

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249705

(43)公開日 平成 5 年(1993) 9 月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 1	8305-2H		
C 0 8 L 79/08		9285-4 J		
G 0 3 G 21/00				

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-82999	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 3 月 6 日	(72)発明者	佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	丸尾 容子 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日 本電信電話株式会社内
		(72)発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日 本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外 2 名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド複合膜及びそれを用いた感光体ドラム

(57)【要約】

【目的】 光走査系を感光体ドラム内に配置する新しい電子写真記録方式の感光体ドラム材料としてポリイミド複合膜及びそれを用いた感光体ドラムを提供する。

【構成】 少なくとも三層を有するポリイミド複合膜においてポリイミド層、透明導電層、感光層を必須とするポリイミド複合膜。少なくとも三層を有する感光体ドラムにおいて、該ポリイミド複合膜を必須とする感光体ドラム。ポリイミド層としては、波長 6 6 0 n m の光を 8 5 % 以上透過するポリイミド層あるいはジフェニルエーテル系又は 2 , 2 - ジフェニルヘキサフルオロプロパン系のテトラカルボン酸成分と、 2 , 2 ' - ビス (トリフルオロメチル) - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル又は 3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホンなるジアミン成分とからのポリイミドを含むものが好ましい。

【効果】 十分な強度と形状を有する。

1

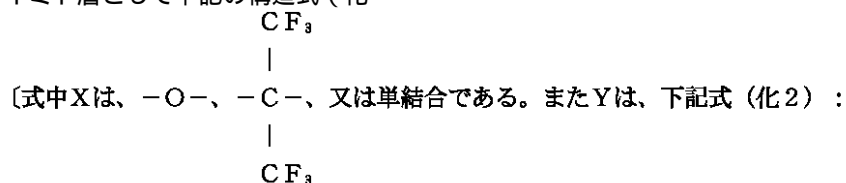
2

【特許請求の範囲】

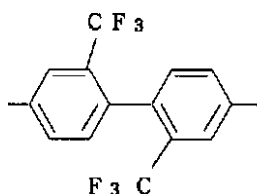
【請求項 1】 少なくとも三層を有するポリイミド複合膜においてポリイミド層、透明導電層、感光層を必須とすることを特徴とするポリイミド複合膜。

【請求項 2】 ポリイミド層として波長 660 nm の光を 85% 以上透過するポリイミド層を使用する請求項 1 に記載のポリイミド複合膜。

【請求項 3】 ポリイミド層として下記の構造式（化 *

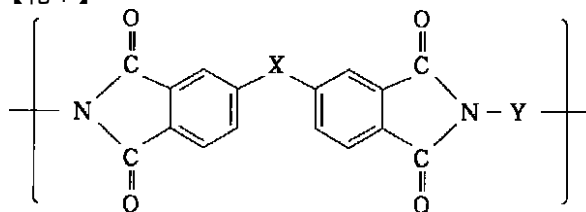


【化 2】



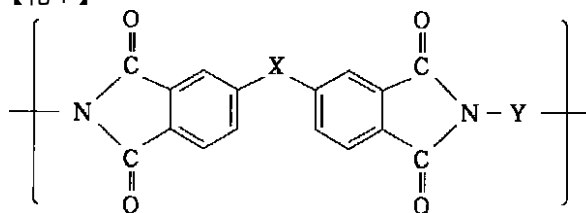
* 1) :

【化 1】



【請求項 6】 ポリイミド層として下記の構造式（化 1）:

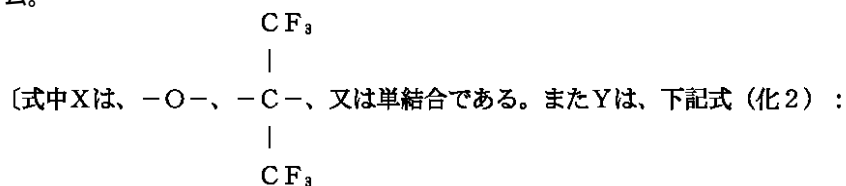
【化 1】



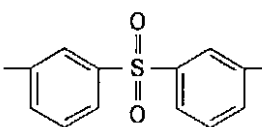
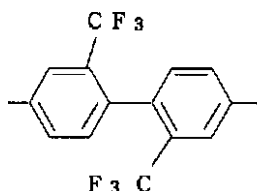
で表される基のいずれかである）で示される繰返し単位を含むポリイミドを使用する請求項 1 に記載のポリイミド複合膜。

【請求項 4】 少なくとも三層を有する感光体ドラムにおいてポリイミド層、透明導電層、感光層を必須とすることを特徴とする感光体ドラム。

【請求項 5】 ポリイミド層として波長 660 nm の光を 85% 以上透過するポリイミド層を使用する請求項 4 に記載の感光体ドラム。



【化 2】



で表される基のいずれかである）で示される繰返し単位を含むポリイミドを使用する請求項 4 に記載の感光体ドラム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイミド複合膜及びそれを用いた感光体ドラムに関する。

【0002】

【従来の技術】 複写機、ファクシミリなどの記録方式に

は種々の方式がある。現在ファクシミリに用いられている主な記録方式としては、感熱記録方式、転写サーマル方式、電子写真記録方式がある。その中で電子写真記録方式は、普通紙を使用でき、しかも高速で鮮明な記録が得られることから非常に期待されている記録方式である。これまでの電子写真記録は、感光体ドラム等を帯電するための帯電機、潜像を形成するための露光機、トナーを付着するための現像器、トナーを記録紙に転写、固定するための転写機、固定機そして感光体に付着したト

ナーを除去するためのクリーニング器から構成されている。このように現在の電子写真記録方式は装置構成が複雑で小形化が困難であり、また帯電時に高電圧を必要とするコロナ放電を用いており、オゾンの発生の問題がある。またコスト、保守性も問題となっている。

【0003】そこでこれらを解決する電子写真方式として新しい方式が提案されている。画像電子学会誌の第16巻、第5号、第306頁(1987)にはコロナ帯電を用いない電子写真記録と題して鉄谷は、コロナ帯電・露光・現像・転写・除電・クリーニングなどの多くの記録プロセスが感光体ドラム回りに存在している現方式の代替に、次のような新しい構成を提案している。光走査系をドラム内に配置し、帯電器、現像器等を一体化してクリーニング・帯電・露光・現像をほぼ同時に行う方式である。この方式により、これまでの課題であった小形化、オゾン発生、価格、保守性が改善される見込みである。この方式では光走査系を感光体ドラム内に配置するため、感光体ドラムの支持体としては透明性が要求される。透明性の支持体としてはガラス管が考えられるが、表面精度、取扱い難さ等の問題がある。またポリメチルメタクリレートなどの透明プラスチックを支持体として用いる場合は、透明導電層、感光層の形成時にかかる熱に弱いという欠点が見られる。

【0004】

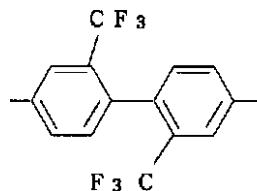
【発明が解決しようとする課題】このように新しい電子写真記録方式の感光体ドラムとして最適な材料は現在のところみつからない。本発明の目的は、かかる実情にかんがみ、例えばファクシミリ装置において光走査系を感光体ドラム内に配置する新しい電子写真記録方式の感光体ドラム材料としてポリイミド複合膜及びそれを用

CF₃

〔式中Xは、-O-、-C-、又は単結合である。またYは、下記式(化2)：〕

CF₃

【0009】



【0010】で表される基のいずれかである〕で示される繰返し単位を含むポリイミドを使用すると効果は大きい。

【0011】本発明のポリイミド複合膜を用いて作製した感光体ドラムは、ファクシミリ又は複写機の電子写真記録方式への適用が期待できる。

【0012】本発明に用いるポリイミドとしては、すべてのポリイミドが使用できる。例えば以下に示すテトラ

* いた感光体ドラムを提供することにある。

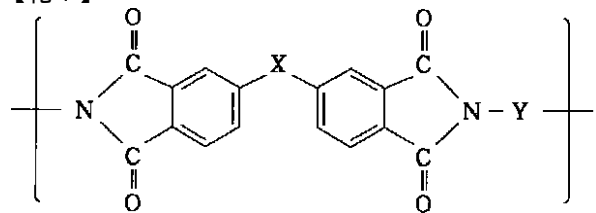
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明はポリイミド複合膜に関する発明であって、少なくとも三層を有するポリイミド複合膜においてポリイミド層、透明導電層、感光層を必須とすることを特徴とする。また、本発明の第2の発明は第1の発明の用途の一つとしての感光体ドラムに関する発明であって、少なくとも三層を有する感光体ドラムにおいてポリイミド層、透明導電層、感光層を必須とすることを特徴とする。

【0006】本発明のポリイミド複合膜は、ポリイミドが最も耐熱性に優れた高分子材料の一つであることからインジウム・スズ酸化物などの透明導電性物質の蒸着や、アモルファスシリコンなどの感光性物質の蒸着において何ら熱的な問題を生じることなく製造でき、またポリイミドに透明性なものをを用いることにより感光特性を向上させることができる。特に波長660nmの光に対して85%以上の光透過率を有するポリイミド層を用いるとその効果は大きい。またポリイミドとして下記の構造式(化1)：

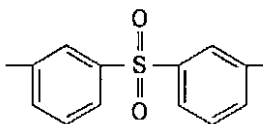
【0007】

【化1】



【0008】

【化2】



カルボン酸又はその誘導体とジアミンから製造されるポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物が挙げられる。

【0013】テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げる。

【0014】(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、

5

6

ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、ジ(ヘプタフルオロプロピル)ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス{3, 5 - ジ(トリフルオロメチル)フェノキシ}ピロメリット酸、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフェニルエーテル、2, 3, 3', 4' - テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 7 - テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 6 - テトラカルボキシナフタレン、3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフェニルメタン、3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフェニルスルホン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5, 5' - ビス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシビフェニル、2, 2', 5, 5' - テトラキス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシビフェニル、5, 5' - ビス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフェニルエーテル、5, 5' - ビス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ベンゼン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、3, 4, 9, 10 - テトラカルボキシペリレン、2, 2 - ビス{4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル}プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2 - ビス{4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジフェニルエーテル、ビス(ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルなどである。

【0015】ジアミンとしては、例えば次のものが挙げられる。m - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 4 - ジアミノキシレン、2, 4 - ジアミノデュレン、4 - (1H, 1H, 11H - エイコサフルオロウンデカノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (1H, 1H - パーフルオロ - 1 - ブタノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (1H, 1H - パーフルオロ - 1 - ヘプタノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、

4 - (1H, 1H - パーフルオロ - 1 - オクタノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - ペンタフルオロフェノキシ - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (4 - フルオロフェノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロ - 1 - ヘキサノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、4 - (1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロ - 1 - ドデカノキシ) - 1, 3 - ジアミノベンゼン、p - フェニレンジアミン、(2, 5 -)ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - p - フェニレンジアミン、(2, 5 -)ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5 - ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5 - ジアミノ(パーフルオロブチル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、2, 2' - ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5' - テトラメチルベンジジン、3, 3' - ジアセチルベンジジン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2 - ビス(p - アミノフェニル)プロパン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、1, 2 - ビス(アニリノ)エタン、2, 2 - ビス(p - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1, 5 - ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1, 7 - ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘプタン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' - テトラキス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - p - テルフェニル、1, 4 - ビス(p - アミノフェニル)ベンゼン、p - ビス(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、4, 4' - ジアミノ - p - クォーターフェニル、4, 4' - ビス(p - アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2 - ビス{4 - (p - アミノフェノキシ)フェ

ニル}プロパン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、2,2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス{4-(2-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジメチルフェニル}ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3,5-ジトリフルオロメチルフェニル}ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2'-ビス{4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ}ビフェニル、ビス{(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ}フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、ビス{2-[(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロイソプロピル}ベンゼンなどである。

【0016】導電層としてはインジウム(III)、スズ(IV)、チタン、アンチモン、亜鉛及びカドミウムなどの一種又は二種以上からなる金属の酸化物から構成されるものを挙げることができる。

【0017】感光層としては、アモルファスシリコン、アモルファスセレンなどの無機系光導電材料と電荷移動錯体、色素、共晶錯体などのいわゆるOPC(Organic Photoconductor)と呼ばれる有機光導電材料、ポリシランなどが挙げられる。

【0018】感光体ドラムとしてはポリイミドの機械的特性を利用してベルトとしても用いることができる。

【0019】またポリイミド層、透明導電層、感光層以外に必要に応じて保護層を加えることもできる。例えばポリイミド層の下層に耐摩耗層を形成することにより感光体ドラムをベルト方式で用いた時、ベルト支柱との摩擦や光走査系の装置との接触による摩擦を抑えることができる。

【0020】

【実施例】以下いくつかの実施例を用いて本発明を詳しく説明する。なお本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0021】実施例1

三角フラスコに2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物88.8g(0.2mol)と2,2'-ビス(トリフルオロメチ

10

20

30

40

50

ル)-4,4'-ジアミノビフェニル64.0g(0.2mol)及びN,N-ジメチルアセトアミド1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間かくはんし、ポリアミド酸溶液を得た。この溶液の粘度は約100ポアズであった。このポリアミド酸溶液をアルミニウム板上にドクターブレードを用いてキャストし、窒素雰囲気下で70-2時間、160℃で1時間、250℃で30分間、更に350℃で1時間加熱キュアした。このアルミ板を10%HCl水溶液に浸し、アルミ板を溶解して厚さ30μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの波長660nmでの光透過率は91%であった。このポリイミドフィルムにエレクトロンサイクロンレゾナンススパッタ装置を用い、真空中で厚さ0.15μmのITO膜を形成した。ITO膜形成中はポリイミドフィルムを300℃に保持した。得られた導電性透明ポリイミドフィルムの表面抵抗は32Ω/□であった。次にこの導電性透明ポリイミドフィルムに電子ビーム蒸着装置を用いてアモルファスシリコンを蒸着し、感光層を形成した。得られた三層構造のポリイミド複合フィルムは十分な強度と形状を示し、透明導電層、感光層の形成時による熱的影響は全く見られなかった。

【0022】このポリイミド複合フィルムの電子写真記録方式への適用性を検討した結果、普通紙への良好な印字が実現でき、感光体ドラムとして有用であることが明らかとなった。

【0023】実施例2

実施例1において使用した2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル64.0g(0.2mol)の代りに、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン49.6g(0.2mol)を用いて実施例1と同様にして透明ポリイミドフィルムを得た。この厚さ30μmのフィルムの660nmでの光透過率は92%であった。また実施例1と同様にして透明導電層、感光層を形成し、十分な強度と形状を有するポリイミド複合フィルムを得た。このポリイミド複合フィルムの電子写真記録方式への適用性を検討した結果、普通紙への良好な印字が実現でき、感光体ドラムとして有用であることが明らかとなった。

【0024】実施例3

実施例1において使用した2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物88.8g(0.2mol)の代りに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物58.8g(0.2mol)、また2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル64.0g(0.2mol)の代りに、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン49.6g(0.2mol)を用いて実施例1と同様にして透明ポリイミドフィルムを得た。この厚さ30μmのフィルムの660nmでの光透過率は8

6 %であった。また実施例 1 と同様にして透明導電層、感光層を形成し、十分な強度と形状を有するポリイミド複合フィルムを得た。このポリイミド複合フィルムの電子写真記録方式への適用性を検討した結果、普通紙への良好な印字が実現でき、感光体ドラムとして有用であることが明らかとなった。

【0025】実施例 4

実施例 1 において使用した 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 8 8 . 8 g (0 . 2 m o l) の代りに、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 5 8 . 8 g (0 . 2 m o l) を用いて実施例 1 と同様にして透明ポリイミドフィルムを得た。この厚さ 3 0 μm のフィルムの 6 6 0 nm での光透過率は 8 6 % であった。また実施例 1 と同様にして透明導電層、感光層を形成し、十分な強度と形状を有するポリイミド複合フィルムを得た。このポリイミド複合フィルムの電子写真記録方式への適用性を検討した結果、普通紙への良好な印字が実現でき、感光体ドラムとして有用であることが明らかとなった。

【0026】実施例 5

実施例 1 において使用した 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 8 8 . 8 g (0 . 2 m o l) の代りに、3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフェニルエーテル二無水物 3 1 . 0 g (0 . 2 m o l) を用いて実施例 1 と同様にして透明ポリイミドフィルムを得た。この厚さ 3 0 μm のフィルムの 6 6 0 nm での光透過率は 8 7 % であった。また実施例 1 と同様にして透明導電層、感光層を形成

* し、十分な強度と形状を有するポリイミド複合フィルムを得た。このポリイミド複合フィルムの電子写真記録方式への適用性を検討した結果、普通紙への良好な印字が実現でき、感光体ドラムとして有用であることが明らかとなった。

【0027】実施例 6

実施例 1 において使用した 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 8 8 . 8 g (0 . 2 m o l) の代りに、3, 3', 4, 4' - テトラカルボキシジフェニルエーテル二無水物 3 1 . 0 g (0 . 2 m o l)、また 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル 6 4 . 0 g (0 . 2 m o l) の代りに、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン 4 9 . 6 g (0 . 2 m o l) を用いて実施例 1 と同様にして透明ポリイミドフィルムを得た。この厚さ 3 0 μm のフィルムの 6 6 0 nm での光透過率は 8 7 % であった。また実施例 1 と同様にして透明導電層、感光層を形成し、十分な強度と形状を有するポリイミド複合フィルムを得た。このポリイミド複合フィルムの電子写真記録方式への適用性を検討した結果、普通紙への良好な印字が実現でき、感光体ドラムとして有用であることが明らかとなった。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリイミド層、透明導電層、感光層からなるポリイミド多層膜は、十分な強度と形状を有し、感光体として有用であり、ファクシミリや複写機の電子写真記録方式への適用が期待できる。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 慎治
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 小沢 勝
東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日
本電信電話株式会社内