

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)

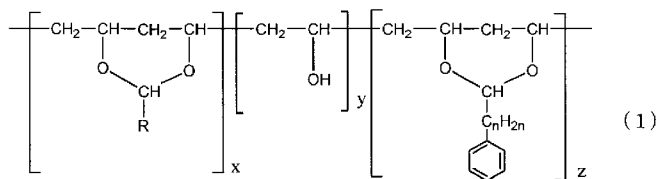


(10) 国際公開番号
WO 2012/111672 A1

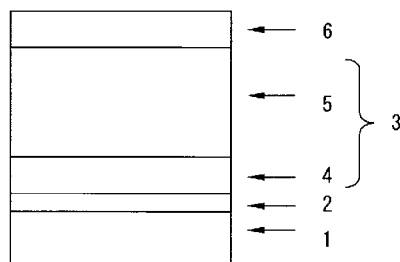
- (51) 国際特許分類:
G03G 5/06 (2006.01) *G03G 5/05* (2006.01)
G03G 5/00 (2006.01) *G03G 5/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053410
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 14 日(14.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
PCT/JP2011/053186 2011 年 2 月 15 日(15.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士電機株式会社 (Fuji Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 根橋 和希 (NEBASHI Kazuki) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 信二郎 (SUZUKI Shinjiro) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 北川 清三 (KITAGAWA Seizou) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置



[図1]



(57) Abstract: Provided is an electrophotographic photoreceptor that exhibits high transfer resistance and excellent memory and electric properties. Also provided are a method for producing said electrophotographic photoreceptor, and an electrophotographic device. The electrophotographic photoreceptor is provided with an undercoat layer (2) and a photosensitive layer (3) which are disposed on a conductive base (1) in said order. The photosensitive layer (3) contains at least a phthalocyanine compound as the electric charge generating material, and contains, as the resin binder, a polyvinyl acetal resin comprising a repeating unit represented by general formula (1). (In formula (1), R represents a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, or a propyl group; x, y, and z each represent the mol% of the respective structural units and x+y+z=100; n represents an integer between 1 and 5; the acetylation degree (x+z) is 76 to 99 mol%; and the mol ratio (x:z) of the structural units is 95 to 50:5 to 50.)

(57) 要約:

[続葉有]



高転写耐性、高メモリ特性および良好な電気特性を有する電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置を提供する。導電性基体 1 上に下引き層 2 および感光層 3 を順次備える電子写真用感光体である。感光層 3 が、電荷発生材料として少なくともフタロシアニン化合物を含有し、かつ、樹脂バインダーとして、下記一般式 (1) で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含む。

(式 (1) 中、R は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基のいずれかであり、 x 、 y 、 z はそれぞれ各構造単位の mol % を示し、 $x + y + z = 100$ であり、 n は 1 ～ 5 の整数であり、アセタール化度 ($x + z$) が 76 ～ 99 mol % であって、かつ、構造単位のモル比 ($x : z$) が 95 ～ 50 : 5 ～ 50 である)

明 細 書

発明の名称：

電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真方式のプリンターや複写機、ファクシミリなどの電子写真装置に用いられる、有機材料を含む感光層を有する電子写真用感光体（以下、単に「感光体」とも称する）、その製造方法および電子写真装置に関する。特に、本発明は、感光層の構成材料である樹脂バインダーの改良により、優れた画像特性および電気特性を有する積層型および単層型の電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置に関する。

背景技術

[0002] 一般に、電子写真用感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能、光を受容して電荷を発生する機能、および、同じく光を受容して電荷を輸送する機能が要求される。かかる電子写真用感光体としては、主として電荷発生に寄与する層と、暗所での表面電荷の保持および光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層した、いわゆる積層型感光体と、一つの層でこれらの機能を併せ持った、いわゆる単層型感光体とがある。

[0003] これらの電子写真用感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えば、カールソン法が適用される。この方式での画像形成は、暗所での感光体への帯電と、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵等に対応した露光による静電潜像の形成と、形成された静電潜像のトナーによる現像と、現像されたトナー像の紙等の支持体への転写および定着とにより行われる。トナー像転写後の感光体は、残留トナーの除去や除電等を行った後に、再使用に供される。

[0004] 上述の電子写真用感光体としては、セレン、セレン合金、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウム等の無機光導電性材料を用いたものがあるが、近年、無機系光導電性材料に比べて熱安定性や成膜性等において利点がある有機光導電

性材料を、樹脂バインダー中に分散させて感光層を形成したものが実用化されている。このような有機光導電性材料としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、9,10-アントラセンジオールポリエステル、ピラゾリン、ヒドラゾン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン、フタロシアニンおよびビスアゾ化合物等が知られている。

[0005] 最近では、電荷発生材料を含有する電荷発生層と、電荷輸送材料を含有する電荷輸送層とを積層して感光層を形成した、前述の機能分離積層型感光体が、有機系材料の豊富さを背景として、感光層の各機能に適した材料の広い選択性に基づく大きな設計自由度を有するために、主流となってきている。

[0006] 中でも、導電性基体上に、有機光導電性材料の蒸着により成膜した層、または、樹脂バインダー中に有機光導電性材料を分散させた塗布液を用いて浸漬塗布により成膜した層を電荷発生層として、この層上に、電荷輸送機能を有する有機低分子化合物を樹脂バインダー中に分散または溶解させた塗布液を用いて浸漬塗布により形成した層を電荷輸送層とした、負帯電型感光体については、数多く製品化されている。

[0007] また、電荷発生材料と電荷輸送材料とを樹脂バインダー中に分散または溶解させて形成された単層の感光層を用いた、正帯電型感光体も多く知られている。

[0008] 近年、オフィス内のネットワーク化による印刷枚数の増加や、電子写真による軽印刷機の急発展等により、電子写真方式の印字装置には、高耐久性や高感度、高速応答性などの性能がますます求められている。また、繰り返し使用や使用環境（室温および環境）の変動による画像特性や電気特性の変動が小さいことも、強く要求されている。

[0009] さらに、最近のカラープリンターの発展や普及率の向上に伴い、印字速度の高速化や装置の小型化および省部材化が進んでおり、様々な使用環境への対応も求められている。カラープリンターでは、トナーの色重ね転写や転写ベルトの採用によって、転写電流が増大する傾向にあり、様々なサイズの用紙を印字する場合に、用紙のある部分と用紙のない部分との転写疲労差が生

じて、画像濃度差が助長される不具合がある。つまり、小サイズの下紙を多く印字した場合、下紙が通過する感光体部分（通紙部）に対し、下紙が通過しないむき出しの感光体部分（非通紙部）は、転写の影響を直に受け続けることになって、転写疲労が大きくなる。その結果、次に大サイズの下紙を印字した場合に、上記通紙部と非通紙部との転写疲労の相違により、現像部に電位差が生じて、濃度差が現れるのである。転写電流の増大により、この傾向はより顕著なものとなっている。このような状況の中、モノクロプリンターに対し、特にカラープリンターにおいて、繰り返し使用や使用環境（室温および環境）の変動による画像特性や電気特性の変動が小さく、かつ、転写回復性に優れた感光体に対する要求が顕著に高まっており、従来の技術では、これらの要求を同時に十分には満足できなくなっている。

[0010] 前述のとおり、電荷発生層は、一般的に、電荷発生材料として、フタロシアン化合物のような有機光導電性材料を樹脂バインダーに分散した分散液からなる層で形成されており、この樹脂バインダーとして、これまで種々の樹脂が検討されている。

[0011] 例えば、特許文献1や特許文献2で示されているように、ポリビニルアセタール樹脂やポリビニルブチラール樹脂は、感光体製造時の塗布液における顔料の分散性が良く、密着性にも優れていることが分かっており、特許文献3に記載されているように、ポリビニルアセタール樹脂自体の合成方法についても種々検討されている。

[0012] また、特許文献4では、ブチラール化度が異なる2種類のポリビニルブチラール樹脂と水酸基の含有量が異なる2種類のポリビニルブチラール樹脂とを特定の混合比で含有する電荷発生層が検討されており、高温高湿環境での繰り返し安定性や感度の改良に効果が見られるが、転写耐性についての検討はなされていない。

[0013] さらに、下引き層用バインダーとしてのポリアミドと電荷発生層用バインダーとしてのポリビニルブチラール樹脂との組み合わせや（特許文献5）、下引き層用バインダーとしての共重合ナイロンと電荷発生層用バインダーと

してのポリビニルブチラール樹脂との組み合わせ（特許文献6）等により、感度や繰り返し耐久性、液保管安定性の向上を図る技術も公知であるが、やはり転写耐性についての検討はなされていない。さらにまた、特許文献7には、特定の変性ポリビニルアセタール系樹脂を含有する硬化性樹脂組成物の層と基材層とからなる積層体が開示されており、フェニル基を含むポリビニルアセタール系樹脂に係る具体例（ブチル基：フェニル基＝19：59）も記載されているが、感光体に係る記載はない。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開昭62－95537号公報
特許文献2：特開昭58－105154号公報
特許文献3：特開平5－1108号公報
特許文献4：特開2006－133701号公報
特許文献5：特開昭58－30757号公報
特許文献6：特開平9－265202号公報
特許文献7：特開2001－105546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

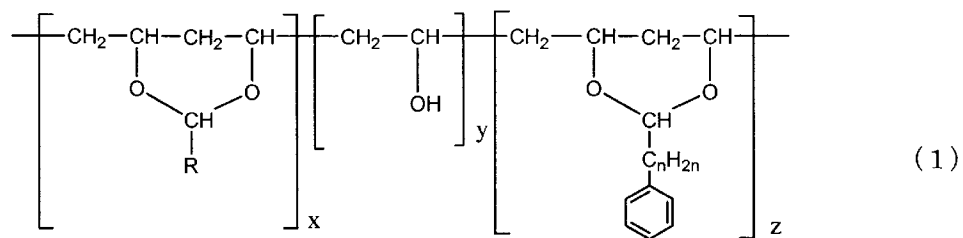
- [0015] 上述のように、ポリビニルブチラール樹脂を含むポリビニルアセタール樹脂を電子写真用感光体の感光層の構成材料として用いることは公知であり、その製法や使用方法等についても種々検討されているが、いずれも高転写耐性、高メモリ特性および良好な電気特性のすべてを十分に満足できるものではなかった。
- [0016] そこで、本発明の目的は、上記問題を解消して、高転写耐性、高メモリ特性および良好な電気特性を有する電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者は鋭意検討した結果、構成モノマーとしてフェニル基を含有するポリビニルアセタール樹脂を感光層に用いること、特に、かかるフェニル基含有単位を特定の比率で含有するポリビニルアセタール樹脂を感光層に用いることにより、上記問題を解決できることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち、本発明の電子写真用感光体は、導電性基体上に下引き層および感光層を順次備える電子写真用感光体において、

前記感光層が、電荷発生材料として少なくともフタロシアニン化合物を含有し、かつ、樹脂バインダーとして、下記一般式（１）で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とするものである。



（式（１）中、Rは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基のいずれかであり、x、y、zはそれぞれ各構造単位のmol%を示し、 $x + y + z = 100$ であり、nは1～5の整数であり、アセタール化度（ $x + z$ ）が76～99mol%であって、かつ、構造単位のモル比（ $x : z$ ）が95～50 : 5～50である）

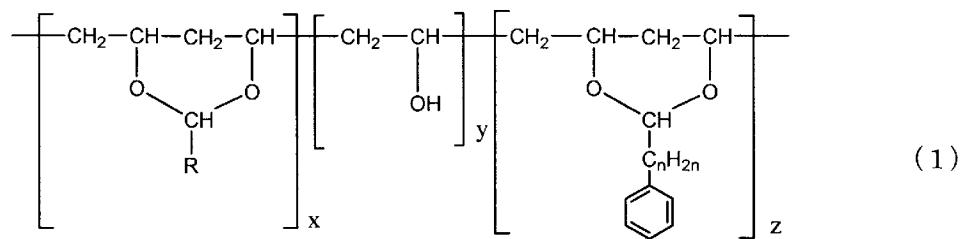
[0019] 本発明においては、前記樹脂バインダーとして、前記一般式（１）中のRがプロピル基であるポリビニルブチラール樹脂を用いることが好ましい。

[0020] 本発明において、前記フタロシアニン化合物としては、Y型オキソチタニルフタロシアニンを好適に用いることができる。また、本発明においては、前記下引き層がポリアミド樹脂を含有することが好ましい。

[0021] さらに、本発明においては、前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを含む積層型であり、かつ、該電荷発生層の樹脂バインダーとして、塩化ビニル系共重合樹脂を、該電荷発生層中の樹脂バインダーの全量に対して1～5質量%にて含有することが好ましい。

[0022] また、本発明の電子写真用感光体の製造方法は、導電性基体上に、塗布液を塗布して感光層を形成する工程を包含する電子写真用感光体の製造方法において、

前記塗布液が、電荷発生材料として少なくともフタロシアン化合物を含有し、かつ、樹脂バインダーとして、下記一般式（１）で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とするものである。



（式（１） 中、Rは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基のいずれかであり、x、y、zはそれぞれ各構造単位のmol%を示し、 $x + y + z = 100$ であり、nは1～5の整数であり、アセタール化度（ $x + z$ ）が76～99mol%であって、かつ、構造単位のモル比（ $x : z$ ）が95～50 : 5～50である）

[0023] さらに、本発明の電子写真装置は、上記本発明の感光体が搭載されていることを特徴とするものである。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、上記構成としたことで、高転写耐性、高メモリ特性および良好な電気特性を有する電子写真用感光体、その製造方法および電子写真装置を実現することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の電子写真用感光体の一例としての負帯電機能分離積層型電子写真用感光体の構成例を示す模式的断面図である。

[図2]本発明に係る電子写真装置の一例を示す概略構成図である。

[図3]実施例1に係る式（１－１）で示される樹脂のNMRスペクトルチャートである。

[図4]実施例における転写耐性の評価に用いたプリンターを示す概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の電子写真用感光体の具体的な実施例について、図面を用いて詳細に説明する。本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

電子写真用感光体には、負帯電積層型感光体、正帯電単層型感光体、および、正帯電積層型感光体があるが、ここでは一例として、図1に、負帯電積層型電子写真用感光体の模式的断面図を示す。図示するように、負帯電積層型感光体においては、導電性基体1の上に、下引き層2と、電荷発生機能を備えた電荷発生層4および電荷輸送機能を備えた電荷輸送層5からなる感光層3とが、順次積層されている。なお、いずれのタイプの感光体においても、感光層3の上に、さらに表面保護層6を設けてもよい。

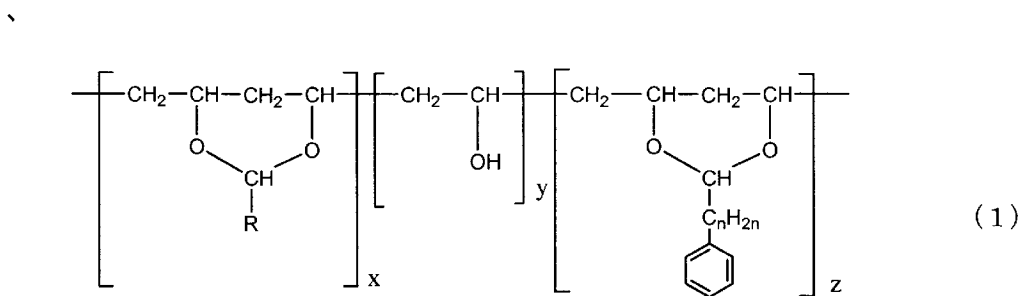
[0027] 導電性基体1は、感光体の一電極としての役目を有すると同時に、感光体を構成する各層の支持体ともなっており、円筒状や板状、フィルム状などのいずれの形状でもよい。導電性基体1の材質としては、アルミニウムやステンレス鋼、ニッケルなどの金属類の他、ガラス、樹脂などの表面に導電処理を施したものでよい。

[0028] 下引き層2は、一般に、樹脂を主成分とする層や、アルマイトなどの金属酸化皮膜からなり、導電性基体から感光層への電荷の注入性を制御するため、または、基体表面の欠陥の被覆や、感光層と下地との接着性の向上などの目的で、必要に応じて設けられる。下引き層に用いられる樹脂としては、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ビニルフェノール樹脂等が挙げられ、これらの樹脂は単独、あるいは、適宜組合せて混合して用いることができる。好ましくは、下引き層2にポリアミド樹脂を含有させた場合に、転写耐性に優位性が見られる。また、下引き層2中には、金属酸化

物微粒子として、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化銅等を含有させることが可能であり、これらは、シロキサン化合物、アルコキシシラン化合物、シランカップリング剤等の有機化合物で表面処理されたものでもよい。

[0029] 電荷発生層 4 は、前述したように、電荷発生材料の粒子を樹脂バインダー中に分散させた塗布液を塗布するなどの方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に、発生した電荷の電荷輸送層 5 への注入性が重要であり、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いたことが望ましい。

[0030] 本発明においては、感光層 3 に、樹脂バインダーとして下記一般式 (1)



(式 (1) 中、R は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基のいずれかであり、x, y, z はそれぞれ各構造単位の mol % を示し、 $x + y + z = 100$ であり、n は 1 ~ 5 の整数であり、アセタール化度 ($x + z$) が 76 ~ 99 mol % であって、かつ、構造単位のモル比 ($x : z$) が 95 ~ 50 : 5 ~ 50 である) で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含有させた点が重要であり、構成モノマーとしてフェニル基を含むことが特徴的である。ここで、積層型感光体の場合には、電荷発生層 4 が上記特定の樹脂バインダーを含有するものとする。これにより、後述するように、感光層 3 に電荷発生材料として少なくともフタロシアニン化合物を含有させることと併せて、本発明の所期の効果を得ることができる。

[0031] 本発明において、特に、樹脂バインダーとして、上記一般式 (1) 中の R がプロピル基であるポリビニルブチラール樹脂を含有させることが好ましい。

[0032] 上記一般式 (1) 中において、アセタール化度 ($x + z$) については、1

00mol%であると、溶液にした際に顔料の凝集や沈降が見られるため、76～99mol%とすることが必要であり、好ましくは86～95mol%とする。また、上記一般式(1)中の構造単位のリモ比 $x : z$ は、95～50 : 5～50の範囲を満足することが必要であり、より好ましくは、70～50 : 30～50の範囲とすることで、転写耐性が良好となる。

[0033] 本発明においては、電荷発生層4の樹脂バインダーとして、上記一般式(1)で表される樹脂バインダーを用いることが必要不可欠である。なお、かかる樹脂バインダーの原料であるポリビニルアルコールの原料としてはポリ酢酸ビニルが用いられるが、ポリビニルアルコールの合成の際、合成されたポリビニルアルコール中には、一般にアセチル基が極微量～数%にて繰返し単位中に残り、それが上記樹脂バインダー中にも残ることがある。本発明においては、上記樹脂バインダーがこのような原料由来の任意成分を含む場合を包含するものであり、このような微量のアセチル基が上記樹脂バインダーの繰返し単位中にあっても、本発明の効果および特性に影響を及ぼすことはない。また、本発明においては、電荷発生層4の樹脂バインダーとして、上記樹脂バインダーに加えて、その他、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステル樹脂の重合体および共重合体などを適宜組合せて使用することが可能である。上記一般式(1)で表されるバインダーを他の樹脂と併用する場合のその含有量は、電荷発生層4中の固形分に対して10～90質量%、好適には40～60質量%とする。中でも、樹脂バインダーとして、電荷発生層中の樹脂バインダーの全量に対して1～5質量%にて、塩化ビニル系共重合樹脂を含む場合に、液安定性に優位性が見られ、好ましい。

[0034] また、本発明においては、電荷発生層4中に、電荷発生材料として、少なくともフタロシアニン化合物が含まれていることが必要不可欠である。かかるフタロシアニン化合物としては、公知の種々の金属フタロシアニンを用い

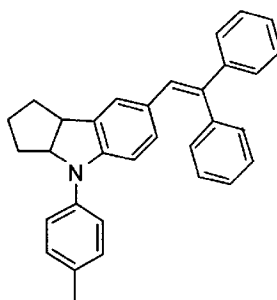
ることができ、中でもオキソチタニルフタロシアニンが好適であり、 α 型オキソチタニルフタロシアニン、 β 型オキソチタニルフタロシアニン、アモルファスオキソチタニルフタロシアニン、特に γ 型オキソチタニルフタロシアニン、または、特開平8-209023号公報もしくは米国特許5874570号明細書に記載のCuK α : X線回折スペクトルにてブラッグ角 2θ が 9.6° を最大ピークとするオキソチタニルフタロシアニンを用いると、感度や画質、転写耐性の点で著しく改善された効果を示す。さらに、前述の異なる結晶型のオキソチタニルフタロシアニンを併用することもでき、また、上記フタロシアニン化合物とともに、他の電荷発生材料、例えば、各種アゾ顔料、アントアントロン顔料、チアピリリウム顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、キナクリドン顔料等を併用することもできる。

[0035] 電荷発生層4は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生材料の光吸収係数により決まり、一般的には $1\mu\text{m}$ 以下であり、好適には $0.5\mu\text{m}$ 以下である。電荷発生材料の含有量は、電荷発生層4中の固形分に対して、 $10\sim 90$ 質量%、好適には $40\sim 60$ 質量%である。電荷発生層は、電荷発生材料を主体として、これに電荷輸送性材料などを添加して使用することも可能である。

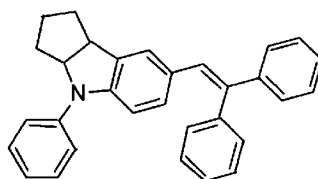
[0036] 電荷輸送層5は、主として電荷輸送材料と樹脂バインダーとにより構成される。電荷輸送材料としては、各種ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ジアミン化合物、ブタジエン化合物、インドール化合物等を、単独、あるいは、適宜組合せて混合して用いることができる。また、樹脂バインダーとしては、ビスフェノールA型、ビスフェノールZ型、ビスフェノールA型-ビフェニル共重合体などのポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレン樹脂などを、それぞれ単独、あるいは、適宜組み合わせで混合して用いることができる。これら化合物の使用量は、樹脂バインダー 100 質量部に対し、電荷輸送材料 $2\sim 50$ 質量部、好適には $3\sim 30$ 質量部である。電荷輸送層の膜厚としては、実用上有効な表面電位を維持するためには $3\sim 5$

0 μm の範囲が好ましく、より好適には15~40 μm である。

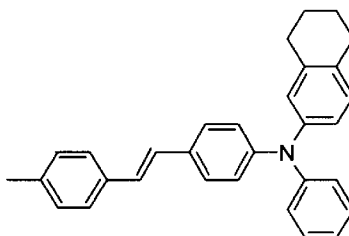
[0037] 以下に、本発明に供される電荷輸送材料の例 11-1～11-5 を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。



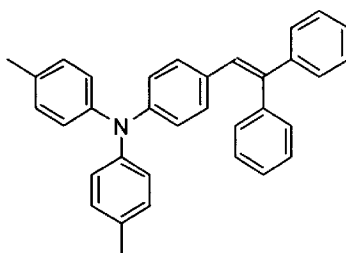
II-1



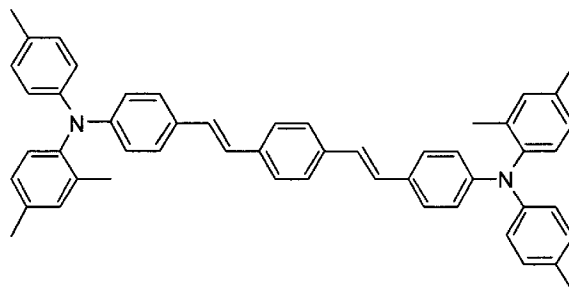
II-2



II-3



II-4



II-5

[0038] 上記下引き層 2、電荷発生層 4 および電荷輸送層 5 には、感度の向上や残留電位の減少、あるいは、耐環境性や有害な光に対する安定性の向上、耐摩擦性を含めた高耐久性の向上などを目的として、各種添加剤を必要に応じて

用いることができる。添加剤としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、o-ニトロ安息香酸、トリニトロフルオレノン等の化合物を使用することができる。

[0039] また、これら各層には、酸化防止剤や光安定剤などを添加することもできる。このような目的に用いられる化合物としては、トコフェロールなどのクロマール誘導体およびエーテル化合物、エステル化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体、ジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0040] さらに、感光層3中には、形成した膜のレベリング性の向上や、さらなる潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイルなどのレベリング剤を含有させることもできる。

[0041] また、感光層3の表面には、耐環境性や機械的強度をより向上させる目的で、必要に応じて、さらに表面保護層6を設けてもよい。表面保護層6は、機械的ストレスに対する耐久性および耐環境性に優れた材料で構成され、電荷発生層が感応する光をできるだけ低損失で透過させる性能を有していることが望ましい。

[0042] 表面保護層6は、樹脂バインダーを主成分とする層や、アモルファスカーボンなどの無機薄膜からなる。また、樹脂バインダー中には、導電性の向上や摩擦係数の低減、潤滑性の付与などを目的として、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの金属硫酸塩、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物の

微粒子、または4フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂、フッ素系クシ型グラフト重合樹脂等の粒子を含有させてもよい。さらに、表面保護層6には、電荷輸送性を付与する目的で、上記感光層に用いられる電荷輸送物質や電子受容物質を含有させたり、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイルなどのレベリング剤を含有させることもできる。なお、表面保護層6自体の膜厚は、該保護層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したときの残留電位が増大する等の悪影響が出ない範囲で、任意に設定することができる。

[0043] 本発明の電子写真用感光体の製造方法は、導電性基体上に、塗布液として、電荷発生材料として少なくともフタロシアニン化合物を含有し、かつ、樹脂バインダーとして上記一般式(1)で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含むものを塗布して、感光層を形成する工程を包含するものであればよい。本発明において、かかる塗布液には、浸漬塗布法または噴霧塗布法等の種々の塗布方法を適用することが可能であり、いずれかの塗布方法に限定されるものではない。

[0044] 本発明の電子写真用感光体は、各種マシンプロセスに適用することにより前述の効果が得られるものである。具体的には、ローラやブラシを用いた接触帯電方式、コロトロン、スコロトロンなどを用いた非接触帯電方式等の帯電プロセス、並びに、非磁性一成分、磁性一成分、二成分などの現像方式を用いた接触現像および非接触現像方式などの現像プロセスにおいても、十分な効果を得ることができる。

[0045] 一例として、図2に、本発明に係る電子写真装置の概略構成図を示す。図示する電子写真装置60は、導電性基体1とその外周面上に被覆された下引き層2、感光層300とを含む、本発明の電子写真用感光体7を搭載する。さらに、この電子写真装置60は、感光体7の外周縁部に配置された、ローラ帯電部材21と、このローラ帯電部材21に印加電圧を供給する高圧電源22と、像露光部材23と、現像ローラ241を備えた現像器24と、給紙ローラ251および給紙ガイド252を備えた給紙部材25と、転写帯電器

(直接帯電型) 26と、クリーニングブレード271を備えたクリーニング装置27と、除電部材28と、から構成され、カラープリンタとすることもできる。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明の実施の形態は以下の例に限定されるものではない。

[実施例1]

下引き層の材料として、特開2007-178660号公報もしくは米国特許7723000号明細書の実施例1に記載のポリアミド樹脂100質量部を、メタノール1500質量部およびブタノール500質量部からなる混合溶媒に溶解させた後、テイカ社製 微粒子酸化チタンJMT150を、アミノシラン系カップリング剤とイソブチルシラン系カップリング剤との1/1の混合物で処理してなる酸化チタン400質量部を加えたスラリーを作製した。このスラリーにつき、ビーズ径0.3mmのジルコニアビーズをベッセル容量に対して70v/v%の嵩充填率で充填したディスクタイプのビーズミルを用いて、処理液流量400mL、ディスク周速3m/sにて20パス分処理を行い、下引き層塗布液とした。

[0047] 上記で作製した下引き層塗布液を用いて、浸漬塗布により、円筒状アルミニウム基体上に下引き層を成膜した。乾燥温度120℃、乾燥時間30minの条件で乾燥することによって得られた下引き層の乾燥後膜厚は3μmであった。

[0048] 次に、反応容器中に、テトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）5250g、ポリビニルアルコール（（株）クラレ製）251g、36%塩酸（関東化学（株）製）90gを加えて攪拌した。氷水5kgを入れたアイスバスに反応容器をセットし、反応液温度が15℃以下になるのを確認した。次いで、フェニルプロピオンアルデヒド（東京化成工業（株）製）115g、ブチルアルデヒド（東京化成工業（株）製）129g、36%塩酸78gを順に滴下して攪拌した。滴下後、0.5時間かけて50℃まで加熱を行い、

以後は同温度に保持し、2時間攪拌しながら反応させた。

[0049] この反応液に、テトラヒドロフラン2750gを加えて、反応容器より取り出した後、120Lのイオン交換水に、攪拌しながらゆっくり投入した。析出したポリマーを取り出し、適量のイオン交換水を入れた容器に移し換え、ポリマーを浸漬してポリマーを硬化させた。次いで、硬化させたポリマーを粉碎し、温風乾燥させた。このポリマーを5wt%テトラヒドロフラン溶液となるよう調製し、このポリマー溶液を、ポリマー溶液比約5倍量のメタノール（関東化学（株）製）に攪拌しながらゆっくりと投入した。析出したポリマーを取り出し、適量のイオン交換水を入れた容器に移し換えて、ポリマーを浸漬し、ポリマーを硬化させた。次いで、硬化させたポリマーを粉碎し、熱風乾燥させた。このようにして、下記の表1中に示す組成I-1の樹脂334gを得た。

[0050] なお、得られた化合物については、NMRスペクトル、質量分析スペクトル、赤外分光スペクトル等の機械分析を用いて構造の確認を実施した。このうち、かかる化合物のNMRスペクトルチャートを、図3に示す。

[0051] 次に、電荷発生材料としての特開平8-209023号公報に記載のY型オキソチタニルフタロシアニン化合物2質量部と、樹脂バインダーとしての組成I-1のポリビニルアセタール樹脂2質量部とをジクロロメタン96質量部に混合したスラリー5Lにつき、ビーズ径0.4mmのジルコニアビーズをベッセル容量に対して85v/v%の嵩充填率で充填したディスクタイプのビーズミルを用いて、処理液流量300mL、ディスク周速3m/sにて10パス分処理を行い、電荷発生層塗布液を作製した。

[0052] 得られた電荷発生層塗布液を用いて、上記下引き層を塗布した基体上に、電荷発生層を成膜した。乾燥温度80℃、乾燥時間30minの条件で乾燥することによって得られた電荷発生層の乾燥後膜厚は0.3μmであった。

[0053] この電荷発生層上に、電荷輸送材料としての前記構造式II-1で示される化合物10質量部と、樹脂バインダーとしてのビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学（株）製 ユピゼータPCZ-500）10

質量部とをジクロロメタン90質量部に溶解した後、シリコンオイル（信越ポリマー（株）製 KP-340）を0.01質量部加えて調製した塗布液を浸漬塗工し、温度90℃で60min乾燥して、25 μ mの電荷輸送層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

[0054] [実施例2]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-2の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0055] [実施例3]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-3の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0056] [実施例4]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-4の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0057] [実施例5]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-5の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0058] [実施例6]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-6の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0059] [実施例7]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-7の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0060] [実施例8]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-8の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0061] [実施例9]

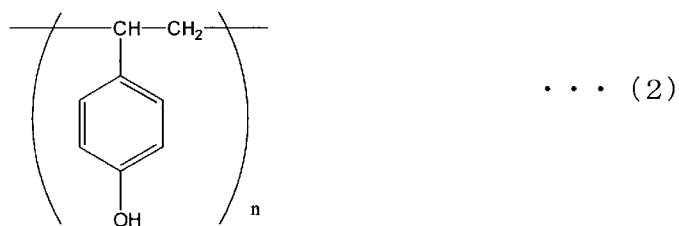
電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表1中に示す組成1-9の樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして、感光体を作製した。

[0062] [実施例 1 0]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 1-10 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0063] [実施例 1 1]

下記構造式 (2) に示すヒドロキシ基を含む繰返し単位を有するスチレン樹脂 (丸善石油化学 (株) 製 マルカリンカ MH 2) 2.5 質量部と、メラミン樹脂 (三井化学 (株) 製 U v a n 2 0 2 1 樹脂液) 2.5 質量部とを、テトラヒドロフラン 75 質量部およびブタノール 15 質量部からなる溶媒に溶解させた後、アミノシラン処理された酸化チタン微粒子 5 質量部を加えたスラリーを作製した。このスラリーにつき、ビーズ径 0.3 mm のジルコニアビーズをベッセル容量に対して 70 v / v % の嵩充填率で充填したディスクタイプのビーズミルを用いて、処理液流量 400 mL、ディスク周速 3 m / s にて 20 パス分処理を行い、下引き層塗布液とした。下引き層塗布液として、この塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。



[0064] [実施例 1 2]

電荷発生材料として、Y 型オキソチタニルフタロシアニンに代えて、特開昭 61-217050 号公報もしくは米国特許 4728592 号明細書に記載の α 型チタニルフタロシアニンを用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0065] [実施例 1 3]

電荷発生材料として、Y 型チタニルフタロシアニンに代えて、X 型無金属フタロシアニン (大日本インキ化学工業 (株) 製 Fastogen Blue 8120B) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製し

た。

[0066] [実施例 1 4]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、電荷発生層中の樹脂全量に対して 5 質量%の塩化ビニル系共重合樹脂（日本ゼオン（株）製 MR 1 1 0）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0067] [実施例 1 5]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、電荷発生層中の樹脂全量に対して 1 質量%の塩化ビニル系共重合樹脂（日本ゼオン（株）製 MR 1 1 0）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0068] [実施例 1 6]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I - 1 1 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0069] [実施例 1 7]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I - 1 2 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0070] [実施例 1 8]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I - 1 3 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0071] [比較例 1]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、ポリビニルブチラル樹脂（積水化学工業（株）製 BM - 1）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0072] [比較例 2]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、ポリビニルブチラル樹脂（積水化学工業（株）製 BM - S）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0073] [比較例 3]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I - 1 4 の樹

脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0074] [比較例 4]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I-15 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0075] [比較例 5]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I-16 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0076] [比較例 6]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I-17 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0077] [比較例 7]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I-18 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0078] [比較例 8]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I-19 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0079] [比較例 9]

電荷発生層の樹脂バインダーとして、下記表 1 中に示す組成 I-20 の樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0080]

[表1]

	電荷発生材料	電荷発生層樹脂					
		No.	R	n	アセタール化度 (x+z)	x (モル%)	z (モル%)
実施例1	Y-TiOPc	I-1	C ₃ H ₇	2	89	71	29
実施例2	Y-TiOPc	I-2	H	2	90	69	31
実施例3	Y-TiOPc	I-3	CH ₃	2	89	70	30
実施例4	Y-TiOPc	I-4	C ₂ H ₅	2	90	70	30
実施例5	Y-TiOPc	I-5	C ₃ H ₇	1	88	71	29
実施例6	Y-TiOPc	I-6	H	1	90	70	30
実施例7	Y-TiOPc	I-7	CH ₃	1	89	70	30
実施例8	Y-TiOPc	I-8	C ₂ H ₅	1	90	70	30
実施例9	Y-TiOPc	I-9	C ₃ H ₇	2	90	51	49
実施例10	Y-TiOPc	I-10	C ₃ H ₇	2	90	94	6
実施例11	Y-TiOPc	I-1	C ₃ H ₇	2	89	71	29
実施例12	α-TiOPc	I-1	C ₃ H ₇	2	89	71	29
実施例13	X-H ₂ Pc	I-1	C ₃ H ₇	2	89	71	29
実施例14	Y-TiOPc	I-1	C ₃ H ₇	2	89	71	29
実施例15	Y-TiOPc	I-1	C ₃ H ₇	2	89	71	29
実施例16	Y-TiOPc	I-11	C ₃ H ₇	2	76	70	30
実施例17	Y-TiOPc	I-12	C ₃ H ₇	2	86	70	30
実施例18	Y-TiOPc	I-13	C ₃ H ₇	2	95	70	30
比較例1	Y-TiOPc	BM-1	—	—	—	—	—
比較例2	Y-TiOPc	BM-S	—	—	—	—	—
比較例3	Y-TiOPc	I-14	C ₃ H ₇	2	61	70	30
比較例4	Y-TiOPc	I-15	C ₃ H ₇	2	100	71	29
比較例5	Y-TiOPc	I-16	C ₃ H ₇	2	71	97	3
比較例6	Y-TiOPc	I-17	C ₃ H ₇	2	70	45	55
比較例7	Y-TiOPc	I-18	C ₃ H ₇	2	70	52	48
比較例8	Y-TiOPc	I-19	C ₃ H ₇	2	71	70	30
比較例9	Y-TiOPc	I-20	C ₃ H ₇	2	70	95	5

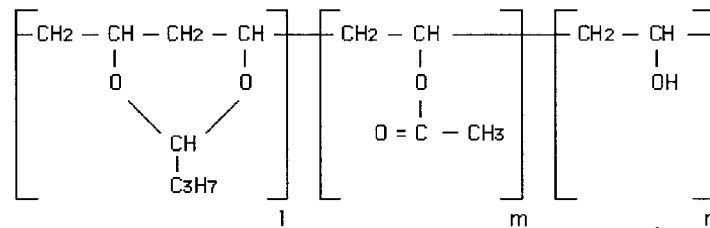
[0081] なお、上記比較例1、2で用いたポリビニルブチラール樹脂BM-1およびBM-Sの構造式を、下記表中に示す。

[0082]

[表2]

	樹脂	l*	m*	n*
比較例 1	BM-1	65±3	3 以下	34
比較例 2	BM-S	73±3	4～6	22

＊) 表中の l, m, n は、それぞれ下記式中の各構造単位の mol % を示す。



[0083] 各実施例および比較例にて得られた感光体の電子写真電気特性を、ジェンテック社製のプロセスシミュレーター（CYNTHIA91）を使用して、以下の方法で評価した。まず、感光体表面を、暗所にてスコロトン帯電装置によるコロナ放電により－800Vに帯電させた後、帯電直後の表面電位V0を測定した。続いて、帯電を中止して、暗所で5秒間放置後に表面電位V5を測定し、下記式（i）で定義される、帯電5秒後における電位保持率Vk5（%）を求めた。

$$Vk5 = (V5 / V0) \times 100 \quad (i)$$

[0084] 次に、ハロゲンランプを光源とし、フィルターを用いて780nmに分光した露光光を、表面電位が－800Vとなった時点から5秒間照射し、表面電位が－100Vとなるまで光減衰するのに要する露光量を、感度E100（ $\mu\text{J cm}^{-2}$ ）として求めた。

[0085] 次に、各実施例および比較例にて得られた感光体を、感光体の表面電位が観察できるように改造を施したモノクロプリンターML-2241（サムスン電子（株）製）に搭載し、初期評価として、各環境下（LL（低温低湿）：10℃15%RH，NN（常温常湿）：25℃50%RH，HH（高温高湿）：35℃85%RH）でのベタ白3枚およびベタ黒3枚印字後の露光後電位ならびに画像メモリを評価した。電位評価は、各環境下での露光後の電

位変動量（LL～HH）によって、良否を判定した。また、画像メモリ評価については、スキャナー掃引の前半部分にチェッカーフラグ模様、後半部分にハーフトーンを施した画像サンプルの印字評価にて、ハーフトーン部分にチェッカーフラグが映りこむメモリ現象を読み取り、その濃淡により良否（◎：非常に良好、○：良好、△：薄いメモリ発生、×：濃いメモリ発生）を評価した。また、常温常湿環境での1万枚印字前後の帯電時表面電位の変動量および画像メモリに関しても評価した。

[0086] 転写耐性については、図4に示す、感光体の表面電位が観察できるように改造を施した市販のマルチファンクションプリンター（1600n, デル（株）製）を用いて、ベタ白7枚の印字を行い、転写極10に、高圧電源により、定電圧制御にて0kV（1枚目）、1.2kV（2枚目）～2.2kV（7枚目）と、段階的に印加した。これを各環境下（LL（低温低湿）：10℃15%RH, NN（常温常湿）：25℃50%RH）にて実施し、転写耐性の良否として、 $\Delta V = V_1$ （1枚目紙間暗部電位）－ V_7 （7枚目暗部電位）を算出し、 ΔV が小さいほど良好と判断した。なお、図4中、符号8は帯電器、符号9は露光光源をそれぞれ示す。

[0087] 塗布液の分散安定性評価については、各実施例および比較例において作製した各電荷発生層塗布液を、透明なガラス製の瓶に密封した状態で、常温常湿環境（25℃50%RH）下に静置保存した。塗布液中における部分的凝集、沈殿、分離等の有無を目視にて観察し、良否（◎：非常に良好、○：良好であり、分離、凝集、沈降がほとんど見られない状態、△～×：分離、凝集、沈降のいずれかが見られる状態）につき、評価した。

これらの結果を、下記の表中に示す。

[0088]

[表3]

	電気特性		実機評価								塗布液 安定性
	Vk5 (%)	E100 (μJcm^{-2})	LL-HH 露光後 電位変動量 (ΔV)	印字評価 (初期 ΔV)			印字評価		転写耐性(ΔV)		
				35℃ 85% (HH)	25℃ 50% (NN)	10℃ 15% (LL)	(1 万枚印字後) (25℃50%(NN))		25℃ 50% (NN)	10℃ 15% (LL)	
							ΔV	$\Delta V0(V)$			
実施例1	96.1	0.26	31	◎	◎	◎	◎	6	23	25	○
実施例2	96.5	0.28	32	◎	◎	◎	○	8	26	28	○
実施例3	96.4	0.27	34	◎	◎	◎	○	7	25	27	○
実施例4	96.3	0.28	35	◎	◎	○	○	9	27	29	○
実施例5	96.8	0.27	38	○	◎	○	◎	9	29	31	○
実施例6	96.5	0.28	39	○	◎	○	○	8	30	32	○
実施例7	96.4	0.27	43	○	○	○	○	7	32	34	○
実施例8	96.3	0.28	41	○	○	○	○	9	31	33	○
実施例9	96.8	0.27	29	◎	○	○	◎	8	29	33	○
実施例10	96.8	0.27	31	◎	○	○	◎	8	34	38	○
実施例11	95.6	0.26	39	○	◎	○	○	15	40	45	○
実施例12	94.9	0.32	45	○	○	△	○	11	45	50	○
実施例13	94.1	0.35	44	○	○	△	○	10	42	52	○
実施例14	96.2	0.28	32	◎	◎	◎	○	10	29	30	◎
実施例15	96.1	0.28	31	◎	◎	◎	○	10	29	30	◎
実施例16	96.5	0.27	33	◎	◎	○	◎	8	30	38	◎
実施例17	96.4	0.26	32	◎	◎	◎	◎	7	24	26	◎
実施例18	96.3	0.26	31	◎	◎	◎	◎	7	24	25	◎
比較例1	90.2	0.26	65	○	○	○	△	21	111	121	○
比較例2	91.6	0.26	72	○	○	○	○	18	120	130	○
比較例3	90.4	0.26	81	○	○	△	△	17	101	111	△
比較例4	88.2	0.29	75	○	○	△	△	20	119	130	×
比較例5	88.6	0.29	91	○	○	○	△	23	130	142	△
比較例6	87.4	0.30	96	○	○	×	△	26	121	130	×
比較例7	96.8	0.27	33	◎	○	○	◎	8	32	64	○
比較例8	96.8	0.27	33	◎	◎	○	◎	8	31	63	○
比較例9	96.8	0.27	38	○	◎	○	◎	8	34	66	○

[0089] 上記表3に示す実施例1～18の結果から、本発明に係る、アセタール化度 ($x+z$) が76～99mol%であって、かつ、構造単位のリモル比 $x : z = 95 \sim 50 : 5 \sim 50$ の範囲である特定のポリビニルアセタール樹脂を

電荷発生層に含有させることにより、初期電気特性や使用環境変動における電気特性、メモリ特性が良好であって、かつ、良好な転写耐性を示す感光体を得られることがわかる。また、アセタール化度を本発明に係る範囲に高め、親水性の高い水酸基を含む構造単位比率（ y ）を下げることで、各環境下での転写性能が安定化することが確認された。特に、アセタール化度（ $x+z$ ）が86mol%以上の樹脂を用いた実施例では、転写耐性を示す ΔV 値のNN環境での値とLL環境での値との差がより小さくなっており、各環境において安定した変動傾向を示していることがわかる。さらに、電荷発生材料としてのY型チタニルフタロシアンとの組み合わせに係る感光体は、より高感度かつ高転写耐性を示していた。さらにまた、電荷発生層中の樹脂全量に対して、1～5質量%の塩化ビニル系共重合樹脂を組み合わせた場合に、塗布液の安定性が最も良好であった。

[0090] 一方、比較例1～9の結果から、市販のブチラール樹脂では、転写耐性において不十分な結果を示し、アセタール化度（ $x+z$ ）が76～99mol%、かつ、構造単位のリニル比 $x : z = 95 \sim 50 : 5 \sim 50$ の範囲のいずれか一方でも満たさない場合には、初期電気特性、転写耐性およびメモリ特性に劣ることがわかる。また、アセタール化度が70mol%未満または100mol%の場合には、塗布液の安定性が悪く、フェニル基が50mol%以上の場合は、溶媒への溶解性が著しく劣ることがわかった。

[0091] 以上の結果より、本発明に係る特定の組成および構造単位比率を有するポリビニルアセタール樹脂を感光層中に含有させることにより、高メモリ特性、高解像度および良好な電気特性を示す感光体を得られることが確かめられた。さらに、特定の下引き層を組み合わせる際に、より効果が大きいことがわかった。

符号の説明

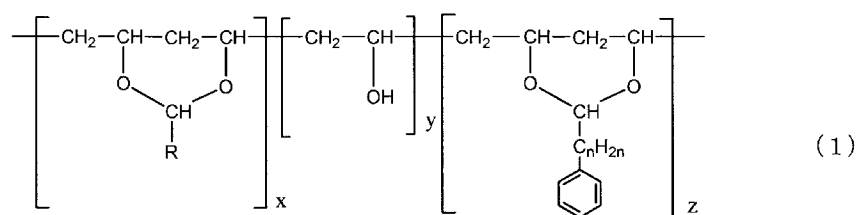
- [0092] 1 導電性基体
2 下引き層
3 感光層

- 4 電荷発生層
- 5 電荷輸送層
- 6 保護層
- 7 電子写真用感光体
- 8 帯電器
- 9 露光光源
- 10 転写極部
- 21 ローラ帯電部材
- 22 高圧電源
- 23 像露光部材
- 24 現像器
 - 241 現像ローラ
- 25 給紙部材
 - 251 給紙ローラ
 - 252 給紙ガイド
- 26 転写帯電器（直接帯電型）
- 27 クリーニング装置
 - 271 クリーニングブレード
- 28 除電部材
- 60 電子写真装置
- 300 感光層

請求の範囲

[請求項1] 導電性基体上に下引き層および感光層を順次備える電子写真用感光体において、

前記感光層が、電荷発生材料として少なくともフタロシアニン化合物を含有し、かつ、樹脂バインダーとして、下記一般式（１）で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とするものである。



（式（１） 中、 R は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基のいずれかであり、 x 、 y 、 z はそれぞれ各構造単位の $\text{mol}\%$ を示し、 $x + y + z = 100$ であり、 n は $1 \sim 5$ の整数であり、アセタール化度（ $x + z$ ）が $76 \sim 99 \text{ mol}\%$ であって、かつ、構造単位のモル比（ $x : z$ ）が $95 \sim 50 : 5 \sim 50$ である）

[請求項2] 前記樹脂バインダーとして、前記一般式（１）中の R がプロピル基であるポリビニルブチラール樹脂を用いる請求項１記載の電子写真用感光体。

[請求項3] 前記フタロシアニン化合物が、Ｙ型オキソチタニルフタロシアニンである請求項１記載の電子写真用感光体。

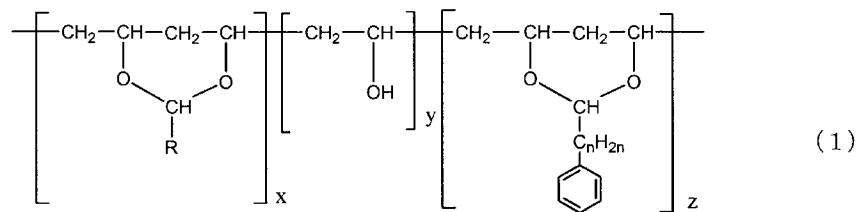
[請求項4] 前記下引き層がポリアミド樹脂を含有する請求項１記載の電子写真用感光体。

[請求項5] 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを含む積層型であり、かつ、該電荷発生層の樹脂バインダーとして、塩化ビニル系共重合樹脂を、該電荷発生層中の樹脂バインダーの全量に対して $1 \sim 5$ 質量％にて含有する請求項１記載の電子写真用感光体。

[請求項6] 導電性基体上に、塗布液を塗布して感光層を形成する工程を包含す

る電子写真用感光体の製造方法において、

前記塗布液が、電荷発生材料として少なくともフタロシアニン化合物を含有し、かつ、樹脂バインダーとして、下記一般式（１）で表される繰返し単位からなるポリビニルアセタール樹脂を含むことを特徴とする電子写真用感光体の製造方法。

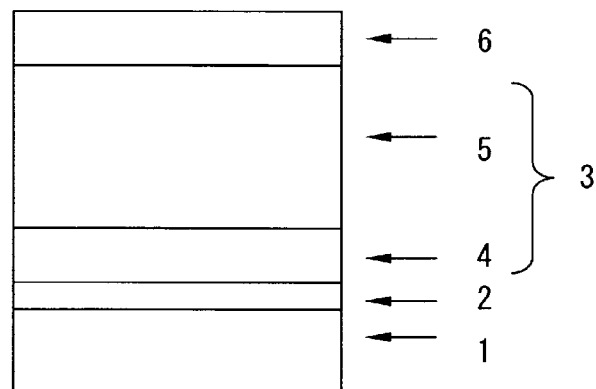


（式（１） 中、Rは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基のいずれかであり、x、y、zはそれぞれ各構造単位のm o l %を示し、 $x + y + z = 100$ であり、nは1～5の整数であり、アセタール化度（ $x + z$ ）が76～99 m o l %であって、かつ、構造単位のモル比（ $x : z$ ）が95～50 : 5～50である）

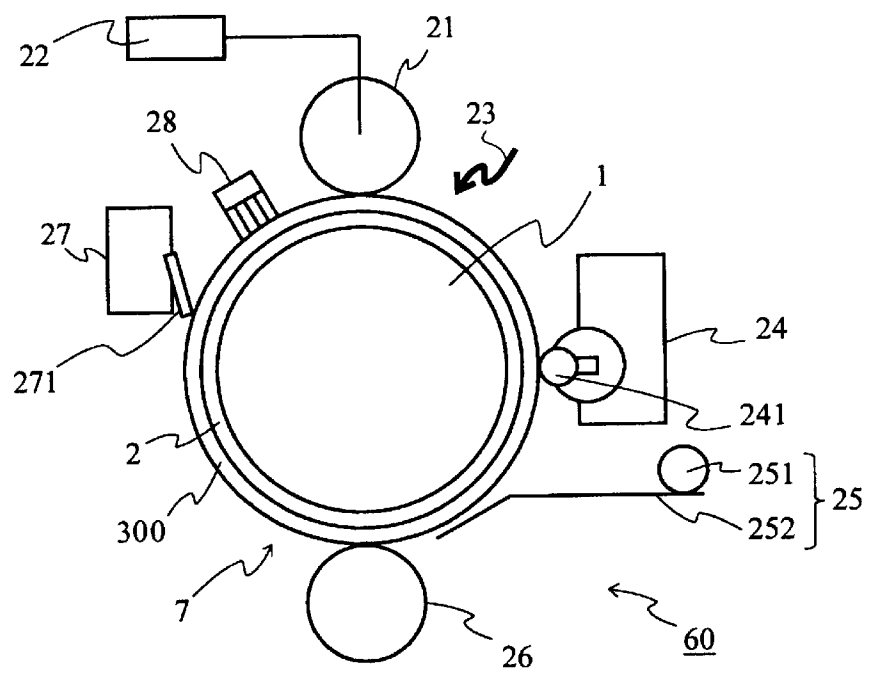
[請求項7]

請求項1記載の電子写真用感光体が搭載されていることを特徴とする電子写真装置。

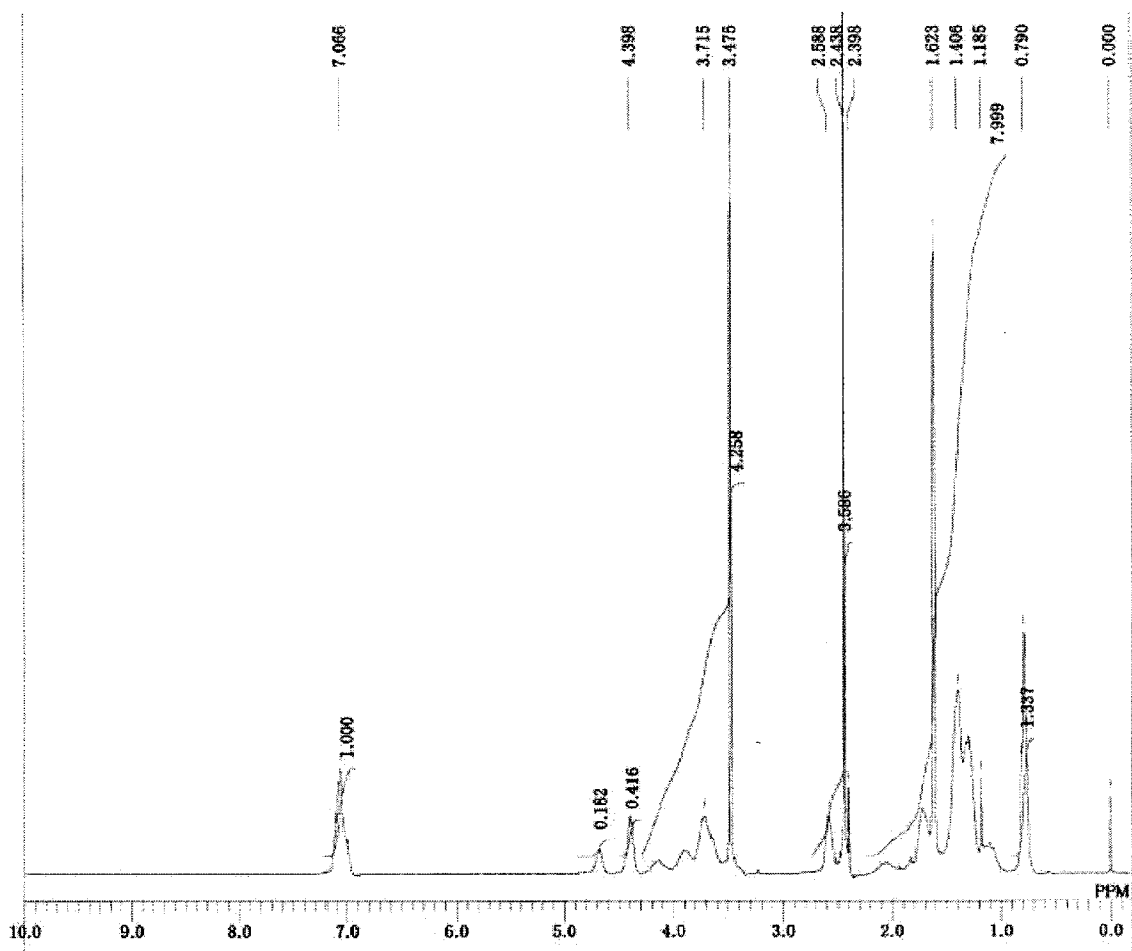
[図1]



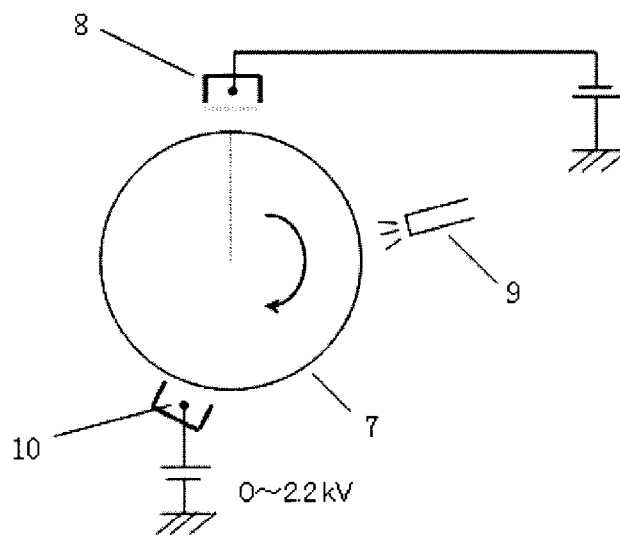
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G5/06(2006.01)i, G03G5/00(2006.01)i, G03G5/05(2006.01)i, G03G5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G5/06, G03G5/00, G03G5/05, G03G5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03-023462 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 31 January 1991 (31.01.1991), page 1; claims; page 2, lower left column, line 15 to lower right column, line 2; page 3, upper right column, line 11 to lower left column, line 11; page 4, upper left column, line 5 to lower right column, line 20; page 5, upper left column, line 19 to upper right column, line 18 (Family: none)	1-7
A	JP 2010-164945 A (Sharp Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims 1, 5, 8, 9; paragraphs [0008], [0038], [0130], [0135] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 March, 2012 (21.03.12)Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053410

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-129155 A (Sharp Corp.), 09 May 2000 (09.05.2000), paragraphs [0046], [0051] & US 6210847 B1 & EP 997783 A2 & DE 69928896 D & DE 69928896 T	1-7
A	JP 02-008256 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 11 January 1990 (11.01.1990), claims; fig. 1; entire text (Family: none)	1-7
A	JP 62-160455 A (Canon Inc.), 16 July 1987 (16.07.1987), claims; entire text (Family: none)	1-7
A	JP 62-095537 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 02 May 1987 (02.05.1987), claims; entire text & US 4734348 A & EP 219862 A2 & DE 3688173 A & DE 3688173 T	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G5/06(2006.01)i, G03G5/00(2006.01)i, G03G5/05(2006.01)i, G03G5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G5/06, G03G5/00, G03G5/05, G03G5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 03-023462 A（三菱化成株式会社）1991.01.31, 第1頁特許請求の範囲、第2頁左下欄第15行目～右下欄第2行目、第3頁右上欄第11～左下欄第11行目、第4頁左上欄第5行目～右下欄第20行目、第5頁左上欄第19行目～右上欄第18行目（ファミリーなし）	1 - 7
A	JP 2010-164945 A（シャープ株式会社）2010.07.29, 【請求項1】, 【請求項5】, 【請求項8】, 【請求項9】, 【0008】, 【0038】, 【0130】, 【0135】（ファミリーなし）	1 - 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 直子

2 H

4 4 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-129155 A (シャープ株式会社) 2000. 05. 09, 【0046】, 【0051】 & US 6210847 B1 & EP 997783 A2 & DE 69928896 D & DE 69928896 T	1 - 7
A	JP 02-008256 A (三菱化成株式会社) 1990. 01. 11, 特許請求の範囲、 図- 1、全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 62-160455 A (キヤノン株式会社) 1987. 07. 16, 特許請求の範囲、 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 62-095537 A (三菱化成工業株式会社) 1987. 05. 02, 特許請求の 範囲、全文 & US 4734348 A & EP 219862 A2 & DE 3688173 A & DE 3688173 T	1 - 7