(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2012-137599 (P2012-137599A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl. **GO3G** 5/147 (2006.01)

FI GO3G 5/147 5O4 GO3G 5/147 5O2

GO3G 5/147 5O3

テーマコード (参考) 2HO68

審査請求 未請求 請求項の数 6 〇L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2010-289463 (P2010-289463) (22) 出願日 平成22年12月27日 (2010.12.27) (71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74)代理人 100090527

弁理士 舘野 千惠子

(72) 発明者 下山 啓介

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 生野 弘

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 利根 哲也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

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使用した画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカート リッジ

(57)【要約】 (修正有)

【課題】長期間の繰り返し使用に対しても高耐久性を有し、かつ画像濃度低下、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、さらに露光部電位の日内変動のみならず、Job内変動を抑制し、高画質画像が安定に得られる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】導電性支持体上に感光層、及び架橋表面層を形成した電子写真感光体において、架橋表面層は一般式(1)に示す化合物と架橋重合物とを含有する。



10

〔(1)式中、R1乃至R3は、各々独立して、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基または縮合多環式炭化水素基を表し、R1乃至R3のうち少なくとも1つは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよい縮合多環式炭化水素基である。〕

【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感光層、及び架橋表面層を有してなり、該架橋表面層は少なくとも一般式(1)に示す化合物と架橋重合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



〔(1)式中、R1乃至R3は、各々独立して、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基または縮合多環式炭化水素基を表し、R1乃至R3のうち少なくとも1つは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよい縮合多環式炭化水素基である。〕

【請求項2】

前記架橋表面層は、光エネルギー照射によって硬化させた架橋膜であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記架橋表面層は、無機微粒子を含有していることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行なうことを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】

少なくとも電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を具備し、該電子写真感光体が請求項 1~3のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項6】

請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段、 クリーニング手段および除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手段とを有し 、画像形成装置本体に着脱可能であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、特定の電荷輸送物質を含有した架橋表面層を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を使用した電子写真方法、電子写真装置及びプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

[00002]

電子写真用感光体(以下「感光体」ということもある。)には、暗所で表面電荷を保持する機能、光を受容して電荷を発生する機能、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの層でこれらの機能を併せ持ったいわゆる単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷の保持と光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層したいわゆる機能分離積層型感光体とがある。

[0003]

これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えばカールソン方式が適用される。この方式での画像形成は、暗所での感光体へのコロナ放電による帯電、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成、形成された静電潜像のトナー

10

20

30

40

による現像、現像されたトナー像の紙などの支持体への定着により行なわれ、トナー像転 写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除電などを行なった後、再使用に供される。

[0004]

近年、可とう性、熱安定性、成膜性などの利点により、有機物質を用いた電子写真用感 光体が実用化されてきた。

そして最近においては、感光層として電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送性物質を含有する電荷輸送層からなる機能分離積層型感光体が主流となっており、中でも有機顔料を電荷発生物質として蒸着層または樹脂中に分散させた層を電荷発生層とし、有機低分子化合物を電荷輸送性物質として樹脂中に分散させた層を電荷輸送層として用いる負帯電型感光体が数多く提案されている。

[00005]

また最近では、電子写真用感光体を搭載した画像形成装置は、フルカラー化や高速化が急速に進行しており、それに伴って需要も一般オフィス領域から、SOHO領域あるいは軽印刷領域へと多様化している。特に、軽印刷分野では印刷ボリュームが著しく増大し、かつ画質安定性の要求度が高くなるため、有機感光体の更なる高耐久化、高安定化が必要不可欠である。

[0006]

これに対し、有機感光体を高耐久化する方法としては、例えば特許文献1に記載されるように、架橋表面層を設ける方法が提案されている。架橋表面層は光エネルギー、電子線によって硬化する材料を3次元架橋させることにより、耐摩耗性に優れた膜である。さらに、耐磨摩耗性を向上させるために、無機微粒子や有機微粒子を架橋表面層中に分散させているものもある。しかし、こうした架橋表面層を有する感光体は耐摩耗性に対しては効果があるものの、静電安定性に対しては不充分である。

[0007]

架橋表面層を有する感光体が静電安定性に対して不充分な原因について全てが解明されているわけではないが、要因の一つとして、架橋表面層に含有される電荷輸送性物質の一部が光エネルギーや電子線の影響を受け、分解などの変化が起きている可能性がある。換言すると、電荷輸送性物質は、少なくとも一部が光エネルギーや電子線によって様々にない、架橋表面層内には様々なエネルギー準位を持った化合物が存在することになる。これらの物質が架橋表面層に存在することで、感光体の使用経時において種々の特性変化もたらし、例えば帯電電位の低下、露光部電位の変動、表面抵抗の低下による解像力の低下(画像ボケ)などを引き起こす。その結果著しく画質を低下させ、感光体の寿命を短していると考えられる。特に、非常に長寿命と高安定性を求められる軽印刷分野で使用れる電子写真装置においては、感光体の露光部電位変動は重大な問題である。露光部電位変動は、比較的長い時間印刷を行なっている場合の露光部電位変動よりも、印刷を開始してつの」のりが終了し、印刷を再開したときの露光部電位変動の方が問題として大きい

以降、前者を露光部電位の日内変動、後者を露光部電位のJob内変動と称し区別する

[0008]

露光部電位の日内変動の場合には、その影響が目につきにくいことと、装置の中で電位を補正できるため、問題としてはそれほど大きくないが、Job内変動が大きいと、その影響が目立つ上、Job内の数十枚あるいは数枚単位で電位が変動すると、電位の補正が困難になるため、深刻な問題となる。特に、軽印刷分野では、一つのJobで同じ画像パターンを大量に印刷する需要があるが、この場合に露光部電位のJob内変動が大きいと画像濃度が変化し、画質一貫性が低下することになる。文字主体の画像パターンであればそれほど目立つことはないが、画像主体でしかもフルカラー画像パターンの場合は、画像濃度の変化だけでなく色味なども変化し、非常に深刻な問題につながる。つまり、感光体の露光部電位の変動を低減し、さらに長期繰り返し印刷における露光部電位変動を日内変動だけでなく、Job内変動を抑制することが要求される。

10

20

30

[0009]

架橋表面層を有する感光体の静電安定性を向上させるために、様々な提案がされている

例えば、前記の特許文献1に記載の発明においては、少なくとも3官能以上の電荷輸送性構造を有しないラジカル重合性モノマーと電荷輸層性構造を有するラジカル重合性モノマーとを硬化して形成された表面層を有し高耐久性と安定性に優れた高画質が得られる電子写真感光体が記載されている。

[0010]

特許文献2に記載の発明では、架橋表面層(第二電荷輸送層)に、連鎖重合性ベンジジン化合物及び連鎖重合性トリフェニルアミン化合物からなる群よりそれぞれ1種類ずつ以上選ばれた総計2種類以上の化合物を、重合及び架橋のいずれか一方もしくは両方を行なうことにより得られる重合体に含有させることで、架橋表面層の電気的特性を向上させる方法が提案されているが、電荷輸送材料を重合および架橋させた場合、それらの分子は自由度を失い、電荷輸送機能が低下する。また、反応性の電荷輸送材料を用いているため、未反応の電荷輸送材料が残存している可能性や、架橋反応または重合反応時に電荷輸送構造に何らかの影響があることは充分に考えられる。こうした場合、それらの電荷輸送材料は酸化性ガスなどの影響を受け易く、電荷を蓄積させる要因となるため、静電安定性を悪くする原因となる。

[0011]

特許文献3に記載の発明では、架橋表面層(表面保護層)の下の電荷輸送層に電荷輸送性高分子化合物を用いることで、架橋表面層への電荷輸送材料の溶出を防止することで電気特性の低下を防ぐことが提案されている。しかし、電子線や光照射により架橋させる場合、架橋表面層に用いている電荷輸送材料の劣化は防げない。

[0012]

また、特許文献 4 に記載の発明では、有機材料に対して吸収係数の高い硬化紫外線として主に波長 3 1 0 n m以下の紫外線を用いることによって、表面近傍で紫外線を吸収させる。これにより、UV硬化型塗料を硬化させる際に生じる有機感光体の性能低下を防ぐ方法が提案されているが、UV照射時にUV硬化型の電荷輸送性材料が光を吸収し、分子が劣化することに変わりはなく、やはり充分な静電安定性は得られない。

[0013]

特許文献5に記載の発明では、架橋型電荷輸送層中に電荷輸送性ラジカル重合性モノマーだけでなく電荷輸送層と同じ低分子電荷輸送材料を含有させることによって架橋型電荷輸送層を有する感光体の静電安定性を向上させる方法が提案されているが、この場合もやはり、UV照射時に、電荷輸送性ラジカル重合性モノマーや低分子電荷輸送材料の劣化が生じ、静電安定性が低下してしまう。

[0014]

また、特許文献6に記載の発明では、少なくともアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する第一の電荷輸送性化合物と、水酸基を有する第二の電荷輸送性化合物とを含む混合物の硬化物で形成することによって、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基と親和性の高い水酸基を、同一分子内に一つ以上有する電荷輸送性化合物を添加して硬化させることで、三次元的網目架橋構造内部に、水酸基を有する電荷輸送性化合物が組み込まれ、電荷輸送性基の配置が理想的な電荷輸送層を形成することができる旨が記載されているが、水酸基を持つ電荷輸送性化合物は水蒸気との親和性が高いため、環境変動に対する安定性が劣る。また、電荷輸送層内に様々なエネルギー準位を持った電荷輸送材料が存在すると、材料間で電荷移動を阻害し合うために電気特性を悪化させてしまうため、静電安定性は不充分である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0 0 1 5]

本発明の目的は、長期間の繰り返し使用に対しても高耐久性を有し、かつ画像濃度低下

10

20

30

40

、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、さらに露光部電位の日内変動のみならず、Job内変動を抑制し、高画質画像が安定に得られる電子写真感光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0016]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の(1)~(7)に記載する本発明に係る電子写真感光体、画像形成装置等によって上記課題が解決されることを見出し本発明に至った。

[0017]

(1)導電性支持体上に少なくとも感光層、及び架橋表面層を有してなり、該架橋表面層は少なくとも一般式(1)に示す化合物と架橋重合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



[0018]

[(1)式中、R1乃至R3は、各々独立して、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基または縮合多環式炭化水素基を表し、R1乃至R3のうち少なくとも1つは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよい縮合多環式炭化水素基である。〕

(2)前記架橋表面層は、光エネルギー照射によって硬化させた架橋膜である上記(1) に記載の電子写真感光体。

(3)前記架橋表面層は、無機微粒子を含有している上記(1)又は(2)に記載の電子写真感光体。

(4)上記(1)~(3)のいずれかに記載の電子写真感光体を用いて、少なくとも帯電 、画像露光、現像、転写を繰り返し行なうことを特徴とする画像形成方法。

(5)少なくとも電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を具備し、該電子写真感光体が上記(1)~(3)のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

(6)上記(1)~(3)のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、 転写手段、クリーニング手段および除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手 段とを有し、画像形成装置本体に着脱可能であることを特徴とするプロセスカートリッジ

【発明の効果】

[0019]

本発明の電子写真感光体によれば、機械的耐久性に優れる架橋表面層を有する電子写真感光体において、架橋表面層中に前記一般式(1)で表わされる化合物を有することで、 光エネルギーや電子線照射時に電荷輸送物質の変質が抑制され、電荷輸送機能の低下をも たらすことがないため、長期の繰り返し使用に対しても静電特性が安定し、露光部電位や 残留電位の上昇が低減される。

更にJob内変動も抑制し、高画質画像が長期に渡って安定に得られる。

また本発明によれば前記電子写真感光体を用いることにより、画像濃度や色味の変化が少ない、すなわち画質一貫性に優れた画像出力が可能な画像形成方法、画像形成装置、及び画像形成装置用プロセスカートリッジが提供される。

【図面の簡単な説明】

[0020]

10

20

30

- 【図1】本発明における電子写真感光体の構成例を示す断面図である。
- 【図2】本発明における電子写真感光体の他の構成例を示す断面図である。
- 【図3】本発明の実施例1で用いたチタニルフタロシアニンの粉末X線回折スペクトルである。
- 【図4】本発明の画像形成装置の一例を示す概略図である。
- 【 図 5 】 本 発 明 の 画 像 形 成 装 置 用 プ ロ セ ス カ ー ト リ ッ ジ の 一 例 を 示 す 概 略 図 で あ る 。
- 【発明を実施するための形態】
- [0021]

以下、本発明を図面に沿って詳細に説明する。

[0022]

〈電子写真感光体〉

図1は、本発明の感光体の構成を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層(33)が設けられ、更に感光層表面に架橋表面層(39)が設けられてなる。

図2は、本発明の感光体の更に別の構成を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層(35)と電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層(37)とが積層された構成をとっており、更に電荷輸送層(37)上に架橋表面層(39)が設けられてなる。

[0023]

〔導電性支持体〕

導電性支持体(31)としては、体積抵抗10^{1 0} ・cm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研摩などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

[0024]

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものについても、本発明の導電性支持体(31)として用いることができる。この導電性粉体と二クしては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉 アカロニトリル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・無水マレイン酸 ビニル共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネートマール、ポリビニルドルエン、ポリアリレート樹脂、ポリビニル、ポリビニル、ポリビニルで酢酸 でこれのよりによりによりは脂、カレタン樹脂、アルキッド樹脂、アルコース樹脂、カレタン樹脂、アルキッド樹脂、アルコーム樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルコーム樹脂の熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。このような導電性層によりできる。メテルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン(登録商標)などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

[0025]

〔感光層〕

10

20

30

40

次に感光層について説明する。

感光層は電荷発生物質と電荷輸送物質を含む単層構成の感光層(図 1)でも、電荷発生層と電荷輸送層で構成される積層型(図 2)でも構わないが、説明の都合上、積層構成からなる感光層(図 2)について先に述べる。

[0026]

「電荷発生層]

電荷発生層(35)は、電荷発生物質を主成分とする層である。電荷発生層(35)には、公知の電荷発生物質を用いることが可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられる。これら電荷発生物質は単独で用いても2種以上混合して用いても構わない。

[0027]

電荷発生層(35)は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂と共に適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

[0028]

必要に応じて用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ・N・ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。結着樹脂の添加は、分散前、分散後のどちらでも構わない。

[0029]

電荷発生層(35)の形成に用いる塗布液の溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロルメタン、ジクロルエタン、モノクロルベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

[0030]

電荷発生層(35)は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂と共に、ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、超音波等の公知の分散方法を用いて溶剤中に分散して、塗工液を得ることができる。電荷発生層(35)は、電荷発生物質、溶媒及び結着樹脂を主成分とするが、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコーンオイル等の種々の添加剤が含まれていてもよい。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる

電荷発生層(35)の膜厚は、0.01~5μm程度が適当であり、好ましくは0.1 ~2μmである。

[0031]

「電荷輸送層]

電荷輸送層(37)は、電荷輸送物質および電荷輸送物質を主成分とする層であり、電荷輸送層(37)中の電荷輸送物質の含有量は、結着樹脂100重量部に対し、30~200重量部とすることが好ましい。電荷輸送物質の含有量が30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、200重量部より多いと、耐摩耗性等の機械特性が低下する。

10

20

30

40

[0032]

電荷輸送層(37)に用いられる電荷輸送物質として以下のものが挙げられる。 電荷輸送物質には、電子輸送物質と正孔輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、プロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

正孔輸送物質としては、ポリ・ N・ビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリ・ ・カルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ピレン・ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、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、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、・フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、リアリールメタン誘導体、ラ・スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等、その他公知の材料が挙げられる。

これらの電荷輸送物質は単独で、又は2種以上混合して用いられる。

[0 0 3 3]

電荷輸送層を構成する結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ・N・ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0034]

電荷輸送層(37)は、電荷輸送物質を結着樹脂と共に溶剤中に溶解して、塗工液を得ることができる。

前記電荷輸送層(37)の形成に用いる塗布液の溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロルメタン、モノクロルベンゼン、ジクロルエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。これらは単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。

塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート 、スピナーコート、リングコート等、従来の塗工方法を用いることができる。

[0035]

電荷輸送層の膜厚は、50μm以下が好ましく、解像度・応答性の点から25μm以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシステム(特に帯電電位等)により異なるが、5μm以上が好ましい。

[0036]

「単層感光層]

次に感光層が単層構成の場合(図1の場合)について述べる。

感光層(33)は、電荷発生物質、電荷輸送物質及び結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できるまた、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

また単層構成の感光層(33)の場合には、高感度化のために電荷輸送物質として、前述の電子輸送物質を併用することが好ましい。

単層構成の感光層(33)において、電荷発生物質は感光層全体に対して0.1~30

10

20

30

40

重量%、好ましくは0.5~5重量%が適当である。電荷発生物質の濃度が低いと感光体感度が低下する傾向にあり、濃度が高くなると帯電性や膜強度が低下する傾向にある。

電荷輸送物質の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、30~200重量部とすることが好ましい。また電子輸送物質の含有量は結着樹脂100重量部に対し、30~200重量部とすることが好ましい。

感光層の膜厚は 5 0 μ m 以下が好ましく、解像度・応答性の点から 2 5 μ m 以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシステム(特に帯電電位等)により異なるが、 5 μ m 以上が好ましい。

[0037]

〔架橋表面層〕

次に架橋表面層について説明する。

本発明の感光体の表面層(39)は、架橋表面層を有してなり、該架橋表面層は少なくとも下記式(1)に示す化合物(電荷輸送物質)、および架橋重合物を含有している。

[式(1)に示す化合物]

[0038]

【化2】



20

10

[0039]

[(1)式中、R1乃至R3は、各々独立して、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよいフェニル基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよいビフェニル基、または炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよい縮合多環式炭化水素基を表し、R1乃至R3のうち少なくとも1つは炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していてもよい縮合多環式炭化水素基である。〕

前記のハロゲン原子には、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などが挙げられる。また、 炭素数1~4のアルキル基で好ましいものはメチル基であり、炭素数1~4のアルコキシ 基で好ましいものはメトキシ基である。

前記一般式(1)に示す化合物(電荷輸送物質)としては以下のようなものが挙げられるが、これらに限定するものではない。

[0040]

【化3】

$$(No.1) \qquad (No.2) \qquad (No.3)$$

$$H_3C \qquad H_3C \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3$$

$$(No.4) \qquad \qquad (No.5)$$

$$CH_3$$

$$H_3C \qquad CH_3 \qquad \qquad N$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

【化4】

(No.8)

H₃C CH

(No.9)

10

(No.10)

CH₃

(No.11)

30

20

(No.12)

H₃C

(No.13)

40

[0 0 4 2]

【化5】

(No.16) (No.17) 20
$$H_2$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 $CH_$

$$H_2C$$
 CH_3
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

(No.19)

[0 0 4 3]

(No.18)

これらの一般式(1)で示す化合物は、架橋表面層(39)全体に対し、10~70重量%、好ましくは30~60重量%である。

[0044]

架橋表面層(39)は、熱エネルギー、光エネルギー又は電子線を照射することにより、架橋反応を起こす。好ましくは光エネルギー又は電子線照射より架橋した樹脂(架橋重合物)は、高硬度高弾性の膜となる。

[0045]

一般式(1)においてR1乃至R3が全てフェニル基となるトリフェニルアミン骨格を有する化合物は、電荷輸送機能を有し、電子写真感光体の電荷輸送材料として有効に使用される。しかしトリフェニルアミン骨格を有する化合物は、熱エネルギー、光エネルギーまたは電子線などの照射により、化学反応を引き起こしやすく、分解や構造変化などが生じる。電荷輸送材料を含有した光架橋表面層を成膜する場合、架橋表面層内では上記のようにして、電荷輸送材料が分解などの変化を生じるために、様々なエネルギー準位を持った化合物が存在することになる。これらの物質は、感光体の使用経時において種々の特性変化をもたらし、例えば帯電電位の低下、露光部電位の変動、表面抵抗の低下による解像力の低下(画像ボケ)などを引き起こす。

これに対し、本発明のR1乃至R3の少なくとも1つが炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有していても縮合多環式炭化水素基である電荷輸送機能を有する化合物(電荷輸送物質)である場合は、光エネルギーや電子線などの照射による化学反応を引き起こしにくくなり、上述のような感光体の特性変動を起こさない、良好な表面層とすることができる。

[0046]

また、架橋表面層(39)に含まれる電荷輸送物質の全てが架橋反応基を有する場合、架橋反応によって電荷輸送物質自体が架橋してしまうため、電荷輸送物質の自由度がなくなり、電荷輸送機能が低下すると考えられる。これに対し、電荷輸送物質の自由度を確保するために、照射する光や電子線のエネルギー量を小さくして未架橋の電荷輸送物質を残存させた場合、架橋膜の架橋密度は低下し、耐摩耗性も低下すると考えられる。また、架橋表面層中に未架橋の電荷輸送物質が残存する場合、架橋反応基は極性が高く、酸化性ガスと吸着または反応しやすいため、感光体は使用経時で帯電チャージャから放出される放電生成物(酸化性ガスなど)によって劣化しやすいと考えられ、電荷トラップによる露光部電位変動や抵抗低下による画像ボケを生じるなど、長期にわたる静電安定性を維持できないと考えられる。

[0047]

「架橋重合物]

本発明の架橋表面層(39)に用いられる架橋重合物(光エネルギーまたは電子線照射 により架橋する重合性化合物)としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレ ート(TMPTA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、HPA変性トリメチ ロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、 P O 変性 トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロール プロパントリアクリレート、HPA変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペ ンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PE TTA)、グリセロールトリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、 E O 変性グリセロールトリアクリレート、 P O 変性グリセロールトリアクリレート、トリ ス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレー ト (DPHA) 、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペ ン タ エ リ ス リ ト ー ル ヒ ド ロ キ シ ペ ン タ ア ク リ レ ー ト 、 ア ル キ ル 変 性 ジ ペ ン タ エ リ ス リ ト ー ルペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、アル キル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリ レート(DTMPTA)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性 リン酸 トリアクリレート、 2 , 2 , 5 , 5 . テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテ トラアクリレートなどが挙げられ、これらは単独又は2種類以上を併用してもよい。

[0048]

[光重合開始剤]

また光エネルギーまたは電子線照射により効率的に架橋反応をさせるために、好ましくは、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、 4 -

10

20

30

40

(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2-ヒドロキシ - 2-プロピル)ケトン、2-ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル)ブタノン - 1、2 -ヒドロキシ・2 - メチル・1 - フェニルプロパン・1 - オン、2 - メチル・2 - モルフォ リノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパン ジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル)オキシムなどのアセトフェノン系またはケター ル系光重合開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル 、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエ ーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン、 4 - ヒドロキシベンゾフェノン、 o - ベンゾイ ル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾ イルフェニールエーテル、アクリル化ベンゾフェノン、1,4‐ベンゾイルベンゼンなど のベンゾフェノン系光重合開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキ サントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4 - ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系光重合開始剤、その他の光重合開始剤 としては、エチルアントラキノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフ ィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサ イド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス (2 , 4 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサ イド、メチルフェニルグリオキシエステル、9,10-フェナントレン、アクリジン系化 合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、が挙げられる。また、光重合促進効 果を有するものを単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。例えば、 トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4‐ジメチルアミノ安息香酸エチル 、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4 , 4 '- ジメチルアミノベンゾフェノン、などが挙げられる。

[0049]

これらの重合開始剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、架橋重合性モノマーに対し、0.5~40重量%、好ましくは1~20重量%である

[0050]

[無機微粒子]

本発明の感光体においては、架橋表面層(39)の機械的耐久性向上を目的として無機 微粒子を含有させることが可能である。無機微粒子としては一般に知られるものであれば よく、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アン チモン、窒化硼素、窒化ケイ素、酸化カルシウム、硫酸バリウム、ITO、酸化シリコン 、コロイダルシリカ、酸化アルミ等が例示される。架橋表面層(39)の電気特性を勘案 した場合、酸化アルミ、酸化チタン、酸化シリコン、酸化スズが好適に用いられる。

[0051]

これらの無機微粒子(フィラー)の平均一次粒径は、 0 . 0 1 ~ 0 . 5 μ m であることが表面層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が 0 . 0 1 μ m 以下の場合は、耐摩耗性の低下、分散性の低下等を引き起こし、 0 . 5 μ m を超える場合には、表面層の表面粗さが大きくなり、後述するブレードクリーニング部材の摩耗が速やかに進行するため、早期にトナークリーニング不良などの発生を引き起こしたり、フィラー粒子の比重にもよるが分散液中においてフィラーの沈降性が促進されるなどの塗工液寿命に関わる問題を生じることがある。

[0052]

架橋表面層(39)中のフィラー材料濃度は、高いほど耐摩耗性が高いので良好であるが、高すぎる場合には残留電位の上昇、保護層の書き込み光透過率が低下し、副作用を生じる場合がある。従って、概ね全固形分に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下程度である。

[0053]

[架橋表面層の形成]

10

20

30

架橋表面層は、少なくとも前述のような重合性化合物(架橋重合性モノマー)と一般式(1)で示される化合物(電荷輸送物質)を含有する塗工液を塗布、硬化することにより形成される。塗布に用いられる塗工液は架橋表面層の構成成分が常温で液体である場合、これに他の成分を溶解して塗布することも可能であるが、必要に応じて溶媒により希釈して塗布される。

[0054]

このとき用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピルエーテルなどのエーテル系、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどのセロソルブ系などが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上を混合して用いてもよい。

[0055]

溶媒による希釈率は組成物の溶解性、塗工法、目的とする膜厚により変わり、任意である。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコート法などを用いて行なうことができる。

本発明においては、かかる塗工液を塗布後、外部からエネルギーを与えることにより、表面層を硬化させる。このとき用いられる外部エネルギーとしては、光エネルギーや電子線を用いることが可能であるが、電子線を用いた場合には、そのエネルギー侵入深さ、エネルギー強度のために感光体構成材料の劣化が懸念されることから、光エネルギーを用いることが好ましい。また、熱エネルギーを併用しても良い。

[0056]

光のエネルギーとしては主に紫外光に発光波長をもつ高圧水銀灯やメタルハライドランプなどのUV照射光源が利用できるが、ラジカル重合性含有物や光重合開始剤の吸収波長に合わせ可視光光源の選択も可能である。また、ラジカル重合による架橋反応は温度によってその反応性が大きく影響を受け、UV照射時の塗膜の表面温度は20 以上170以下に維持することが好ましい。塗膜の表面温度制御手段は、前述の温度範囲を維持できれば何れの方法でもよいが、熱媒体を用いて温度を制御する方法が好ましい。

[0057]

更に、本発明の架橋表面層塗工液は必要に応じて各種可塑剤(応力緩和や接着性向上の目的)、レベリング剤などの添加剤が含有できる。これらの添加剤は公知のものが使用可能であり、可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂に使用されているものが利用可能で、その使用量は塗工液の総固形分に対し20重量%以下、好ましくは10%以下に抑えられる。また、レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のシリコーンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが利用でき、その使用量は塗工液の総固形分に対し3重量%以下が適当である。

[0058]

本発明の架橋表面層の厚みは、 1 ~ 3 0 μ m であることが好ましく、より好ましくは、 2 ~ 2 0 μ m であり、さらに好ましくは 4 ~ 1 5 μ m である。

1 μmより薄いと、キャリア付着などが起こった場合の感光体表面へのめりこみ量に対して、架橋表面層膜厚が小さすぎるため、充分な耐久性を確保できないことが多い。一方、3 0 μmよりも厚いと、残留電位の上昇などの不具合を発生させてしまう場合がある。従って、摩耗や傷に対する余裕度の確保と残留電位の発生が少なくなるような好適な膜厚で架橋表面層を形成する必要がある。

[0059]

〔中間層〕

本発明の感光体においては、感光層(単層感光層33、又は電荷発生層35)と架橋表

10

20

30

40

10

20

30

40

50

面層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは 0 . 0 5 ~ 2 µ m 程度が適当である。

[0060]

〔下引き層〕

本発明の感光体においては、導電性支持体(3 1)と感光層(単層感光層 3 3 、又は電荷発生層 3 5)との間に下引き層(図示せず)を設けることができる。下引き層は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド・メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。

また、下引き層には、モアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

[0061]

これらの下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することができる。また本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできるし、Al2O3を陽極酸化により設けたもの、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物やSiO2、SnO2、TiO2、ITO、CeO2等の無機物を真空薄膜作成法により設けたものも良好に使用できる。更に、この他に公知のものを用いることもできる。下引き層の膜厚は0~5 μ m が適当である。

[0062]

〔必要に応じて添加される添加剤〕

本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、保護層、中間層等の各層に公知の酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤およびレベリング剤を添加することができる。また架橋表面層にも可塑剤、レベリング剤の他に酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤を添加することができる。

[0063]

酸化防止剤として、例えば下記のものが挙げられる。

(a) フェノ - ル系化合物

2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾ - ル、ブチル化ヒドロキシア二ソ - ル、 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノ - ル、 n - オクタデシル - 3 - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェノール)、 2 , 2 ' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - 1 - ブチルフェノ - ル)、 1 , 1

(b) パラフェニレンジアミン類

N - フェニル - N ' - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジ - s e c

- ブチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジ - t - ブチル - p - フェニレンジアミンなど。

(c) ハイドロキノン類

2 , 5 -

(d) 有機硫黄化合物類

ジラウリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネ - ト、ジステアリル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネ - ト、ジテトラデシル - 3 , 3 ' - チオジプロピオネ - トなど。

トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2,4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

[0064]

滑剤としては、例えば下記のものが挙げられる。

(a)炭化水素系化合物

流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレンなど。

(b) 脂肪酸系化合物

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸など。

(c)脂肪酸アミド系化合物

ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレインアミド、メチレンビスステアロアミド 、エチレンビスステアロアミドなど。

(d)エステル系化合物

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステルなど。

(e) アルコール系化合物

セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロールなど。

(f) 金属石けん

ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カル シウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなど。

(g) 天然ワックス

カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンロウなど。

(h) その他

シリコーン化合物、フッ素化合物など。

[0065]

紫外線吸収剤として、例えば下記のものが挙げられる。

(a)ベンゾフェノン系

(b)サルシレート系

フェニルサルシレート、 2 , 4 ‐ ジ‐ t‐ プチルフェニル‐ 3 , 5 ‐ ジ‐ t‐ ブチル‐ 4 ‐ ヒドロキシベンゾエートなど。

(c) ベンゾトリアゾール系

(2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、(<math>2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(<math>2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾト

10

20

30

40

リアゾール、(2 ′ - ヒドロキシ - 3 ′ - ターシャリプチル - 5 ′ - メチルフェニル) 5 - クロロベンゾトリアゾールなど。

(d)シアノアクリレート系

エチル・2 - シアノ・3 , 3 - ジフェニルアクリレート、メチル・2 - カルボメトキシ - 3 - (パラメトキシ)アクリレートなど。

(e) クエンチャー(金属錯塩系)

ニッケル(2,2'チオビス(4-t-オクチル)フェノレート)ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェートなど。

(f)HALS(LVダードアミン)

[0066]

これら可塑剤、レベリング剤を含むこれらの添加剤は、ゴム、プラスチック、油脂類などの添加剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

[0067]

< 画像形成方法、画像形成装置 >

本発明の画像形成方法とは、本発明の電子写真感光体を用い、例えば少なくとも感光体に帯電、画像露光、現像の過程を経た後、トナー画像を画像保持体(転写紙)へ転写し、さらに必要により定着及び感光体表面のクリーニングという過程よりなるものである。また、本発明の画像形成装置とは、本発明の架橋型電荷輸送層を有した電子写真感光体を用い、例えば少なくとも感光体に帯電、画像露光、現像の手段を経た後、画像保持体(転写紙)へのトナー画像の転写の各手段よりなり、さらに必要により定着及び感光体表面のクリーニングという手段よりなるものである。本発明の画像形成装置は、少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体からなる画像形成要素が複数配列された構成とすることもできる。

[0068]

図4は、画像形成装置の一例を示す概略図である。

感光体を帯電させる手段として、帯電チャージャ(3)が用いられる。この帯電手段としては、コロトロンデバイス、スコロトロンデバイス、固体放電素子、針電極デバイス、ローラ帯電デバイス、導電性ブラシデバイス等が用いられ、公知の方式が使用可能である。特に本発明の構成は、接触帯電方式又は非接触近接配置帯電方式のような、感光体組に物の分解の原因となる帯電手段からの近接放電が生じるような帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、帯電ブラシ、ボ等が直接接触する帯電方式とは、感光体に帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電ブレード等が直接接触する帯電方式である。一方の近接帯電方式とは、例えば帯電ローラが感光体表面と帯電手段との間に200μm以下の空隙を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。この空隙は、大きすぎた場合には帯電が不安定になりやするまた、小さすぎた場合には、感光体に残留したトナーが存在する場合に、帯電部材表面が汚染されてしまう可能性がある。したがって、空隙は10~200μm、好ましくは10~100μmの範囲が適当である。

次に、帯電された感光体(1)上に静電潜像を形成するために画像露光部(5)が用いられる。この光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィル

10

20

30

40

ター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

[0069]

次に、感光体(1)上に形成された静電潜像を可視化するために現像ユニット(6)が用いられる。現像方式としては、乾式トナーを用いた一成分現像法、二成分現像法、湿式トナーを用いた湿式現像法がある。感光体に負帯電を施し、画像露光を行なうと、反転現像の場合には感光体表面上には正の静電潜像が形成される。これを負極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

正規現像の場合には感光体表面上には負の静電潜像が形成される。これを正極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また負極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

[0070]

次に、感光体上で可視化されたトナー像を転写体(9)上に転写するために転写チャージャ(10)が用いられる。また、転写をより良好に行なうために転写前チャージャ(7)を用いてもよい。これらの転写手段としては、転写チャージャ、バイアスローラーを用いる静電転写方式、粘着転写法、圧力転写法等の機械転写方式、磁気転写方式が利用可能である。静電転写方式としては、前記帯電手段が利用可能である。

[0071]

次に、転写体(9)を感光体(1)より分離する手段として分離チャージャ(11)、分離爪(12)が用いられる。その他分離手段としては、静電吸着誘導分離、側端ベルト分離、先端グリップ搬送、曲率分離等が用いられる。分離チャージャ(11)としては、前記帯電手段と同様の方式が利用可能である。

[0072]

次に、転写後感光体上に残されたトナーをクリーニングするためにファーブラシ(14)、クリーニングブレード(15)が用いられる。

また、クリーニングをより効率的に行なうためにクリーニング前チャージャ(13)を用いてもよい。その他クリーニング手段としては、ウェブ方式、マグネットブラシ方式等があるが、それぞれ単独又は複数の方式を一緒に用いてもよい。

[0073]

次に、必要に応じて感光体上の潜像を取り除く目的で除電手段が用いられる。除電手段としては除電ランプ(2)、除電チャージャが用いられ、それぞれ前記露光光源、帯電手段が利用できる。その他、感光体に近接していない原稿読み取り、給紙、定着、排紙等のプロセスは公知のものが使用できる。

本発明は、このような画像形成手段に本発明に係る電子写真感光体を用いる画像形成方法及び画像形成装置である。この画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンタ内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形態でそれら装置内に組み込まれ、着脱自在としたものであってもよい。

[0074]

< プロセスカートリッジ >

本発明のプロセスカートリッジは、本発明の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、 転写手段、クリーニング手段および除電手段よりなる群から選ばれた少なくとも一つの手 段とを有し、画像形成装置本体に着脱可能としたものである。

プロセスカートリッジの一例を図5に示す。

画像形成装置用プロセスカートリッジとは、感光体(101)を内蔵し、他に帯電手段(102)、現像手段(104)、転写手段(106)、クリーニング手段(107)、除電手段(図示せず)の少なくとも一つを具備し、画像形成装置本体に着脱可能とした装置(部品)である。図5に例示される装置による画像形成プロセスについて示すと、感光体(101)は、矢印方向に回転しながら、帯電手段(102)による帯電、露光手段(103)による露光により、その表面に露光像に対応する静電潜像が形成され、この静電

10

20

30

40

潜像は、現像手段(104)でトナー現像され、該トナー現像は転写手段(106)により、転写体(105)に転写され、プリントアウトされる。次いで、像転写後の感光体表面は、クリーニング手段(107)によりクリーニングされ、さらに除電手段(図示せず)により除電されて、再び以上の操作を繰り返すものである。

【実施例】

[0075]

以下、本発明について実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受ける ものではない。なお、部はすべて重量部である。

最初に、電荷発生物質(チタニルフタロシアニン結晶)の合成例について記載する。

[0076]

(チタニルフタロシアニン結晶の合成)

はじめに、本発明に用いたチタニルフタロシアニン結晶の合成方法について述べる。合成は、特開2004-83859号公報に準じた。即ち、1、3・ジイミノイソインドリン292部とスルホラン1800部を混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド204部を滴下する。滴下終了後、徐々に180 まで昇温し、反応温度を170~180の間に保ちながら5時間撹拌して反応を行った。反応終了後、放冷した後、析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、次にメタノールで数回洗浄し、更に80 の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを得た。間がら滴すし、析出した結晶を濾過し、次いで、洗浄液が中性になるまでイオン交換水(pH:7・0、比伝導度:1・0µS/cm)により水洗いを繰り返し(洗浄後のイオン交換水のpH 値は6・8、比伝導度は2・6µS/cmであった)、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキ(水ペースト)を得た。

[0 0 7 7]

得られたこのウェットケーキ(水ペースト)40部をテトラヒドロフラン200部に投入し、室温下でホモミキサー(ケニス、MARKIIIfモデル)により強烈に撹拌(2000 rpm)し、ペーストの濃紺色の色が淡い青色に変化したら(撹拌開始後20分フランで洗浄し、直ちに減圧濾過を行った。濾過装置上で得られた結晶をテトラヒドロフランで洗浄し、顔料のウェットケーキを得た。これを減圧下(5mmHg)、70 で2日間乾燥して、チタニルフタロシアニン結晶8.5部を得た。前記ウェットケーキの固比で33倍の量を用いた。なお、合成の原材料には、ハロゲン含有化合物を使用していなした。得られたチタニルフタロシアニン粉末を、「ロ」が27.2。、9.6±0 れたチタニルフタロシアニン粉末を有し、かつ7.3。のピークと9.4・の大ピークと最低角7.3±0.2。にピークを有し、かつ7.3。のピークと9.4・のピークの間にピークを有さず、更に26.3。にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果を図3に示す。

[0078]

< X 線回折スペクトル測定条件 >

X 線管球: C u 電圧: 5 0 k V 電流: 3 0 m A 走査速度: 2 ° / 分 走査範囲: 3 ° ~ 4 0 °

時定数: 2 秒 【 0 0 7 9 】

〔実施例1〕

A 1 製支持体(外径 6 0 m m)に、下記の下引き層塗工液を用いて、1 3 0 で 2 0 分乾燥後の膜厚が 3 .5 μ m になるように浸漬法で塗工し、下引き層を形成した。 10

20

30

40

10

30

40

50

下引き層塗工液

二酸化チタン粉末(石原産業社製、タイベーク C R - E L): 4 0 0 部 メラミン樹脂(D I C 社製、スーパーベッカミン G 8 2 1 - 6 0): 6 5 部 アルキッド樹脂(D I C 社製、ベッコライト M 6 4 0 1 - 5 0): 1 2 0 部 2 - ブタノン: 4 0 0 部

[0800]

上記形成した下引き層上に、下記電荷発生層塗工液を用いて浸漬塗工し、90 で20 分加熱乾燥させ、膜厚0.2 μmの電荷発生層を形成した。

電荷発生層塗工液

チタニルフタロシアニン:8 部ポリビニルブチラール (積水化学工業社製、BX - 1):5 部2 - ブタノン:4 0 0 部

[0081]

この電荷発生層上に、下記構造の電荷輸送物質を含有する電荷輸送層用塗工液を用いて 浸積塗工し、120 で20分加熱乾燥させ、膜厚23µmの電荷輸送層を形成した。

電荷輸送層用塗工液

 Z型ポリカーボネート(帝人化成社製、TS-2050):
 10部

 下記構造の電荷輸送物質:
 9部

【化6】

$$H_3C$$
 H_3C
 CH_3
 CH_3

テロラヒドロフラン:

100部

[0082]

この電荷輸送層上に下記構成の架橋表面層塗工液を用いて、スプレー塗工し、メタルハライドランプ、照射強度:500mW/cm²、照射時間:160秒の条件で光照射を行ない、更に130 で30分乾燥を加え4.0µmの架橋表面層を設け、本発明の電子写真感光体を得た。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA):前記No.2の化合物:10部

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4): 1 部 テトラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0083]

〔実施例2〕

実施例1において、No.2の化合物10部の代わりに前記No.3の化合物10部を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の電子写真感光体を得た。

[0084]

〔実施例3〕

実施例1において、No.2の化合物10部の代わりに前記No.5の化合物10部を

10

20

30

40

50

用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の電子写真感光体を得た。

[0085]

〔実施例4〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、本発明の感光体を 作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA): 10部

前記No.2の化合物: 1 0 部

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4) : 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A 0 2) : 5 部

テトラヒドロフラン: 100部

[0086]

〔実施例5〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、本発明の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA): 10部

前記No.8の化合物: 10部

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4) : 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A 0 2) : 5 部

テトラヒドロフラン: 100部

[0 0 8 7]

〔実施例6〕

実施例1において、No.2の化合物10部の代わりに前記No.10の化合物10部を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の電子写真感光体を得た。

[0088]

〔実施例7〕

実施例1において、No.2の化合物10部の代わりに前記No.12の化合物10部を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の電子写真感光体を得た。

[0089]

〔実施例8〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、本発明の感光体を 作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA): 10部

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4) : 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A 0 2) : 5 部

テトラヒドロフラン: 100部

[0090]

〔実施例9〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、本発明の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA): 10部

前記No.13の化合物: 10部

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4): 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A 0 2): 5 部

テトラヒドロフラン:

1 0 0 部

10

20

[0091]

〔実施例10〕

実施例1において、No.2の化合物10部の代わりに前記No.16の化合物10部を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の電子写真感光体を得た。

[0092]

〔 実施例 1 1 〕

実施例1において、No.2の化合物10部の代わりに前記No.17の化合物10部 を用いた以外は実施例1と同様にして、本発明の電子写真感光体を得た。

[0093]

〔比較例1〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、比較の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

下記構造の化合物:

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA):

10部

10部

【化7】

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4) : 1 部 70 F トラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0094]

[比較例2]

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、比較の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA):

1 0 部

下記構造の化合物: 10部

10

20

30

40

1 0 部

【化8】

$$H_3C$$
 H_3C
 CH_3
 CH_3

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4): 1 部 テトラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0095]

[比較例3]

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、比較の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA):

下記構造の化合物: 10部

【化9】

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4) : 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A 0 2) : 5 部 テトラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0096]

〔比較例4〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、比較の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA): 10部

下記構造の化合物: 10部

【化10】

10

20

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4): 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A O 2): 5 部 テトラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0097]

〔比較例5〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、比較の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA):

0 部
 0 部

下記構造の化合物:

【化11】

30

40

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4): 1 部 テトラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0098]

〔比較例6〕

架橋表面層塗工液を以下の組成とした以外は実施例1と同様にして、比較の感光体を作製した。

架橋表面層塗工液

ラジカル重合性モノマー(トリメチロールプロパンアクリレート)

(日本化薬社製、KAYARAD TMPTA):

1 0 部

下記構造の化合物: 10部

【化12】

光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア 1 8 4) : 1 部 アルミナ微粒子(住友化学社製、 A A 0 2) : 5 部 テトラヒドロフラン: 1 0 0 部

[0099]

〔評価〕

実施例及び比較例で作製された感光体の評価を行った。

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 6 の感光体を装着したプロセスカートリッジを、タンデム方式のフルカラーデジタル複写機 i m a g i o M P C 7 5 0 0 (リコー社製)の改造機に搭載して、書き込み率 5 % チャート(A 4 全面に対して、画像面積として 5 % 相当の文字が平均的に書かれている)を用い通算 2 0 万枚印刷する耐刷試験をおこなった。その際、初期及び耐刷試験後の露光部電位(V L)、Job内変動、画像品質及び摩耗量について評価を行った。

Job内変動の評価は、最初に表面電位計を用いて感光体の露光部電位(VL)を測定し、続けて50枚連続印刷を1 Jobとして、それを10回繰り返した後再度露光部電位を測定し、 繰り返し印刷後のVL - 最初のVL をJob内変動として評価した。また、計測値のほか、そのプロセスで使用する上で補正可能な範囲か否かについての判定結果を示す。

[0100]

・ Job内変動の判定基準

:問題ないレベル

:若干変化が認められるが、補正できる範囲で問題にならないレベル

:変化が明らかに認められ、若干許容範囲を超えたレベル

×:変化が大きく、問題視されるレベル

【 0 1 0 1 】

摩耗量の評価は、感光体上の20点の膜厚を渦電流式膜厚計(Fisher scopeMMS)で測定し、初期からの膜厚減少量を求めた。

[0 1 0 2]

評価結果を表1に示す。

30

20

10

【表1】

	初期				20万枚後				
	VL (-V)	Job内 変動(V)		画像品 質	VL (-V)	Job内 変動(V)		画像品質	摩耗量
実施例1	94	12	0	良好	110	16	0	良好	1.5
実施例2	102	14	0	良好	115	22	0	良好	1.4
実施例3	106	15	0	良好	110	25	0	良好	1.4
実施例4	95	13	0	良好	114	18	0	良好	0.2
実施例5	103	18	0	良好	109	26	0	良好	0.3
実施例6	109	12	0	良好	111	13	0	良好	1.5
実施例7	112	10	0	良好	115	14	0	良好	1.4
実施例8	115	12	0	良好	120	15	0	良好	0.3
実施例9	113	12	0	良好	113	15	0	良好	0.3
実施例10	105	14	0	良好	120	26	0	良好	1.5
実施例11	99	13	0	良好	118	24	0	良好	1.6
比較例1	132	25	0	良好	152	45	×	画像ボケ発生	1.6
								画像ボケ発生	
比較例2	162	28	0	良好	230	68	×	画像濃度低下	1.7
比較例3	136	25	0	良好	174	51	×	画像ボケ発生	0.3
比較例4	130	21	0	良好	166	43	×	画像ボケ発生	0.3
比較例5	145	21	0	良好	150	37	Δ	良好	1.3
比較例6	138	26	0	良好	148	39	Δ	良好	0.2

[0103]

評価結果から、実施例 1 ~ 1 5 の感光体は、 2 0 万枚印刷後も感光体特性が安定しており、露光部電位(V L)上昇や J o b 内変動が抑制され、画像品質も良好であることがわかる

一方、比較例 1 ~ 4 の感光体は、 2 0 万枚印刷後には画像ボケが発生する等画像品質が低下し、またJob内変動も大きくなってしまう。比較例 5 、 6 の感光体は 2 0 万枚印刷後も良好な画像が得られるが、Job内変動を抑えることはできず、同一画像を連続出力するような場合には画像濃度や色味の変化が生じてしまう。

【符号の説明】

[0104]

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電チャージャ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写体
- 10 転写チャージャ
- 11 分離チャージャ
- 1 2 分離爪
- 13 クリーニング前チャージャ
- 14 ファーブラシ
- 15 クリーニングブレード

10

20

30

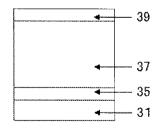
40

- 3 1 導電性支持体
- 3 3 感光層
- 3 5 電荷発生層
- 37 電荷輸送層
- 3 9 架橋表面層
- 101 感光体
- 102 帯電手段
- 103 露光手段
- 1 0 4 現像手段
- 105 転写体
- 106 転写手段
- 107 クリーニング手段
- 【先行技術文献】
- 【特許文献】
- [0105]
- 【特許文献 1 】特開 2 0 0 6 1 5 4 7 9 6 号公報
- 【特許文献2】特開2007-178813号公報
- 【特許文献3】特開平09-236938号公報
- 【特許文献4】特開2003-043706号公報
- 【特許文献 5 】特開 2 0 0 6 1 3 8 9 5 6 号公報
- 【特許文献6】特開2005-062302号公報

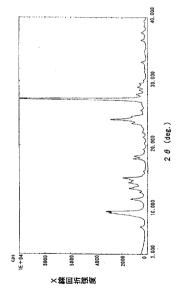
【図1】

39

【図2】

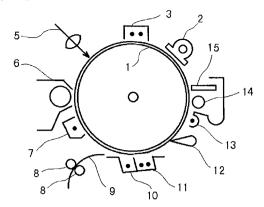


【図3】

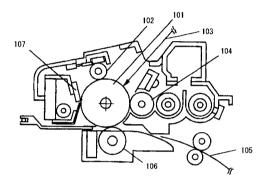


10

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 浅野 友晴

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 BA12 BB57 BB59 CA33 FA15 FA27