

(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2004-93802

(P2004-93802A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl.⁷

G03G 5/14

G03G 5/07

F I

G03G 5/14 101D

G03G 5/07 103

テーマコード(参考)

2H068

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2002-253621(P2002-253621)

(22) 出願日 平成14年8月30日(2002.8.30)

(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 100090538

弁理士 西山 恵三

(74) 代理人 100096965

弁理士 内尾 裕一

(72) 発明者 田中 博幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 関戸 邦彦

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、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】低温低湿環境下でも優れた電位特性および電子写真特性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電子写真装置を提供する。

【解決手段】支持体上に中間層、感光層をこの順に有する電子写真感光体において、該中間層が、電子輸送能を有するイミド樹脂を含有し、該感光層が、同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものを含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に中間層、感光層をこの順に有する電子写真感光体において、
 該中間層が、電子輸送能を有するイミド樹脂を含有し、
 該感光層が、同一分子内に 2 つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合した
 ものを含有する
 ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】

前記感光層が、電荷発生層および電荷輸送層を有し、該電荷輸送層が、前記同一分子内に
 2 つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものを含有する請求項 1 に
 記載の電子写真感光体。 10

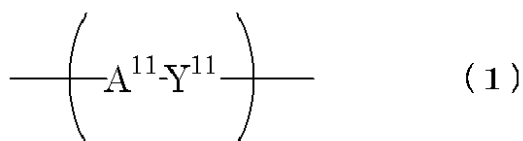
【請求項 3】

前記同一分子内に 2 つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質の重合が、電子線に
 による重合である請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】

前記電子輸送能を有するイミド樹脂が、下記式 (1) で示される繰り返し構造単位を有す
 る樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

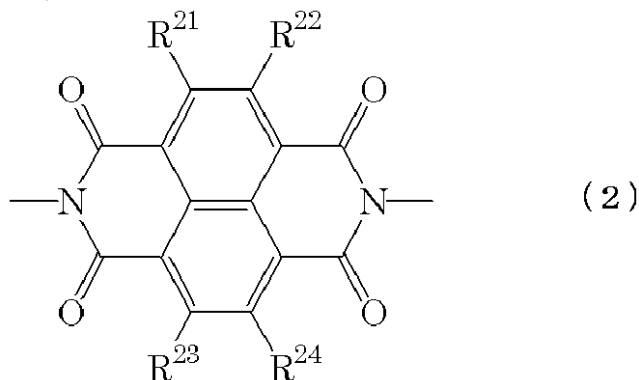
【外 1】



20

(式 (1) 中、 Y^{11} は 2 価の有機基を示し、 A^{11} は下記式 (2) で示される構造を有
 する 2 価の基を示す。

【外 2】



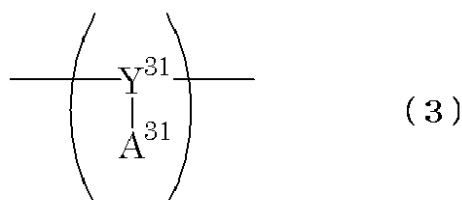
30

(式 (2) 中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または
 無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示す。)

【請求項 5】

前記電子輸送能を有するイミド樹脂が、下記式 (3) で示される繰り返し構造単位を有す
 る樹脂である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。 40

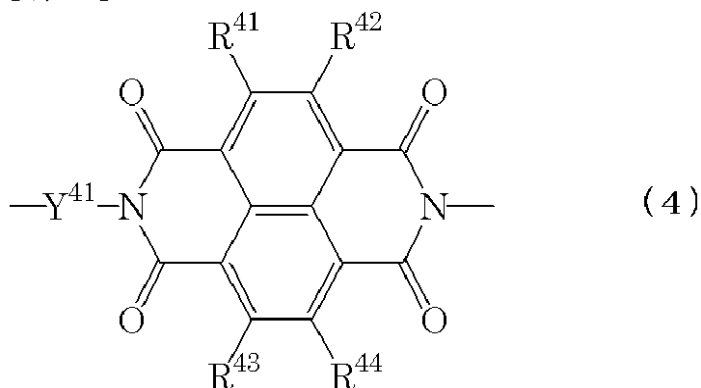
【外 3】



(式 (3) 中、 Y^{31} は 3 価の有機基を示し、 A^{31} は下記式 (4) で示される構造を有 50

する基を示す。

【外 4】



10

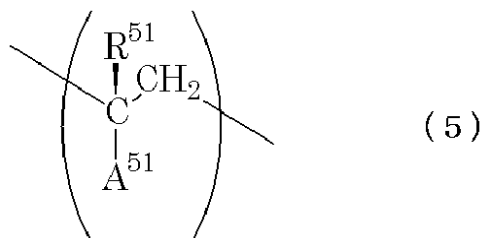
(式(4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示し、 Y^{41} は、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、または、 $-CO-O-$ 基を示す。)

【請求項 6】

前記電子輸送能を有するイミド樹脂が、下記式(5)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

20

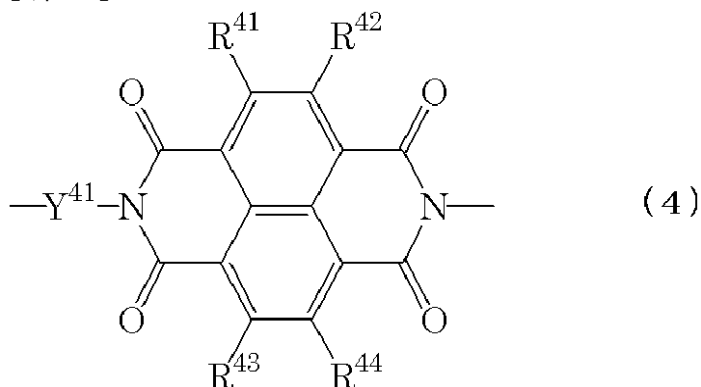
【外 5】



(式(5)中、 R^{51} は、水素原子またはアルキル基を示し、 A^{51} は、下記式(4)で示される構造を有する基を示す。

30

【外 6】



40

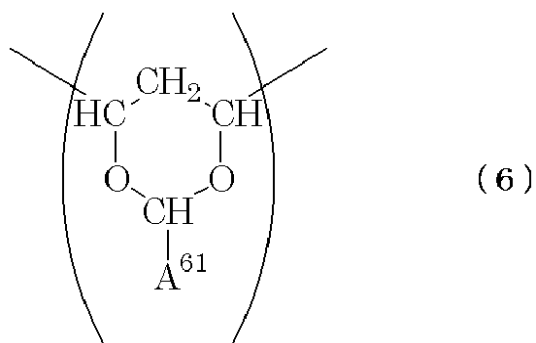
(式(4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示し、 Y^{41} は、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、または、 $-CO-O-$ 基を示す。)

【請求項 7】

前記電子輸送能を有するイミド樹脂が、下記式(6)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【外 7】

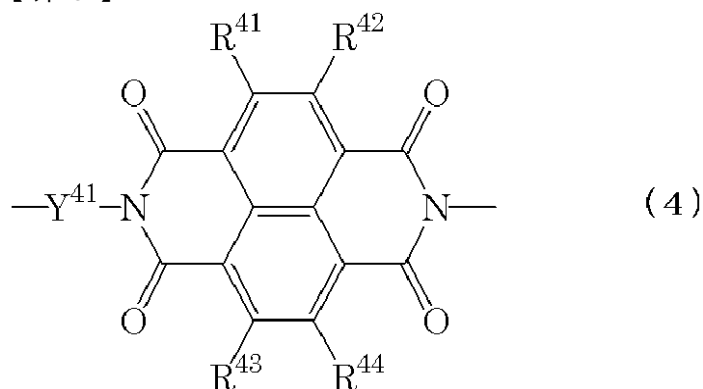
50



10

(式(6)中、 A^{61} は、下記式(4)で示される構造を有する基を示す。

【外8】



20

(式(4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示し、 Y^{41} は、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、または、 $-CO-O-$ 基を示す。)

【請求項8】

請求項1～7のいずれか記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置

30

【請求項9】

請求項1～7のいずれか記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置に関し、詳しくは、支持体上に中間層、感光層をこの順に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電子写真装置に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

有機導電性物質を用いた有機電子写真感光体は、成膜性が良く、塗工によって生産できるため、極めて生産性が高く、安価な電子写真感光体を提供できる利点を有している。

【0003】

また、使用する染料や顔料などの選択により、感光波長域を自在にコントロールすることができるなどの利点を有し、これまで幅広い検討がなされてきた。

【0004】

最近では、有機導電性染料や顔料を含有した電荷発生層と、光導電性ポリマーや低分子の有機光導電性物質を含有した電荷輸送層を積層した機能分離型電子写真感光体の開発によ

50

り、従来の有機電子写真感光体の欠点とされていた感度や、耐久性に著しい改善がなされてきており、これが有機電子写真感光体の主流となってきた。

【0005】

しかしながら、感光層を支持体上に直接形成した場合、帯電能が低く、繰り返し使用時の電位安定性に欠けるなどの問題があった。

【0006】

これらの電位が安定していないと、画像濃度が安定しなかったり、画像にカブリが生じたりしてしまう。

【0007】

このため、感光層と支持体とのバリア性、支持体表面の欠陥、汚れ、付着物、傷などの被覆性のために、感光層と支持体の間にバリア層としての機能と接着層としての機能を有する中間層を設けることが提案されている。 10

【0008】

このような、中間層としては、ポリアミド（特開昭46-47344号公報、特開昭52-25638号公報記載）、ポリエステル（特開昭52-20836号公報、特開昭54-26738号公報記載）、ポリウレタン（特開昭49-10044号公報、特開昭53-89435号公報記載）、カゼイン（特開昭55-103556号公報記載）、ポリペプチド（特開昭53-48523号公報記載）、ポリビニルアルコール（特開昭52-100240号公報記載）、ポリビニルピロリドン（特開昭48-30936号公報記載）、酢酸ビニル-エチレン共重合体（特開昭48-26141号公報記載）、無水マレイン酸エステル重合体（特開昭52-10138号公報記載）、ポリビニルブチラール（特開昭57-90639号公報、特開昭58-106549号公報記載）、4級アンモニウム塩含有重合体（特開昭51-126149号公報、特開昭56-60448号公報記載）、エチルセルロース（特開昭55-143564号公報記載）などの樹脂を用いることが知られている。 20

【0009】

また、当然のことながら、電子写真感光体には、適用される電子写真プロセスに応じた感度、電気特性、さらには光学特性を備えていることが要求される。

【0010】

特に、繰り返し使用される電子写真感光体にあつては、その電子写真感光体表面には、帯電、露光、トナー現像、紙への転写、残トナーのクリーニング処理といった、電氣的、機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性が求められる。 30

【0011】

具体的には、摺擦による表面の摩耗や、傷の発生に対する耐久性、帯電による表面劣化、例えば、転写効率や滑り性の低下、さらには感度劣化、帯電電位の低下など、電気特性の劣化に対する耐久性が要求される。

【0012】

一般に、電子写真感光体の構成は、薄い樹脂層を積層したものであり、樹脂の特性が非常に重要である。

【0013】

上述の諸条件をある程度満足する樹脂として、近年、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂などが実用化されているが、上述したような特性のすべてがこれらの樹脂で満足されるわけではなく、特に電子写真感光体の高耐久化を図る上では、該樹脂の被膜硬度は十分に高いとは言い難い。これらの樹脂を表面層形成用の樹脂として用いた場合でも、繰り返し使用時において表面層の摩耗が起こり、さらに傷が発生するという問題点があった。 40

【0014】

さらに、近年の有機電子写真感光体の高感度化に対する要求から、電荷輸送物質などの低分子量化合物が比較的大量に添加される場合が多いが、この場合、それら低分子量物質の可塑剤的な作用により、膜強度が著しく低下し、一層繰り返し使用時の表面層の摩耗や、傷発生が問題となっている。また、電子写真感光体を長期にわたって保存する際に、上述 50

の低分子量成分が析出してしまい、層分離するといった問題も発生している。

【0015】

これらの問題点を解決する手段として、硬化性の樹脂を電荷輸送層用の樹脂として用いる試みが、例えば、特開平2-127652号公報などに開示されている。このように、電荷輸送層用の樹脂に硬化性の樹脂を用い、電荷輸送層を硬化、架橋することによって機械的強度が増し、繰り返し使用時の耐摩耗性および耐傷性は大きく向上する。

【0016】

しかしながら、硬化性樹脂を用いても、低分子量成分は、あくまでも結着樹脂中において可塑剤として作用するので、先に述べたような析出や層分離の問題は根本的な解決になっていない。また有機電荷輸送物質と結着樹脂とで構成される電荷輸送層においては、電荷輸送能の樹脂に対する依存度が大きく、例えば、硬度が十分に高い硬化性樹脂では電荷輸送能が十分ではなく、繰り返し使用時に残留電位の上昇が見られるなど、両者を満足させるまでには至っていない。

10

【0017】

また、特開平5-216249号公報、7-72640号公報などにおいては、電荷輸送層に炭素-炭素二重結合を有するモノマーを含有させ、電荷輸送物質の炭素-炭素二重結合と、熱あるいは光エネルギーによって反応させて、電荷輸送層硬化膜を形成した電子写真感光体が開示されているが、電荷輸送物質はポリマー主骨格にペンダント状に固定化されているだけであり、先の可塑的な作用を十分に排除できないため、機械的強度が十分ではない。

20

【0018】

また、電荷輸送能の向上のために電荷輸送物質の濃度を高くすると、架橋密度が低くなり、十分な機械的強度を確保することができない。さらには重合時に必要とされる開始剤類の電子写真特性への影響も懸念される。

【0019】

また、別の解決手段として、例えば、特開平8-248649号公報などにおいて、熱可塑性高分子主鎖中に電荷輸送能を有する基を導入し、電荷輸送層を形成させた電子写真感光体が開示されているが、従来の分子分散型の電荷輸送層と比較して、析出や層分離に対しては効果があり、機械的強度も向上するが、あくまでも熱可塑性樹脂であり、その機械的強度には限界があり、樹脂の溶解性などを含めたハンドリングや、生産性の面で十分であるとは言い難い。

30

【0020】

一方で、特開2000-66425号公報に示されるように、同一分子内に連鎖重合性官能基を有する化合物を重合、硬化したものを含有する電子写真感光体を用いることで、高い機械的強度と電荷輸送能の両立を達成することが提案されている。

【0021】

しかしながら、この場合、上記化合物を重合、硬化する際に用いる電子線照射の影響により、得られる重合硬化物の機械的強度と相反して電子写真感光体の劣化、具体的には帯電不良、光感度の低下、残留電位の増大など、電子写真特性の悪化が問題となる。とりわけ低温低湿環境下での電子写真特性の悪化が発生し、得られる電子写真感光体の機械的強度と電子写真特性の双方を満足するには至っていない。

40

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

従来の電気伝導による中間層では、支持体からのバリア性を確保するために高抵抗化すると残留電位が上昇し、反対に抵抗を下げるとバリア性が不十分となりカブリがひどくなるという、相反する性質がある。

【0023】

電子線照射により重合、硬化を行うことで形成された感光層を有し、従来の樹脂を中間層として用いた電子写真感光体では、電位が温湿度環境の影響による変化を生じやすく、とりわけ低湿環境時に、中間層に起因する残留電位が上昇し、コピーした画像の濃度が薄く

50

なる欠点があった。

【0024】

本発明の目的は、上記課題を解決し、低温低湿環境下でも優れた電位特性および電子写真特性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電子写真装置を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、一般的な電気伝導に依らず、帯電電位に対し、同極性の整流作用を有する中間層を用いることにより、電子線照射により重合、硬化を行う感光層を用いた電子写真感光体においても、使用環境に依らず安定した電子写真特性を示し、耐久においても良好な特性を示すことを見いだした。

10

【0026】

すなわち、本発明は、支持体上に中間層、感光層をこの順に有する電子写真感光体において、

該中間層が、電子輸送能を有するイミド樹脂を含有し、

該感光層が、同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0027】

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および電子写真装置である。

20

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の電子写真感光体をより詳細に説明する。

【0029】

本発明の電子写真感光体の中間層に用いられるイミド樹脂は、電子輸送能を有することを特徴とする。一般にアミド樹脂中にイミド基(-NH-)を有するものをイミド樹脂と称する。

【0030】

本発明の電子写真感光体の構成は、支持体上に中間層、感光層を順次形成したものである。

30

【0031】

感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を単一の層に含有させた単層型感光層と、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を有する積層型感光層に大別される。また、積層型感光層には、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した型と、その逆の型がある。

【0032】

電子写真特性的には、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した積層型が好ましい。以下、単に積層型という場合は、この層順を指す。

【0033】

本発明の電子写真感光体の支持体には、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウムなどの金属や合金、あるいは上記金属の酸化物、カーボン、導電性高分子などが使用可能である。

40

【0034】

形状は、円筒状、円柱状などのドラム形状と、ベルト状、シート状のものがある。

【0035】

上記導電性材料は、そのまま成形加工される場合、塗料として用いられる場合、蒸着される場合、エッチング、プラズマ処理により加工される場合がある。

【0036】

塗料の場合、支持体は上記金属、合金はもちろん、紙、プラスチックなども用いることが可能である。

50

【0037】

支持体の上には、支持体のムラや欠陥の被覆、および画像入力レーザー光の場合には散乱による干渉縞防止を目的とした導電層を設けることが好適である。

【0038】

導電層は、カーボンブラック、金属粒子、金属酸化物などの導電性粉体を、結着樹脂中に分散して形成することができる。

【0039】

導電層の膜厚は5～40 μmが好ましく、さらには10～30 μmがより好ましい。

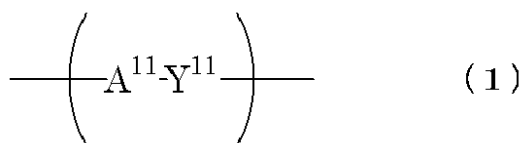
【0040】

本発明の電子写真感光体の場合、支持体あるいは導電層の上には、電子輸送能を有するイミド樹脂を含有する中間層を設けられる。中間層は界面での電荷注入制御や接着層として機能する。

【0041】

上記電子輸送能を有するイミド樹脂は、下記式(1)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂であることが好ましい。

【外9】

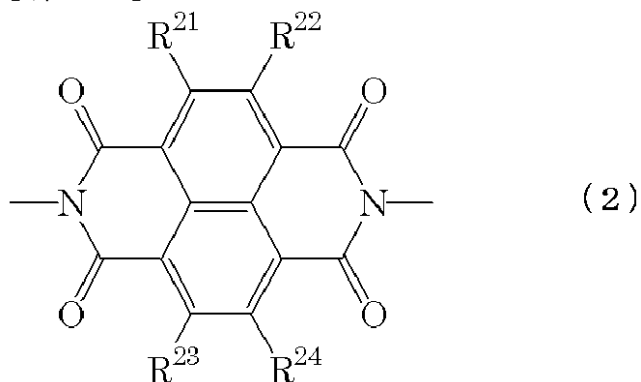


20

【0042】

(式(1)中、Y¹¹は2価の有機基を示し、A¹¹は下記式(2)で示される構造を有する2価の基を示す。

【外10】



30

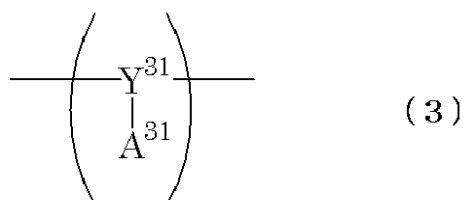
【0043】

(式(2)中、R²¹～R²⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示す。)

【0044】

また、上記電子輸送能を有するイミド樹脂は、下記式(3)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂であることが好ましい。

【外11】



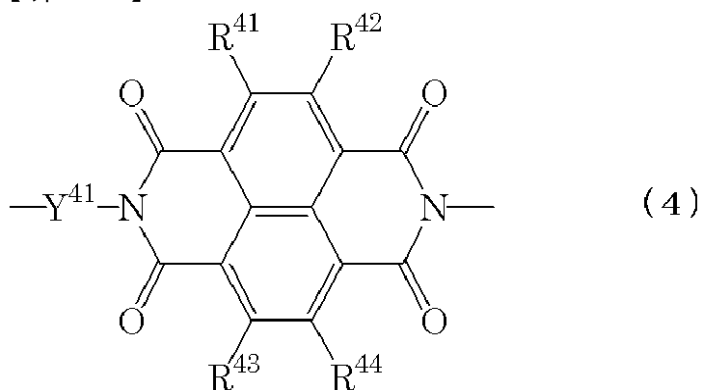
40

【0045】

50

(式(3)中、 Y^{31} は3価の有機基を示し、 A^{31} は下記式(4)で示される構造を有する基を示す。

【外12】



10

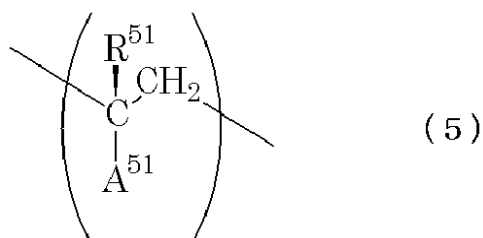
【0046】

(式(4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示し、 Y^{41} は、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、または、 $-CO-O-$ 基を示す。))

【0047】

また、上記電子輸送能を有するイミド樹脂は、下記式(5)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂であることが好ましい。

【外13】

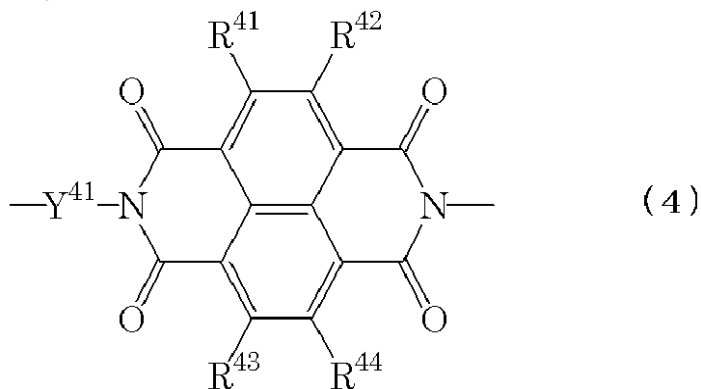


30

【0048】

(式(5)中、 R^{51} は、水素原子またはアルキル基を示し、 A^{51} は、下記式(4)で示される構造を有する基を示す。

【外14】



40

【0049】

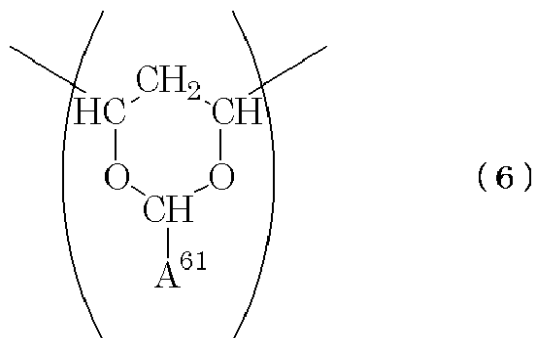
(式(4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示し、 Y^{41} は、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、または、 $-CO-O-$ 基を示す。))

50

【0050】

また、上記電子輸送能を有するイミド樹脂は、下記式(6)で示される繰り返し構造単位を有する樹脂であることが好ましい。

【外15】

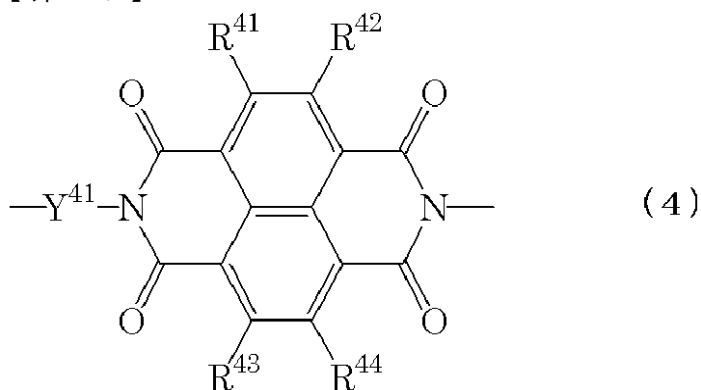


10

【0051】

(式(6)中、 A^{61} は、下記式(4)で示される構造を有する基を示す。

【外16】



20

【0052】

(式(4)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルコキシ基、または、シアノ基を示し、 Y^{41} は、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、または、 $-CO-O-$ 基を示す。)

30

【0053】

また、上記表現の2個の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基が挙げられ、3個の有機基としては、置換基を有するアルキル基、アリーレン基が挙げられる。

【0054】

また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。

40

【0055】

また、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基が挙げられる。

【0056】

上記各基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子や、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基などが挙げられる。

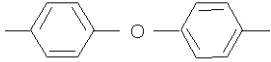
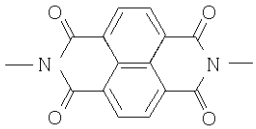
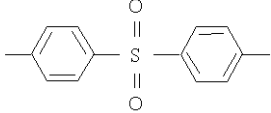
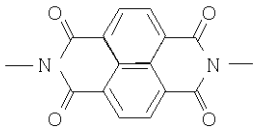
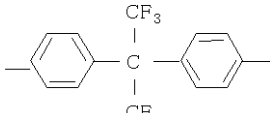
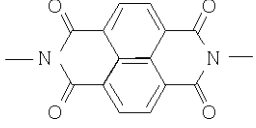
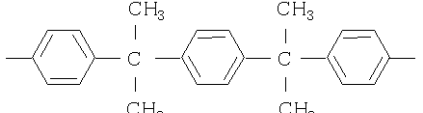
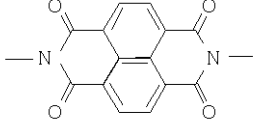
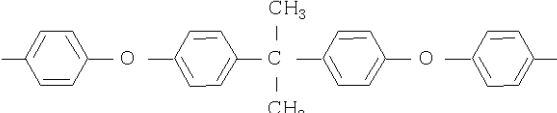
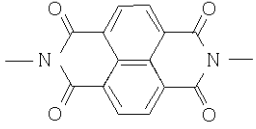
【0057】

上記電子輸送能を有するイミド樹脂の繰り返し構造単位的具体例を表1~4に示す。

【0058】

【表1】

表 1

No.	A ¹¹	Y ¹¹
1		
2		
3		
4		
5		

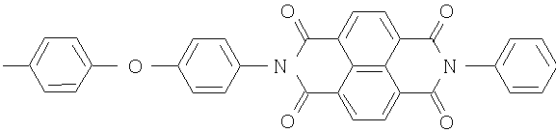
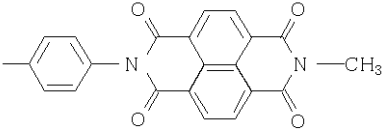
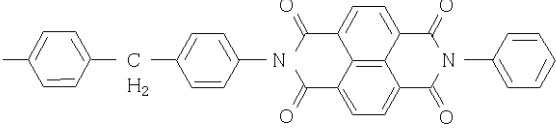
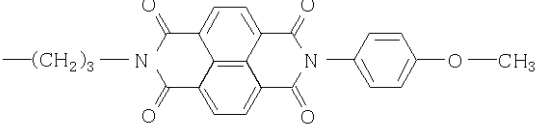
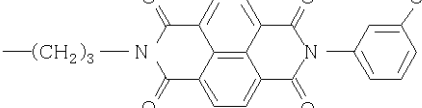
10

20

【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

表 2

No.	Y ³¹	A ³¹
1	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{A}^{31} \quad \text{H}_2 \end{array}$	
2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{A}^{31} \quad \text{H}_2 \end{array}$	
3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{A}^{31} \quad \text{H}_2 \end{array}$	
4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{A}^{31} \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	
5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---C---C---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{A}^{31} \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	

10

20

【 0 0 6 0 】

【 表 3 】

表 3

No.	R ⁵¹	A ⁵¹
1	-H	
2	-CH ₃	
3	-H	
4	-H	
5	-H	
6	-H	

10

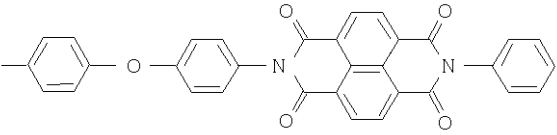
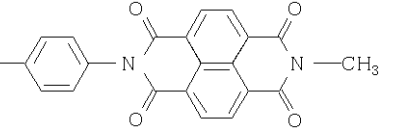
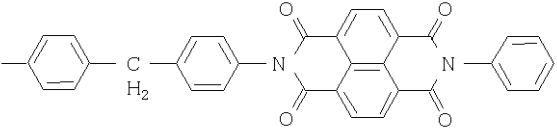
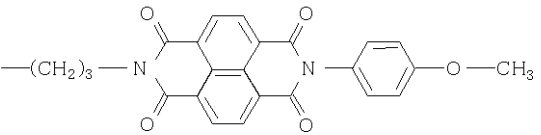
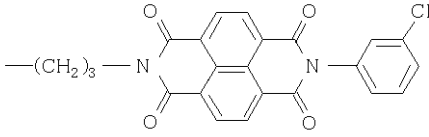
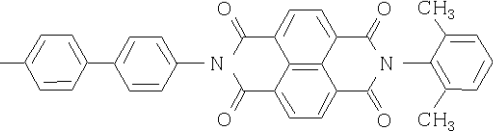
20

30

【 0 0 6 1 】

【 表 4 】

表 4

No.	A ⁶¹
1	
2	
3	
4	
5	
6	

10

20

30

【0062】

中間層の膜厚は、0.1 ~ 10 μm が好ましく、さらには 0.3 ~ 5 μm がより好ましい。

【0063】

中間層中に含有される電子輸送能を有するイミド樹脂の量は、中間層全質量に対して、20 ~ 100 質量% が好ましく、30 ~ 100 質量% がより好ましい。

【0064】


中間層の上には、感光層が設けられる。本発明で用いる電子写真感光体の感光層は、上述のとおり、支持体（中間層）側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した積層型が好ましく、以下、その型の感光層について説明する。

40

【0065】

本発明において電荷発生物質としては一般的な材料を用いることが可能である。

【0066】

電荷発生物質としては、一般的に、セレン-テルル、ピリリウム、チアピリリウム系染料、また各種の中心金属および結晶型、具体的には、例えば、 および X 型などの結晶型を有するフタロシアニン化合物、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノ顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、モノアゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、非対称キノシアニン顔料、キノシアニン、および、特開昭 54 -

50

143645号公報に記載のアモルファスシリコンなどが挙げられる。

【0067】

また、電荷発生物質以外に、結着樹脂を用いることも可能である。

【0068】

結着樹脂の具体例としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアミド-イミド、ナイロン、ポリサルフォン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、ブチラール樹脂、ベンザール樹脂などが挙げられる。

10

【0069】

電荷発生層中に含まれる電荷発生物質の量は、電荷発生層全質量に対して、10～90質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。

【0070】

電荷発生層の膜厚は、0.001～6μmが好ましく、さらには0.01～2μmがより好ましい。

【0071】

本発明の電子写真感光体は、感光層が、好ましくは積層型の感光層における電荷輸送層が、同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものを含有する。

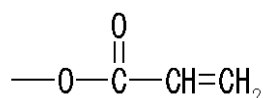
20

【0072】

連鎖重合性官能基としては、ラジカルあるいはイオンなどの中間体を經由して反応が進行する不飽和重合性官能基あるいは開環重合性官能基が挙げられる。これら官能基の例を以下に示す。

【0073】

【外17】

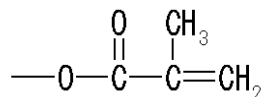


30

(7)

【0074】

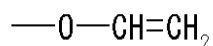
【外18】



(8)

【0075】

【外19】

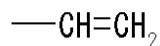


40

(9)

【0076】

【外20】

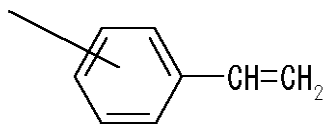


(10)

【0077】

【外21】

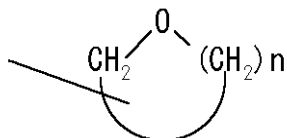
50



(1 1)

【 0 0 7 8 】

【 外 2 2 】

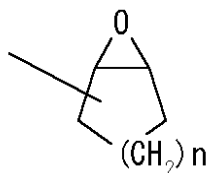


10

(n は 1 から 3 の 整数) (1 2)

【 0 0 7 9 】

【 外 2 3 】



20

(n は 1 から 3 の 整数) (1 3)

【 0 0 8 0 】

これらの中でも特に式(7)(8)に示されるアクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基が、重合特性において好ましい。

【 0 0 8 1 】

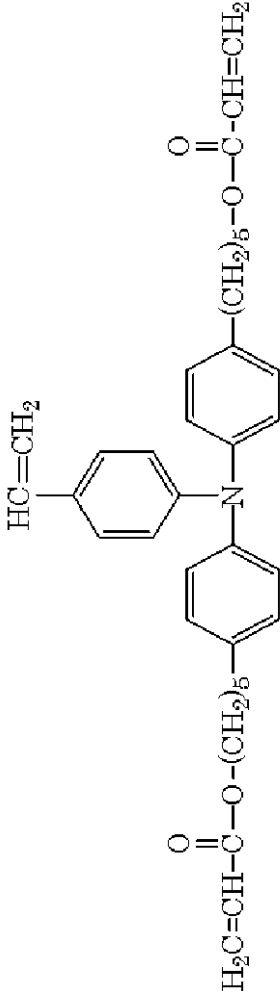
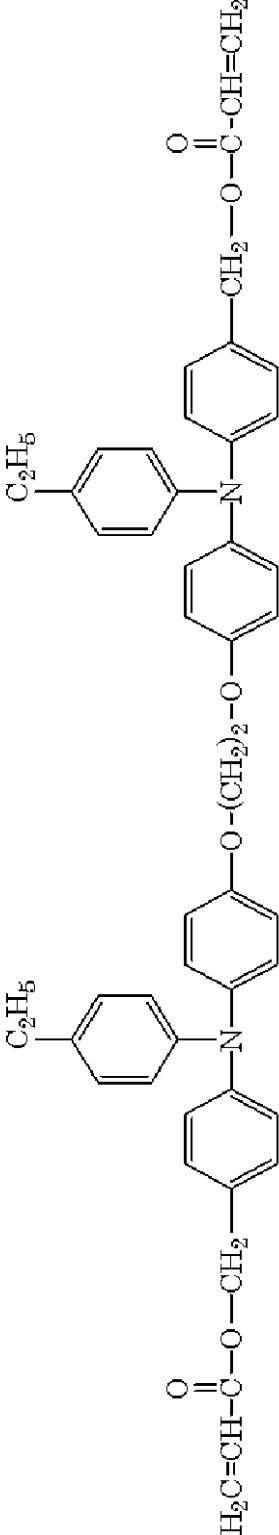
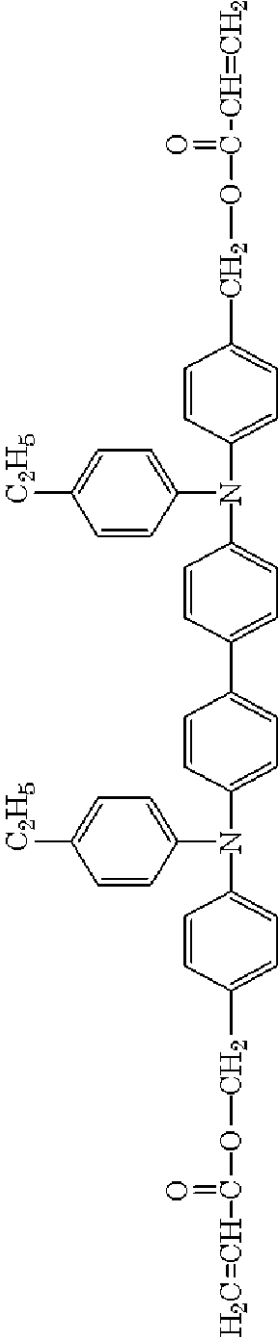
上記同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質の具体例を以下に示す。

【 0 0 8 2 】

30

【 表 5 】

表 5 同一分子内に 2 つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質の具体例

化合物例	構造
H-1	 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{HC}=\text{CH}_2)$
H-2	 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)$
H-3	 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5)-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$

10

20

30

40

【 0 0 8 3 】

【 表 6 】

表 6 同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質の具体例

化合物例	構造
H-4	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
H-5	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

10

20

30

40

【0084】

層の形成方法としては、上記正孔輸送物質を含有する溶液を塗布後、重合/架橋反応させるのが好ましいが、前もって正孔輸送物質を含む溶液を反応させて硬化物を得た後に、再度溶剤中に分散あるいは溶解させたものなどを用いて形成することも可能である。

【0085】

50

同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものを電荷発生層上の電荷輸送層に使用する場合、硬化後の電荷輸送層全質量に対して、30質量%以上が好ましく、さらには50質量%以上がより好ましい。10質量%未満であると、電荷輸送能が低下し、感度の低下および残留電位の上昇などの問題点が生じる場合がある。

【0086】

電荷輸送層の膜厚は、1~50 μm が好ましく、さらには3~30 μm がより好ましい。

【0087】

また、積層型感光層を有する電子写真感光体においては、電子写真感光体表面の機械的強度向上を目的として、表面層にあたる電荷輸送層を、支持体側の第1電荷輸送層と表面側の第2電荷輸送層とに機能分離してもよい。この第2電荷輸送層は、保護層と呼ばれることもある。

10

【0088】

同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものを第2電荷輸送層に使用する場合は、その下層に当たる第1電荷輸送層は、適当な電荷輸送物質、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびポリスチリルアントラセンなどの複素環や縮合多環芳香族を有する高分子化合物や、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾールおよびカルバゾールなどの複素環化合物、トリフェニルメタンなどのトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンなどのトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体およびヒドラジン誘導体などの低分子化合物などを、適当な結着樹脂(上述の電荷発生層用樹脂の中から選択できる)と共に溶剤に分散/溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成する従来の電荷輸送層としてもよい。

20

【0089】

第1電荷輸送層における電荷輸送物質と結着樹脂の比率は、両者の全質量を100とした場合に電荷輸送物質の重量が30~100であることが好ましく、さらには50~100であることがより好ましい。電荷輸送物質の量が30に満たないと、電荷輸送能が低下し、感度の低下および残留電位の上昇などの問題点が生じやすくなる。

【0090】

一方、第2電荷輸送層においては、同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質を重合したものは、硬化後の第2電荷輸送層全質量に対して、30質量%以上

30

【0091】

機能分離した電荷輸送層を採用する場合は、電荷輸送層の膜厚は、第1電荷輸送層と第2電荷輸送層との合計膜厚が1~50 μm となることが好ましく、さらには5~30 μm であることがより好ましい。

【0092】

なお、上記単層型感光層を有する電子写真感光体においても、上記第2電荷輸送層と同様の層を最表面に設けることができる。

【0093】

本発明の電子写真感光体の製造方法としては、蒸着、塗布などの方法が用いられる。塗布による方法は、薄膜から厚膜まで広い範囲で、しかもさまざまな組成の膜が形成可能である。具体的には、パーコーター、ナイフコーター、浸漬塗布、スプレー塗布、ビーム塗布、静電塗布、ロールコーター、アトライター、粉体塗布などで塗布される。

40

【0094】

また、本発明の電子写真感光体の感光層には、各種添加剤を添加することができる。添加剤とは酸化防止剤および紫外線吸収剤などの劣化防止剤や、フッ素原子含有樹脂微粒子などの潤滑剤その他である。

【0095】

本発明においては、同一分子内に2つ以上の連鎖重合性官能基を有する正孔輸送物質の重

50

合（そして架橋）は、放射線により行うことが好ましい。

【0096】

放射線による重合の最大の利点は、重合開始剤を必要としない点であり、これにより非常に高純度な三次元感光層マトリックスの作製が可能となり、良好な電子写真特性を確保することができる。また、短時間で、かつ効率的な重合反応であるがゆえに生産性も高い。さらに、放射線は透過性に優れるので、添加剤などの遮蔽物質が層中に存在する場合や、厚い層を形成する場合の硬化阻害の影響が非常に小さいことなども挙げられる。

【0097】

ただし、連鎖重合性官能基の種類や中心骨格の種類によっては、重合反応が進行しにくい場合があり、その際には影響のない範囲内で重合開始剤を添加することは可能である。

10

【0098】

使用する放射線としては、電子線および線などが挙げられるが、効率の点では電子線が好ましい。

【0099】

電子線照射をする場合、加速器としてはスキヤニング型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型、パルス型およびラミナー型などいずれの形式も使用することができる。

【0100】

また、電子線を照射する場合に、本発明においては、電気特性および耐久性能を発現させる上で照射条件が非常に重要である。

【0101】

加速電圧は、300kV以下が好ましく、さらには150kV以下がより好ましい。

20

【0102】

線量は、1Mrad~10Mradの範囲が好ましく、さらには3Mrad~50Mradの範囲がより好ましい。

【0103】

加速電圧が300kVを超えると、電子写真感光体特性に対する電子線照射のダメージが増加する傾向にある。また、線量が1Mradよりも少ない場合には架橋が不十分となりやすく、100Mradを超えると電子写真感光体の劣化が起こりやすいので注意が必要である。

【0104】

図1に、本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成例を示す。

30

【0105】

図1において、1は像担持体としての本発明のドラム型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。

【0106】

該電子写真感光体1は回転過程で帯電手段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、次いで露光手段により露光光4（スリット露光・レーザービーム走査露光など）を受ける。これにより電子写真感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

40

【0107】

その静電潜像は、次いで現像手段5でトナー現像され、そのトナー現像像は転写手段6により不図示の給紙部から電子写真感光体1と転写手段6との間に電子写真感光体1の回転と同期取り出されて給紙された転写材7の面に順次転写されていく。

【0108】

像転写を受けた転写材7は、電子写真感光体面から分離されて、定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物（コピー）として機外へ出力される。

【0109】

像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、さらに前露光手段10により除電処理されて繰り返して像形成に使

50

用される。

【0110】

帯電手段3が図のように接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ではない。

【0111】

上述の電子写真感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。

【0112】

例えば、電子写真感光体1とクリーニング手段9とを一体化して1つの装置ユニット(プロセスカートリッジ11)とし、装置本体のルール12などの案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。このとき、上記の装置ユニットの方に帯電手段および/または現像手段を伴って構成してもよい。

【0113】

露光光4は、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などにより行われる。ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、露光光4は受信データをプリントするための露光になる。

【0114】

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0115】

【実施例】

以下、実施例にしたがい、本発明をより一層詳細に説明する。

【0116】

なお、「部」は「質量部」を意味する。

【0117】

[実施例1]

本実施例における電子写真感光体は以下のとおりである。

【0118】

まず、導電層用の塗料を以下の手順で調製した。

【0119】

10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した導電性酸化チタン粉体50部、レゾール型フェノール樹脂25部、メチセロソルブ20部、メタノール5部およびシリコンオイル(ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000)0.002部を直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して調製した。上記塗料を直径30mmのアルミニウムシリンダー上に浸漬コーティング法で塗布し、140℃で30分乾燥して、膜厚20μmの導電層を形成した。

【0120】

次に、表1中の化合物例1で示される繰り返し構造単位を有するポリアミド酸10部を、N,N-ジメチルアセトアミド90部に溶解した液を浸漬塗布し、180℃で1時間加熱硬化することによって、膜厚が1μmの中間層を形成した。

【0121】

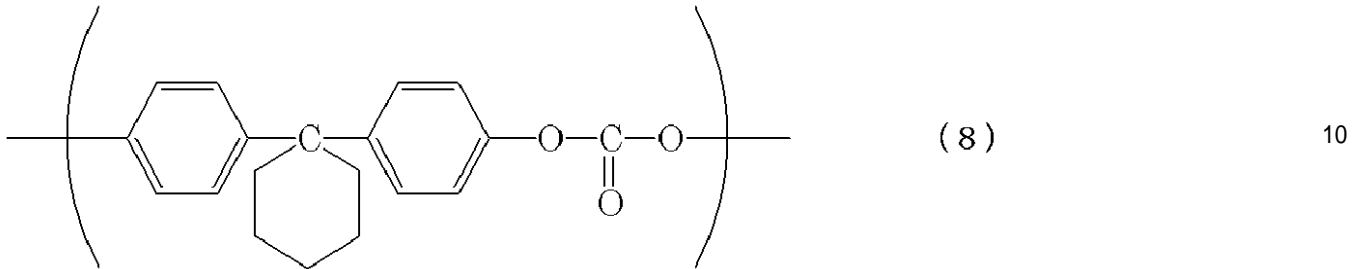
次に、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンを2部、ポリビニルブチラール(商品名エスレックBM-2、積水化学(株)製)1部、およびシクロヘキサノン35部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散し、その後に酢酸エチル60部を加えて電荷発生層用塗料を調製した。この塗料を

上記中間層上に浸漬塗布方法で塗布して50～100分間乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0122】

次に、下記式(8)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量22000)10部と、

【外24】

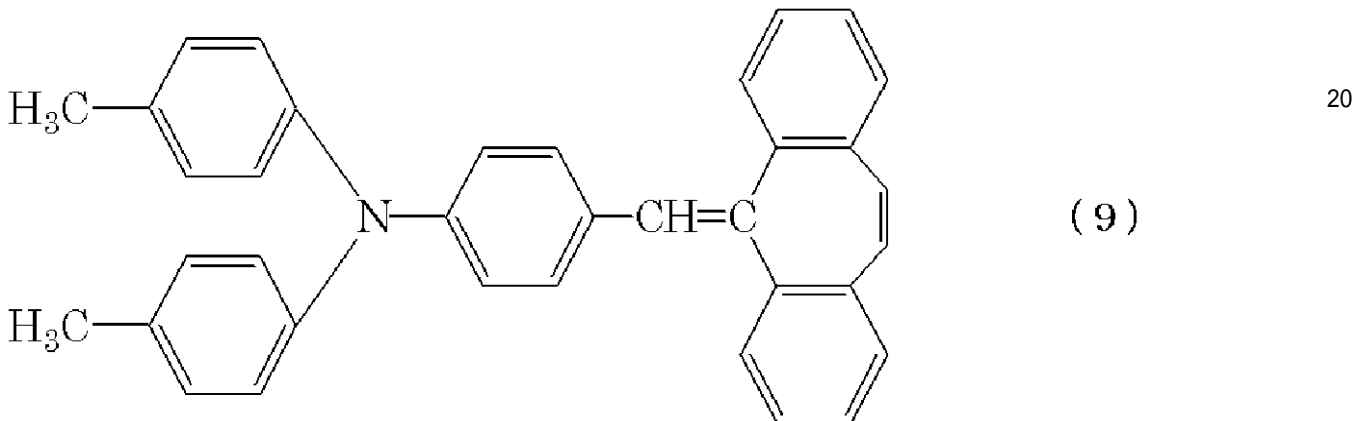


10

【0123】

電荷輸送物質として下記式(9)で示される構造を有するトリールアミン化合物10部を

【外25】



20

【0124】

モノクロロベンゼン30部およびジクロロメタン30部の混合溶媒中に溶解し、第1電荷輸送層用塗料を調製した。

【0125】

この塗料を、上記電荷発生層上に浸漬コーティング法によって塗布し、120℃で60分間熱風乾燥して、膜厚15μmの第1電荷輸送層を形成した。

【0126】

次に、化合物例(H-1)60部を、モノクロロベンゼン100部およびジクロロメタン100部の混合溶媒中に溶解し、第2電荷輸送層用塗料を調製した。

【0127】

この塗料を上記第1電荷輸送層上にスプレーコーティングし、加速電圧150kV、照射線量30Mradの条件で電子線を照射し、上記化合物を含有する塗料を硬化し、膜厚5μmの正孔輸送能を有する第2電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

40

【0128】

このようにして得られた電子写真感光体を、15%、10%RH環境下に2日放置後、キヤノン(株)製GP405を用いて、1000枚通紙前後での露光時電位、非露光時電位を評価した。

【0129】

評価結果を表7に示す。

【0130】

[実施例2～5]

50

実施例 1 において、化合物例 (H - 1) を、化合物例 (H - 2) ~ (H - 5) にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【 0 1 3 1 】

評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 2 】

[実施例 6]

実施例 1 において、表 1 中の化合物例 1 で示される繰り返し構造単位を有するポリアミド酸を、表 1 中の化合物例 3 で示される繰り返し構造単位を有するポリアミド酸に変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。

【 0 1 3 3 】

評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 4 】

[実施例 7]

実施例 1 において、中間層を表 2 中の化合物例 1 に変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 5 】

[実施例 8]

実施例 1 において、中間層を表 3 中の化合物例 1 に変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 6 】

[実施例 9]

実施例 1 において、中間層を表 4 中の化合物例 1 に変更した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 7 】

[比較例 1 ~ 5]

実施例 1 ~ 5 の中間層を、メトキシメチル化ナイロン (重量平均分子量 3 2 , 0 0 0) 5 部とアルコール可溶性共重合ナイロン (重量平均分子量 2 9 , 0 0 0) 1 0 部をメタノール 9 5 部に溶解した液を浸漬塗布し、1 0 0 2 0 分乾燥して形成した膜厚 1 μ m の中間層に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ~ 5 と同様に電子写真感光体を作製し、評価を行った。

【 0 1 3 8 】

評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 9 】

【 表 7 】

10

20

30

表 7

	暗電位 Vd(V)			明電位 V1(V)			耐久後 画像
	初期	耐久後	耐久 変動	初期	耐久後	耐久 変動	
実施例 1	-700	-700	0	-200	-210	-10	良好
実施例 2	-700	-695	5	-195	-210	-15	良好
実施例 3	-700	-700	0	-200	-205	-5	良好
実施例 4	-700	-700	0	-200	-200	0	良好
実施例 5	-700	-700	0	-200	-210	-10	良好
実施例 6	-700	-695	5	-200	-210	-10	良好
実施例 7	-700	-700	0	-200	-210	-10	良好
実施例 8	-700	-695	5	-200	-195	5	良好
実施例 9	-700	-695	5	-200	-210	-10	良好
比較例 1	-700	-670	30	-220	-210	-40	濃度薄
比較例 2	-700	-670	30	-215	-230	-50	濃度薄
比較例 3	-700	-660	40	-220	-230	-30	濃度薄
比較例 4	-700	-670	30	-230	-300	-70	濃度薄
比較例 5	-700	-660	40	-220	-290	-70	濃度薄

10

20

30

40

50

【 0 1 4 0 】

【 発明の効果 】

以上のように、本発明によれば、低温低湿環境下でも優れた電位特性および電子写真特性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電子写真装置を提供することができる。

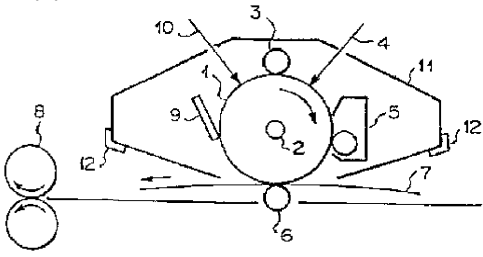
【 図面の簡単な説明 】

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

【 符号の説明 】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光手段
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 レール（案内手段）

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 菊地 憲裕
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 呉 信哲
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 木村 知裕
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- Fターム(参考) 2H068 AA43 BB49 BB50