

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5479041号
(P5479041)

(45) 発行日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月21日 (2014. 2. 21)

(51) Int. Cl.	F 1
G 0 3 G 5/14 (2006.01)	G 0 3 G 5/14 1 0 1 D
G 0 3 G 5/00 (2006.01)	G 0 3 G 5/14 1 0 1 E
	G 0 3 G 5/00 1 0 1

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-262900 (P2009-262900)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成21年11月18日 (2009. 11. 18)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-107448 (P2011-107448A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成23年6月2日 (2011. 6. 2)	(74) 代理人	100085006
審査請求日	平成24年11月7日 (2012. 11. 7)		弁理士 世良 和信
		(74) 代理人	100100549
			弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100106622
			弁理士 和久田 純一
		(74) 代理人	100131532
			弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357
			弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392
			弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体、該支持体上に形成された中間層、及び該中間層上に形成された感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、

(i) けん化度が70%以上89%以下であり、かつ、重合度が1000以下であるポリビニルアルコールおよび金属酸化物粒子を溶剤に分散させて分散液を調製する工程、

(i i) 該分散液に樹脂バインダーを添加して中間層用塗布液を調製する工程、および

(i i i) 該中間層用塗布液の塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて該中間層を形成する工程

を含む電子写真感光体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記ポリビニルアルコールは、重合度が500以下である、請求項1に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記金属酸化物粒子は、酸化チタン、酸化亜鉛または酸化スズの粒子である、請求項1または2に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (i) の前に、前記金属酸化物粒子の分散粒径が、前記金属酸化物粒子の1次粒径の10倍以下となるように前記金属酸化物粒子を分散させる工程を含む、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記金属酸化物粒子は、1次粒径が10nm未満である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】

前記樹脂バインダーが、ポリオレフィン樹脂である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 7】

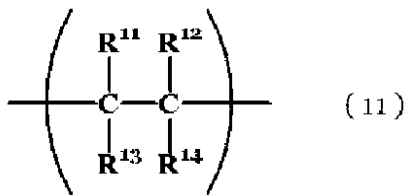
前記ポリオレフィン樹脂は、下記(A1)、(A2)および(A3)を有し、(A1)、(A2)および(A3)の質量比が下記の式を満たす請求項6に記載の電子写真感光体の製造方法。

$$0.01 \leq \frac{(A2)}{\{(A1) + (A2) + (A3)\}} \times 100 \leq 10$$

$$0.01 < \frac{\{(A2) + (A3)\}}{\{(A1) + (A2) + (A3)\}} \times 100 \leq 25$$

(A1)：下記式(11)で示される繰り返し構造単位

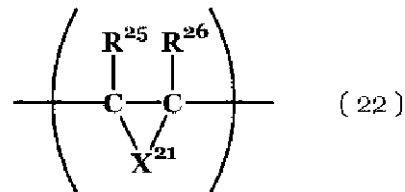
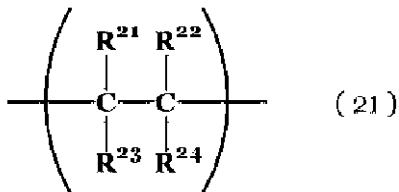
【化1】



(式(11)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基を示す。)

(A2)：下記式(21)または(22)で示される繰り返し構造単位

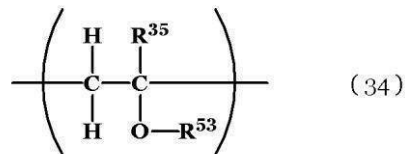
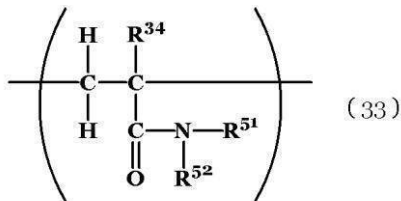
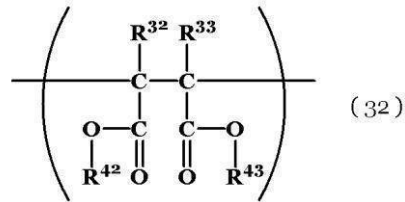
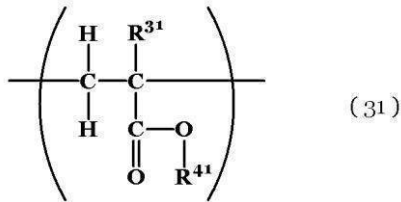
【化2】



(式(21)および式(22)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フェニル基または $-Y^{21}COOH$ (Y^{21} は、単結合、アルキレン基またはアリーレン基を示す。)で示される1価の基を示し、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 X^{21} は、 $-Y^{22}COOCOR^{23}-$ (Y^{22} および Y^{23} は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基またはアリーレン基を示す。)で示される2価の基を示す。ただし、 $R^{21} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つは $-Y^{21}COOH$ で示される1価の基である。)

(A3)：下記式(31)、(32)、(33)または(34)で示される繰り返し構造単位

【化 3】



10

(式(31)～式(34)中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基を示し、 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)

【請求項 8】

前記(A1)乃至(A3)の質量比が下記の式を満たすことを特徴とする、請求項7に記載の電子写真感光体の製造方法。

20

$$0.01 \leq \left[(A2) / \{ (A1) + (A2) + (A3) \} \right] \times 100 \leq 5$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真感光体に関し、また当該電子写真用感光体を有する電子写真用プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真感光体は、基本的には帯電及び露光により潜像を形成する感光層と、その感光層を設けるための支持体としての導電性の基体を有している。

30

【0003】

上記支持体上に直接感光層を形成した場合、支持体表面の汚れ、形状や性状の不均一、粗さは感光層の成膜ムラとなって現れ、その結果得られる画像に白抜け、黒点、濃度ムラが発生しやすい。さらに、支持体との密着性確保、感光層の電氣的破壊の保護、感光層へのキャリア注入性の改良のために直ちに感光層を塗布形成するよりも、支持体と感光層の間に中間層を設けることがおこなわれてきた。

【0004】

中間層を形成する材料として、例えば、ポリアミド、ポリエステル、酢酸ビニル－エチレン共重合体、塩素化エチレン、無水マレイン酸エステル重合体、及びポリビニルブチラールが知られ、これら樹脂を溶媒中に溶解した中間層用塗布液を塗布、加熱することで中間層は作製されている。

40

しかし、これら樹脂は、多くの場合、分子鎖中に極性の大きな官能基を持つため吸湿性が高く、外界の湿度により抵抗値も大きく変化する。従って、これら樹脂単独で中間層を形成した場合、残留電位の増加や低温低湿下、高温高湿下の環境における感光体の電気特性の変動が生じ、画像欠陥の改善も十分でなかった。

【0005】

また、今日の電子写真技術の発展は著しく、電子写真感光体に求められる特性に対しても非常に高度な技術が要求されている。

例えば、プロセススピードは年々早くなり、帯電特性、感度や耐久安定性等が求められ

50

るようになってきている。特に、近年ではカラー化に代表されるように高画質化が求められ、白黒画像が文字中心の画像だったものが、カラー化により、写真に代表されるハーフトーン画像やベタ画像が多くなっており、それらの画像品質の要求は年々高まる一方である。

【0006】

特に、画像1枚の中で光が照射された部分が次回転目にハーフトーン画像において前記光照射部分のみの濃度が濃くなるポジゴースト画像や、逆に前記部分の濃度が薄くなるネガゴーストに対する許容範囲が、白黒プリンターや白黒複写機の許容範囲に比べると格段に厳しくなっている。

これらのゴースト画像は、高感度な電荷発生材料を用いることにより、キャリアの絶対数が多く、ホールが電荷輸送層中に注入した後の電子が電荷発生層中に残り易く、メモリーとなるためと考えられ、特にガリウムフタロシアニンのような高感度な材料を電荷発生材料として用いた場合に顕著な現象となる。

【0007】

一方、低コスト化や小型化も年々進化していき、クリーナーレスや前露光レス等のレス化技術も要求されることが多くなってきている。特に、前露光に関しては、白黒レーザープリンターや白黒複写機においては、現在でも既に搭載されていないことが多く、カラープリンターやカラー複写機においても前露光を搭載しないものが増えてくる傾向にある。

従って、前露光のないカラー機におけるゴースト画像のレベルは、白黒プリンターや白黒複写機で許容されていたレベルよりも数段のレベルUPが必要となる。

【0008】

ゴースト低減として、中間層に金属酸化物微粒子とシランカップリング剤を用いること（特許文献1）や、シランカップリング剤で表面処理した金属酸化物微粒子を用いること（特許文献2）が提案されているが、これも上記のような厳しいゴーストレベルに到達することが困難である。

また、中間層に金属酸化物粒子を含む場合、粒子の凝集が発生しやすく塗布液の保存が困難になるばかりでなく、作製された電子写真感光体の帯電特性の低下、画像の黒点が発生しやすい傾向にあった。

【0009】

液安定性に優れたポリオレフィン樹脂分散体を乾燥することで、耐水性や透明性、基材フィルムとの密着性が良好な被膜が得られることが提案されている（特許文献3及び4）。しかしながら、電子写真感光体の感度、ゴーストレベル、電位の環境変動、及び耐久変動といった電子写真感光体特有の課題に対して記載されていない。

【0010】

また、上記ゴースト現象は、導電性の基体上に直接感光層を形成した場合に比較し、中間層を用いた電子写真感光体において特に発現し易い。すなわち、基体の欠陥に起因する電子写真感光体の特性低下、白抜けや黒点を防ぐために用いられた中間層が逆に新たなゴーストという画像欠陥を招いていると考えられる。

以上のように、前露光のないプリンターや複写機、特にカラー機においての厳しいゴーストレベルを満足する電子写真感光体が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平8-22136号公報

【特許文献2】特開平9-258469号公報

【特許文献3】特許第3699935号公報

【特許文献4】特開2003-268164号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、画像上の黒点が発生せず、厳しいレベルのゴーストに対する要求を達成し得る電子写真感光体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記従来技術および課題について鋭意検討した結果、本発明者らは下記に示す本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、支持体、該支持体上に形成された中間層、及び該中間層上に形成された感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、

(i) けん化度が70%以上89%以下であり、かつ、重合度が1000以下であるポリビニルアルコール（以下PVAと記す）および金属酸化物粒子を溶剤に分散させて分散液を調製する工程、

(ii) 該分散液に樹脂バインダーを添加して中間層用塗布液を調製する工程、および
(iii) 該中間層用塗布液の塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて該中間層を形成する工程

を含む電子写真感光体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法により作製された電子写真感光体は、画像上の黒点の発生が抑制され、厳しいレベルのゴーストに対する要求を達成することが可能である。加えて、本発明の製造方法の過程で調製された中間層塗布液は、優れた液安定性を示すため、高温の環境下においても長期保存が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の製造方法で製造された電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図2】ゴースト評価用印字のハーフトーン部を形成する1ドット桂馬パターン画像を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の電子写真用感光体について詳細に説明する。

本発明の特徴は、支持体上に形成された中間層及び感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、該中間層は、けん化度が70%以上89%以下であり、重合度が1000以下であるPVAを金属酸化物粒子と共に溶剤に分散させ、その後バインダー樹脂を添加して調製した中間層用塗布液を用いて中間層を製造することにある。

【0017】

本発明において中間層を構成する材料としては、金属酸化物、PVA、樹脂バインダーの3つが挙げられるが、液安定性、黒点、およびゴーストという特性は、金属酸化物の種類および粒径、PVAのけん化度および重合度、ならびに樹脂バインダーの種類により変化し、適正な範囲の材料・分散方法を用いることが重要である。

【0018】

PVAは酢酸ビニル樹脂中の構造であるカルボキシル基をけん化し、水酸基に変えた樹脂であり、水酸基の比率をけん化度として表している。本発明で用いられるPVAはけん化度が70%以上89%以下である。さらにPVAの重合度が1000以下である。好ましくは、PVAの重合度は500以下であることが良い。

【0019】

上記範囲を満たすPVAを用いることで本発明の効果を奏する詳細は不明であるが、以下のように考えられる。

本発明において、PVAは金属酸化物と共に溶剤に分散させられるが、金属酸化物と共に分散されたPVAは吸着もしくは相互作用により金属酸化物の表面付近に存在している。けん化度が高い場合、PVAの水酸基が多いため、PVA同士の水素結合性が高く、P

10

20

30

40

50

V Aと金属酸化物との相互作用は小さくなる。また、けん化度が小さい場合、P V Aと金属表面の水酸基との相互作用を起こす確率自体が低くなる。従って、けん化度70%～89%が適切な範囲となっていると推定している。また、重合度高い場合には、P V Aが複数の粒子にまたがり吸着し、凝集しやすいため、重合度は1000以下である必要がある。

。なお、本発明のP V Aのけん化度は、J I S K 0070-1992に基づき測定することができる。また、重合度は、J I S K 6726に準拠し、測定することができる。

【0020】

本発明に用いられる金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化銅、酸化マンガン、アンチモンドープ酸化スズ、インジウムドープ酸化スズ、アルミニウムドープ酸化スズ、これらの金属酸化物の2種以上の混合物又は複合酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物のなかでは酸化チタン、酸化スズが好ましい。また、金属酸化物の1次粒径が15nm以下であることが好ましく、さらには1次粒径が10nm未満であることがより好ましい。

【0021】

本発明の金属酸化物の1次粒径は、T E M（透過型電子顕微鏡）観察によりそれぞれ適切な倍率で測定される。1次粒径は二次凝集した粒子を除いた1次粒子のみを100個観察し、その投影面積を求め、得られた面積の円相当径を計算して体積平均粒径を求め、それを平均粒径とした。分散粒径は、Malvern Instrument Ltd社製、Zetasizer Nano ZS光散乱粒度分布計（MODEL ZEN3600）を用い、測定温度25℃でのZ平均粒子径の値を用いている。

【0022】

本発明の電子写真感光体の製造方法において用いられる中間層用塗布液は、上記P V Aを上記金属酸化物粒子と共に溶剤に分散させ、その後に後述する樹脂バインダーを添加することで調製する。上述のとおり、P V Aと金属酸化物粒子を先に溶剤に分散させることで、P V Aが金属酸化物粒子の表面付近に存在し、黒点およびゴーストを抑制するという本発明の効果を発揮する。

分散の方法は特段限定されず、既知のミキサーやシェーカーを用いることができる。また、分散時間も適宜選択することができるが、通常1～48時間分散することが好ましい。

分散させる溶剤についても特段限定されず、水、アルコールなどの水性溶剤、およびその他有機溶剤を、後述する樹脂との関係において用いることができるが、ポリオレフィン樹脂を用いる場合には、水性溶剤が好ましく用いられる。

【0023】

本発明の中間層用塗布液は、P V Aと金属酸化物粒子を溶剤に分散させる前に、金属酸化物粒子の分散粒径を、金属酸化物粒子の1次粒径の10倍以内とすることが好ましい。このように分散粒径を調整した金属酸化物を用いて、P V Aと共に溶剤に分散させることで、本発明の効果がより一層発揮される。

金属酸化物の分散粒径を予め所望の粒径に調整する方法としては、金属酸化物粒子を前分散させることが挙げられる。前分散は、溶剤に金属酸化物粒子を添加し、既知のミキサーやシェーカーを用いて行うことができる。前処理の処理時間を調整することで、金属酸化物の分散粒径を調整することができ、本発明では、前分散による金属酸化物粒子の分散粒径を、金属酸化物粒子の1次粒径の10倍以内となるように、前分散を行うことが好ましい。

【0024】

また、本発明で用いられる金属酸化物粒子は、中間層用塗布液全体における体積比率（%）は25～80%であることが好ましい。また、本発明で用いられるP V Aと金属酸化物の含有比は、体積比率で1：6～1：30とすることが好ましい。

【0025】

本発明の中間層用塗布液は、PVAと金属酸化物粒子を溶剤に分散させ、この分散液に後述する樹脂バインダーを加えて調製する方法、結着樹脂をその軟化点以上の高温に保持することにより熔融状態とし、上記PVAと金属酸化物粒子の分散液を加えて調製する方法、結着樹脂を溶剤中で加熱攪拌して分散体とし、上記PVAと上記金属酸化物粒子の分散液を加えて調製する方法により、調製することができる。

【0026】

上記調製した中間層用塗布液は、後述する導電性支持体に塗布され、中間層を形成する。本発明における中間層の膜厚は0.2～15μmであることが好ましく、0.3～6μmであることがより好ましい。

10

【0027】

本発明の中間層塗布液の調製で用いられる樹脂バインダーとしては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタンおよびポリエーテルウレタンなどの熱可塑性樹脂やメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。本発明においてポリオレフィン、ポリアミド、ポリブチラールが好ましく、より好ましくは下記に示したポリオレフィン樹脂である。

【0028】

本発明の中間層塗布液の調製で好ましく用いられるポリオレフィン樹脂は、下記(A1)、(A2)および(A3)を有し、(A1)、(A2)および(A3)の質量比が下記

20

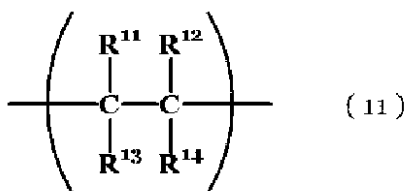
$$0.01 \leq (A2) / \{ (A1) + (A2) + (A3) \} \times 100 \leq 10$$

$$0.01 < \{ (A2) + (A3) \} / \{ (A1) + (A2) + (A3) \} \times 100 \leq 25$$

また、 $0.01 \leq (A2) / \{ (A1) + (A2) + (A3) \} \times 100 \leq 5$ であることがより好ましい。

(A1)：下記式(11)で示される繰り返し構造単位

【化1】

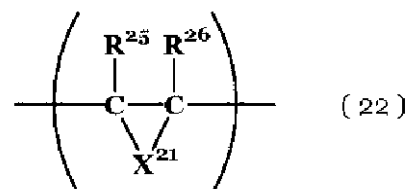
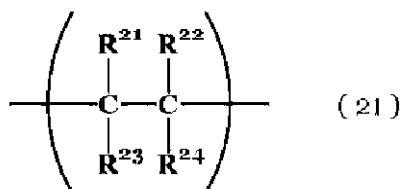


30

(式(11)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基を示す。)

(A2)：下記式(21)または(22)で示される繰り返し構造単位

【化2】



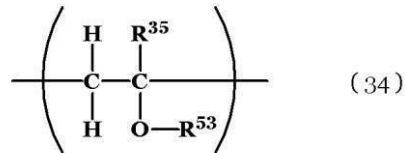
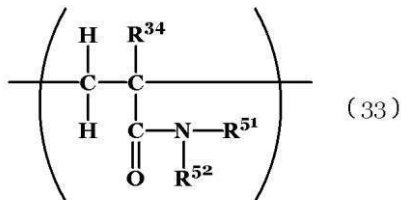
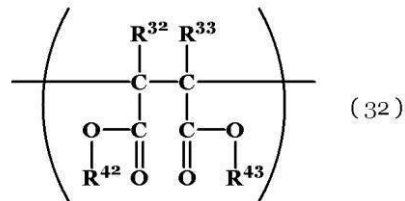
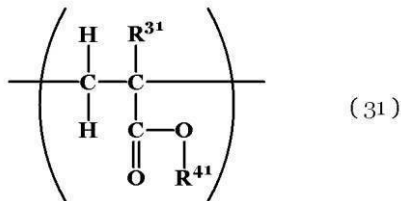
40

(式(21)および式(22)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フェニル基または $-Y^{21}COOH$ (Y^{21} は、単結合、アルキレン基またはアリーレン基を示す。)で示される1価の基を示し、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 X^{21} は、 $-Y^{22}COOCOCY^{23}-$ (Y^{22} および Y^{23} は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基またはアリーレン基を示す。)で示される2価の基を示す。ただし、 $R^{21} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つは $-Y^{21}COOH$ で示される1価の基である。)

50

(A 3) : 下記式 (31)、式 (32)、式 (33) または式 (34) で示される繰り返し構造単位

【化 3】



(式 (31) ~ 式 (34) 中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{35}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{53}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。)

【0029】

ポリオレフィン樹脂中の各繰り返し構造単位 (A1) ~ (A3) は、モノマーとしてビニル基を持った化合物が重合することによりポリオレフィン樹脂中の繰り返し構造単位となる。

【0030】

繰り返し構造単位 (A1) の例であるエタンは、炭素数 2 のアルカンであるが、モノマーであるエチレンが重合することにより本発明のポリオレフィン樹脂の繰り返し構造単位 (A1) となる。

【0031】

カルボン酸基及びカルボン酸無水物基の少なくとも一方を有する繰り返し構造単位 (A2) は、(A1) 乃至 (A3) の総量に対する質量比率 (%) は、0.01 質量% 以上 10 質量% 以下であることが好ましく、0.01 質量% 以上 5 質量% 以下であることがより好ましい。

【0032】

上記 (A2) は、カルボン酸基及びカルボン酸無水物基のいずれか一方または両方を、繰り返し構造単位内に少なくとも有する化合物である。

【0033】

(A2) は、分子内 (モノマー単位内) に少なくとも 1 個のカルボン酸基およびカルボン酸無水物基の一方もしくは両方を有するモノマーの存在下の重合反応で導入することができる。具体的なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等のほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミドが挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、及び無水マレイン酸が好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

【0034】

また、上記カルボン酸基及びカルボン酸無水物基の少なくとも一方を有する化合物は、ポリオレフィン樹脂中に共重合体として含有されていることが好ましい。また、当該共重合体の形態は、特に限定されず、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられる。

【0035】

なお、上記無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物は、樹脂の乾燥状態では隣接す

10

20

30

40

50

るカルボキシル基が脱水環化した酸無水物構造を形成している。しかしながら、例えば、塩基性化合物を含有する水性媒体中では、その一部、または全部が開環してカルボン酸、あるいはその塩の構造を取りやすくなる。また、本発明において、樹脂のカルボキシル基量を基準としてカルボン酸基またはカルボン酸無水物基を有する化合物の量を規定する場合には、樹脂中のカルボン酸無水物基はすべて開環してカルボキシル基をなしていると仮定して算出する。

【0036】

上記繰り返し構造単位（A1）は、炭素－炭素2重結合を有するモノマーの存在下の重合反応で導入することができる。具体的なモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1－ブテン、1－ペンテン、1－ヘキセンのような炭素数2から6のアルケンが挙げられる。これらは単独又は混合物として用いることが可能である。この中で、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1－ブテンのような炭素数2から4のアルケンがより好ましく、エチレンが特に好ましい。

【0037】

上記繰り返し構造単位（A3）は、上記式（31）から（34）で示され、以下のビニル基を持ったモノマーが重合することで、導入することができる。

式（31）で代表される（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルのような（メタ）アクリル酸エステル類。

式（32）で代表されるマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルのようなマレイン酸エステル類。

式（33）で代表される（メタ）アクリル酸アミド類。

式（34）で代表されるメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルのようなアルキルビニルエーテル類及びビニルエステル類を塩基性化合物でケン化して得られるビニルアルコール。

なお、これらの化合物は単独又は混合物として用いることもできる。この中で、式（31）で示される（メタ）アクリル酸エステル類が好ましく、アクリル酸メチル、又はアクリル酸エチルがより好ましい。

【0038】

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂は、エチレン、（メタ）アクリル酸メチル又は（メタ）アクリル酸エチル、及び無水マレイン酸からなる三元共重合体を含むことが特に好ましい。当該三元共重合体の具体例として、エチレン－アクリル酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体またはエチレン－メタクリル酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体が挙げられる。

【0039】

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂には、上述以外の他のくり返し構造が、本発明の効果を阻害しない程度に、含有されていても良い。他のモノマーの具体例として、ジエン類、（メタ）アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル類、ハロゲン化ビリニデン類、一酸化炭素、二硫化炭素が挙げられる。なお、上記ポリオレフィン樹脂における、上記くり返し構造（A1）、（A2）及び（A3）の総量の質量比率（％）は90％～100％であることが好ましい。

【0040】

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂の分子量は特に限定されず、また、その合成法も特に限定されない。上記ポリオレフィン樹脂は、例えば、ポリオレフィン樹脂を構成するモノマーをラジカル発生剤の存在下、高圧ラジカル共重合して得ることが可能である。

また、具体的なポリオレフィン樹脂の合成方法としては、「新高分子実験学2 高分子の合成・反応（1）」の第1章～第4章（共立出版株式会社）、特開2003-105145号公報、特開2003-147028号公報などに記述された公知の方法を用いることが可能である。

【0041】

本発明において、樹脂の特性は以下の方法によって測定または評価した。

(1) オレフィン樹脂中の(A2)の含有量

オレフィン樹脂の酸価をJIS K5407に準じて測定し、その値から不飽和カルボン酸の含有量(グラフト率)を次式から求めた。

不飽和カルボン酸ユニットの含有量(質量%) = (グラフトした不飽和カルボン酸の質量) / (原料オレフィン樹脂の質量) × 100

(2) (A2)以外の樹脂の構成

オルトジクロロベンゼン(d4)中、120℃にて¹H-NMR、¹³C-NMR分析(バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッド社製、300MHz)を行って求めた。¹³C-NMR分析では定量性を考慮したゲート付きデカップリング法を用いて測定した。

10

【0042】

本発明に用いられる導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、金、鉄のような金属または合金、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラスのような縁性支持体上にアルミニウム、銀、金等の金属あるいは酸化インジウム、酸化スズのような導電材料の薄膜を形成したもの、カーボンや導電性フィラーを樹脂中に分散し導電性を付与したものが挙げられる。また、導電性支持体の形状は特に制約はなく必要に応じて板状、ドラム状、ベルト状のものが用いられる。

【0043】

これらの導電性支持体表面は、電気的特性改善あるいは密着性改善のために、陽極酸化等の電気化学的な処理や、アルカリリン酸塩、又はリン酸やタンニン酸を主ユニットとする酸性水溶液に金属塩の化合物若しくはフッ素化合物の金属塩を溶解してなる溶液を用いた化学的な処理が施されていても良い。

20

【0044】

また、単一波長のレーザー光などを用いたプリンターに本感光体を用いる場合には、干渉縞を抑制するために導電性支持体はその表面を適度に荒らしておくことが好ましい。すなわち、当該導電性支持体としては、表面をホーニング、ブラスト、切削、電解研磨により処理された導電性支持体、又は、アルミニウム若しくはアルミニウム合金の支持体上に導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜を有する導電性支持体であることが好ましい。

【0045】

上記ホーニング処理としては、乾式及び湿式での処理方法があるがいずれを用いてもよい。湿式ホーニング処理は、水のような液体に粉末状の研磨剤を懸濁させ、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、表面粗さは吹き付け圧力、速度、研磨剤の量、種類、形状、大きさ、硬度、比重及び懸濁温度により制御することができる。

一方、乾式ホーニング処理は、研磨剤をエアにより、高速度で支持体表面に吹き付けて粗面化する方法であり、湿式ホーニング処理と同様の方法で表面粗さを制御することができる。湿式または乾式ホーニング処理に用いる研磨剤としては、炭化ケイ素、アルミナ、鉄、ガラスビーズの粒子があげられる。

30

【0046】

上記導電性金属酸化物及び結着樹脂からなる導電性皮膜をアルミニウム若しくはアルミニウム合金の支持体上に塗布し導電性支持体とする方法では、導電性皮膜中にはフィラーとして、導電性微粒子からなる粉体を含有することが好ましい。この方法では、導電性微粒子を皮膜中に分散させることでレーザー光を乱反射させ干渉縞を防ぐと共に塗布前の支持体の傷や突起を隠蔽する効果もある。

40

【0047】

当該導電性微粒子としては、酸化亜鉛、酸化チタン、及び硫酸バリウムが用いられる。また、必要に応じて、この導電性微粒子に酸化錫などで導電性被覆層を設けることにより、フィラーとして適切な比抵抗とすることも可能である。上記導電性微粒子の比抵抗は0.1~1000Ωcmが好ましく、1~1000Ωcmがより好ましい。

【0048】

50

本発明において、導電性微粒子の比抵抗は、三菱化学社製の抵抗測定装置ロレスタAP (L o r e s t a A p) を用いて測定した。測定対象の導電性微粒子は、 500 kg/cm^2 の圧力で固めてコイン状のサンプルとして上記測定装置に装着した。

【0049】

また、上記導電性微粒子の平均粒径は $0.05\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.07\sim0.7\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。本発明において、導電性微粒子の平均粒径は遠心沈降法により測定した値である。

【0050】

さらに、フィラーとしての上記導電性微粒子の含有量は、導電性皮膜に対して $1.0\sim90$ 質量%であることが好ましく、 $5.0\sim80$ 質量%であることがより好ましい。当該導電性被膜には、必要に応じてフッ素あるいはアンチモンを含有してもよい。

【0051】

上記導電性皮膜に用いられる結着樹脂としては、例えばフェノール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、ポリビニールアセタール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂あるいはポリエステルが挙げられる。これらの樹脂は単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの樹脂を用いた場合、上記導電性皮膜の支持体に対する接着性が良好であると共に、導電性微粒子の分散性を向上させ、かつ成膜後の耐溶剤性が良好となることから好ましい。上記樹脂の中でも特にフェノール樹脂、ポリウレタン及びポリアミド酸が好ましい。

【0052】

上記導電性皮膜は、例えば、浸漬あるいはマイヤーバーによる溶剤塗布で形成することができる。導電性皮膜の厚みは、 $0.1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、導電性皮膜の体積抵抗率は、 $1.0\times10^5\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上 $1.0\times10^{13}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\times10^5\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上 $1.0\times10^{12}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下であることがより好ましい。

【0053】

本発明において、体積抵抗率は、アルミニウム板上に測定対象の導電性皮膜を塗布し、更にこの皮膜上に金の薄膜を形成して、アルミニウム板と金薄膜の両電極間を流れる電流値を、pAメーターを用いて測定して求めた。更に、導電性皮膜は、表面性を高めるためにレベリング剤を添加してもよい。

【0054】

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体、該導電性支持体上に設けられた中間層、及び、該中間層に接して設けられた感光層を有する。本発明の電子写真感光体において、導電性支持体上には、中間層及び感光層がこの順に形成されることが好ましい。上記感光層としては、単層構成と積層構成のものが知られている。積層構成の感光層は、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を含んでなることが好ましい。

【0055】

上記電荷発生層は、電荷発生物質、及び結着樹脂等のその他の成分を含有して形成されることが好ましい。当該電荷発生層は、例えば、結着樹脂を溶剤に溶解し、これに電荷発生物質を加え、該電荷発生物質を分散して得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。電荷発生物質の分散の際には、サンドミルやボールミルのようなメディア型分散機や、液衝突型分散機などの分散機を用いることができる。

【0056】

上記電荷発生物質としてピリリウム系染料、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノロン系顔料、ピラトロン系顔料、アゾ系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料及びキノシアニン系染料などが挙げられる。上記フタロシアニン系顔料としては、無金属フタロシアニンや、オキシチタニウムフタロシアニン、ヒドロキシフタロシアニン、および、クロロガリウムなどのハロゲン化ガリウムフタロシアニンが挙げられる。これらの電荷発生物質は単独又は混合物として用いる

こともできる。

【0057】

上記電荷発生層において、フタロシアニン系顔料とフタロシアニン系顔料以外の電荷発生物質を混合して用いる場合、フタロシアニン系顔料以外の電荷発生物質は、全電荷発生物質に対して50質量%まで含有させることも可能である。この場合、フタロシアニン系顔料以外の電荷発生物質として、例えば、ピリリウム、チアピリリウム系染料、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクリドンおよび非対称キノシアニン系の各顔料が挙げられる。

【0058】

上記電荷発生層は、上記電荷発生物質を質量比で0.3～4倍量の結着樹脂、及び溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルまたは液衝突型高速分散機を使用して十分分散した溶液を塗布、乾燥させて形成される。

上記結着樹脂としては、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルメタクリレート樹脂、ポリビニルアクリレート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂、メラミン樹脂挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中で、ブチラール樹脂が特に好ましい。電荷発生層の膜厚は、0.01～2μmが好ましく、0.05～0.3μmがより好ましい。

【0059】

上記電荷輸送層は、分子分散状態の電荷輸送性物質と結着樹脂とを含有しており、成膜性を有する結着樹脂と下記のような電荷輸送物質を溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成されることが好ましい。

【0060】

電荷輸送物質としては、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、ベンジジン系化合物、トリアリールアミン系化合物、トリフェニルアミンあるいはこれらの化合物から成る基を主鎖または側鎖に有するポリマーが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0061】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸エステル、ポリアリレート、ポリサルホンおよびポリスチレンが挙げられるがこれらに限定される訳ではない。これらの中で、ポリカーボネートやポリアリレートが特に好ましい。電荷輸送層の膜厚、1～50μmが好ましく、3～30μmがより好ましい。

【0062】

次に、図1に本発明の製造方法で製造した電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ、及び該プロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す。

図1において、1はドラム状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。

回転駆動される電子写真感光体1の周面は、帯電手段3（一次帯電手段）により、負の所定電位に均一に帯電され、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）から出力される露光光（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。帯電手段3に印加する電圧は、直流成分に交流成分を重ねた電圧、又は直流成分のみの電圧のどちらでもよいが、本発明においては直流成分のみを印加する帯電手段を用いた。

【0063】

電子写真感光体1の周面に形成された静電潜像は、現像手段5のトナーにより現像されてトナー画像となる。次いで、電子写真感光体1の周面に形成担持されているトナー画像が、転写手段6（転写ローラー）からの転写バイアスによって順次転写されていく。転写

材 7（紙など）は、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体 1 と転写手段 6 との間（当接部）に電子写真感光体 1 の回転と同期して取り出されて給送される。

トナー画像の転写を受けた転写材 7 は、電子写真感光体 1 の周面から分離されて定着手段 8 へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0064】

トナー像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9（クリーニングブレード）によって転写残りの現像剤（トナー）の除去を受けて清浄面化され、繰り返し画像形成に使用される。

なお、転写手段として、例えば、ベルト状やドラム状などの中間転写体を用いた中間転写方式の転写手段を採用してもよい。

図 1 では、電子写真感光体 1 と、帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 とを一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段 12 を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 11 としている。

【実施例】

【0065】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下の配合における部数及び％は特に説明が無い場合は質量部及び質量％である。

【0066】

下記表 1 に示したポリオレフィン樹脂を用い、下記記載の方法で電子写真感光体を作製した。なお下記表 1 は、重合することにより繰り返し構造単位（A1）、（A2）、（A3）となる重合前のモノマー種の名称で示してある。

【0067】

【表 1】

樹脂	(A1)のポリオレフィン中の質量比率	(A1)となる重合前のモノマー種	(A2)のポリオレフィン中の質量比率	(A2)となる重合前のモノマー種	(A3)のポリオレフィン中の質量比率	(A3)となる重合前のモノマー種
B-1	3.00	無水マレイン酸	79.00	エチレン	18.00	エチルアクリレート
B-2	1.00	無水マレイン酸	81.00	エチレン	18.00	エチルアクリレート
B-3	5.00	無水マレイン酸	79.00	エチレン	16.00	エチルアクリレート
B-4	0.01	無水マレイン酸	77.00	エチレン	22.99	エチルアクリレート
B-5	7.00	無水マレイン酸	75.00	エチレン	18.00	エチルアクリレート
B-6	10.00	無水マレイン酸	80.00	エチレン	10.00	エチルアクリレート

【0068】

<実施例 1>

塩化第二スズ五水和物 0.2 モルを 200 ml の水に溶解して 0.5 M の水溶液とし、攪拌しながら 28% のアンモニア水を添加することで pH 1.5 の白色酸化スズ超微粒子含有スラリーを得た。得られた酸化スズ超微粒子含有スラリーを温度 70℃ まで加熱した後、温度 50℃ 前後まで自然冷却したうえで純水を加え 1 L の酸化スズ超微粒子含有スラリーとし、遠心分離器を用いて固液分離を行った。この含水固形分に 800 ml の純水を加えて、ホモジナイザーにより攪拌・分散を行った後、遠心分離器を用いて固液分離を行うことで洗浄を行った。洗浄後の含水固形分に純水を 75 ml 加えて酸化スズ超微粒子含有スラリーを調製した。得られた酸化スズ超微粒子含有スラリーにトリエチルアミンを 3

． 0 m l を加え攪拌し、透明感が出てきたところで 7 0 ° C まで昇温した後、加温をやめ自然冷却することで固形分濃度 2 0 質量 % の有機アミンを分散安定剤とする酸化スズゾル溶液を得た。

M a l v e r n I n s t r u m e n t L t d 社製、Z e t a s i z e r N a n o Z S 光散乱粒度分布計 (M O D E L Z E N 3 6 0 0) を用い、測定温度 2 5 ° C で分散粒径を測定したところ 5 n m であった。上記酸化スズゾル液を水 / イソプロピルアルコール = 8 / 2 の溶媒により 5 0 倍に希釈ガラスプレート上に滴下、乾燥させ、T E M (透過型電子顕微鏡) 観察により 1 次粒径を測定した。1 次粒径は分散粒径と同様に 5 n m であった。

【 0 0 6 9 】

10

上記酸化スズゾル溶液を 7 5 g 、 P V A (キシダ化学社製 P V A 5 0 0 、けん化度 8 9 % 、重合度 5 0 0) の 1 0 w t % の水溶液 2 . 1 6 g 、イソプロパノールを 2 3 . 5 g 、直径 1 m m (ϕ 1 m m) ガラスビーズ 1 0 0 g 加えペイントシャーカーで 1 5 時間分散を行った。樹脂バインダーとして下記に示した 2 5 w t t % のオレフィン樹脂溶液 2 g をさらに加え、攪拌後メッシュ及びフィルターでガラスビーズを除去し中間層用塗布液とした。

【 0 0 7 0 】

上記オレフィン樹脂溶液は以下の方法で調製した。

攪拌機を備えた、ヒーター付きの密閉できる耐圧 1 リットル容ガラス容器に、 7 5 . 0 g の樹脂 (B - 1) 、 6 0 . 0 g のイソプロパノール、 5 . 1 g のトリエチルアミン (以下、T E A と記す) および 1 5 9 . 9 g の蒸留水を仕込み、攪拌翼の回転速度を 3 0 0 r p m として攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。

20

そこでこの状態を保ちつつ、 1 0 分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を 1 4 0 ~ 1 4 5 ° C に保ってさらに 2 0 分間攪拌した。その後、水浴につけて、回転速度 3 0 0 r p m のまま攪拌しつつ室温 (約 2 5 ° C) まで冷却した後、 3 0 0 メッシュのステンレス製フィルター (線径 0 . 0 3 5 m m 、平織) で加圧濾過 (空気圧 0 . 2 M P a) し、乳白色の均一なポリオレフィン樹脂液を得た。

【 0 0 7 1 】

上記得られた中間層用塗布液について、液安定性の評価を行った。評価は、中間層用塗布液を室温及び温度 4 0 ° C のオープン中で保管した場合の凝集性を観察し、温度 4 0 ° C 保管で 6 ヶ月以上凝集が観察されない場合を A 、温度 4 0 ° C 保管で 3 ヶ月以上 6 ヶ月未満の期間で凝集が観察された場合を B 、温度 4 0 ° C 保管では 3 ヶ月未満の期間で凝集が観察されたが、室温保管では 3 ヶ月以上凝集が観察されない場合を C 、温度 4 0 ° C 保管では 3 ヶ月未満の期間で凝集が観察され、室温保管で 2 ヶ月以上 3 ヶ月未満の期間で凝集が観察された場合を D 、室温保管であっても 2 ヶ月未満の期間で凝集が観察された場合を E 、とした。

30

【 0 0 7 2 】

40

電子写真感光体の作製は以下のように行った。

熱間押し出しにより得た、外径 ϕ 2 4 m m 、内径 ϕ 2 8 . 5 m m 、長さ 2 5 7 m m のアルミニウム素管 (E D 管 : J I S - A 3 0 0 3) を準備した。

酸化スズで形成された被覆層を有する硫酸バリウム微粒子からなる粉体 (被覆率 5 0 質量 % 、粉体比抵抗 7 0 0 $\Omega \cdot c m$) 1 2 0 質量部とレゾール型フェノール樹脂 (商品名 : ブライオーフェン J - 3 2 5 、大日本インキ化学工業 (株) 製、固形分 7 0 %) 7 0 質量部と 2 - メトキシ 1 - プロパノール 1 0 0 質量部とからなる溶液を調製し、ボールミルを用いて約 2 0 時間、粉体を分散し、導電性粒子樹脂分散層用塗布液を調製した (この塗布液に含有する粉体の平均粒径は 0 . 2 2 μm であった) 。

【 0 0 7 3 】

50

この液を上記アルミニウム素管上に浸漬コーティング法によって塗布し、温度140℃で30分間加熱硬化することにより、膜厚が15μmの導電性粒子樹脂分散層を形成し、これを導電性支持体とした。

この導電性支持体上に上記中間層用の塗布液を浸漬塗布法で塗布し、温度120℃で10分間乾燥し、膜厚が0.6μmの中間層を形成した。

【0074】

次に、電荷発生材料としてのヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶20質量部に、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：BX-1、積水化学工業株式会社製）10質量部、及びシクロヘキサノン350質量部を加え、1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで3時間分散し、これに酢酸エチル1200質量部を加えて希釈し、電荷発生層用塗布液を得た。自然／遠心沈降式粒度分布測定装置（CAPA-700、堀場製作所（株）製）を用いて測定された電荷発生層用塗布液の電荷発生材料の分散粒径は0.15μmであった。中間層上に、この電荷発生層用の塗布液を浸漬塗布し、温度100℃で10分間乾燥して、膜厚が0.18μmの電荷発生層を形成した。

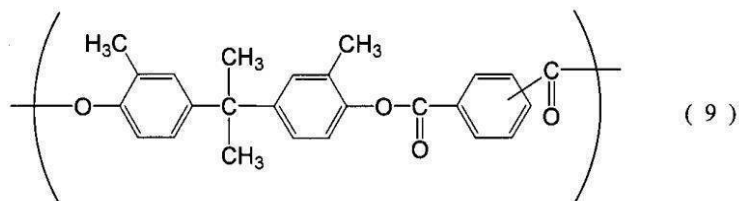
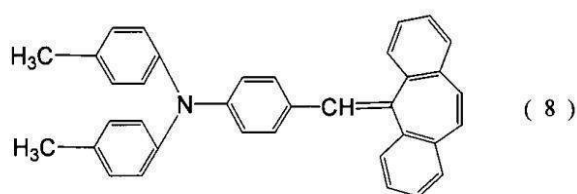
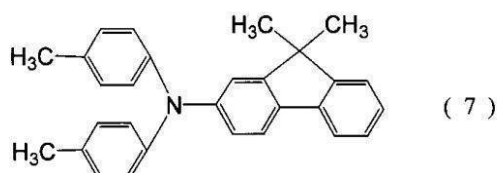
【0075】

次に、下記構造式（7）で示される化合物7質量部、下記構造式（8）で示される化合物を1質量部、及び、下記構造式（9）で示される構成単位を有するビスフェノールC型ポリアリレート樹脂（重量平均分子量[Mw]110000）10質量部を、モノクロルベンゼン50質量部及びジクロルメタン10質量部からなる混合溶媒に溶解し、電荷輸送層用塗布液を調製した。

この塗布液を上記電荷発生層上に浸漬塗布法で塗布し、温度110℃で1時間乾燥して、膜厚18μmの電荷輸送層を形成した。こうして電子写真感光体を作製した。

【0076】

【化4】



【0077】

電子写真感光体の評価法は以下の通りである。上記作製した電子写真感光体を、ヒューレットパッカード（株）製カラーレーザープリンター、レーザージェット3550改造機（一次帯電：ローラー接触DC帯電、暗部電位-500V、明部電位-100V、プロセススピード90mm/秒）を用い、温度23℃/湿度50%RHの常温常湿下で黒点評

価を行った。また、同様の条件で、画像濃度4%画像において3000枚画像を出力した後、ゴースト画像の評価を行った。

【0078】

ゴースト画像は、マゼンタ、シアン、イエロー、黒のそれぞれ単色で作成し、例えば、黒の場合は、図2に示すように、画像の先頭部に黒い四角の画像を出した後、1ドット桂馬パターンでハーフトーン画像を作成した。画像作成の順番は、1枚目にベタ白画像をとり、その後上記ゴースト画像を連続5枚とり、次に、ベタ黒画像を1枚とった後に再度ゴースト画像を5枚とり、計10枚のゴースト画像で評価を行った。

【0079】

ゴースト画像評価は、
ゴースト現象が全く観察されない場合をA、
評価した画像のうち5枚以下でかすかにゴースト現象が観察される場合をB、
評価した画像すべてにおいてかすかにゴースト現象が観察される場合はC、
ゴースト現象が観測されるが高画質を要求されない場合には問題ないレベルをD、
ゴースト現象がはっきり観測されるレベルをE
とした。結果を表2に示す。

10

【0080】

黒点評価は光沢紙を用いてベタ白画像を1枚出力し、目視にてポチ（黒点）の数の確認を行ない、A～Eのランク付けを行なった。

ランクAは黒ポチが全く見られず、ランクEは全面に黒ポチが見られる状態である。ランクDまでは画像上許容される範囲であり、ランクDは画像上、電子写真感光体1周分に換算して、 $\phi 0.3\text{ mm}$ 以下の黒ポチが5～10個存在する程度のものである。ランクCは $\phi 0.3\text{ mm}$ 以下の黒ポチが3～4個存在する程度のものであり、ランクBは $\phi 0.3\text{ mm}$ 以下の黒ポチが1～2個存在する程度のものである。結果を表2に示す。

20

【0081】

<実施例2>

ポリオレフィン樹脂としてB-1にかえてB-2を用いた以外は実施例1と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0082】

<実施例3>

ポリオレフィン樹脂としてB-1にかえてB-3を用い、PVAとしてけん化度88%、重合度300のPVA203（株式会社クラレ製）を用いた以外は実施例1と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

30

【0083】

<実施例4>

ポリオレフィン樹脂としてB-1にかえてB-4を用いた以外は実施例1と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0084】

<実施例5>

金属酸化物粒子として酸化スズに変えて、TS-020（テイカ株式会社製、ルチル型酸化チタン分散液、固形分20wt%）を45g用いた以外は実施例1と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。なお、金属酸化物粒子の1次粒径、分散粒径とも8nmであった。

40

【0085】

<実施例6>

ポリオレフィン樹脂としてB-1にかえてB-5を用いた以外は実施例1と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0086】

<実施例7>

ポリオレフィン樹脂としてB-1にかえてB-6を用いた以外は実施例1と同様に中間

50

層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0087】

<実施例8>

ポリオレフィン樹脂としてB-1にかえてB-5を用いた以外は実施例5と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0088】

<実施例9>

樹脂バインダーとしてポリオレフィン樹脂に変えてポリアミドCM8000（東レ株式会社製）を用い、樹脂バインダーの添加量をその10wt%のメタノール溶液5gとし、金属酸化物粒子として酸化スズに変えて、TS-024（テイカ株式会社製、ルチル型酸化チタン分散液、固形分20wt%）を45g用いた以外は実施例1と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。なお、金属酸化物粒子の1次粒径、分散粒径とも9nmであった。

【0089】

<実施例10>

中間層用塗布液の調製を次のように行った。金属酸化物粒子としてMT150A（テイカ株式会社製、ルチル型酸化チタン、1次粒径15nm）を10g用い、メタノール90g、1mmφガラスビーズ100gを混合しペイントシェーカーで24時間分散を行いメッシュ及びフィルターでろ過し、金属酸化物粒子分散液とした。なお、金属酸化物粒子の1次粒径は15nm、分散粒径は145nmであった。

上記分散液85g、PVA（キシダ化学社PVA500、けん化度89%、重合度500）の10wt%の水溶液2.16g、イソプロピルアルコールを23.5g、1mmφガラスビーズ100g加えペイントシェーカーで15時間、再度分散を行った。この再分散液にポリアミドCM8000（東レ株式会社製）の10wt%のメタノール溶液5gを加え中間層用塗布液とした。その他は、実施例1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。

【0090】

<実施例11>

金属酸化物粒子分散液作製時の分散時間を24時間から10時間にした以外は実施例10と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。なお、金属酸化物粒子の1次粒径は15nm、分散粒径は185nmであった。

【0091】

<実施例12>

金属酸化物粒子としてCP002（テイカ株式会社、酸化スズ粒子、1次粒径35nm）を用いた以外は実施例10と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。なお、金属酸化物粒子の1次粒径は35nm、分散粒径は400nmであった。

【0092】

<実施例13>

金属酸化物粒子としてMZ500（テイカ株式会社、酸化亜鉛粒子、1次粒径25nm）を用いた以外は実施例12と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。なお、金属酸化物粒子の1次粒径は25nm、分散粒径は200nmであった。

【0093】

<実施例14>

けん化度80%、重合度180のPVAを用いた以外は実施例13と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0094】

<実施例15>

けん化度89%、重合度800のPVAを用いた以外は実施例11と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0095】

10

20

30

40

50

<実施例 16>

けん化度 89%、重合度 1000 の PVA を用いた以外は実施例 11 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0096】

<実施例 17>

けん化度 70%、重合度 1000 の PVA を用いた以外は実施例 11 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0097】

<実施例 18>

けん化度 70%、重合度 1000 の PVA を用いた以外は実施例 13 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0098】

<比較例 1>

けん化度 89%、重合度 1000 の PVA を用い、PVA 水溶液を金属酸化物粒子と共に溶剤に分散させる工程を行わなかった以外は実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0099】

<比較例 2>

けん化度 99%、重合度 1000 の PVA を用いた以外は実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0100】

<比較例 3>

けん化度 65%、重合度 1000 の PVA を用いた以外は実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0101】

<比較例 4>

けん化度 89%、重合度 1700 の PVA を用いた以外は実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した

【0102】

<比較例 5>

PVA の代わりにポリビニルブチラル樹脂（BL-1、積水化学社製）を用いた以外は、実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0103】

<比較例 6>

PVA の代わりにポリアミド CM8000（東レ株式会社製）を用いた以外は、実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。

【0104】

<比較例 7>

PVA の代わりにアルキドメラミン樹脂（ベッコライト M6401-50、大日本インキ化学（株）製）を用いた以外は、実施例 1 と同様に中間層用塗布液及び電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表 2 に示す。

【0105】

10

20

30

40

【表 2】

	液安定性	黒点	ゴースト
実施例1	A	A	A
実施例2	A	A	A
実施例3	A	A	A
実施例4	A	A	A
実施例5	A	A	A
実施例6	A	B	A
実施例7	A	B	A
実施例8	A	B	A
実施例9	B	B	C
実施例10	B	C	C
実施例11	C	C	C
実施例12	C	C	C
実施例13	C	C	D
実施例14	C	C	D
実施例15	D	C	D
実施例16	D	C	D
実施例17	D	C	D
実施例18	D	C	D
比較例1	D	E	E
比較例2	E	D	E
比較例3	D	D	E
比較例4	E	E	E
比較例5	D	E	E
比較例6	D	D	E
比較例7	E	—	—

10

20

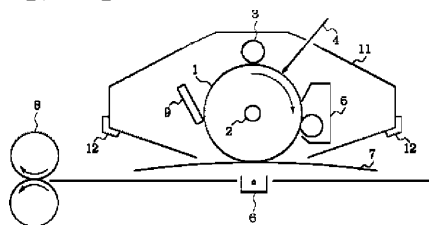
【符号の説明】

【0106】

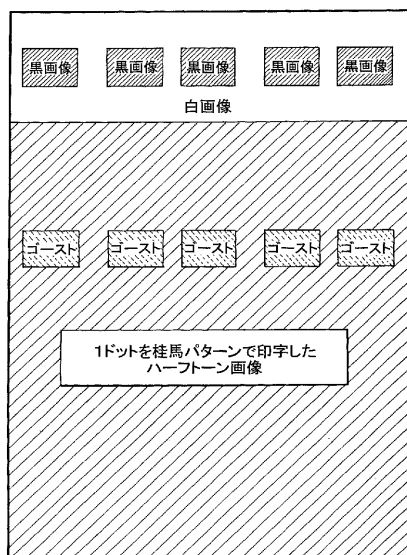
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 11 プロセカートリッジ
- 12 レール

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 長坂 秀昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 関戸 邦彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 高木 進司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 関谷 道代
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 丸山 晃洋
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開昭63-18361 (JP, A)
特開昭58-209748 (JP, A)
特開昭57-81269 (JP, A)
特開昭63-131147 (JP, A)
特開昭63-234261 (JP, A)
特開2003-149845 (JP, A)
特開平2-47666 (JP, A)
特開平2-212853 (JP, A)
特開2003-119328 (JP, A)
特開2003-268164 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/00-5/16