

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3063439号
(P3063439)

(45)発行日 平成12年7月12日(2000.7.12)

(24)登録日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
G 0 3 G 5/05	1 0 4	G 0 3 G 5/05
5/06	3 7 1	5/06 1 0 4 A 3 7 1

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-345926	(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4年12月25日(1992.12.25)	(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6-194850	(72)発明者	久田 均 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6年7月15日(1994.7.15)	(72)発明者	村上 嘉信 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
審査請求日	平成10年2月9日(1998.2.9)	(74)代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)
前置審査		審査官	木村 史郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型電子写真感光体および電荷発生層用塗料

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性支持体上の感光層が少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とからなる積層型有機感光体であって、前記電荷発生層中に、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカとを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】前記電荷発生層中における、前記ポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカの含有量が、重量比で3%以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】前記電荷発生層中の電荷発生物質が、型オキソチタニウムフタロシアニン顔料であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の電子写真感光体。

2

【請求項4】導電性支持体上の感光層が少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とからなる積層型有機感光体の、前記電荷発生層の塗布形成に用いる塗料であって、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカとを塗料化溶剤中に含有することを特徴とする電荷発生層用塗料。

【請求項5】前記電荷発生層用塗料の全固形分に対する前記ポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカの含有量が、重量比で5%以下であることを特徴とする請求項4に記載の電荷発生層用塗料。

【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、特に是有機電荷発生層と有機電荷輸送層とからなる感光層を有する積層型電子写真感光

10

体及び電荷発生層用塗料に関するものである。

【 0 0 0 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。

【 0 0 0 3 】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、無機光導電性物質と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。

【 0 0 0 4 】一方、電荷発生層に用いられる電荷発生物質は、フタロシアニン系、アゾ系、スクエアリリウム系、ペリレン系、シアニン系などの有機顔料や染料などが用いられているが、特に結晶形により長波長領域 (80 nm 付近) に吸収をもつフタロシアニン系はレーザービームプリンタ用電子写真感光体の電荷発生物質として近年広く用いられている。フタロシアニン系の電荷発生物質としては、いろいろな結晶形の銅フタロシアニンやその他の金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニン、具体的には、型銅フタロシアニン、型無金属フタロシアニン、X型無金属フタロシアニン、型や型の銅フタロシアニンやチタニルフタロシアニンなどを用いることができるが、近年非常に高感度が得られる電荷発生物質として型等の結晶形を持つチタニルフタロシアニンが盛んに検討されている (例えば、電子写真学会誌第 2 9 巻 2 5 0 ページ、同誌 2 9 巻 3 7 3 ページ、ジャーナル オブ イメージング テクノロジー 第 1 7 巻 4 6 ページ、同誌 1 7 巻 2 0 2 ページ、等がある) 。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】上記の様に高感度の得られる電子写真感光体として種々の結晶形を持つチタニルフタロシアニン顔料を電荷発生物質として用いた電荷発生層と電荷輸送層とからなる積層型有機感光体が盛んに検討されているが、これらの顔料は粒状結晶でおよそ 0 . 1 μ m 以下の大きさのものがほとんどで、通常の電荷発生層に用いられてきたバインダー樹脂と混合しても分散が困難であり、種々の分散あるいは混練方法を用いても安定して良好な塗膜の得られる塗料を得るのは困難であった。

【 0 0 0 6 】すなわち、ポリビニルブチラール樹脂等の

通常のバインダー樹脂と、アルコール系の通常の塗料化溶剤を用いて、ガラスビーズとともに容器内で連続してシェイクしたり、超音波ホモジナイザーを用いた分散塗料化方法では、電荷発生層の膜厚が不均一になったり、電荷発生層中の顔料が凝集したりして不均一となり、電子写真感光体としての感度が不均一になるという問題があった。

【 0 0 0 7 】また、強力な分散方法を用いて一時的に良好な塗膜の得られる状態になった場合でも、時間とともに次第に上記のような不均一が生じ、量産上の歩留まりが低いという問題があった。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】そこで本発明の積層型電子写真感光体は、前記問題点に鑑み、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とからなる感光層を有する積層型有機感光体で、電荷発生層中に、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカとを含有するものである。

【 0 0 0 9 】また本発明の電荷発生層用塗料は、前記問題点に鑑み、電荷発生層の塗布形成に用いる塗料中に、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカとを塗料化溶剤中に含有するものである。

【 0 0 1 0 】

【作用】本発明の電子写真感光体は、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とからなる感光層を有する積層型有機感光体で、電荷発生層中に、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とともにポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカを分散助剤あるいは沈降防止剤として含有することによって、電荷発生物質となる有機顔料の分散性および分散均一性を向上させ、電荷発生層膜厚の不均一や顔料の凝集等による密度の不均一の無い、すなわち感度の不均一の無い良好な電子写真感光体とするものである。

【 0 0 1 1 】また本発明の電荷発生層用塗料は、電荷発生層の塗布形成に用いる塗料中に、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とともにポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカを分散助剤あるいは沈降防止剤として塗料化溶剤中に含有することによって、電荷発生物質となる有機顔料の分散性、分散均一性および分散安定性を向上させ、電荷発生層膜厚の不均一や顔料の凝集等による密度の不均一の無い、すなわち感度の不均一の無い良好な電子写真感光体を安定して歩留高く生産可能とするものである。

【 0 0 1 2 】

【実施例】以下、本発明の積層型電子写真感光体及び電荷発生層用塗料について詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】まず本発明の電荷発生層用塗料、つまり通常の積層型有機感光体における電荷発生層の塗布形成に用いられる塗料について説明する。この塗料は電荷発生

物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカと塗料化溶剤からなる。

【0014】本発明の電荷発生層用塗料に用いる電荷発生物質は、有機顔料で適切な光吸収と電荷発生能を備え、通常の積層型電子写真感光体として使用可能なものであればよいが、高感度の得られる物としてフタロシアニン系顔料、特にチタニルフタロシアニン顔料が好ましい。

【0015】また本発明の電荷発生層用塗料に用いるバインダー樹脂にはビニルブチラル樹脂等のこれまでによく知られた樹脂を用いることができる。例えば以下の実施例でも用いたビニルブチラル樹脂は、酢酸ビニル樹脂を鹸化、アセタール化することにより得られるものであるが、電荷発生物質の分散性を考慮するとブチラル化度が50～70mol%のものが好ましい。ブチラル化度があまりに小さなものは水溶性となり、あまりに大きいものは電荷発生物質との親和性が低下するため好ましくない。分子量については、重合度200～2000程度のものであればよいが、分子量がある程度大きいほうが電荷発生物質に対するバインダー樹脂の割合が少なくても分散性が良い。ただし、分子量のあまりに小さいものは層の機械的性質が低下し、あまりに大きいものは層の形成が行ないにくくなるので好ましくない。

【0016】電荷発生物質とバインダー樹脂の比は、あまりバインダー樹脂が多いと電荷発生層として積層型電子写真感光体に用いた時の感度が低下し、電荷発生物質が多すぎると分散性が悪くなる。適切な比率は電荷発生物質1重量部に対して、バインダー樹脂0.3～1.5重量部、望ましくは0.5～1重量部である。

【0017】また本発明の電荷発生層用塗料で分散助剤または沈降防止剤として用いるポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカは、通常の気相合成シリカ微粒子の表面のシラーノール基がポリジメチルシロキサンで疎水化されていることが重要で、この添加により塗液の粘度はわずかに上昇するが、その粘度上昇では全く説明できないほど著しく塗料としての顔料分散性が改善されるものである。

【0018】これは顔料およびシリカどうしがシリカ表面のポリジメチルシロキサン鎖を介して相互に弱く相互作用することにより、強固な顔料どうしの凝集力を弱めるためと考えられる。

【0019】ポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカの塗料中への添加量は、少なすぎると分散助剤あるいは沈降防止剤としての効果が無く、多すぎると電荷輸送層と積層して電子写真感光体とした時の帯電性や感度が低下したり、繰り返し安定性が劣る。塗料の全重量を100部とするとシリカは0.05重量部以上の添加が分散性の観点からは要求される。また、乾燥後電荷発生層を形成する塗料中の全固形分重量を100部とすると、シリカは5重量部以下とすることが静電特性

の観点からは要求される。一般に塗料中の固形分濃度は、用いるバインダー樹脂や塗膜の塗布方法などにもよるが、電荷発生層として適切な膜厚が得られる粘度に調節されるが、本発明において検討した内容では数%程度であり、例えば全塗料重量100部に対して全固形分重量4部、シリカ重量0.08部程度で上記の条件を満たした。

【0020】また本発明の電荷発生層用塗料に用いる塗料化溶剤としては種々の有機溶剤が使用可能であるが、層の形成上あるいは基材との関係などからアルコール系溶剤、特にブタノール系の溶剤が好ましい。

【0021】また上記組成からなる塗料の分散塗料化方法であるがガラス瓶内でガラスビーズとともに繰り返しシェイクする方法などを用いることができる。

【0022】以上、本発明の電荷発生層用塗料について詳細に説明した。次に、前記電荷発生層用塗料から塗布形成した電荷発生層を電荷輸送層と積層した電子写真感光体について詳細に説明する。本発明の積層型電子写真感光体は導電性支持体上の感光層が、少なくとも電荷輸送層と電荷発生層からなる積層型有機感光体である。

【0023】本発明の積層型電子写真感光体の導電性支持体は、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、一般にはアルミニウム、アルミニウム合金などの金属板及びドラムなどが用いられる。

【0024】本発明の積層型電子写真感光体の電荷発生層は、少なくとも電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカからなる。

【0025】電荷発生層は、前記電荷発生層用塗料を用いて導電性支持体上に、浸漬塗工法、スピンコート法、スプレー塗工法、あるいは静電塗工法などの塗工法にて形成される。電荷発生層の膜厚は、特性上、0.1～1μm程度が好ましい。膜厚が薄すぎると電荷発生量が少なく十分な感度が得られず、厚すぎると帯電性が低下したり、帯電性や感度の繰り返し安定性が損なわれる。また導電性支持体上に電荷発生層を形成する場合、導電性支持体と電荷発生層の接着性向上あるいは導電性支持体側からの電荷注入の防止のためにブチラル樹脂、酢酸ビニル樹脂やポリアミド樹脂などからなる0.1～1μmの層を設けることもできる。

【0026】本発明の積層型電子写真感光体の電荷輸送層は、少なくとも電荷輸送物質とバインダー樹脂からなる。電荷輸送物質は、アルキル基、アルコキシル基、アミノ基、イミノ基、イミド基などの電子供与性を有する化合物、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどの多環芳香族化合物またはそれを含む誘導体、インドール、オキサゾール、カルバゾール、ピラゾリン、イミダゾール、オキサジアゾール、チアゾール、トリアゾールなどの複素環化合物またはそれを含む誘導体などが用いられる。バインダー樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポ

リアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂など従来から知られている熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることができる。その中でも、感光層を電荷輸送層上に電荷発生層を積層する場合には耐溶剤性が要求され、電荷輸送層が上層に形成される場合には耐摩耗性などの機械的特性が要求されるため、ポリカーボネート樹脂がよく用いられる。バインダー樹脂の含有量は、特性上、電荷輸送層全量の60重量%以下が好ましい。また、電荷輸送層は、電荷輸送物質とバインダー樹脂の所定量を有機溶剤に溶解して得られた塗料を用いて、電荷発生層上に浸漬塗工法、スピコート法、スプレー塗工法、あるいは静電塗工法などの塗工法にて形成される。電荷輸送層の膜厚は、特性上、5~30μm程度が好ましい。膜厚が薄すぎると帯電性が低下し、厚すぎると感度が低下する。

【0027】以上、本発明の電荷発生層用塗料および積層型電子写真感光体について詳細に説明した。以下に具体的に、電荷発生層用塗料の分散性が向上し、これによって得られた積層型電子写真感光体の電荷発生層膜厚および感度の不均一性が解消された点について実施例1以下に示す。

【0028】以下に本発明の第1の実施例について説明する。フタロニトリルと四塩化チタンから得た粗製チタニルフタロシアニンを溶剤処理で型結晶とした型チ*

* タニルフタロシアニン(粒状でおよそ粒径0.1μm) 27重量部とビニルブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製商品名エスレックBL-1)6.5重量部と溶剤可溶性フッ素樹脂(旭硝子株式会社製SCM133)6.5重量部、ポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカ(キャボット社製商品名キャボシルTS-720)0.8重量部、1プロパノール1000重量部、ガラスビーズ(直径1mm)1000重量部をガラス瓶中で15時間シェイクして電荷発生層用塗料を得た。

【0029】このようにして得られた塗料を用いて、塗料作製後すぐに浸漬塗工法によりアルマイト処理したアルミニウムドラム上に引き上げ速度100mm/minで電荷発生層を形成した。塗膜の乾燥は100℃で1時間行った。

【0030】このようにして得た電荷発生層の塗膜の外観評価として顔料の濃度ムラあるいは色ムラの有無を評価した。その評価結果を(表1)に示す。この表において外観評価の○はムラが見られない良好な状態を表し、△は少しムラの見られるもの、×はムラだらけの状態を表すものとする。

【0031】

【表1】

	電荷発生層の塗膜外観評価	0~2(μJ/cm ²)露光後の表面電位VL(V)					
		0	0.1	0.37	0.72	1.2	2.0
実施例1	○	-700	-540	-342	-120	-47	-38
実施例2	○	-700	-541	-341	-119	-48	-37
比較例1	△	-700	-542	-340	-117	-44	-40
比較例2	△	-700	-538	-339	-112	-41	-38
比較例3	△	-700	-541	-341	-116	-43	-40
比較例4	×	-700	-578	-395	-180	-60	-42

【0032】さらに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

ーボネート樹脂(パ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重量部に溶解した塗料を用い

て、電荷発生層上に浸漬塗工し、110 で1時間乾燥して膜厚20 μmの電荷輸送層を形成した。

【0033】このようにして製造した感光体ドラムについて、静電特性の評価を行った。図1は本発明の実施例における電子写真感光体の静電特性評価機である。図1において101は感光体ドラム、102はコロナ帯電器、103および106は電位計プローブ、104および107はタングステンランプ、105は干渉フィルター(800nm)、108は色ガラスフィルター(紫外線カット)である。表面電位計は、トレック・ジャパン株式会社製MODEL344を用いた。静電特性の測定は常温・常湿(20・50%RH)環境で、表面電位計測定プローブ(1)で測定される負コロナ帯電後電位を700Vで一定にした場合の、表面電位計測定プローブ(2)で測定される露光後電位を感度として測定した。露光は光学フィルターにより、800nm単色光として、露光量は0~4.238 μJ/cm²とした。その評価結果を(表1)に示す。

【0034】以上のように本実施例によれば、電荷発生層用塗料が電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカと塗料化溶剤からなることにより、顔料のムラや色のムラの無い良好な塗膜性の電荷発生層が得られ、またこの塗液を用いて導電性支持体上に浸漬塗工法にて電荷発生層、電荷輸送層の順で積層して形成された積層型電子写真感光体は良好な電子写真感度を有するものである。

【0035】次に本発明の第2の実施例について説明する。本発明の第1の実施例において、電荷発生層用塗料を作製後すぐに電荷発生層を形成したが、第2の実施例では塗料作製後5時間放置後に電荷発生層を形成した以外は、第1の実施例と同様にして電荷発生層、電荷輸送層を形成し、第1の実施例と同様にして評価を行なった。

【0036】その評価結果を(表1)に示す。次に本発明の第1の比較例について説明する。

【0037】本発明の第1の実施例において、電荷発生層用塗料を次のように作製した以外は第1の実施例と同様にして電荷発生層、電荷輸送層を形成し、第1の実施例と同様にして評価を行なった。まず、型チタニルフタロシアニン27重量部とビニルブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製商品名エスレックBL-1)6.5重量部と溶剤可溶性フッ素樹脂(旭硝子株式会社製SCM133)6.5重量部、1プロパノール1000重量部、ガラスビーズ(直径1mm)1000重量部をガラス瓶中で15時間シェイクして電荷発生層用塗料を得た。

【0038】その評価結果を(表1)に示す。次に本発明の第2の比較例について説明する。

【0039】本発明の第1の比較例において、ビニルブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製商品名エスレ

ックBL-1)6.5重量部と溶剤可溶性フッ素樹脂(旭硝子株式会社製SCM133)6.5重量部のかわりにビニルブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製商品名エスレックBL-1)13重量部を用いて電荷発生層用塗料を作製した以外は第1の実施例と同様にして電荷発生層、電荷輸送層を形成し、第1の実施例と同様にして評価を行なった。

【0040】その評価結果を(表1)に示す。次に本発明の第3の比較例について説明する。

10 【0041】本発明の第1の比較例において、ビニルブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製商品名エスレックBL-1)6.5重量部と溶剤可溶性フッ素樹脂(旭硝子株式会社製SCM133)6.5重量部のかわりにビニルブチラル樹脂(積水化学工業株式会社製商品名エスレックBL-1)13重量部と溶剤可溶性フッ素樹脂(旭硝子株式会社製SCM133)13重量部を用いて電荷発生層用塗料を作製し、浸漬塗工法で電荷発生層の形成を行う時の引き上げ速度を50mm/minとした以外は第1の実施例と同様にして電荷発生層、電荷輸送層を形成し、第1の実施例と同様にして評価を行なった。

【0042】その評価結果を(表1)に示す。次に本発明の第4の比較例について説明する。

【0043】本発明の第1の比較例において、電荷発生層用塗料を作製後すぐに電荷発生層を形成したが、第4の比較例では塗料作製後3時間放置後に電荷発生層を形成した以外は、第1の比較例と同様にして電荷発生層、電荷輸送層を形成し、第1の比較例と同様にして評価を行なった。

30 【0044】その評価結果を(表1)に示す。

【0045】

【発明の効果】以上、本発明の積層型電子写真感光体及び電荷発生層用塗料について詳細に説明したが、それにより本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。

【0046】電荷発生層用塗料が電荷発生物質とバインダー樹脂とポリジメチルシロキサンで疎水化された気相合成シリカと塗料化溶剤からなることにより、顔料のムラや色のムラの無い良好な塗膜性の電荷発生層が安定して得られ、またこの塗液を用いて導電性支持体上に浸漬塗工法にて電荷発生層、電荷輸送層の順で積層して形成された積層型電子写真感光体は感度ムラの無い良好な電子写真感度を有するものである。

【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静電特性評価機の構成図

【符号の説明】

101 感光体ドラム

102 コロナ帯電器

103 電位計プローブA

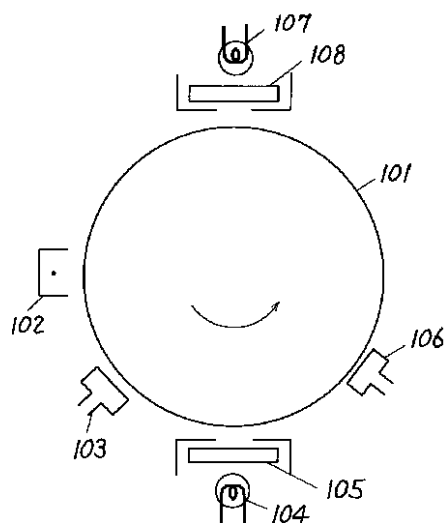
50 104, 107 タングステンランプ

1 0 5 干渉フィルター (8 0 0 n m)
1 0 6 電位計プローブ B

* 1 0 8 色ガラスフィルター (紫外線カット)
*

【 図 1 】

- 101 感光体ドラム
- 102 コロナ帯電器
- 103 電位計プローブ A
- 104, 107 タングステンランプ
- 105 干渉フィルター (800nm)
- 106 電位計プローブ B
- 108 色ガラスフィルター (紫外線カット)



フロントページの続き

(72)発明者	小林 つむぎ				
	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電	(56)参考文献	特開	昭60 - 158458 (J P , A)
	器産業株式会社内			特開	平 4 - 308853 (J P , A)
(72)発明者	前田 正寿			特開	平 4 - 345166 (J P , A)
	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電		特開	昭61 - 239248 (J P , A)
	器産業株式会社内			特開	平 3 - 116153 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

G03G	5/05	103
G03G	5/06	371