

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2507187号

(45)発行日 平成8年(1996)6月12日

(24)登録日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/147	5 0 4		G 0 3 G 5/147	5 0 4
	5 0 2			5 0 2

請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平2-405745	(73)特許権者	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成2年(1990)12月25日	(72)発明者	佐藤 徹哉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(65)公開番号	特開平4-221964	(72)発明者	縄間 潤一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(43)公開日	平成4年(1992)8月12日	(72)発明者	新ヶ江 龍一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名)
		審査官	中澤 俊彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性支持体上に感光層と、この感光層の保護層を積層して形成される電子写真感光体において、前記保護層が熱硬化性シリコン樹脂とウレタンエラストマーと疎水性シリカとさらにフッ素系グラフトポリマーを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】感光層が導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層して形成されることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機光導電性物質を含有する電子写真感光体に関し、特には正帯電で使用される積層型の電子写真感光体に関するものである。

【0002】

2

【従来の技術】従来、電子写真感光体としてセレン、セレン-テルル合金、硫化カドミニウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質からなる感光体が広く用いられてきたが、近年、合成が容易であり、適当な波長域に光導電性を示す化合物を選択できるなどの特徴をもつ有機光導電性物質の研究が進められている。

【0003】有機光導電性物質を感光層に用いた電子写真感光体は、成膜が容易である、可とう性が高く設計の自由度が大きい、安価で無公害であるなどの長所を有しているが、無機光導電性物質に比較して感度及び感光体寿命が劣っていた。そこで、それらを改善するために電荷発生層と電荷輸送層とに機能を分離させて感光層を形成する積層型の電子写真感光体が提案され、実用化されるに至った。この積層型の電子写真感光体において一般に用いられる電荷輸送剤はピラゾリン、ヒドラゾン、オ

キサゾールなどの電子供与性物質であるため、電荷輸送層は正孔移動型となり、従って電荷発生層上に電荷輸送層を積層した場合は負帯電で使用されている。

【0004】一方、これらの電子写真感光体は通常、帯電・露光・現像・転写・クリーニング・除電というプロセスに繰り返し供されるが、この一連のプロセスにおいて、負帯電に比べて正帯電の方がコロナ放電が安定しており、また発生するオゾン量が少なくオゾン酸化による特性劣化が少ない。また従来から使用されてきたセレン、セレン-テルル合金などの無機感光体が正帯電で使用されるため、これらの電子写真プロセスが共有できるなどの理由で正帯電で使用できる有機感光体の要望が強い。

【0005】ここで通常の電荷発生層上に電荷輸送層を積層した構成で正帯電にするためには、電荷輸送剤としてトリニトロフルオレンなどの電子受容性物質を用いればよいが、これらの電子受容性物質は移動度の大きいものが余り得られておらず、また化学的に不安定であったり、発ガン性などの有害性があるなどで一般に用いられていない。従って電子供与性物質を用いて正帯電を可能とするために、導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層の順で積層する構成が提案されているが、この場合、電荷発生層から電荷輸送層へのキャリア注入が大きく帯電性が低下するとか、一般に電荷発生層が薄層のため機械的強度が小さく耐久性の点で劣るなどの欠点を有していた。

【0006】そこで、電荷輸送層・電荷発生層の上にさらに樹脂薄膜の保護層を設けた3層構成の提案、あるいは電荷輸送層・電荷発生層・電荷注入阻止層・表面保護層の4層構成の提案、また電荷輸送層・電荷発生層の2層構成において、電荷発生層の樹脂比率を上げて5 μ m位まで厚膜化して機械的強度を向上させ、さらに電荷発生層に電荷輸送剤を添加して感度を維持する提案などが成されている。(例えば、ザ サード インタナショナル コンgress オン アドバンス イン ノン-インパクト プリンチング テクノロジー (The 3rd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies) 予稿集 p115、電子写真学会第59回研究討論会予稿集p184 など) また一般に感光体の保護層として、樹脂薄膜ではポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸セルロース、スチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂等(例えば、特公昭38-15446号公報、特公昭51-15748号公報、特公昭52-24414号公報、特公昭56-34860号公報、特公昭56-53756号公報、特公昭60-55357号公報、特公昭61-22345号公報等)が提案されているが、繰り返し使用による傷、耐磨耗性などの耐久性、環境安定性などの点で十分とはいえず、特に繰り返し使用後の紙粉等の表面付着物による、高温高

湿下での表面抵抗の低下による画像流れ、あるいは画像ボケの問題がある。

【0007】またこれらの樹脂薄膜の保護層では、薄膜では耐久性が十分ではなく、一方、膜厚を厚くすると残留電位が上昇したり、繰り返し特性が悪くなるなどの欠点を有している。

【0008】そこで、保護層としてバインダー樹脂中に金属酸化物を分散させた保護層を用いる方法(例えば、特公昭57-39846号公報、特公昭58-121044号公報、特公昭59-223445号公報等)も提案されているが、バインダー樹脂中における金属酸化物はバインダー樹脂および溶剤に相溶性がなく不溶で、かつ、その形状が塊状のために、保護層中の含有量が一定であってもその分散状態によって、抵抗値が変動し、特性が不安定になったり、また、配合比・粒径等を細かく制御しないと、帯電性や残留電位の環境変動あるいは繰り返し変動をひきおこすという欠点がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、いずれにしても、感度、耐久性などの点で満足いく特性のものは余り得られておらず、繰り返し使用時において傷・磨耗に対する耐久性が高いだけでなく、紙粉等の表面付着物による表面抵抗低下が少なく、温湿度等の使用環境に対して安定で、さらに正帯電で使用でき、かつ電子写真感光体として要求される特性を満足するさらに高寿命な電子写真感光体の開発が望まれている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記問題点に鑑み、導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層・保護層の順で積層して形成され且つ保護層が熱硬化性シリコーン樹脂とウレタンエラストマーと疎水性シリカとさらにフッ素系グラフトポリマーとを含有する電子写真感光体によって、正帯電で感度を有し、温湿度に対して安定で、特に繰り返し使用後の紙粉等の表面付着物による、高温高湿下での表面抵抗の低下による画像流れがなく、さらに保護層が薄層でも硬度・膜強度が高く、耐磨耗性・耐久性に優れた電子写真感光体を提供するものである。

【0011】

【作用】本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層・保護層の順で積層することによって正帯電で感度を有する。

【0012】また、本発明の電子写真感光体は保護層として熱硬化性シリコーン樹脂を用いることによって、高硬度で透光性・耐候性に優れた塗膜が得られ、さらに熱硬化性シリコーン樹脂と同時にウレタンエラストマーを含有することによって、耐磨耗性を向上するとともに、シリコーン樹脂本来の透湿性を防いで高温高湿下での保護層の抵抗を安定化させ、画像流れを改善できるものである。

【0013】また、ウレタンエラストマーを含有することによって、成膜時のシリコン樹脂の硬化収縮によるクラック防止と下層との接着性向上を図ることができる。

【0014】本発明の電子写真感光体は、保護層中に、熱硬化性シリコン樹脂・ウレタンエラストマーとともに、さらに疎水性シリカを含むことによって感光体表面の硬度を向上させるとともに表面の摩擦係数を低減させ、感光体の耐久性および耐トナーフィルミング性を増し、実使用寿命を格段に向上することができるものである。

【0015】この同時に含有されるシリカは疎水性であることが必要で、疎水処理していることによって、水分やオゾン生成物等のイオン吸着を防ぎ、高温高湿下での画像流れを改善することができるものである。

【0016】また、本発明の電子写真感光体は、保護層中にさらにフッ素系グラフトポリマーを含むことによって、感光体表面の発水性を向上させるとともに、表面の摩擦係数を低減させ、表面付着物の保護層への接着力を低下させ、繰り返し使用時の紙粉等の付着物による表面抵抗の低下による画像流れを防ぎ、実使用寿命を格段に向上することができるものである。

【0017】

【実施例】以下、本発明の電子写真感光体について詳細に説明する。

【0018】本発明の電子写真感光体の保護層に用いられる熱硬化性シリコン樹脂としては、アルコキシシランの加水分解物を熱硬化させたものであり、その加水分解物としては3官能あるいは4官能のシラノール基を有しているものであればよく、またアルキル基としてはメチル基などが挙げられる。

【0019】これらの熱硬化性シリコン樹脂は、アルコキシシランの加水分解物としてアルコール系溶剤に可溶のものが好ましく、下層を侵食することなく塗布できて、塗布形成後、加熱処理によって縮合して硬化し、高硬度・高耐久性の膜が得られる。

【0020】また、同様に、保護層に含有されるウレタンエラストマーは下層を侵食しない理由から、アルコール系溶剤に可溶のものが望ましい。

【0021】アルコール可溶ウレタンエラストマーは、イソシアネートと当量よりも過剰のポリオールを低沸点のアセトン、n-ヘキサン、酢酸エチルなどの溶剤中で縮合させた後、これらの溶剤よりも沸点の高い1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルプロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、ジアセトンアルコールなどから選ばれた少なくとも1種を含むアルコール系溶剤と置換することによって得ることができる。

【0022】また、同時に保護層に含まれる疎水性シリカは、一次粒子径で平均粒径が5~50nmの高純度

のシリカをオルガノシラン、シリコンオイル等の有機珪素化合物で処理したもので、少なくとも相対湿度80%における吸水率が1%以下のものが好ましい。例えば、シリカにジメチルジクロルシランを反応させて、シリカ表面のシラノール基をジメチルシリル基に置換させたものや、トリメチルシリル基に置換させたものなどが挙げられる。

【0023】また、同時に保護層に含まれるフッ素系グラフトポリマーは、平均分子量数十~数百程度のアクリル等のアンカーポリマーの側鎖にフルオロカーボンを含み、少なくとも保護層の全固形分100重量部に対して10重量部以下の添加で、保護層の純水に対する接触角が90°以上となるような発水性を与えられるものが好ましい。

【0024】本発明の電子写真感光体の保護層は、これらのアルコキシシランの加水分解物とウレタンエラストマーとを両者を溶解する溶剤に溶解し、疎水性シリカを分散させ、さらにフッ素系グラフトポリマーを溶解させた塗液を、感光層上に通常の塗布法によって塗布、乾燥しその後加熱処理によって硬化し形成する。加熱処理温度としては80~200であるが、感光層の耐熱性を考慮すれば80~120位が好ましい。また保護層の膜厚としては0.1~5μmであるが、電子写真特性、接着性、耐磨耗性を考慮すれば特に0.2~2μmが好ましい。

【0025】また、保護層中の熱硬化性シリコン樹脂とウレタンエラストマーとの比率は、乾燥後の固形分重量比で2:8~8:2が好ましく、シリコン樹脂の比率が小さくなると表面硬度の点で劣り、またシリコン樹脂の比率が余り大きくなると成膜時のシリコン樹脂の硬化収縮によりクラックが発生したり、下層との接着性が悪くなる。

【0026】さらに、保護層中に分散させた疎水性シリカは、塗液の安定性、塗膜強度、成膜性などの点から、添加量としては、保護層の全固形分100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~30重量部の範囲である。

【0027】さらに、保護層中に溶解させたフッ素系グラフトポリマーの添加量としては、保護層の全固形分100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲である。

【0028】本発明の電子写真感光体の電荷輸送層に用いる電子供与性物質としては、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、イミド基などの電子供与性基を有する化合物、アントラセン、ピレン、フェナントレンなどの多環芳香族化合物またはそれらを含む誘導体、インドール、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾール、チアゾール、ピラゾリン、イミダゾール、トリアゾールなどの複素環化合物またはそれらを含む誘導体などが挙げられる。これらの電子供与性物質とバインダー樹脂を

適当な溶剤に溶解し、通常の塗布法によって塗布・乾燥し電荷輸送層を形成せしめるが、電子供与性物質が高分子化合物の場合はバインダー樹脂を混合せずに単独で電荷輸送層を形成しても良い。電荷輸送層の膜厚としては数 μm ～数十 μm であるが、好ましくは5～25 μm の厚さである。

【0029】また、本発明の電子写真感光体の電荷発生層に用いる電荷発生物質としては、フタロシアニン系、アゾ系、スクエアリリウム系、シアニン系、キノン系、ペリレン系などの各種顔料あるいは染料が挙げられる。電荷発生層はこれらの顔料あるいは染料と適当なバインダー樹脂を加えて分散させて調液された塗布液を通常の塗工法によって塗布、加熱乾燥し、数 μm の膜厚で形成するが、好ましくは0.2～2 μm の膜厚に形成するのがよい。

【0030】電荷発生層、電荷輸送層に用いられるバインダー樹脂は、他層との接着性向上、塗布膜の均一性向上、塗工時の流動性調整などの目的で、必要に応じて用いられ、具体的には、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、シリコーン樹脂、またはこれらの樹脂の共重合体などが挙げられる。また、溶剤としては電荷発生剤、電荷輸送剤あるいはバインダー樹脂を溶解するものであればよく、具体的には、ハロゲン化炭化水素類、ハロゲン化芳香族類、芳香族類、ケトン類、エステル類、エーテル類などを用いることができる。

【0031】本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体は、従来から知られている導電性を有するものであればよく、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属板及び金属ドラム、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物からなる板、またはそれらの金属及び金属酸化物などを真空蒸着、スパッタリング、ラミネート、塗布などによって付着させ導電性処理した各種プラスチックフィルム、紙などである。

【0032】さらに、本発明の電子写真感光体は、通常の電子写真感光体と同様に、導電性支持体と電荷輸送層との間にカゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアミドなどの接着層またはバリアー層を設けることができる。

【0033】このようにして、電荷輸送層、電荷発生層からなる感光層と保護層を導電性支持体上に積層して形成される本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層・保護層の順に積層され、正帯電で感度を有する。

【0034】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に示す組合せに限定されるものではない。

【0035】以下本発明の一実施例の電子写真感光体について説明する。1, 1-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン 1重量部とポリカーボネイト(バイエル社製 商品名マクロホールN) 1重量部を塩化メチレン 9重量部に溶解し、この塗液を外径25mmのアルミドラム上に浸積塗布し、80℃にて1時間乾燥して膜厚20 μm の電荷輸送層を形成した。

【0036】次に、型無金属フタロシアニン(東洋インキ製造株式会社製) 5重量部とアクリル樹脂(三菱レーヨン株式会社製 商品名ダイヤナールHR664) 4重量部およびメラミン樹脂(大日本インキ株式会社製 商品名スーパーベッカミンL145-60) 1重量部とをs-ブチルアルコール115重量部に分散した。この塗液を前記電荷輸送層上に浸積塗布し、130℃にて1時間乾燥して膜厚0.2 μm の電荷発生層を形成した。

【0037】また、熱硬化性シリコーン樹脂(東芝シリコーン株式会社製) 70重量部とウレタンエラストマー(三井東圧化学株式会社製 商品名オレスターNL2249E) 30重量部とをn-ブチルアルコール1000重量部に溶解した塗液に、トリメチルシリル基で処理した疎水性シリカを30重量部添加し、超音波分散によって分散し、さらにフッ素系グラフトポリマー(東亜合成化学株式会社製 GF-300) 5重量部添加して塗液を作製した。この塗液を前記電荷発生層上に浸積塗布し、110℃にて1時間加熱処理し、硬化させて膜厚1 μm の保護層を形成した。

【0038】このようにして得た電子写真感光体を、自作の画像試験機に装着して、高温高湿(35℃、85RH%)で1000枚、2000枚、3000枚、4000枚、5000枚プリントした時の画像流れの状態を評価した。図1は本発明の実施例における電子写真感光体の画像試験機の構成図である。

【0039】図1において1は主帯電部、2は静電潜像書き込み用レーザー露光部、3は非磁性一成分直流飛翔現象部、4は紙および紙搬送部、5は転写部、6は定着部、7はウレタンブレードによるトナークリーニング部である。

【0040】その評価結果を(表1)に示す。

【0041】

【表1】

	画像評価結果				
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
1000枚後	正常	正常	正常	正常	正常
2000枚後	正常	正常	正常	正常	画像流れ
3000枚後	正常	正常	正常	正常	画像流れ
4000枚後	正常	正常	正常	正常	画像流れ
5000枚後	正常	正常	正常	正常	画像流れ
6000枚後	正常	正常	正常	正常	画像流れ

【0042】以上のように本実施例によれば、電子写真感光体が導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層・保護層の順で積層して形成され且つ保護層として熱硬化性シリコーン樹脂とウレタンエラストマーと疎水性シリカとさらにフッ素系グラフトポリマーとを含有することによって、正帯電で感度を有し、温湿度に対して安定で、特に繰り返し使用後の紙粉等の表面付着物による、高温高湿下での表面抵抗の低下による画像流れがなく、さらに保護層が薄層でも硬度・膜強度が高く、耐磨耗性・耐久性に優れた電子写真感光体を提供するものである。

【0043】以下本発明の第2の実施例について説明する。第1の実施例の保護層において、フッ素系グラフトポリマーとして東亜合成化学株式会社製GF-300の代わりにGF-150を用いた以外は、第1の実施例と同様にして電荷輸送層、電荷発生層、保護層を形成し、第1の実施例と同様にして画像評価を行なった。

【0044】その評価結果を(表1)に示す。以下本発明の第3の実施例について説明する。

【0045】第1の実施例の保護層において、フッ素系グラフトポリマー(東亜合成化学株式会社製GF-300)5重量部の代わりに、2重量部を添加して塗液を作製した以外は、第1の実施例と同様にして電荷輸送層、電荷発生層、保護層を形成し、第1の実施例と同様にして画像評価を行なった。

【0046】その評価結果を(表1)に示す。以下本発明の第4の実施例について説明する。

【0047】第1の実施例の保護層において、熱硬化性シリコーン樹脂(東芝シリコーン株式会社製)70重量部とウレタンエラストマー(三井東圧化学株式会社製商品名オレスターNL2249E)30重量部との代わりに、熱硬化性シリコーン樹脂50重量部とウレタンエラストマー50重量部とした以外は、第1の実施例と同様にして電荷輸送層、電荷発生層、保護層を形成し、第

1の実施例と同様にして画像評価を行なった。

【0048】その評価結果を(表1)に示す。また本発明の比較例として、保護層として熱硬化性シリコーン樹脂とウレタンエラストマーと疎水性シリカのみの構成でサンプルを作成した。

20 【0049】第1の実施例において、保護層を熱硬化性シリコーン樹脂とウレタンエラストマーと疎水性シリカのみとする以外は、第1の実施例と同様にして電荷輸送層、電荷発生層、保護層を形成し、第1の実施例と同様にして画像評価を行なった。

【0050】その評価結果を(表1)に示す。

【0051】

30 【発明の効果】以上のように本発明は、電子写真感光体を導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層・保護層の順で積層して形成し、且つ保護層が熱硬化性シリコーン樹脂とウレタンエラストマーと疎水性シリカとさらにフッ素系グラフトポリマーとを含有することによって、正帯電で感度を有し、温湿度に対して安定で、特に繰り返し使用後の紙粉等の表面付着物による、高温高湿下での表面抵抗の低下による画像流れがなく、さらに保護層が薄層でも硬度・膜強度が高く、耐磨耗性・耐久性に優れた電子写真感光体とすることができる。

【図面の簡単な説明】

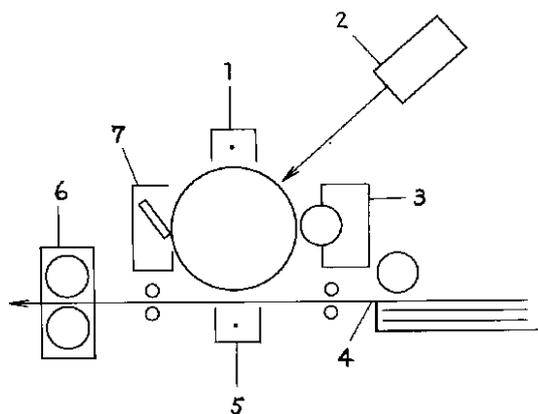
【図1】本発明の第1の実施例における電子写真感光体の画像試験機の構成図である。

40 【符号の説明】

- 1 主帯電部
- 2 静電潜像書き込み用レーザ露光部
- 3 非磁性一成分直流飛翔現像部
- 4 紙および紙搬送部
- 5 転写部
- 6 定着部
- 7 トナークリーニング部

【図1】

- 1---主帯電部
- 2---静電潜像書き込み用レーザー露光部
- 3---非磁性一成分直流磁粉現像部
- 4---紙および紙搬送部
- 5---転写部
- 6---定着部
- 7---トナークリーニング部



フロントページの続き

(72)発明者	九門 明 大阪府門真市大字門真1006番地 器産業株式会社内	松下電	(56)参考文献	特開 平2 - 151870 (J P , A) 特開 昭64 - 79756 (J P , A)
(72)発明者	久田 均 大阪府門真市大字門真1006番地 器産業株式会社内	松下電		特開 昭60 - 57346 (J P , A) 特開 昭61 - 95358 (J P , A) 特開 昭62 - 14657 (J P , A)
(72)発明者	村上 嘉信 大阪府門真市大字門真1006番地 器産業株式会社内	松下電		特開 昭54 - 44527 (J P , A) 特公 昭57 - 27453 (J P , B 2)