

# 架橋保護層を用いた高耐摩耗感光体の開発

Development of High Abrasion Resistance Organic Photoreceptors utilizing Cross-linked Overcoat Layer

河崎 佳明*	北嶋 良一*	鈴木 哲郎*	永井 一清*	梁川 宜輝*
Yoshiaki KAWASAKI	Ryohichi KITAJIMA	Tetsuro SUZUKI	Kazukiyo NAGAI	Yoshiki YANAGAWA
廣瀬 光章*	杉野 顕洋*	浅野 友晴*	藤原 由貴男*	生野 弘*
Mitsuaki HIROSE	Akihiro SUGINO	Tomoharu ASANO	Yukio FUJIWARA	Hiroshi IKUNO

## 要　旨

近年、電子写真方式を用いた高速デジタルプリンタのプロダクション市場への進出が拡大している。プロダクション市場では「高画質」、「高信頼性/高耐久性」、「高生産性」が求められ、感光体については静電的な安定性、及び機械的な摩耗耐久性が求められている。従来の感光体では最表層の摩耗速度が大きいため摩耗耐久性に劣り、プロダクション市場で求められる耐久寿命を得ることが困難であった。

上記課題に対して、我々は電荷輸送性を低減させることなく摩耗耐久性を向上させた新規保護層を開発した。

## ABSTRACT

Recently, electrophotographic high-speed digital printers have been making progress in the production printing market. The production printing market requires "high image quality", "high reliability and durability", and "high productivity" for high-speed digital printers, and "electrostatic stability" and "mechanical abrasion resistance" for organic photoreceptors. The conventional organic photoreceptors have not met such requirements, because the conventional surface layer is less durable to abrasion.

To solve the above problem, we have developed a novel overcoat layer having improved abrasion durability, without reducing charge transport ability.

\* 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター  
Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

## 1. はじめに

近年、プロダクション市場では印刷物の多品種、少ロット化に対するニーズが拡大しており、必要な時に必要な部数を低成本で印刷できるPOD（プリントオンデマンド）に対応する印刷機が求められている。多くの印刷方式の中でも、このようなニーズを十分に満足する方式として電子写真方式が有望であるが、「画質」、「信頼性/耐久性」、「生産性」をさらに向上させることができ、電子写真方式に求められている<sup>1)</sup>。中でも「信頼性/耐久性」を向上させるためには、電子写真プロセスの中心を構成する感光体の長寿命化が必要であり、リコーにおいても感光体の高耐久化の開発が活発に行われている。

感光体の高耐久化については高速モノクロデジタルプリンタ(imago MP1350)に搭載している感光体において、局部的なリークを抑制するためのブロッキング層の導入、及び、電荷輸送層の厚膜化による摩耗余裕度を向上させることで地肌汚れ特性の改善<sup>2)</sup>がなされている。また耐摩耗性の向上についてはフィラーを含有した表面保護層及び感光体表面への滑剤塗布による摩耗量の低減<sup>3), 4)</sup>などによって徐々に耐久性を高めてきた。

しかしながら「高画質」、「高信頼性/高耐久性」、「高生産性」が求められるプロダクション市場において、さらに電子写真方式を拡大していくためには、今まで以上に感光体の長寿命化が求められ、感光体のさらなる高耐久化、特に高耐摩耗化が必要となる。

感光体の高耐摩耗化は特にカラープリンタで重要と考えられる。タンデム方式のカラープリンタの場合、わずかな差でも色重ねにより色差として現れるため、中間調電位を安定化させることは非常に重要である。

Fig.1は感光体表面を強制的に約15 μm摩耗させて膜厚を変えたPhoto-induced discharge curve (PIDC)である。感光体膜厚が大きく変化することでPIDCが大きく変化する。特に中間調電位は膜厚変動の影響が非常に大きいことから、中間調電位の安定化のためには高耐摩耗化による膜厚変動の低減が非常に重要である。

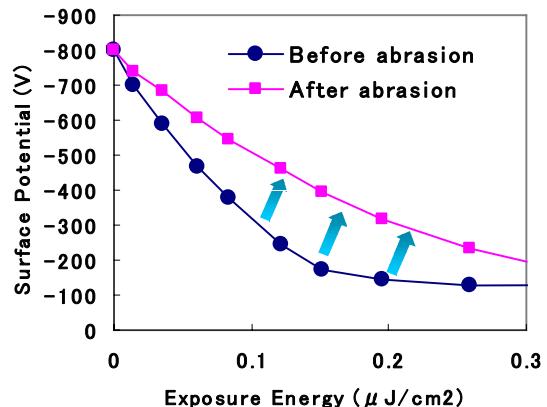


Fig.1 PIDC of photoreceptor before and after abrasion.

また感光体の高耐久化に対する別の課題として、地肌汚れの改善がある。

地肌汚れとはネガポジ現像において未露光部にもかかわらず、紙上にトナーが現像される状態である。

Fig.2は摩耗原因による地肌汚れの発生をイメージした図である。

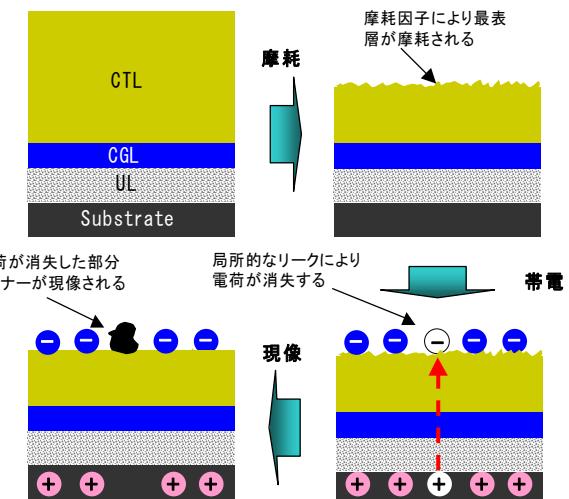


Fig.2 Background fouling model.

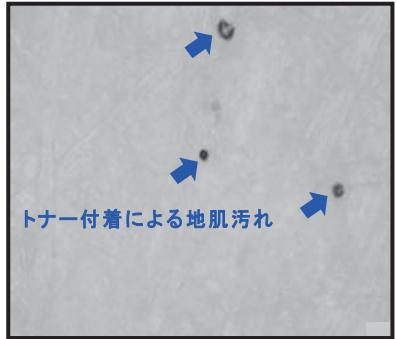


Fig.3 Optical microscope photograph of background fouling on a paper.

イメージ図に示すように、感光体表面がクリーニングブレード等の摩耗要因によって摩耗されることで感光層の膜厚が小さくなり、一定の帯電電圧下において電界強度が大きくなり、その中でも耐電圧の弱い部分に局所的なリークが発生して表面電荷が消失する。その結果、電荷が消失した部分にトナーが現像されて地肌汚れとなることが考えられる(Fig.3)。

このように感光層の摩耗が原因で起こる地肌汚れを改善するためには中間調濃度の安定化と同様に耐摩耗性の向上が重要である。

耐摩耗性の向上という課題に対し我々は、紫外線(UV)照射によって架橋する保護層の技術を開発した。本報告では電気特性を損なうことなく、高い耐摩耗性を有する長寿命感光体技術について紹介する。

## 2. 技術

### 2-1 電子写真プロセスの概要/感光体の構成

はじめに電子写真プロセスと感光体について簡単に説明する。

電子写真方式における作像プロセスでは、まず感光体表面が帯電器によって均一に帯電され、次にレーザー光によって画像情報が感光体上に露光されることで静電潜像を形成する。その後、現像部においてトナーで現像され、そのトナー像を紙に転写して画像を得る。転写されなかったトナーはクリーニング部材によって取り除かれる。このようにして1サイクルが終了

して初期の状態に戻る。プリンタではこのような作像サイクルが数十万回繰り返され、各部材より電気的、化学的、機械的な負荷を受けて、徐々に劣化して寿命を迎える。

次に感光体について簡単に説明する。

一般的な感光体の層構成をFig.4に示す。下から順にアルミニウム支持体、下引き層(UL)，電荷発生層(CGL)，電荷輸送層(CTL)が形成される。ULは基体からの電荷注入防止、及びモアレ画像防止の役割があり、CGLは画像露光を吸収して電荷を発生する役割がある。CTLはCGLから表面にまで電荷を輸送させる役割があり、さらにその上に今回開発した架橋保護層が形成される。

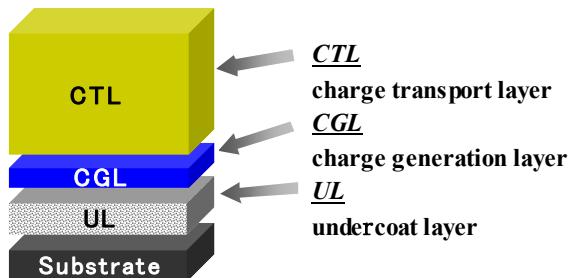


Fig.4 Structure of organic photoreceptors.

### 2-2 架橋保護層の特徴

#### 2-2-1 耐摩耗性

次に新規開発した架橋保護層について説明する。

Fig.5は従来の電荷輸送層(CTL)の摩耗モデル(a)と新規保護層の摩耗モデル(b)のイメージ図である。CTLには電荷輸送機能を持たせるため、低分子電荷輸送物質(CTM)を樹脂中に分散している。しかしながら十分な電荷輸送性を持たせるために樹脂中のCTM含有濃度が大きくなると樹脂間の絡み合いが少くなり、例えば、クリーニングブレードのような摩耗要因によって繰り返し摺擦されることで樹脂がほぐれるように摩耗が進行することが考えられる。

一方、3次元的に架橋している新規保護層の場合、摩耗要因によって一部の分子鎖が切断しても他の結合が

残存するため、耐摩耗性が向上すると考えられる。

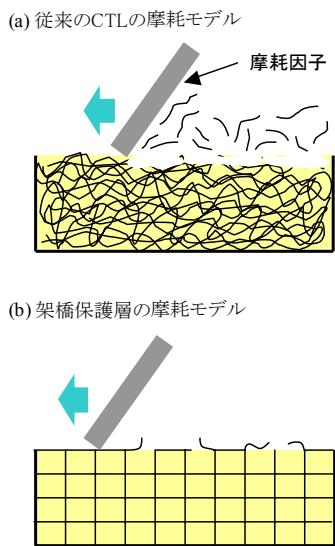


Fig.5 Abrasion diagrams of (a) conventional charge transport layer and (b) cross-linked overcoat layer.

## 2-2-2 電荷輸送性

従来のCTLには電荷輸送性を持たせるためCTMを樹脂中に分散させていることは先ほど述べた。同様に架橋保護層においても電荷輸送性を持たせるためにCTMを含有させることは可能であるが、従来のCTMでは架橋保護層中にCTMが固定されないため、耐摩耗性が著しく低下する。そこで新規保護層では重合性官能基を有する電荷輸送物質[CT-monomer(Fig.6)]と電荷輸送機能を持たないMonomerをUV照射により3次元架橋させることで電荷輸送性と耐摩耗性を実現させている。

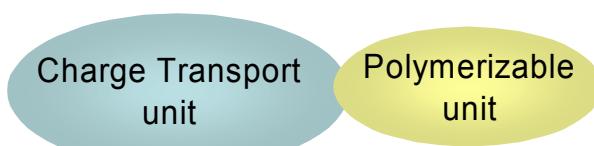


Fig.6 CT-monomer model.

さらに詳細に説明すると、Fig.7のイメージ図に示すように、3次元架橋構造により耐摩耗性が維持され、かつ、CTLから注入された正孔はCT-monomerの重合性

官能基に結合された電荷輸送ユニット間をホッピング移動することで感光体表面に達することが可能となる。

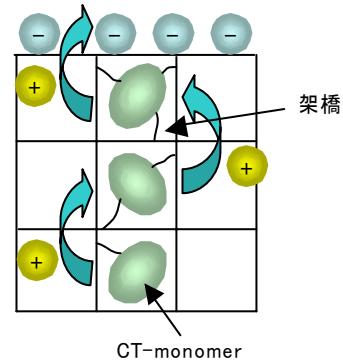


Fig.7 Charge transporting model in overcoat layer.

Fig.8 は保護層中のCT-monomerの含有効果を示したグラフである。

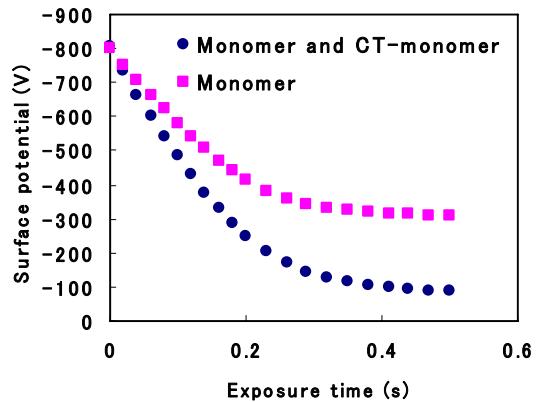


Fig.8 Effect of CT-monomer in overcoat layer.

CT-monomerを含有しない保護層の場合、露光後、感光体の表面電位が十分に減衰しないのに対して、Monomerに加えてCT-monomerを含有させた保護層では露光後すみやかに電位減衰した。この結果より、CT-monomerを保護層に含有させることにより電荷輸送機能が改善されたことがわかる。

## 2-3 架橋保護層の形成

### 2-3-1 構成材料

次に架橋保護層の形成方法について説明する。

保護層を形成する材料は、

- ① Monomer,
- ② CT-monomer,
- ③ 開始剤,

から構成される。

① Monomerは耐摩耗性に関わる材料として非常に重要である。耐摩耗性を向上させるためには、いかに架橋密度を大きくするかが重要となるが、そのためにはMonomerの重合性官能基数を多くすることが効果的である。

② CT-monomerは先ほども述べたように、電荷輸送機能を持ったユニットと重合性官能基から構成される。重合性官能基数が多いほど架橋密度が大きくなり、耐摩耗性が良好になるが、一方、膜中におけるCT-monomerの空間的な自由度が低下するため電荷輸送性が低下する。従って、耐摩耗性と電荷輸送性さらにその他の特性を考慮してCT-monomerを選択する必要がある。

③ 開始剤の機能は光を吸収してラジカルを発生し、ラジカル重合を開始させることである。そのためには開始剤の吸収波長とUVランプの発光波長を合わせることが重要である。一方、開始剤、あるいはその分解物が感光体内に残留しても感光体特性に悪影響を及ぼさないものであることが重要である。

### 2-3-2 保護層の作製

次に保護層の作製について説明する。Fig.9は保護層の作製方法を簡単に示したイメージ図である。

Monomer、CT-monomer、及び開始剤を必要に応じて溶剤に溶解し、塗工液を作製する。この塗工液をCTL上に適当な方法で塗布して、その後必要な時間UVを照射する。

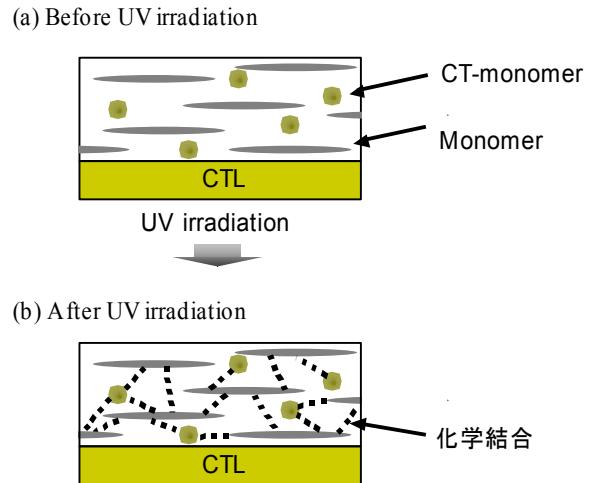


Fig.9 Image chart of forming overcoat layer.

このようにして作製された架橋保護層はFig.10のSEM写真でわかるようにCTL上に形成され、有機溶剤に不溶となることが確認された。



Fig.10 Cross sectional SEM view of organic photoreceptors.

### 2-4 耐久性評価

架橋保護層の実力を把握するため、高速モノクロデジタルプリンタにて耐久性試験を実施した。

#### 2-4-1 感光体の層構成

評価用感光体として、3次元架橋された新規保護層を有する感光体[(a)New type]を準備した。また比較感光体として保護層を有さない感光体[(b)Conventional type]を準備した(Fig.11)。

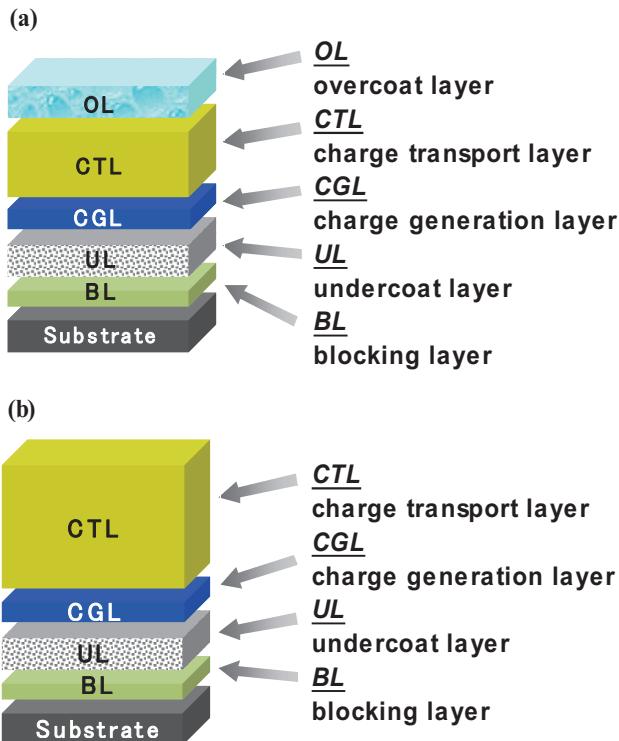


Fig.11 Schematically illustrates the layer structures of (a) the novel photoreceptor and (b) a conventional photoreceptor diagram of forming cross-linked overcoat layer.

#### 2-4-2 摩耗特性

はじめに摩耗特性について説明する。

Fig.12はプリント枚数に対する最表層の摩耗量を示した図である。

従来の感光体は1000Kプリントで約7.5  $\mu\text{m}$ の摩耗量に対して、新規保護層を有する感光体では1.9  $\mu\text{m}$ の摩耗量に低減しており、最表層を3次元架橋させることで摩耗特性が格段に改善されたことがわかる。

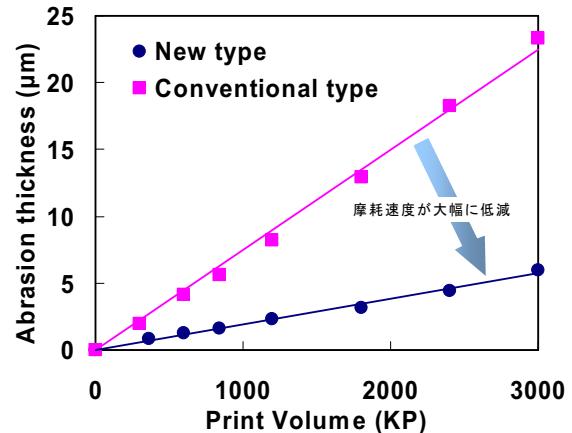


Fig.12 Results of abrasion resistance.

#### 2-4-3 中間調電位特性

Fig.13はプリント枚数に対する中間調電位の変動を示した図である。

従来の感光体は1000Kプリントで70Vの中間調電位の増加が見られるのに対して新規保護層を有する感光体では40Vに低減している。これはFig.1で説明したように摩耗量の低減効果によるものと考えている。

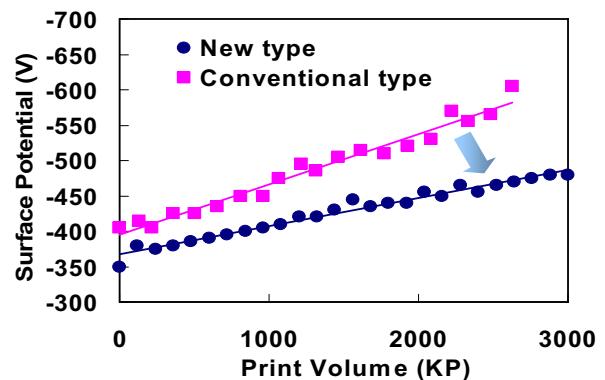


Fig.13 Results of halftone potential variation.

#### 2-4-4 地肌汚れ特性

次に地肌汚れ評価結果について述べる。

Fig.14はプリント枚数に対する地肌汚れ特性を示したものである。ここでは地肌汚れのレベルを5段階でランク評価しており、数値が大きいほど地肌汚れの程度が良くなることを示している。

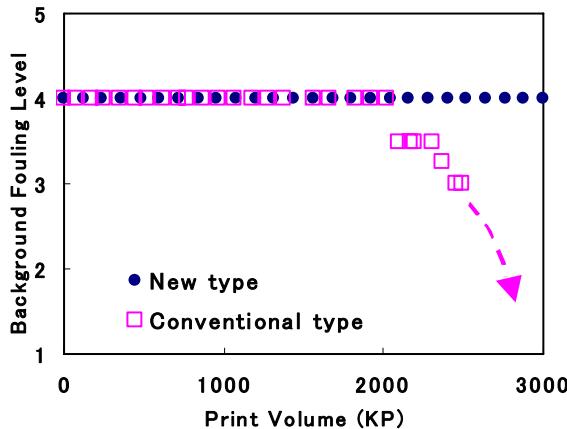


Fig.14 Results of background fouling level.

従来の感光体では2000Kプリントを越えると地肌汚れランクが急激に低下し始めるが、これはCTLの大幅な摩耗によって、電界強度が大きくなり、局所的な電荷のリークが増大したことで地肌汚れが急激に発生したと考えている。一方、新規保護層を有する感光体では3000Kプリント後も地肌汚れランクの低下がなく、地肌汚れ特性が大幅に改善された。これは新規保護層の摩耗量が非常に少なく、3000Kプリントにおいても従来の感光体の1000Kプリント程度しか摩耗しないためと考えている。

### 3. まとめ

本報告ではMonomerとCT-monomerを共重合させることで電気特性を低下させることなく耐摩耗性を向上させたUV架橋保護層の開発について述べた。

結果は以下の通りである。

- (1) 耐摩耗性が従来の約4倍向上した。
- (2) 中間調電位変動が従来の約2倍向上した。
- (3) 地肌汚れ特性が従来と比較して格段に向上した。

以上の結果より、新規保護層を採用した感光体を搭載することで、プロダクションプリンタに求められる「高信頼性/高耐久性」に寄与できると考えている。

### 4. 今後の展開

UV照射による3次元架橋膜を保護層に採用することで耐摩耗性が格段に向上し、その効果によって中間調電位の安定化、及び地肌汚れの大幅な向上が確認された。今後はMonomer、CT-monomer及びそれらの構成比等の最適化を行うことで、さらに高速デジタルプリンタにマッチングした感光体の開発を進めていく。

### 参考文献

- 1) T.Sugiyama, Y.Fujinuma, M.Nakayama, R.Kitajima, T.Satoh, M.Okamoto: High Speed Digital Full Color Printer RICOH Pro C900, Journal of the Imaging Society of Japan, 48, 51-57 (2009)
- 2) N.Toda, R.Kitajima, T.Niimi, N.Tamoto, T.Orito, Y.Yamashita, M.Koeda and I.Shimeki: Development of OPC for high speed digital monochromatic MFP, Proceeding of NIP23: International Conference on Digital Printing Technologies (Anchorage, Alaska), 639-642 (2007).
- 3) S. Nohsho, R. Kitajima, T. Ikegami, T. Suzuki, T. Niimi and N. Kojima: A High-Endurance Organic Photoreceptor Having a Filler-Reinforced Layer, Proceeding of NIP22: International Conference on Digital Printing Technologies (Denver, Colorado, USA), 4-7 (2006).
- 4) S. Nohsho, R. Kitajima, T. Ikegami, T. Suzuki, T. Niimi and N. Kojima: Development of High Endurance OPC accumulating protective layer, RICOH TECHNICAL REPORT, 31, 32-38 (2005).