であり、

該保護層が潤滑性樹脂粒子を含有し、

該潤滑性樹脂粒子がフッ素原子含有樹脂粒子である

ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記保護層が導電性粒子を含有する請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】

前記導電性粒子が金属酸化物である請求項 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記保護層が硬化性樹脂を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】

前記硬化性樹脂が熱硬化性樹脂である請求項 4 に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記フェノール樹脂がレゾール型フェノール樹脂である請求項 6 に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記レゾール型フェノール樹脂がアミン化合物を用いて合成された樹脂である請求項 7 に記載の電子写真感光体。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体、並びに、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの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ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、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】

20

本発明は、電子写真感光体並びに該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニング及び除電等の手段が繰り返し適用される。帯電及び露光により形成された静電潜像はトナーといわれる微粒子状の現像剤によりトナー画像となる。更にこのトナー画像は転写手段により紙等の転写材に転写されるが、すべてのトナーが転写されるわけではなく、一部が感光体上に残留する。

【0003】

この残留トナーをクリーナーにより除去したり、また近年ではクリーナーレス化技術が発展し、独立したクリーニング手段を有せずに、現像手段によって回収する、所謂現像兼クリーニングシステム等で残留トナーを回収したりする。

30

【0004】

また、電子写真感光体は上述のような電気的および機械的外力が直接加えられるために、それらに対する耐久性が求められている。具体的には、摺擦による表面の磨耗や傷の発生、また、帯電時に発生するオゾンやNO_x等の活性物質の付着による表面層の劣化等に対する耐久性が要求される。

【0005】

電子写真感光体に要求される上記のような要求を満たすために、各種の保護層を設ける試みがなされている。なかでも、樹脂を主成分とする保護層は数多く提案されている。例えば、特開昭57-30846号公報には樹脂に導電性粒子として金属酸化物を添加することにより抵抗を制御することのできる保護層が提案されている。

40

【0006】

電子写真感光体の保護層に導電性粒子を分散するのは、保護層自体の電気抵抗を制御し、電子写真プロセスの繰り返し使用に伴う感光体内での残留電位の増加を防止するのがその主な目的であり、他方、電子写真感光体用の保護層の適切な抵抗値は $10^{10} \sim 10^{15}$ ・cmであることが知られている。繰り返し使用による削れ量という点では、導電性粒子の質量(P)と結着樹脂の質量(B)との質量比(P/B)が小さい方が、つまり、結着樹脂が多い方が有利である。

【0007】

50

一方、電荷輸送物質を含有する保護層においては、残留電位を低くするために、電荷輸送物質の質量（D）と結着樹脂の質量（B）との質量比（D/B）は、2/1～1/2程度である。一般に、D/Bを大きくする方が、残留電位は小さくなるが、保護層の膜としては削れが多くなったり、硬化性樹脂を用いる時には硬化性樹脂の硬化を阻害したりすることもある。

【0008】

以上のように、近年保護層による電子写真感光体の性能を向上させる検討が進められているが、通常の感光層の数十μmの膜厚に比べて、保護層の膜厚は通常数μmと薄く、同じ耐久性を維持するためには、保護層に対するキズ/削れをさらに抑える必要があるのは当然のことである。そのために、保護層の樹脂を硬化性樹脂にする検討が進められ、より硬く、より削れにくくなるような努力がなされている。しかしながら、実際に硬さだけに注目して検討を進めると、硬いけれどもキズが発生しやすく、結局耐久性が悪かったり、それほど硬くなくても削れ量とのバランスがよく、トータル的に耐久性が向上したりすることがわかってきた。

10

【0009】

また、硬度が低すぎると、削れ量が悪化するのとは当然のことであるが、特に硬化性樹脂を用いているにもかかわらず、硬度がそれほど高くないものを使用し続けると、反転現象系を用いる場合は、黒ポチが発生する。この黒ポチは、従来問題となっていた黒ポチとは異なり、その原因が、単純な支持体からのホールの注入でも、初期でも発生する電荷発生層からの熱や電界などの影響によるホールの発生でもないことが、本発明者らの検討で明らかになってきている。この耐久黒ポチの本当の原因は、残念ながら未だ解明されていないが、少なくとも、導電性支持体上に感光層と保護層を有する電子写真感光体を繰り返し用いた際に、数千から数万枚で発生し、かつ、その保護層が、特定の硬度を有する場合に発生することがわかってきている。

20

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、クラックがなく、磨耗やキズの発生に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、上記保護層を有する電子写真感光体特有の耐久黒ポチの発生もなく、高品位の画質を保つことの出来る電子写真感光体を提供すること、更に該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ並びに電子写真装置を提供することである。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、導電性支持体、該導電性支持体上に形成された感光層及び該感光層上に形成された保護層を有する電子写真感光体において、

該保護層の膜厚d（μm）、該保護層のユニバーサル硬度（Hu-1）（N/mm²）及び該保護層を剥離した後の該感光層のユニバーサル硬度（Hu-2）（N/mm²）が下記式（1）

$$5.8 \times d + (Hu-2) - (Hu-1) - 2.45 \times d^2 + 44.4 \times d + (Hu-2) \quad (1)$$

を満足し、かつ、 $1 \leq d \leq 7$ 、 $206 \leq (Hu-1) \leq 390$ 及び $200 \leq (Hu-2) \leq 220$ であり、

40

該保護層が潤滑性樹脂粒子を含有し、

該潤滑性樹脂粒子がフッ素原子含有樹脂粒子である

ことを特徴とする電子写真感光体である。

【0012】

また、本発明は、上記電子写真感光体、並びに、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも1つの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ことを特徴とするプロセスカートリッジである。

【0013】

更に、本発明は、上記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を

50

有することを特徴とする電子写真装置である。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明において、ユニバーサル硬度 H_u は、ドイツ、フィッシャー（株）社製硬度計（H 1 0 0 V P - H C U）を用いて測定した。以後、これをフィッシャー硬度計と呼ぶ。測定環境は、すべて 2 3 / 5 5 % R H で行った。

【 0 0 1 5 】

フィッシャー硬度計は、従来のマイクロビッカース法のように、圧子を試料表面に押し込み、除荷後の残留くぼみを顕微鏡で測定し硬さを求める方法ではなく、圧子に連続的に加重をかけ、加重下での押し込み深さを直読し、連続的硬さを求める方法である。

10

【 0 0 1 6 】

ユニバーサル硬度 H_u は、次のように規定される。圧子は四角錐の先端の対面角度（ 136° ）のダイヤモンド圧子（ビッカース圧子）を使用し、試験荷重下での押し込み深さを測定する。ユニバーサル硬度は、試験荷重をその試験荷重で生じた圧痕（圧子の幾何学的形状から計算された）の表面積で除した比率で表示され、下記式（3）で表される。

【 0 0 1 7 】

$H_u (N/mm^2) = (試験荷重 (N)) / (試験荷重下でのビッカース圧子の表面積 (mm^2)) = F / (26.43 \times h^2) \quad (3)$

（式（3）中、 F は試験荷重（N）、 h は試験荷重下での押し込み深さ（mm）を示す。）

20

硬度計の測定条件は、四角錐で先端の対面角 136° のダイヤモンド圧子で荷重をかけて測定する膜に $1 \mu m$ まで押し込み、加重をかけた状態での押し込み深さを電氣的に検出して読みとるというものである。

【 0 0 1 8 】

$3 \mu m$ の押し込み深さで測定した場合の例を図 1 に示す。横軸は押し込み深さ（ μm ）で、縦軸は荷重 L （mN）である。ここで得られた荷重 L と押し込み深さを上記式（3）に入れてユニバーサル硬度が求められる。

【 0 0 1 9 】

本発明では、感光層上に保護層を形成している電子写真感光体に対して、保護層上からフィッシャー硬度計を用いて測定した保護層のユニバーサル硬度（ $H_u - 1$ ）及び保護層を剥離した後に感光層上から測定した感光層のユニバーサル硬度（ $H_u - 2$ ）に基づいて、それらの関係を求めている。保護層及び感光層上のユニバーサル硬度測定の結果、図 2 に示すように下地である感光層のユニバーサル硬度（保護層膜厚 0 の位置）を通り、保護層膜厚に依存する曲線がひける関係となった。

30

【 0 0 2 0 】

式（1）に示す右辺（ $-2.45 \times d^2 + 44.4 \times d + (H_u - 2)$ ）は、実施例の結果から得た近似式であるが、保護層のユニバーサル硬度（ $H_u - 1$ ）がこれを超えるまでは問題なく、これを超えるときは、クラックが発生する。

【 0 0 2 1 】

また、式（1）に示す左辺（ $5.8 \times d + (H_u - 2)$ ）も、実施例の結果から得た近似式であるが、これは、保護層の適切な膜厚である $1 \sim 7 \mu m$ までほぼ直線で近似できたため、膜厚に対して一次式となっている。保護層のユニバーサル硬度がこの左辺以上であるときは問題なく、より小さいときには耐久により削れ量が大きくなるのは当然であるが、保護層に用いる樹脂が硬化性樹脂であるにもかかわらず、ユニバーサル硬度が式（1）の左辺より小さいときは、耐久により黒ポチが発生する。

40

【 0 0 2 2 】

本発明においては、保護層が導電性粒子及び潤滑性樹脂粒子を含有することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

保護層に用いられる導電性粒子としては、金属、金属酸化物及びカーボンブラック等が

50

挙げられる。金属としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀及びステンレス等、またはこれらの金属をプラスチックの粒子の表面に蒸着したもの等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズおよびアンチモンをドーブした酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらは単独で用いることも、2種以上を組み合わせ用いることもできる。2種以上を組み合わせ用いる場合は、単に混合しても、固溶体や融着の形にしてもよい。

【0024】

本発明において用いられる導電性粒子の体積平均粒径は保護層の透明性の点で0.3 μm以下、特に0.1 μm以下が好ましい。また、本発明においては、上述した導電性粒子の中でも透明性の点で金属酸化物を用いることが特に好ましい。

10

【0025】

本発明において用いられる潤滑性樹脂粒子としては、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコン粒子及びシリコーン粒子などであるが、本発明においては、フッ素原子含有樹脂粒子が特に好ましい。本発明に用いられるフッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂およびこれらの共重合体のなかから1種または2種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂粒子の分子量や粒子の粒径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。

20

【0026】

これらの導電性粒子やフッ素原子含有樹脂を保護層用溶液中で粒子を凝集させないために、フッ素原子含有化合物を添加するのがよい。また、導電性粒子を含有する場合は、フッ素原子含有化合物を導電性粒子の分散時に添加したり、また、導電性粒子の表面をフッ素原子含有化合物で表面処理したりするとよい。フッ素原子含有化合物を導電性粒子に添加するかまたは導電性粒子に表面処理することにより、フッ素原子含有化合物のない場合に比べて、樹脂溶液中での導電性粒子とフッ素原子含有樹脂粒子の分散性及び分散安定性が格段に向上する。また、フッ素原子含有化合物を添加し導電性粒子を分散した液、または表面処理を施した導電性粒子を分散した液に、フッ素原子含有樹脂粒子を分散することによって分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも非常に安定した分散性のよい塗工液が得られる。

30

【0027】

本発明におけるフッ素原子含有化合物としては、含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリコーンオイル、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。表1～3に好ましい化合物例をあげるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0028】

【表1】

30

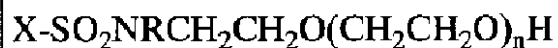
【表 2】

40

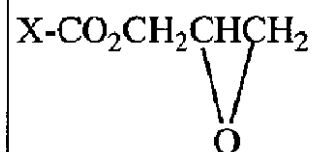
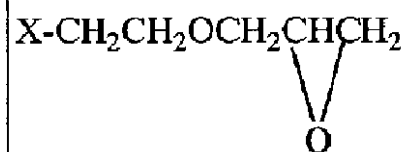
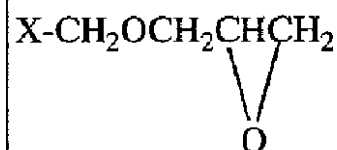
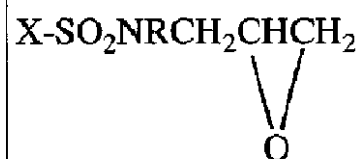
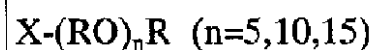
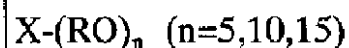
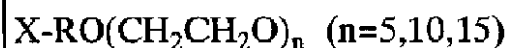
m 及び n : 正の整数

【表 3】

フッ素系界面活性剤の具体例



(n=5,10,15)



R : アルキル基、アリール基、アラルキル基

X : $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ 等の
フッ化カーボン基

導電性粒子の表面処理方法としては、導電性粒子と表面処理剤とを適当な溶剤中で混合、分散し、表面処理剤を導電性粒子表面に付着させる。分散の方法としてはボールミル、サンドミル等の通常の分散手段を用いることができる。次に、この分散溶液から溶剤を除去し、導電性粒子表面に固着させればよい。また、必要に応じて、この後更に熱処理を行ってもよい。また、処理液中には反応促進のための触媒を添加することもできる。更に、必要に応じて表面処理後の導電性粒子に更に粉碎処理を施すことができる。

【0032】

導電性粒子に対するフッ素原子含有化合物の割合は、粒子の粒径にも影響を受けるが、表面処理済みの導電性粒子全質量に対し、1～65質量%であることが好ましく、特に1～50質量%であることが好ましい。表面処理量の測定は、表面処理された金属または金属酸化物粒子をTG-DTA（熱重量-示差熱分析）によって505℃に加熱した後の質量変化量から、または、るつぼを用いる強熱減量法で500℃/2時間後の質量変化量から求めることができる。

10

【0033】

以上のように、フッ素原子含有化合物を添加した後に導電性粒子を分散する、または、フッ素原子含有化合物によって表面処理された導電性粒子を用いることにより、フッ素原子含有樹脂粒子の分散が安定し、滑り性、離型性に優れた保護層を形成することができる。しかしながら、最近の高耐久化がすすみ、更なる高硬度、高耐刷性及び高安定性が求められるようになってきた。

【0034】

20

本発明において用いる保護層用の結着剤樹脂としては、表面硬度が硬く、耐磨耗性に優れる点から硬化性樹脂がより好ましい。硬化性樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、硬化性フェノール樹脂が好ましく、より好ましくはレゾール型のフェノール樹脂である。レゾール型フェノール樹脂の中でも、フェノール類とアルデヒド類の反応時に用いられるアルカリ触媒として、アンモニア及びアミン化合物を用いたものであることが環境安定性の点で好ましく、溶液の安定性を考慮すると、更に、アミン化合物を用いたものであることが好ましい。アミン化合物としては、ヘキサメチレンテトラアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミン等が挙げられる。

30

【0035】

以上の樹脂は、熱または光によって硬化するモノマーまたはオリゴマーを含有する樹脂である。熱または光によって硬化するモノマーまたはオリゴマーとは、例えば分子の末端に熱または光のエネルギーによって重合反応を起こす官能基を有するもので、このうち、分子の構造単位の繰り返しが2～20程度の比較的大きな分子がオリゴマー、それ未満のものがモノマーである。該重合反応を起こす官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アセトフェノン基等の炭素-炭素二重結合を有する基、シラノール基、更に環状エーテル基等の開環重合を起こすもの、またはフェノール+ホルムアルデヒドのように2種類以上の分子が反応して重合を起こすもの等が挙げられる。

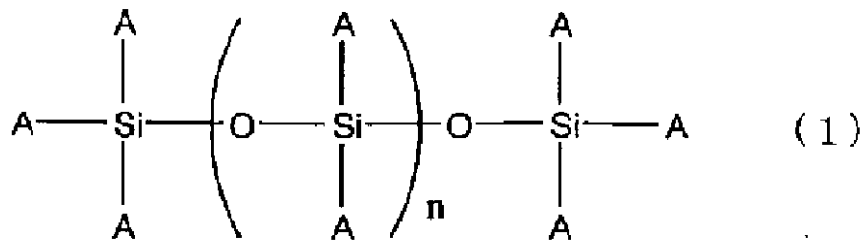
【0036】

40

更に、本発明においては、より環境安定性のある保護層とするために、下記一般式(1)で示されるシロキサン化合物を導電性粒子分散時に添加したり、または、予め表面処理を施した導電性粒子を混合したりすることにより、さらに環境安定性により優れた保護層を得ることができる。

【0037】

【外1】



【 0 0 3 8 】

(一般式(1))中、Aは水素原子またはメチル基であり、かつ、Aの全部における水素原子の割合は0.1～50質量%の範囲、nは0以上の整数である。) 10

【 0 0 3 9 】

このシロキサン化合物を添加後分散した塗工液、または、これを表面処理した導電性微粒子を溶剤に溶かした結着剤樹脂中に分散することによって、分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも安定した分散性の良い塗工液が得られ、また、この塗工液より形成した保護層は透明性が高く、耐環境性に特に優れた膜が得られる。更に、保護層に用いる樹脂が硬化性フェノール樹脂のような一般に言う「硬いが脆い樹脂」の場合、フェノール樹脂の種類にもよるが、保護層を厚膜にするほどスジ状のムラになったりベナールセルを形成したりする場合もみられるが、前述のシロキサン化合物を添加、あるいはこれによって表面処理した導電性微粒子を用いることにより、スジ状のムラやセルの形成を抑制することができ、レベリング剤のような予期しない効果も得られる。 20

【 0 0 4 0 】

一般式(1)で示されるシロキサン化合物の分子量は特に制限されるものではないが、表面処理をする場合は、その容易さからは粘度が高すぎない方がよく、重量平均分子量で数百から数万程度が適当である。

【 0 0 4 1 】

表面処理の方法としては湿式、乾式の二通りがある。湿式では導電性粒子と一般式(1)で示されるシロキサン化合物とを溶剤中で分散し、該シロキサン化合物を微粒子表面に付着させる。分散の手段としてはボールミル、サンドミル等一般の分散手段を使用することができる。次に、この分散溶液を導電性微粒子表面に固着させる。この熱処理においてはシロキサン中のSi-H結合が熱処理過程において空気中の酸素によって水素原子の酸化が起こり、新たなシロキサン結合ができる。その結果、シロキサンが三次元構造にまで発達し、導電性微粒子表面がこの網状構造で包まれる。このように表面処理は、該シロキサン化合物を導電性微粒子表面に固着させることによって完了するが、必要に応じて処理後の微粒子に粉碎処理を施してもよい。乾式処理においては、溶剤を用いずに該シロキサン化合物と導電性微粒子とを混合し混練を行うことによってシロキサン化合物を微粒子表面に付着させる。その後は湿式処理と同様に熱処理、粉碎処理を施して表面処理を完了する。 30

【 0 0 4 2 】

本発明における導電性微粒子に対するシロキサン化合物の割合は、微粒子の粒径やシロキサン中のメチル基と水素原子の比率等に依存するが、導電性粒子全質量に対し、1～50質量%であることが好ましく、特に3～40質量%であることが好ましい。更に、導電性粒子を含有する保護層溶液に電荷輸送物質を添加してもよい。 40

【 0 0 4 3 】

電荷輸送物質を含有する保護層の場合は、用いる電荷輸送物質としてはヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物等を用いることができるが、これら限定されるものではない。保護層用溶液の溶媒は、接触する電荷輸送層に悪影響を与えない溶剤が好ましい。従って、溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトン、MEK等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、 50

THF、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素類等が使用可能である。これらの中でも、生産性の良い浸漬塗布法においても最も良好な溶媒はメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類である。

【0044】

本発明における保護層が熱硬化性樹脂を含有する場合は、保護層を感光層上に塗布した後に通常熱風乾燥炉等で硬化させる。硬化温度は、100～300 であることが好ましく、特に、120～200 であることが好ましい。

【0045】

なお、本発明において「樹脂が硬化している」とは、樹脂が、メタノールやエタノール等のアルコール溶剤に溶解しない状態のことをいう。

10

【0046】

また、保護層の膜厚は、0.5～10 μmであることが好ましく、特に、1～7 μmであることが好ましい。0.5 μmに満たないと、十分な耐久性が得られにくくなり、10 μmを超えると表面性が悪化し、画像欠陥が生じ易くなったり、残留電位が高くなり易い。

【0047】

本発明においては、前記保護層中に、更に酸化防止剤等の添加物を加えてもよい。

【0048】

次に、感光層について説明する。

20

【0049】

本発明の感光体は積層構造を有することが好ましい。図3aの電子写真感光体は、導電性支持体4の上に電荷発生物質を含有する電荷発生層3、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層2が順に設けており、更に最表面に保護層1を設けている。また、図3のb、cのように導電性支持体と電荷発生層の間に、下引き層5、更には干渉縞防止等を目的とする導電層6を設けてもよい。また、導電性支持体上に少なくとも電荷輸送層、電荷発生層、更に保護層を順に設けていてもよい。更に、導電性支持体上に少なくとも電荷発生物質及び電荷輸送物質を樹脂中に含有する感光層、所謂、単層感光体上に保護層を設けてもよい。

【0050】

導電性支持体4としては、支持体自身が導電性を持つもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス等を用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成された層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微粒子（例えばカーボンブラック、酸化スズ、酸化チタン、銀粒子等）を適当なバインダーとともにプラスチックや紙に含浸した支持体、導電性バインダーを有するプラスチック等を用いることができる。

30

【0051】

また、導電性支持体と感光層の間には、バリアー機能と接着機能を持つ下引き層を設けることができる。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、感光層の電氣的破壊に対する保護などのために形成される。下引き層にはカゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。下引き層の膜厚は、5 μm以下であることが好ましく、特に、0.2～3 μmであることがより好ましい。

40

【0052】

本発明に用いられる電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、多環キノン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、スクアリリウム染料、シアニン染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等が挙げられる。

【0053】

50

電荷発生層用塗料に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生物質の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類または芳香族化合物等を用いることができる。

【0054】

電荷発生層3は、前記の電荷発生物質を質量基準で0.3～4倍量の結着剤樹脂及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル等の方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは、5 μm以下であることが好ましく、特に0.01～1 μmであることが好ましい。

【0055】

電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、ポリアリールアルカン系化合物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

電荷輸送層2は一般的には前記の電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は質量基準で2:1～1:2程度である。溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が用いられる。

【0057】

この溶液を塗布する際には、例えば浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法等のコーティング法を用いることができ、乾燥は10～200、好ましくは20～150の範囲の温度で、5分～5時間、好ましくは10分～2時間の時間で送風乾燥または静止乾燥下で行うことができる。

【0058】

電荷輸送層2を形成するのに用いられる結着剤樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂及び不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂またはジアリルフタレート樹脂が挙げられる。電荷輸送層の膜厚は、通常5～40 μmであることが好ましく、特に10～30 μmであることが好ましい。

【0059】

しかしながら、画質の観点から感光層を薄膜にする方がドット再現性がより良好であり、特に保護層に硬化性フェノール樹脂を用いるときは、電荷輸送層の膜厚が25 μm以上となると急激に画質が悪化することがある。よって、保護層に硬化性フェノール樹脂を用いたときの電荷輸送層の膜厚は、5～24 μm以下であることが好ましく、更に高湿下等の悪条件での黒ポチを減少させるために、10～24 μm以下であることがより好ましい。

【0060】

また、本発明においては、電荷発生層あるいは電荷輸送層に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤などの種々の添加剤を含有させることができる。

【0061】

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具備する電子写真装置の具体例を図4に示す。この装置は、電子写真感光体11の周面上に一次帯電器13、露光光14、現像器15、転写帯電器16が配置されている。12は軸である。

【0062】

画像形成の方法は、まず、一次帯電器13に電圧を印加し、電子写真感光体11表面を帯電し、露光光14によって原稿に対応した画像を電子写真感光体11表面に露光し、静電潜像を形成する。次に、現像器15中のトナーを電子写真感光体11に付着させるこ

10

20

30

40

50

とにより電子写真感光体 11 上の静電潜像を現像（可視像化）する。さらに、電子写真感光体 11 上に形成されたトナー像を供給された紙などの転写部材 17 上に転写帯電器 16 によって転写し、転写部材 17 に転写されずに電子写真感光体 11 上に残った残トナーをクリーナー等で回収する。

【0063】

近年、クリーナーレスシステムも研究され、残トナーを直接、現像器で回収することもできる。更に、前露光 20 からの前露光により除電処理がされた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、前露光手段は必ずしも必要ではない。

【0064】

図 4 に示す画像形成装置において、露光光 14 の光源はハロゲン光、蛍光灯、レーザー光、LED などを用いることができる。また必要に応じて他の補助プロセスを加えてもよい。

【0065】

本発明において、上述の電子写真感光体 11、1 次帯電器 13、現像器 15 及びクリーナー 19 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プリンター等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば 1 次帯電器 13、現像器 15 およびクリーナー 19 の少なくとも 1 つを電子写真感光体 11 と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のカートリッジ用本体ガイド 22 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 21 とすることができる。また、露光光 14 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を用いる、あるいは、信号化された原稿を、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。

【0066】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

【0067】

（実施例 1 ～ 3）

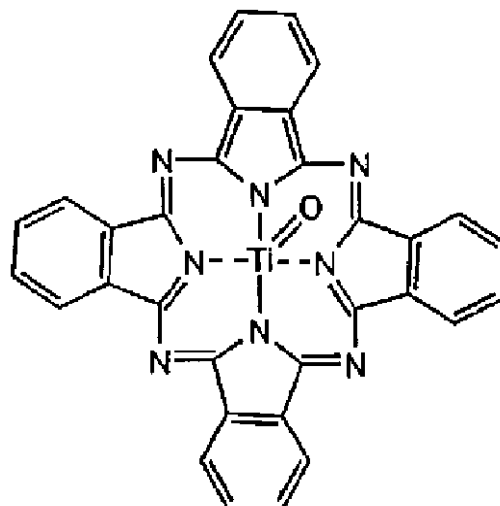
30 mm × 260 . 5 mm のアルミニウムシリンダーを支持体として、この上にポリアミド樹脂（商品名：アミラン CM8000、東レ製）の 5 質量 % メタノール溶液を浸漬法で塗布し、0 . 5 μm の下引き層を設けた。

【0068】

次に、下記構造式

【0069】

【外 2】



10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

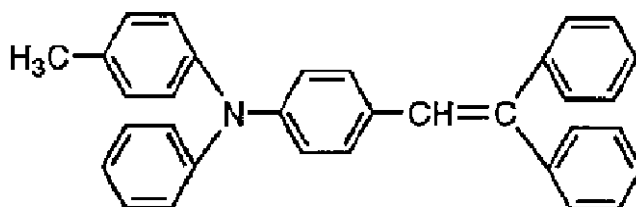
で示され、Cu K 特性の X 線回折における回折角 $2 \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 、 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料 4 部（質量部、以下同様）、ポリビニルブチラル樹脂 BX-1（積水化学（株）製）2 部およびシクロヘキサノン 80 部を、1 mm ガラスビーズを用いたサンドミル装置で、4 時間ほど分散した。得られた分散液を前記結着層上に塗布し乾燥することによって、厚さ $0.2 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【 0 0 7 1 】

次いで、下記構造式

【 0 0 7 2 】

【 外 3 】



【 0 0 7 3 】

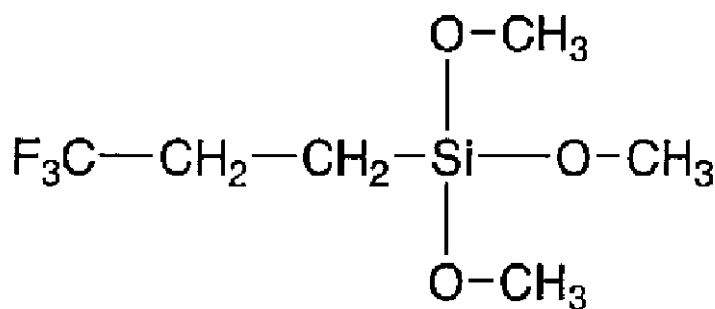
で示される化合物 10 部、及び、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート（商品名：Z-200、三菱ガス化学（株）社製）10 部を、モノクロロベンゼン 100 部に溶解した。この溶液を、前記電荷発生層上に塗布し、105、1 時間をかけて熱風乾燥して、 $20 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【 0 0 7 4 】

次に、保護層として、下記構造式

【 0 0 7 5 】

【 外 4 】



【 0 0 7 6 】

で示されるフッ素シランカップリング剤で表面処理した（処理量 7 %）アンチモンドープ酸化スズ超微粒子：20 部、メチルヒドロジェンシリコンオイル（商品名 KF99、信越シリコン（株）製）で表面処理した（処理量 20 %）アンチモンドープ酸化スズ微粒子 30 部、エタノール：150 部を、サンドミルにて、66 時間かけて分散を行い、更に、ポリテトラフルオロエチレン微粒子（平均粒径 $0.18 \mu\text{m}$ ）：20 部を加えて 2 時間分散を行った。その後、レゾール型熱硬化型フェノール樹脂（商品名：PL-4804：アミン化合物触媒を使用、群栄化学工業（株）製：GPC によるポリスチレン換算数平均分子量約 800）を樹脂成分として 30 部を溶解し、調合液とした。

【 0 0 7 7 】

この調合液を用いて、先の電荷輸送層上に浸漬塗布法により、膜を形成し、145 の温度で、1 時間、熱風乾燥して保護層を得た。このとき、得られた保護層の膜厚測定は、

10

20

30

40

50

薄膜のため光の干渉による瞬間マルチ測光システム M C P D - 2 0 0 0 (大塚電子(株)製)を用いて測定し、その膜厚は1、2、3、4、7、10 μm であった。また、感光体の膜の断面を S E M などにて直接観察測定することもできる。また、保護層調合液の分散性は良好で、膜表面はムラのない均一な面であった。

【0078】

ユニバーサル硬度 H_u (N/mm^2) の測定は、前述したフィッシャー硬度計 (H 1 0 0 V P - H C U) を用いて行った。ユニバーサル硬度は、四角錐で先端の対面角 136° のダイヤモンド圧子で荷重をかけて測定する膜に1 μm まで押し込み、加重をかけた状態での押し込み深さを電氣的に検出して読みとる。測定は、同一サンプルで測定位置を変化させ10回行い、最大値と最小値を除く8点の平均で求めた。

10

【0079】

保護層のユニバーサル硬度 ($H_u - 1$) の測定は、電子写真感光体の保護層上から直接行い、感光層のユニバーサル硬度 ($H_u - 2$) の測定は、保護層を剥離した後の感光層上から行った。感光層のユニバーサル硬度 ($H_u - 2$) は200 (N/mm^2) であった。

【0080】

保護層を取り除く方法としては、キヤノン(株)製ドラム研磨装置にてラッピングテープ (C 2 0 0 0 : 富士写真フィルム(株)製)を用いて行ったが、これに限定されるものではない。感光層の硬度の測定は、保護層を研磨しすぎて感光層まで研磨しないように膜厚を順次測定しながら、また表面を観察しながら、保護層がすべてなくなるところで測定するのが好ましいが、感光層の残膜厚が10 μm 以上ある時は、ほぼ同じ値が得られることは確認されており、感光層を研磨しすぎても、感光層の残膜厚が10 μm 以上ある場合は、ほぼ同じ値が得られる。しかしながら、できるだけ保護層がなくなり、感光層ができるだけ研磨しないような状態で測定するのがより好ましい。

20

【0081】

試験の評価は、目視によって感光体の表面性を観察した後、ヒューレットパッカード(株)製レーザージェット4000(ローラー接触帯電、AC/DC印加)を用いて行った。評価として、初期表面状態観察、初期画像、更に30 / 85 % R H 環境下における10,000枚の耐久による削れ量(マイクロメートル)の測定及び画像評価を行った。更に、へこみ試験として、帯電ローラーを約5 kgの圧力で電子写真感光体表面に押し当てた状態で、40 / 95 % R H の環境下に1ヶ月放置した後に画像評価を行った。フィッシャー硬度計を用いたユニバーサル硬度の測定は、保護層の膜厚1、2、3、4、7、10 μm のもので行ったが、画像評価等の実機評価は、保護層の膜厚が1、3、7 μm のものをを用いた。フィッシャー硬度計を用いたユニバーサル硬度の測定結果は表4に、その他の評価結果は表5に示す。

30

【0082】

(実施例4、5)

実施例2において、保護層に用いるレゾール型フェノール樹脂を P L - 4 8 0 4 から、B K S - 3 1 6 (昭和高分子(株)製、アミン化合物触媒使用)及び P L - 4 8 0 4 の G P C によるポリスチレン換算数平均分子量を約3000に上げたものに代えた以外は、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。

40

【0083】

(実施例6、7)

実施例5において、添加する樹脂成分30部を50部及び100部に変えた以外は、実施例5と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0084】

(実施例8)

実施例2において、電荷輸送層の結着剤樹脂を Z - 2 0 0 (粘度平均分子量20000)から平均分子量100,000にかえた以外は、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。感光層のユニバーサル硬度 ($H_u - 2$) は220 (N/mm^2) であった。

50

【 0 0 8 5 】

(実施例 9 ~ 1 1)

実施例 1 ~ 3 において、保護層として、前記フッ素シランカップリング剤で表面処理したアンチモンドープ酸化スズ微粒子を 2 0 部から 5 0 部にかえ、メチルヒドロジェンシリコンオイルで表面処理したアンチモンドープ酸化スズを用いなかった以外は、実施例 1 ~ 3 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 1 2)

実施例 1 0 において、保護層に用いる樹脂を P L - 4 8 0 4 から B K S - 3 1 6 に代え、更に、樹脂の添加量を 3 0 部から 1 5 部にした以外は、実施例 1 0 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

10

【 0 0 8 7 】

(実施例 1 3 ~ 1 5)

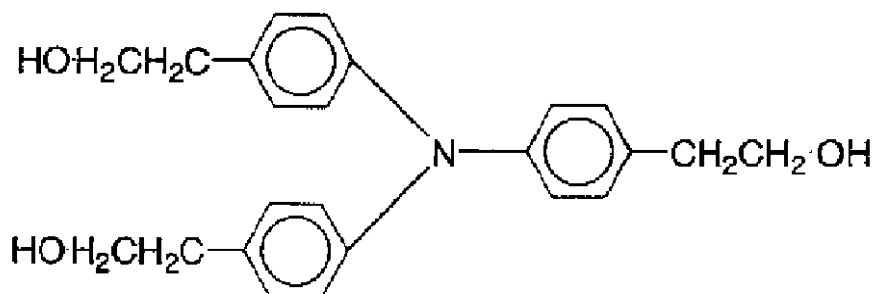
実施例 1 ~ 3 において、保護層を以下のように変更した。

【 0 0 8 8 】

エタノール 2 5 0 部に下記構造式

【 0 0 8 9 】

【 外 5 】



20

【 0 0 9 0 】

で示される電荷輸送物質を 7 0 部及びレゾール型フェノール樹脂 (P L - 5 2 9 4 : 群栄化学工業 (株) 製 : 金属系アルカリ触媒使用) を樹脂成分として 1 0 0 部を溶解した。更に、エタノール 2 0 部にフッ素原子含有化合物 (G F - 3 0 0 : 東亜合成 (株) 製) を精製した粉 0 . 5 部、ポリテトラフルオロエチレン粒子 (ルプロン L - 2 : ダイキン工業 (株) 製) 9 部を 1 m m のガラスビーズ入りペイントシェイカーで 2 時間分散し、これを前述の電荷輸送材と樹脂を溶解した液に添加して保護層溶液とした。それを用いて保護層を形成した以外は、実施例 1 ~ 3 と全く同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

30

【 0 0 9 1 】

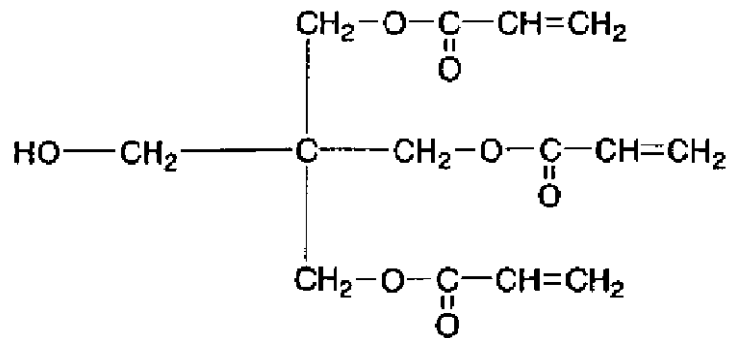
(比較例 1 ~ 3)

実施例 1 ~ 3 において、保護層に用いるフェノール樹脂を下記構造式

【 0 0 9 2 】

【 外 6 】

40



10

【0093】

で示されるアクリルモノマーに代え、光重合開始剤として2-メチルチオキサソソ6部を溶解して調合液を作製し、前記前記感光層上に浸漬塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm²の光強度で30秒間光硬化を行い、その後120、100分熱風乾燥して保護層を作製した以外は、実施例1～3と全く同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0094】

(比較例4)

比較例2において、アクリルモノマーの添加量を30部から100部に変えた以外は、比較例2と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

20

【0095】

(比較例5)

実施例2において、保護層に用いたフェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン(KF-50500CS：信越シリコン(株)製)に代えた以外は、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。

【0096】

(比較例6)

実施例2において、保護層に用いる導電性粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子を含有せず、フェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン(KF-50500CS：信越シリコン(株)製)にかえ、樹脂のみで保護層とした以外は、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。

30

【0097】

(比較例7)

実施例13において、保護層溶液の溶媒をエタノールからモノクロロベンゼンに代え、保護層中の電荷輸送物質を実施例1で用いた化合物に代え、更に、結着剤樹脂をフェノール樹脂からポリカーボネート樹脂(Z-200：三菱瓦斯化学(株)製)に代えた調合液を用いた。この調合液をスプレー塗布法により、電荷輸送層上に塗布し、120/hで熱風乾燥して保護層を得た以外は、実施例4と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

40

【0098】

(比較例8)

実施例8において、保護層に用いたフェノール樹脂を比較例1で用いたアクリルモノマーに代え、結着剤樹脂の添加量を30部から100部に変え、光重合開始剤として2-メチルチオキサソソ6部を溶解して調合液を作製し、前記前記感光層上に浸漬塗布法により膜を形成し、高圧水銀灯にて800mW/cm²の光強度で30秒間光硬化を行い、その後120、100分熱風乾燥して保護層を形成した以外は、実施例8と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0099】

(比較例9)

50

実施例 8 において、保護層に用いたフェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン（KF - 50500CS：信越シリコン（株）製）に代えた以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0100】

（比較例 10）

実施例 8 において、保護層に用いる導電性粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子を含有せず、フェノール樹脂をメチルフェニルポリシロキサン（KF - 50500CS：信越シリコン（株）製）に代え、樹脂のみを含有する保護層とした以外は、実施例 8 と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0101】

【表 4】

表 4

保護層膜厚	Hu-1						
	1	2	3	4	7	10	OK/NG
Hu-2=200時での上限値	242	272	311	338	390	390	-
Hu-2=200時での下限値	206	212	217	223	241	258	-
Hu-2=220時での上限値	262	292	331	358	410	410	-
Hu-2=220時での下限値	226	232	237	243	261	278	-
実施例1～3	223	248	273	289	297	302	OK
実施例4	213	237	256	267	283	283	OK
実施例5	234	258	286	304	326	347	OK
実施例6	232	262	293	323	352	377	OK
実施例7	242	272	311	338	390	390	OK
実施例8	242	268	292	310	318	325	OK
実施例9～11	217	240	262	273	287	287	OK
実施例12	206	212	217	223	241	258	OK
実施例13～15	230	255	280	295	310	315	OK
比較例1～3	202	205	208	213	222	230	NG
比較例4	203	208	213	218	233	245	NG
比較例5	251	300	328	362	411	415	NG
比較例6	262	312	341	375	426	430	NG
比較例7	200	200	200	200	200	200	NG
比較例8	223	226	227	235	244	252	NG
比較例9	272	322	346	380	432	436	NG
比較例10	284	335	364	397	448	453	NG

【0102】

【表 5】

10

20

30

表5

	初期 画像	10,000枚 削れ量	耐久後 画像	へこみ 試験後画像	初期表面状態
実施例1～3	良好	0.5	良好	OK	
実施例4	良好	0.8	良好	OK	
実施例5	良好	0.4	良好	OK	
実施例6	良好	0.4	良好	OK	
実施例7	良好	0.3	良好	OK	
実施例8	良好	0.5	良好	OK	
実施例9～11	良好	0.5	良好	OK	膜厚10 μ mのものは ヘナールセルを発生
実施例12	良好	1.0	良好	OK	
実施例13～15	良好	0.7	良好	OK	
比較例1～3	良好	0.6	黒ボチ	OK	
比較例4	良好	0.5	黒ボチ	NG	
比較例5	クラック	0.9	キズ	OK	クラック
比較例6	クラック	0.8	キズ	OK	クラック
比較例7	良好	10.0	---	OK	
比較例8	良好	0.5	黒ボチ	NG	
比較例9	クラック	0.9	キズ	OK	クラック
比較例10	クラック	0.9	キズ	OK	クラック

【0103】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、クラックがなく、磨耗や傷の発生に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、耐久後も保護層を有する電子写真感光体特有の耐久黒ボチもなく、高品位の画質を安定に保つことのできる電子写真感光体を供給できる。また、該電子写真感光体を有し、高品位の画質を安定に保つことができるプロセスカートリッジ並びに電子写真装置を供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フィッシャー硬度計による測定チャートである。

【図2】 保護層上からフィッシャー硬度計を用いて測定したユニバーサル硬度を示す図である。

【図3】 本発明の電子写真感光体の層構成を示す図である。

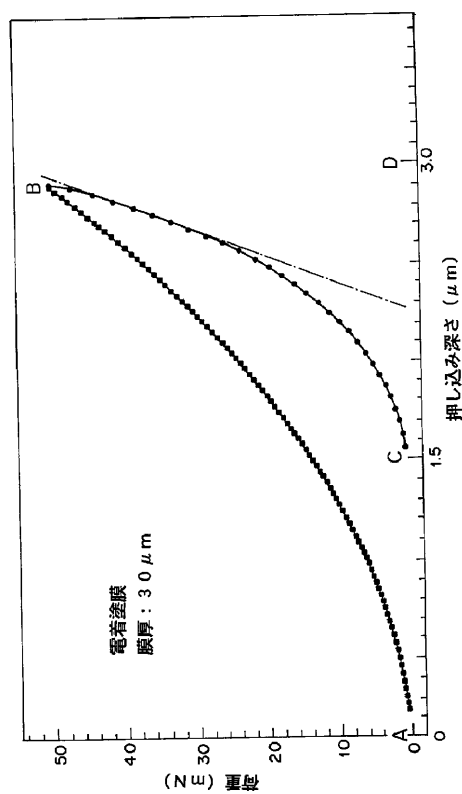
【図4】 本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを具備する電子写真装置の断面図である。

【符号の説明】

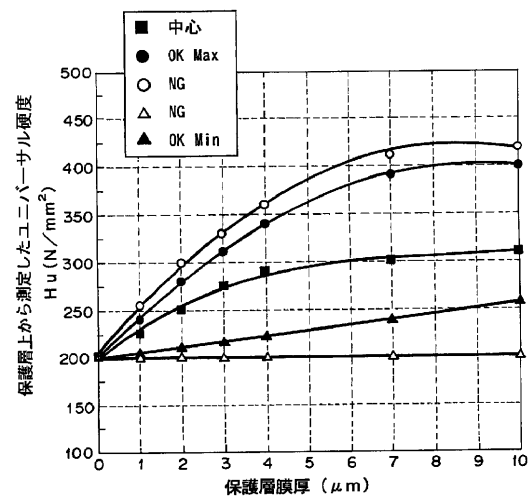
- 1 保護層
- 2 電荷輸送層
- 3 電荷発生層
- 4 導電性支持体
- 5 下引き層
- 6 導電層
- 11 電子写真感光体
- 12 感光体回転軸
- 13 一次帯電器
- 14 露光光
- 15 現像器

- 1 6 転写帯電器
- 1 7 転写部材（紙等）
- 1 8 定着器
- 1 9 クリーナー
- 2 0 前露光
- 2 1 カートリッジ
- 2 2 カートリッジ用本体ガイド

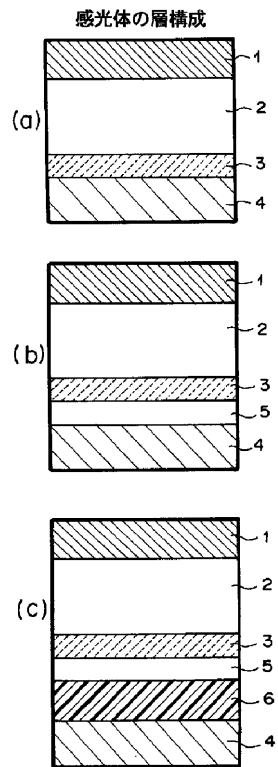
【図 1】



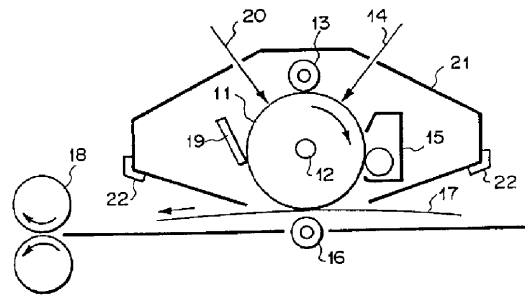
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 中田 浩一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 田中 大介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特開平06-250430(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/147

G03G 5/047