

高い機械的強度と安定な電位特性を両立する 感光体表面層の開発

Overcoat Layer for Photoreceptor Improving Both High Mechanical Strength and Stable Potential Characteristics

藤田 俊行*
Toshiyuki FUJITA

倉地 雅彦*
Masahiko KURACHI

前田 誠亮*
Seisuke MAEDA

早田 裕文*
Hirofumi HAYATA

要旨

昨今のプロダクションプリント市場拡大に伴い、画像品質の安定性がより一層求められている。画像品質を損なう要因の一つに、種々のサブプロセスに起因した感光体表面の傷や偏摩耗が挙げられ、これらの欠陥によって初期画像を維持することが極めて困難となっている。この課題を解決するために、架橋樹脂に加え、架橋樹脂と化学結合可能な表面処理を施した導電性微粒子を採用し、機械的強度と電位特性を両立した新規表面層を開発した。その結果、耐傷性、耐摩耗性が大幅に改善し、画像品質の安定性を向上させることができた。

Abstract

With the expansion of the production printing market, the stability of image quality has been increasingly required. One of the issues preventing stability is scratch damage on photoconductor surface which is generated by the adjacent imaging sub-processes. The scratch damage is a major factor that makes it difficult to maintain initial image quality. For overcoming the above problem, we developed a new overcoat layer which contained cross-linked binder and chemically bonded conductive inorganic particulate instead of charge transport material. The new layer achieved high mechanical strength without impairing its charge transport ability.

* 開発本部 製品要素開発センター 化製品開発部

1 はじめに

有機感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニングの各電子写真プロセスから種々の機械的、電気的、化学的なストレスを受けており、特に繰り返し画像形成を行う過程で発生する摩耗や傷は、画像品質に直接影響し、感光体の寿命を決定する主要な劣化要因となっている。コニカミノルタでは、感光体の表面層にナノサイズのフィラーを分散した表面保護層を設置することで、摩耗や傷に対する耐久性を向上させる技術を実用化してきた。¹⁾しかしながら、プロダクションプリント市場向けに展開しているデジタル印刷システムにおいては、画像品質の安定性はもちろんのこと生産性向上のためのマシンダウンタイム減少が要求されており、さらなる高耐久化が必要となっている。我々は、感光体の寿命を決定する要因の一つである感光体表面の傷や摩耗の低減に着目し、表面層のさらなる高強度化を検討した。

その結果、高い機械的強度と安定な電位特性を両立する表面層が得られたので報告する。

2 感光体の高耐久化技術

2.1 感光体の構成

感光体の高耐久化を達成するためにはFig. 1 のモデル図のように従来の下引き層、電荷発生層、電荷輸送層で形成される感光層上に表面層を設置することが有効な手段である。

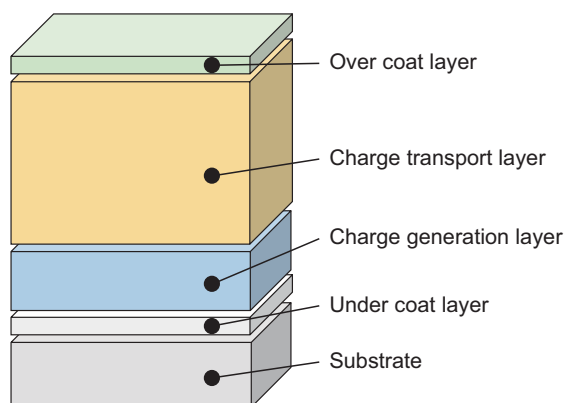


Fig. 1 Structure of organic photoreceptor for improving durability.

2.2 表面層の設計コンセプト

従来の表面層はFig. 2 (a) に示すように、直鎖状の高分子バイндаと低分子の電荷輸送物質を主成分とし、さらに耐摩耗性向上のため無機微粒子を含有した構成であった。耐摩耗性を改善するために硬化性樹脂を採用し、架橋密度を高め、表面層強度を向上させる試みは既になされ、上市されている。

我々は、さらに耐摩耗性を高めるため、樹脂成分に加え電荷輸送物質と無機微粒子にも着目した。低分子の電荷輸送物質は、膜強度を低下させる要因であり、膜強度

低下を抑制するためには電荷輸送物質を添加しないことが最も効果的であると考えた。そのためには電荷輸送物質の機能を有する代替材料が必要になる。我々は、代替材料として導電性を有する無機微粒子に着目し、耐摩耗性の向上と電気特性の両立を検討した。無機微粒子はクリーニングブレードでの擦過によって、表面層からの粒子脱落が懸念されるため、無機微粒子と硬化性樹脂との間に化学結合を設け、より強固な3次元架橋膜を形成することを旨とした (Fig. 2 (b))。

上記の考え方に基づいた材料及び処方設計を行うことで、機械的強度と電位安定性の両立を図った。詳細を以下に記述する。

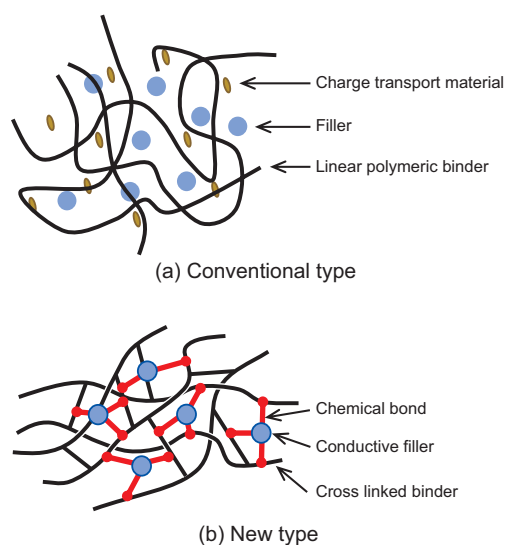


Fig. 2 Conceptual structures of overcoat material design for improving mechanical strength.

2.3 表面層の設計

(1) 硬化性モノマー材料選定

架橋反応により、架橋樹脂を形成する材料が硬化性モノマーである。硬化性モノマーとして、反応性、材料選択性の高いC=C二重結合を有するラジカル重合性化合物を検討した。この硬化性モノマーの選択において、耐摩耗性を高めるポイントとなるのが分子サイズと硬化性官能基数である。分子サイズ (分子量) が小さく、硬化性官能基数が大きいほど架橋密度が高く、緻密な架橋膜を形成でき、つまりは硬度が高く、耐摩耗性が高い表面層を形成することができる。

一方で、このような硬化性モノマーは、架橋反応の後に反応せずに残留する未反応残基が、ある程度存在する。この未反応残基のC=C二重結合部は、電子写真プロセスで発生する放電生成物 (オゾン、NO_xなど) との親和性が高いと考えられる。感光体の表面に放電生成物が付着すれば、表面が低抵抗化し像流れが発生し易くなる。未反応残基量を減らすことが根本的な対策だが、上述の通り耐摩耗性の高い表面層を形成するには官能基数をより多くすることが有利であり、硬化反応を完全に進行させ、未反応残基を皆無にするのは極めて困難である。

そこで、我々は硬化性モノマーの官能基に着目した。硬化性官能基として、アクリロイル基とメタクリロイル基をそれぞれ有するモノマーにて形成した表面層を作製し、像流れの評価を行った。その結果、メタクリロイル基を有するモノマー（以後、メタクリレートモノマー）で形成された表面層が、像流れ耐性に優れることが分かった。メタクリレートモノマーが優れる理由として、メタクリロイル基のC=C二重結合部分がメチル基で保護されていることにより、放電生成物との相互作用が起り難くなったためと考えられる (Fig. 3)。

低摩耗量で使用する表面層においては、減耗による表面のリフレッシュ効果が期待できないため、放電生成物に対する耐性が高いメタクリレートモノマーを選択した。

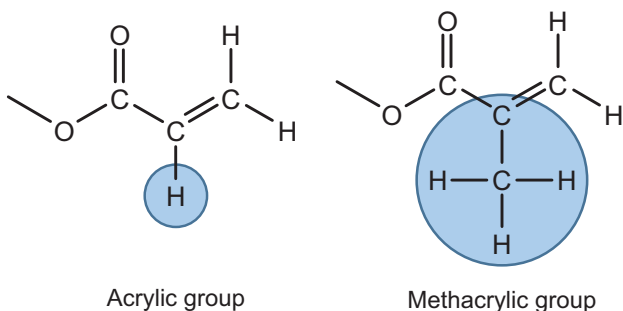


Fig. 3 Investigated polymerizable functional groups.

(2) 導電性無機微粒子の選定

上述の通り、電荷輸送物質は可塑剤として働き膜強度低下の要因となる。耐摩耗性の高い表面層を設計するためには、低分子の電荷輸送物質を添加せずに、その電気的な機能は無機微粒子で代替することが有効な手段と考えた。

Table 1 Investigated conductive particulates and their advantages and disadvantages.

	SnO ₂	TiO ₂	ZnO
①Transmittance	Excellent	Poor	Acceptable
②Chemical Stability	Excellent	Excellent	Poor
③Hydrophobicity	Excellent	Excellent	Acceptable
Residual Potential	Excellent	Excellent	Excellent

電気的な機能を担う無機微粒子として、粉体抵抗の低い導電性微粒子に着目した。このような微粒子を表面層の材料として用いる場合は、①表面層の透過率低下、②化合物の化学的安定性、③微粒子表面水酸基の影響による像流れが懸念されるため、副作用のない微粒子選定が必要である。Table 1 の通りそれぞれの品質を確認し、ナノサイズのSnO₂微粒子が上記特性を満足する微粒子であることを見出した。

このような導電性微粒子を用いた場合は、電位安定性と画質の両立が課題となるが、上記観点で選定したSnO₂微粒子の添加量を適切に調整することで、電位特性と画質を両立した。

(3) 有機無機ハイブリッド技術

これまで述べてきた硬化性樹脂と無機微粒子をそのまま分散して用いると、クリーニングブレードやブラシの擦過による無機微粒子の脱落の懸念がある。脱落が発生する理由としては、無機微粒子と硬化性樹脂の界面が分子間力の相互作用のみであり、束縛力が弱いことが挙げられる。脱落を防止するためには、無機微粒子と硬化性樹脂との間に化学結合を形成することが効果的な手段である。即ち、微粒子の表面に、硬化性官能基を有する表面処理を施し硬化性モノマーと微粒子を反応硬化させることにより大幅に耐摩耗性が向上できる (Fig. 4)。

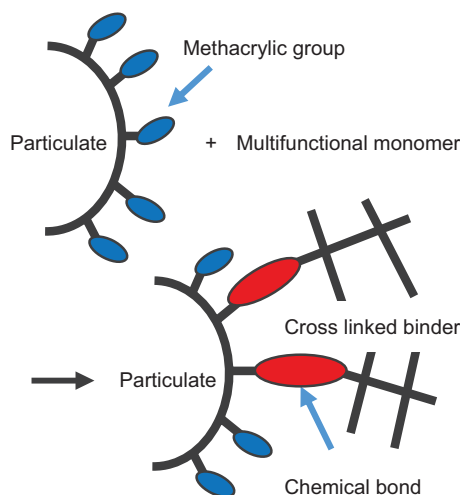


Fig. 4 Model of reaction between particulate and monomer.

Fig. 5 には、メタクリレートモノマーとメタクリロイル処理を施した微粒子を用いて形成した表面層の押し込み試験による硬度測定の結果を示す。従来表面層に対して、新規表面層の表面硬度は2倍近くの値を示し、飛躍的に表面硬度が向上した。

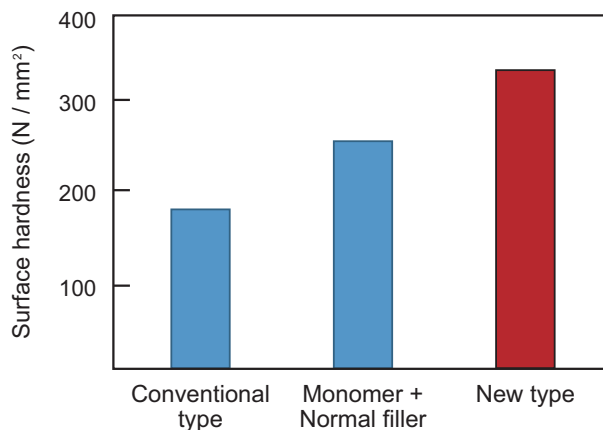


Fig. 5 Indentation test.

(4) 表面硬度の制御技術

今回設計した新規表面層は、表面硬度が高く、耐摩耗性が大幅に向上した。しかしながら、非常に表面硬度が高いゆえに、プロセス条件によっては感光体表面がほとんど摩耗しない状態で使用される場合がある。

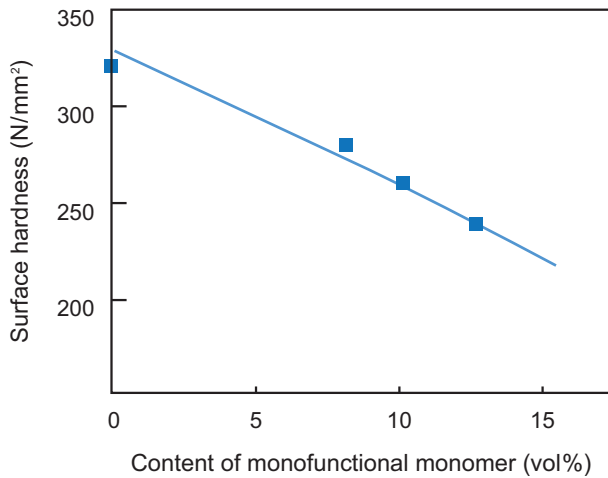


Fig. 6 Dependence of monofunctional monomer content on surface hardness.

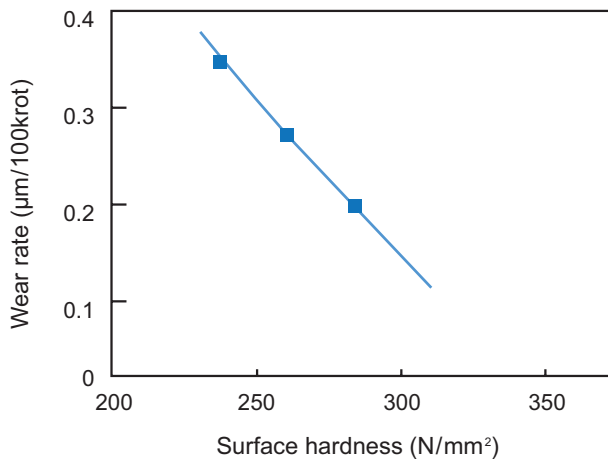


Fig. 7 Relation between surface hardness and wear rate.

摩耗が極端に少ない条件においては、感光体表面層に対して、放電生成物による蓄積性の負荷が大きくなり、画像不良として顕在化し易くなる。対策として、画像不良が発生しない程度に表面を摩耗し、表面状態をリフレッシュすることが必要である。つまり、異なるプロセス条件においても画像品質を満足するためには、それぞれプロセスに応じた摩耗量の制御手段が必要である。その制御手段として、架橋表面層の架橋密度に着目した。上述した通り、表面層の硬度を発現している一つの要素は架橋密度であり、架橋密度を下げることで表面硬度を低下させることができる。具体的には、単官能材料を添加することで硬度を調整することができる。(Fig. 6) さらに、Fig. 7 のように硬度の値に応じて摩耗量も制御することができるため、様々なプロセスに展開が可能な汎用性のある材料構成及び設計である。

3 耐久評価

3.1 耐傷性

新規表面層を設置した感光体を bizhub1250 に搭載し、耐久した際の表面粗さの推移を Fig. 8 に示す。

表面硬度は bizhub1250 のプロセス条件に適した値に設定するため、単官能材料を添加した。従来感光体に対し、新規表面層は表面粗さの変動を著しく低減することができ、狙い通りライフ通して荒れ、傷の少ない表面状態が維持できた。

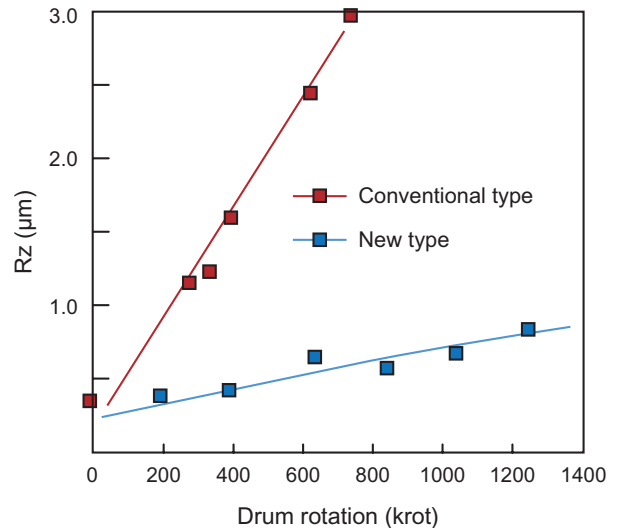


Fig. 8 Change in surface roughness through the durability test on bizhub 1250.

3.2 画質安定性

上述した通り、新規表面層は初期から表面状態の変化が少なく、その結果、画像品質の安定性を向上させることができた (Fig. 9)。特に、ハーフトーン画像においては表面の荒れによるガサツキが低減し、従来表面層よりも画像品質の安定性に優れる結果であった。

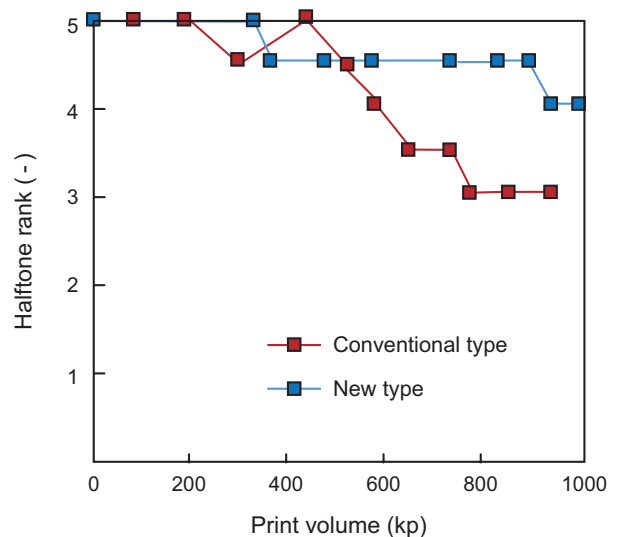


Fig. 9 Change in halftone image quality through the durability test on bizhub 1250.

3.3 電位安定性

Fig. 10 には、新規表面層の耐久を通しての電位安定性の評価結果を示す。

上述の通り、新規表面層では有機の電荷輸送物質を添加せず、SnO₂微粒子が電位調整の機能を果たしているが、耐久通して帯電電位 (Vo)、露光後電位 (Vi) とともに大きな変化無く安定性も確保できた。

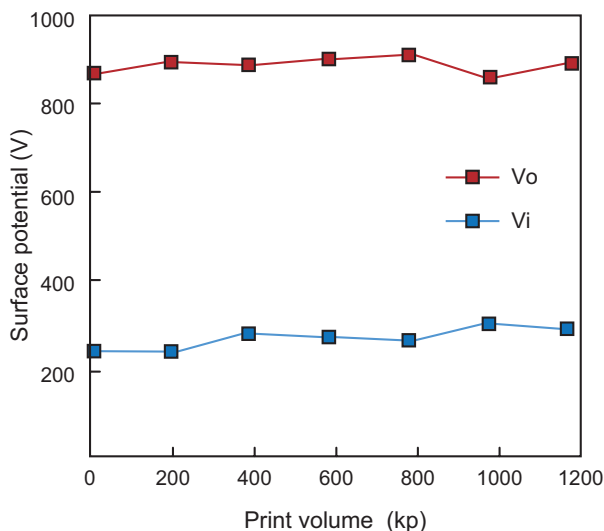


Fig. 10 Cyclic stability of new overcoated OPC.

4 まとめ

本報告では、感光体表面状態を長期間安定に保つことを目的に、高い機械的強度と安定な電位特性を両立する材料検討と処方設計について述べた。

高い機械的強度達成のため、表面層に強度低下要因となる有機の電荷輸送物質を添加せず、金属酸化物微粒子を使用することで電位特性を満足させた。さらに微粒子表面を反応性に修飾し、モノマーと共重合することで微粒子表面と樹脂界面を化学結合し、単純な粒子分散系では達成できない高密度で高硬度な表面層を実現した。

耐久評価においても摩耗量や表面の荒れを低減でき、狙い通り画像安定性を向上させることができた。

●参考文献

- 1) K.INAGAKI and M.ISHIKAWA : Environmental contribution by high durable organic photoconductor/developer technology, Konica Minolta technology report , 6, 17-22, (2009) [in Japanese].

●出典

本稿は日本画像学会 “Imaging Conference JAPAN 2014” 論文集の予稿を転載したものである。本稿の著作権は日本画像学会が有する。