

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6476893号  
(P6476893)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int. Cl.	F 1			
G 0 3 G 5/06	(2006.01)	G 0 3 G	5/06	3 1 3
G 0 3 G 5/05	(2006.01)	G 0 3 G	5/06	3 1 2
G 0 3 G 5/047	(2006.01)	G 0 3 G	5/05	1 0 1
		G 0 3 G	5/05	1 0 2
		G 0 3 G	5/06	3 7 2

請求項の数 6 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-8734 (P2015-8734)	(73) 特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日	平成27年1月20日 (2015.1.20)	(72) 発明者	和田 光央 神奈川県小田原市成田1060番地 三菱 化学株式会社内
(65) 公開番号	特開2015-158667 (P2015-158667A)	(72) 発明者	長尾 由香 神奈川県小田原市成田1060番地 三菱 化学株式会社内
(43) 公開日	平成27年9月3日 (2015.9.3)		
審査請求日	平成29年12月20日 (2017.12.20)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-8594 (P2014-8594)		
(32) 優先日	平成26年1月21日 (2014.1.21)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	本田 博幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ、画像形成装置、及び電子写真感光体の製造方法

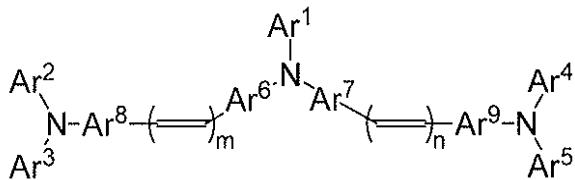
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性支持体上に式(1)で表される電荷輸送物質及び結着樹脂を含有する感光層を有する電子写真感光体において、該結着樹脂の粘度平均分子量が40000以上100000以下であり、該感光層が、エーテル系溶媒を含むことを特徴とする、電子写真感光体。

## 【化1】

## 式(1)



10

(式(1)中、Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>5</sup>はそれぞれ独立したアリール基を表す。ただし、前記アリール基は、アルキル基、アルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。Ar<sup>6</sup> ~ Ar<sup>9</sup>はそれぞれ独立した置換基を有してもよい1,4-フェニレン基を表す。m、nはそれぞれ独立して1以上3以下の整数を表す。)

## 【請求項 2】

20

前記感光層が、CuK特性X線による粉末X線回折スペクトルにおいて、プラッグ角(2±0.2°)が少なくとも24.1°、27.2°に回折ピークを示す結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする、請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記感光層中に含有される上記式(1)で表される電荷輸送物質が、感光層を形成する結着樹脂100質量部に対して、20質量部以上50質量部以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記感光層中のハロゲン系溶媒の残留量が1.0mg/g以下、非ハロゲン系溶媒の残留量が0.05mg/g以上20.0mg/g以下であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。 10

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体を帶電させる帯電装置、該帯電した電子写真感光体を露光させて静電潜像を形成する露光装置、及び、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像装置からなる群から選ばれる少なくとも1つ、を備えたことを特徴とする、電子写真感光体カートリッジ。

【請求項6】

請求項1~4のいずれか1項に記載の電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体を帶電させる帯電装置と、該帯電した電子写真感光体を露光させて静電潜像を形成する露光装置、及び、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像装置を備えたことを特徴とするフルカラータンデム型画像形成装置。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた初期電気特性及び繰り返し使用時の転写電圧に対する安定性を有する電子写真感光体、該電子写真感光体を用いて作製した電子写真感光体カートリッジ、画像形成装置、電子写真感光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真技術は、即時的に高品質の画像が得られることなどから、複写機、プリンター、印刷機として広く使われている。電子写真技術の中核となる電子写真感光体(以下適宜「感光体」という)については、無公害で成膜、製造が容易である等の利点を有する、有機系の光導電物質を使用した感光体が広く使用されている。 30

電子写真方式の画像形成装置は、年々高画質化、高速化、高耐久化が求められている。帯電、露光、現像、転写等の感光体周りのプロセスも、それらの要求に応えるべく改良されて来ているが、依然感光体自体の改良が必要な場合も多い。

【0003】

例えば、高速化の要求に応えるためには、露光後、現像までの短い時間に、速やかに表面電位を減衰する、電気的応答性を高める必要がある。感光体の電気的応答性を高めようとする場合には、通常は感光層中の電荷輸送物質の結着樹脂に対する比率を高め、電荷の移動度を高める必要があるが、電荷輸送物質を增量すると、結着樹脂の絡み合い密度を低減し、これによって感光層は摩耗し易くなり、高耐久性の要求に応えられなくなる。更に、より短時間で感光体から紙への転写するためには、印可電圧を高める必要がある。特にカラー機においては、4色のトナーを使用しており、モノクロ機と比較して、トナー層の厚みが増すため、より強い転写電圧で印可されている。 40

【0004】

このような背景下、特許文献1及び2に記載されるような、大きな共役系を有する電荷輸送物質は、大きな電荷移動度を発現し、残留電位も非常に低いため、電気特性と耐摩耗性を両立する可能性を有している。また、特許文献3には、高品質かつ高寿命の感光体を 50

開発するために、上記機械的特性と電気特性とを両立させるべく、特定のポリアリレート樹脂とテトラヒドロフラン等の非ハロゲン系溶媒を用いて電子写真感光体を製造することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平9-292724号公報

【特許文献2】特開2000-162791公報

【特許文献3】特開2006-293391公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記特許文献1に記載の電荷輸送物質は、分子としての極性が小さく、かつ大きな共役系を有するため、結着樹脂に分散した状態でも、膜厚方向に十分大きな電荷移動度を有する。しかしながら、発明者らの検討によれば、前記特許文献1に記載の電荷輸送物質は、その共役の大きさ故に溶媒に対する溶解性が低く、ハロゲン溶媒等のよく溶解する溶媒を選択する必要があった。そこで、前記電荷輸送物質とハロゲン溶媒を使用して感光層を形成してしまうと、強い転写電圧が繰り返し感光体に与えられることにより、感光体の帯電性・光減衰特性が変化し、画像部・非画像部間ににおける画像欠陥が発生する問題点が有ることが分かった。

20

【0007】

また、特許文献2に記載されているように、高い分子量の結着樹脂を用いることで、高耐久性を実現できるが、その場合、結着樹脂の溶媒への溶解性は低い。そのため、高い分子量の結着樹脂と溶解性の低い電荷輸送物質と共に用いることは、塗布液の分散が十分にできないことに起因する画像欠陥の原因となることが予想される。実際に、特許文献1及び2の実施例では、分子量の小さい結着樹脂を用いることにより、実用に耐える感光体が得られている。

【0008】

本発明は上記背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、高速印刷に耐え得る高応答性と、ロングライフ使用に不可欠な十分な耐摩耗性を兼ね備え、かつ繰り返し使用時の転写電圧に対する安定性を有する電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ、画像形成装置、及び電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、鋭意検討した結果、導電性支持体上に特定の電荷輸送物質及び特定範囲の粘度平均分子量の結着樹脂を含有する感光層を有し、該感光層が、エーテル系溶媒を用いて形成されたものであること、又は特定の質量比（電荷輸送物質／溶媒）となるような感光層形成用塗布液を用いて製造することにより、ロングライフ使用に不可欠な十分な耐摩耗性を維持しつつ、添加によって電気特性に悪影響を与えること無く、繰り返し使用時の転写電圧に対する安定性を有する、画像欠陥を発生させにくい電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ、画像形成装置、及び電子写真感光体の製造方法を提供することが可能であることを見出し、以下の本発明の完成に至った。

40

【0010】

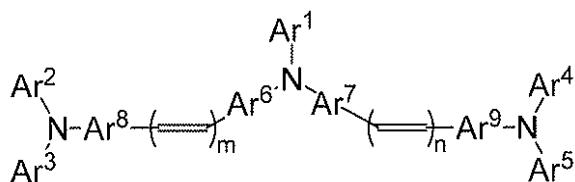
本発明の要旨は下記の<1>～<12>に存する。

<1>導電性支持体上に式（1）で表される電荷輸送物質及び結着樹脂を含有する感光層を有する電子写真感光体において、該結着樹脂の粘度平均分子量が40000以上10000以下であり、該感光層が、エーテル系溶媒を用いて形成されたものであることを特徴とする、電子写真感光体。

【0011】

## 【化1】

## 式(1)



## 【0012】

(式(1)中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  はそれぞれ独立した置換基を有していても良いアリール基を表し、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^9$  はそれぞれ独立した置換基を有していても 1, 4 - フェニレン基を表す。m, n はそれぞれ独立して 1 以上 3 以下の整数を表す。)

<2> 前記式(1)で表される電荷輸送物質の純度が、98.0% ~ 99.7% であることを特徴とする<1>に記載の電子写真感光体。

<3> 前記感光層が、CuK 特性 X 線による粉末 X 線回折スペクトルにおいて、プラッタング角( $2 \pm 0.2^\circ$ )が少なくとも  $24.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$  に回折ピークを示す結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする、<1>又は<2>に記載の電子写真感光体。

## 【0013】

<4> 前記感光層中に含有される上記式(1)で表される電荷輸送物質が、感光層を形成する結着樹脂 100 質量部に対して、20 質量部以上 50 質量部以下であることを特徴とする<1> ~ <3>のいずれかに記載の電子写真感光体。

<5> 前記感光層が有機溶媒を用いた塗布液から形成されたものであり、前記感光層中のハロゲン系溶媒の残留量が  $1.0 \text{ mg/g}$  以下、非ハロゲン系溶媒の残留量が  $0.05 \text{ mg/g}$  以上  $20.0 \text{ mg/g}$  以下であることを特徴とする、<1> ~ <4>のいずれかに記載の電子写真感光体。

## 【0014】

<6> <1> ~ <5>のいずれかに記載の電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体を帯電させる帯電装置、該帯電した電子写真感光体を露光させて静電潜像を形成する露光装置、及び、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像装置からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ、を備えたことを特徴とする、電子写真感光体力アトリッジ。

<7> <1> ~ <5>のいずれかに記載の電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体を帯電させる帯電装置と、該帯電した電子写真感光体を露光させて静電潜像を形成する露光装置、及び、該電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像する現像装置を備えたことを特徴とするフルカラータンデム型画像形成装置。

## 【0015】

<8> 導電性支持体上に、上記式(1)で表される電荷輸送物質及び結着樹脂を含有する感光層を有する電子写真感光体の製造方法において、該電荷輸送物質と溶媒の質量比[電荷輸送物質 / 溶媒]が、 $1/10 \sim 1/100$  となるように感光層形成用塗布液を調整し、該溶媒はエーテル系溶媒を含有するものであり、該感光層形成用塗布液を用いて感光層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

<9> 前記式(1)で表される電荷輸送物質の純度が、98.0% ~ 99.7% であることを特徴とする<8>に記載の電子写真感光体の製造方法。

## 【0016】

<10> 前記式(1)で表される電荷輸送物質が、パラジウム触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする<8>又は<9>に記載の電子写真感光体の製造方法。

<11> 前記該結着樹脂の粘度平均分子量が  $40000$  以上  $100000$  以下であることを特徴とする<8> ~ <10>のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

<12> 前記電荷輸送物質を前記溶媒に加温溶解させて感光層形成用塗布液を調整することを特徴とする<8> ~ <11>のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明は、ロングライフ使用に不可欠な十分な耐摩耗性を維持し、電気特性に悪影響を与えること無く、繰り返し使用時の転写電圧に対する安定性を有する、画像欠陥を発生させにくい電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ、画像形成装置の提供を可能とするものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】本発明の画像形成装置の一実施態様の要部構成を示す概略図である。

【図2】本発明のタンデム型フルカラー画像形成装置の一実施態様の要部構成を示す概略図である。 10

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の代表例であって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変形して実施することができる。

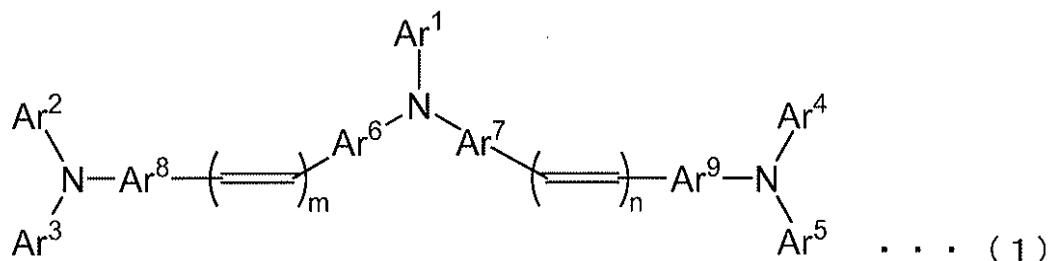
## &lt;電荷輸送物質&gt;

本発明で使用される電荷輸送物質は、下記式(1)で表される。

## 【0020】

## 【化2】

20



## 【0021】

(式(1)中、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>はそれぞれ独立した置換基を有していても良いアリール基を表し、Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>9</sup>はそれぞれ独立した置換基を有していても1,4-フェニレン基を表す。m、nはそれぞれ独立して1以上3以下の整数を表す。) 30

上記式(1)において、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>は、それぞれ独立して置換基を有していても良いアリール基を表す。アリール基の炭素数としては、30以下、好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である。具体的にはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、フェナントリル基等があげられる。中でも、電子写真感光体の特性を考慮すると、フェニル基、ナフチル基、アントリル基が好ましく、電荷輸送能力の観点からは、フェニル基、ナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>が有していてもよい置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられ、具体的にはアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、エチルヘキシル基等の分岐状アルキル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられ、アリール基としては、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等の直鎖状アルコキシ基、イソプロポキシ基、エチルヘキシロキシ基等の分岐状アルコキシ基、シクロヘキシロキシ基等の環状アルコキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、1,1,1-トリフルオロエトキシ基等のフッ素原子を有するアルコキシ基が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等があげられる。これらの中でも、製造原料の汎用性から炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基が好ましく、製造時の取扱性的面から、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基がより好ましく 40

40

50

、電子写真感光体としての光減衰特性の面から、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基が更に好ましい。Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>がフェニル基である場合、電荷輸送能力の観点から置換基を有することが好ましく、置換基の数としては1～5個が可能であるが、製造原料の汎用性からは1～3個が好ましく、電子写真感光体の特性の面からは、1～2個がより好ましく、また、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>がナフチル基である場合は、製造原料の汎用性から置換基の数が2以下、もしくは置換基を有さないことが好ましく、より好ましくは置換基の数が1、もしくは置換基を有さないことである。Ar<sup>1</sup>は、窒素原子に対してオルト位又はパラ位に少なくとも1つの置換基を有することが好ましく、置換基としては、電気特性の観点から、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、溶解性の観点から炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、感光体の特性、生産性の面からメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基が更に好ましい。

【0022】

上記式(1)においてAr<sup>6</sup>～Ar<sup>9</sup>は、それぞれ独立した置換基を有していても1,4-フェニレン基を表す。Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>9</sup>が有していてもよい置換基としては、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>が有していてもよい置換基として挙げたものが適用できる。これらの中でも、製造原料の汎用性から炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、製造時の取扱いの面から、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基がより好ましく、電子写真感光体としての光減衰特性の面から、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基が更に好ましい。Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>9</sup>が置換基を有すると、分子構造にねじれが生じ、分子内での共役拡張を妨げ、電子輸送能力が低下する可能性があることから、Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>9</sup>は置換基を有さないことが好ましい。

【0023】

m、nはそれぞれ独立して1以上3以下の整数を表す。m、nが大きくなると塗布溶媒への溶解性が低下する傾向にあることから、好ましくは2以下であり、電荷輸送物質としての電荷輸送能力の面から、より好ましくは1である。m、nが1の場合、エテニル基を表し、幾何異性体を有するが、電子写真感光体特性の面から、トランス体構造が好ましい。m、nが2の場合、ブタジエニル基を表し、この場合も幾何異性体を有するが、塗布液保管安定性の面から、2種以上の幾何異性体混合物であることが好ましい。

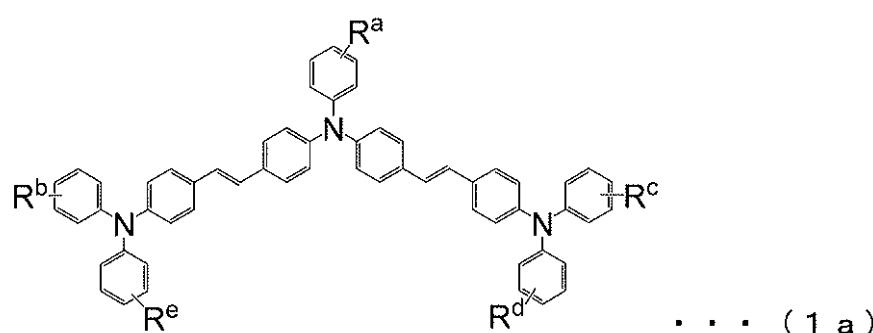
【0024】

本発明の電子写真感光体は、感光層に、式(1)で表される化合物を单一成分として含有するものでもよいし、式(1)で表される化合物の混合物として含有することも可能である。

また、下記式(1a)で表される化合物が特に好ましい。式(1a)は、式(1)においてAr<sup>1</sup>はアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を有する、フェニル基であり、Ar<sup>2</sup>～Ar<sup>5</sup>はそれぞれ独立して、置換基として炭素数1～6のアルキル基を有していてもよい、フェニル基であり、Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>9</sup>はいずれも無置換の1,4-フェニレン基であり、m及びnは共に1である。

【0025】

【化3】



【0026】

10

20

30

40

50

(式(1a)中、R<sup>a</sup>～R<sup>e</sup>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアラルキルオキシ基を表す。)

感光層中の結着樹脂と式(1)で表される電荷輸送物質との割合は、同一層中の結着樹脂100質量部に対して、通常、電荷輸送物質を15質量部以上で使用する。残留電位低減の観点から20質量部以上が好ましく、繰り返し使用した際の安定性や電荷移動度の観点から25質量部以上がより好ましい。一方、感光層の熱安定性の観点から、通常、電荷輸送物質を70質量部以下で使用する。式(1)で表される化合物と結着樹脂との相溶性の観点から65質量部以下が好ましく、耐熱性の観点から60質量部以下がより好ましく、耐傷性の観点から50質量部以下が更に好ましく、耐摩耗性の観点から45質量部以下が特に好ましい。

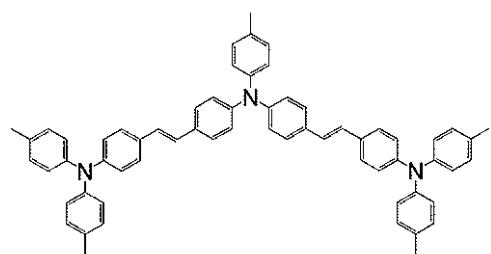
10

【0027】

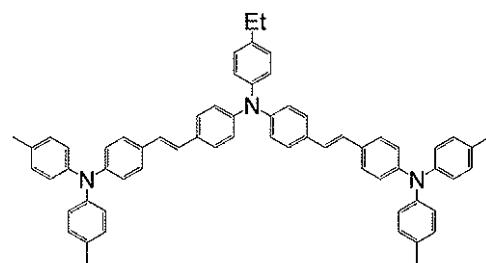
以下に本発明に好適な電荷輸送物質の構造を例示する。以下の構造は本発明をより具体的にするために例示するものであり、本発明の概念を逸脱しない限りは下記構造に限定されるものではない。

【0028】

【化4】

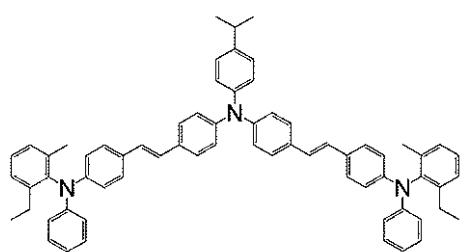


(1)-1

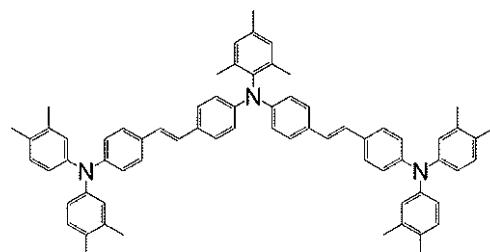


(1)-2

10

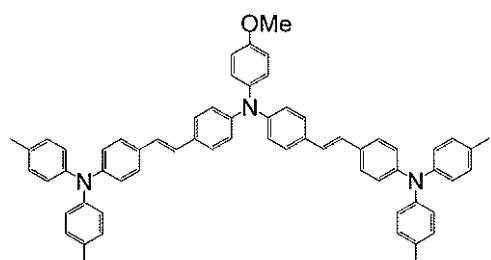


(1)-3

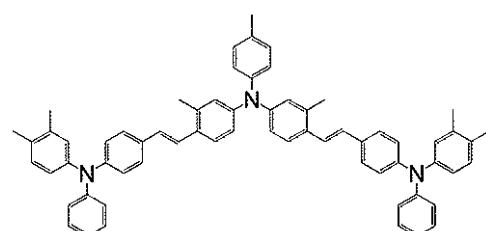


(1)-4

20

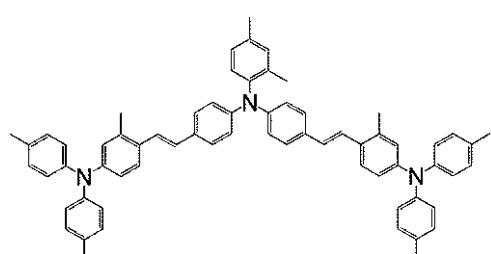


(1)-5

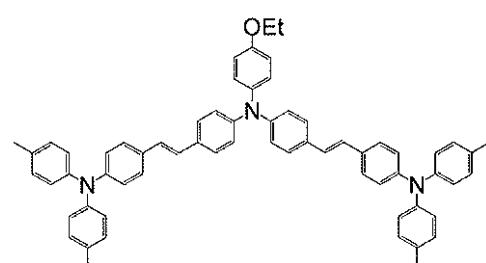


(1)-6

30



(1)-7

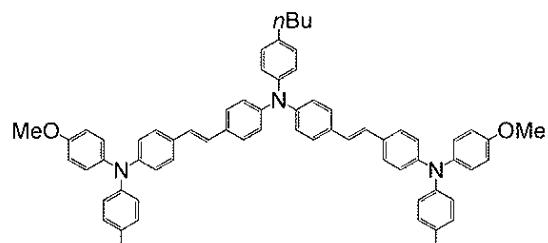


(1)-8

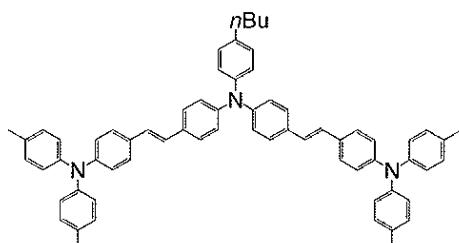
40

【0029】

【化 5 】

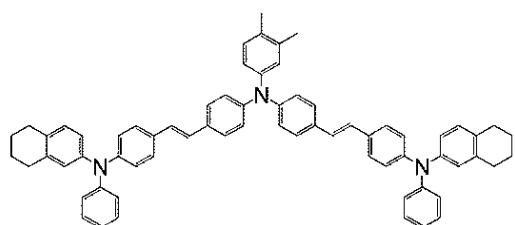


(1)-9

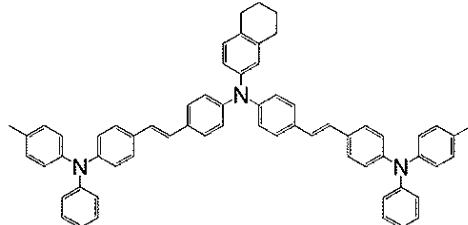


(1)-10

10

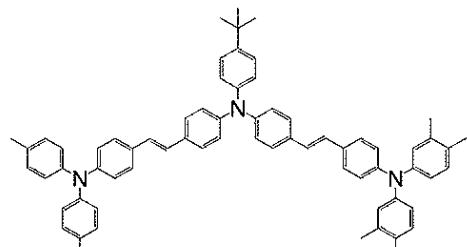


(1)-11

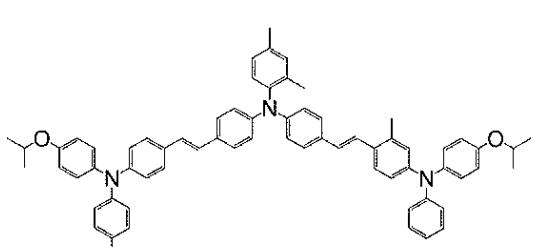


(1)-12

20

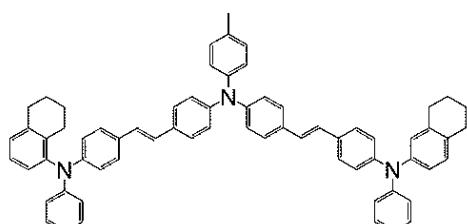


(1)-13

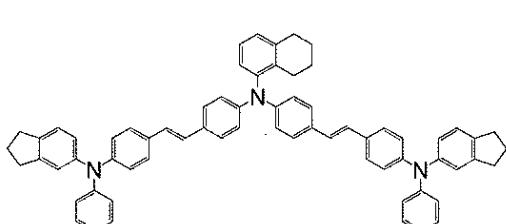


(1)-14

30



(1)-15

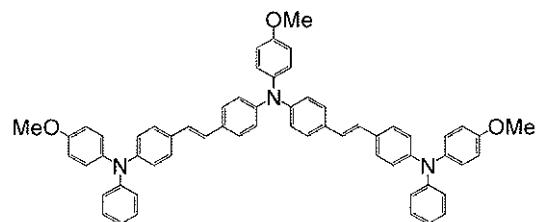


(1)-16

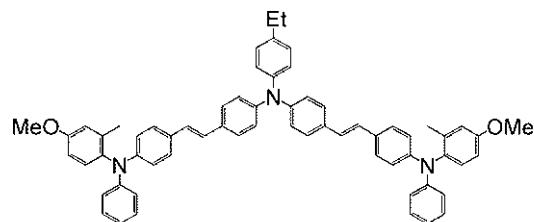
40

【 0 0 3 0 】

【化6】

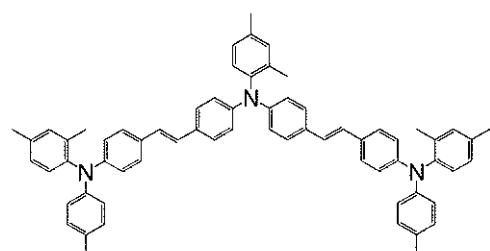


(1)-17

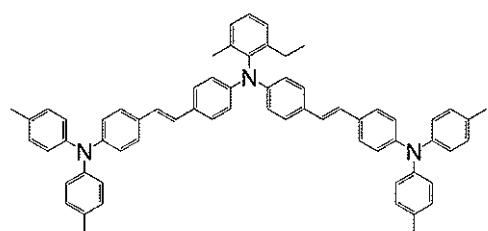


(1)-18

10

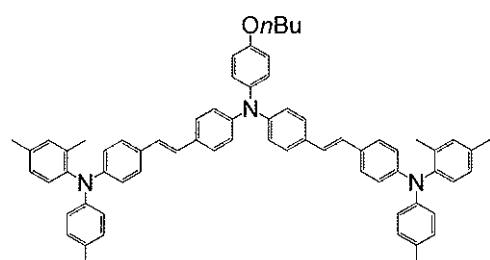


(1)-19

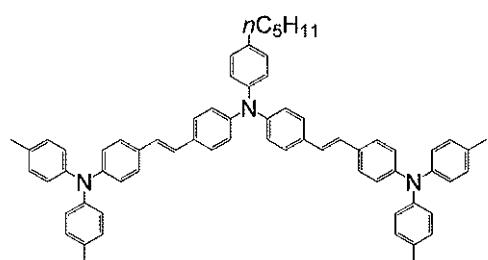


(1)-20

20

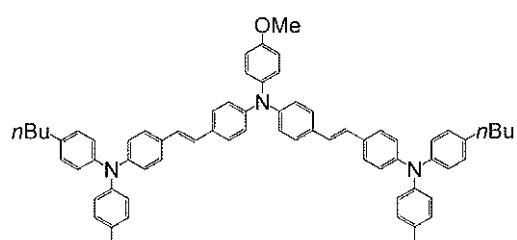


(1)-21

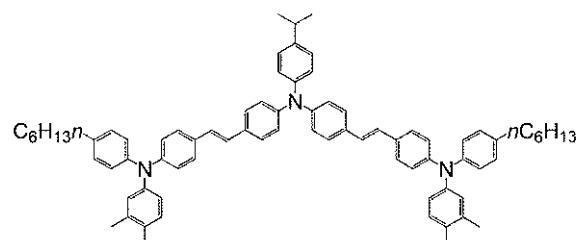


(1)-22

30



(1)-23

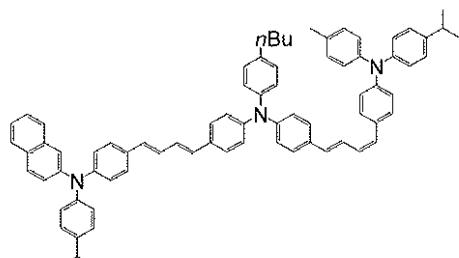


(1)-24

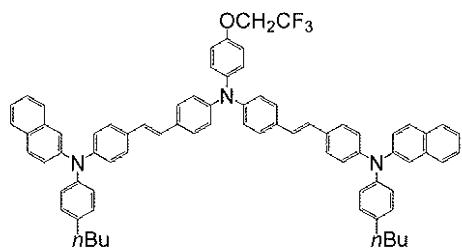
40

【0031】

## 【化7】

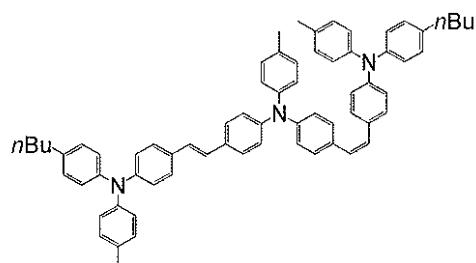


(1)-25

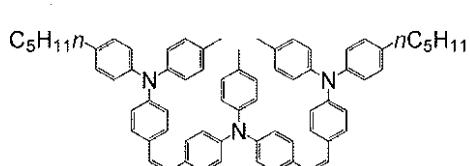


(1)-26

10

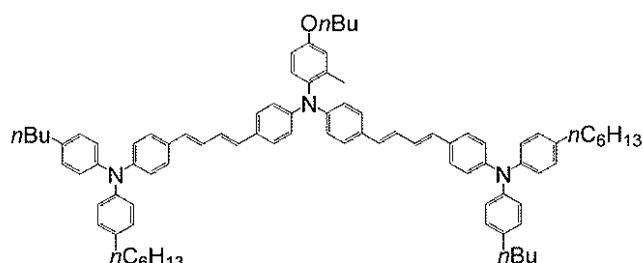


(1)-27



(1)-28

20



(1)-29

30

## 【0032】

## &lt;電荷輸送物質の製造方法&gt;

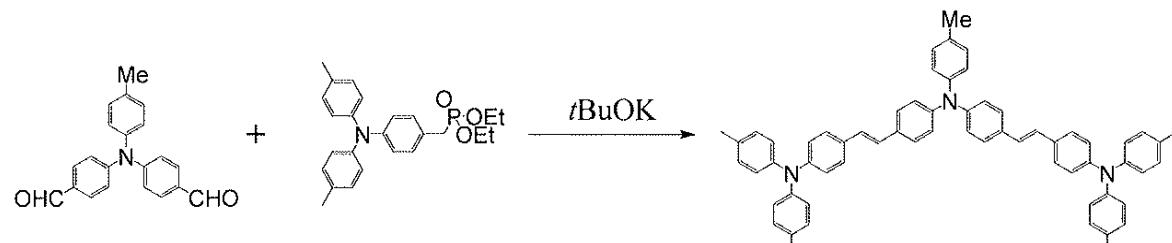
上記に例示した電荷輸送物質は、以下に記すスキームに従って製造することが可能である。

前記した化合物を例にすると、例えば、ホルミル基を有するトリフェニルアミン骨格を有する化合物を、トリフェニルアミン骨格を有するリン酸エステル化合物と反応させることにより製造することができる。（スキーム1）

## 【0033】

## 【化8】

## (スキーム1)



40

50

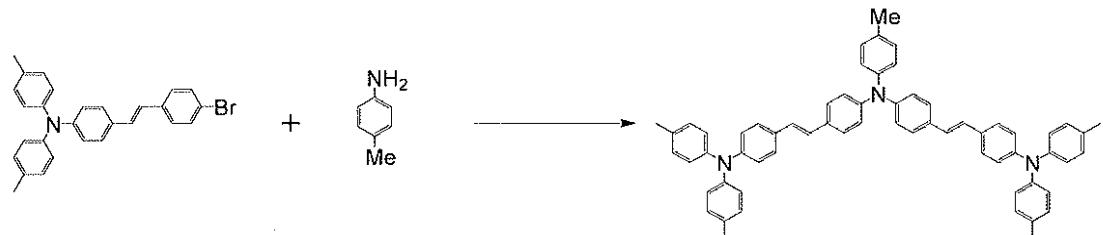
## 【0034】

また、他の製造方法としては、下記のようなハロゲン原子を有するトリフェニルアミン誘導体とアニリン化合物とをカップリング反応を行うことによっても製造することが可能である。

## 【0035】

## 【化9】

## (スキーム2)



10

## 【0036】

上記のスキーム1、2のうち、スキーム2が製造コストの観点から好ましく、スキーム2において、純度及び電気特性の観点からパラジウムを触媒として使用して製造することがより好ましい。純度は、電気特性の観点から好ましくは97.0%以上、より好ましくは97.5%以上、更に好ましくは98.0%以上である。溶解性の観点から、好ましくは99.9%以下、より好ましくは99.8%以下、更に好ましくは99.7%以下である。97.0%以上を達成する手法として、触媒としてパラジウム化合物をリン原子を有する配位子と組み合わせる製造方法などが挙げられる。一方、99.9%以下を達成する手法として、晶析、吸着材処理等の精製方法が挙げられる。例えば、98.0%以上99.7%以下とするためには、吸着材を用いた手法で精製することが好ましい。不純物としては、触媒、異性体、基質、反応中間体、副生物等が挙げられるが、溶解性及び電気特性の観点から、残存していてもよい不純物としては異性体等の炭素・水素・窒素のみから構成される化合物であり、より好ましくは3級アミン構造有する化合物を含むことである。なお、上記電荷輸送物質は、NMR、IR、マススペクトル等により同定できる。純度は、液体クロマトグラフにより算出できる。液体クロマトグラフの測定は、UV-vis検出器を有する装置を用いて、実施例記載の方法で測定することができる。

20

## 【0037】

## 電子写真感光体

以下に、本発明の電子写真感光体の構成について説明する。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、上述した式(1)で表される電荷輸送物質と、粘度平均分子量が40000以上100000以下の結着樹脂を同一層中に含有し、エーテル系溶媒を含む溶媒を使用して形成された感光層を有していれば、その構成は特に限定されない。電子写真感光体の感光層が後に説明する積層型の場合には、電荷輸送層に、前記式(1)で表される電荷輸送物質、前記結着樹脂、その他に必要に応じて酸化防止剤、レベリング剤、その他添加物を含むものである。また、電子写真感光体の感光層が、後に説明する単層型の場合には、前述の積層型感光体の電荷輸送層に用いられる成分に加えて電荷発生材料、電子輸送材料を用いるのが一般的である。

30

## 【0038】

## &lt;導電性支持体&gt;

導電性支持体については特に制限はないが、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や、金属、カーボン、酸化錫等の導電性粉体を添加して導電性を付与した樹脂材料や、アルミニウム、ニッケル、ITO(酸化インジウム錫)等の導電性材料をその表面に蒸着又は塗布した樹脂、ガラス、紙等が主として使用される。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用しても良い。導電性支持体の形態としては、ドラム状、シート状、ベルト状等のものが用いられる。更には、金属材料の導電性支持体の上に、導電性・表面性等の制御

40

50

や欠陥被覆のために、適当な抵抗値を有する導電性材料を塗布したものを用いても良い。

【0039】

また、導電性支持体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いた場合、陽極酸化被膜を施してから用いても良い。陽極酸化被膜を施した場合には、公知の方法により封孔処理を施すのが望ましい。

導電性支持体表面は、平滑であっても良いし、特別な切削方法を用いたり、研磨処理を施したりすることにより、粗面化されていても良い。また、導電性支持体を構成する材料に適当な粒径の粒子を混合することによって、粗面化されたものであっても良い。また、安価化のためには、切削処理を施さず、引き抜き管をそのまま使用することも可能である。

10

【0040】

<下引き層>

導電性支持体と後述する感光層との間には、接着性・ブロッキング性等の改善のため、下引き層を設けても良い。下引き層としては、樹脂、又は樹脂に金属酸化物等の粒子を分散したもの等が用いられる。また、下引き層は、単一層からなるものであっても、複数層からなるものであってもかまわない。

【0041】

下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニアム、酸化亜鉛、酸化鉄等の1種の金属元素を含む金属酸化物粒子、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複数の金属元素を含む金属酸化物粒子等が挙げられる。これらは一種類の粒子を単独で用いても良いし、複数の種類の粒子を混合して用いても良い。これらの金属酸化物粒子の中で、酸化チタン及び酸化アルミニウムが好ましく、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタン粒子は、その表面に、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニアム、酸化珪素等の無機物、又はステアリン酸、ポリオール、シリコン等の有機物による処理を施されていても良い。酸化チタン粒子の結晶型としては、ルチル、アナターゼ、ブルッカイト、アモルファスのいずれも用いることができる。また、複数の結晶状態のものが含まれていても良い。

20

【0042】

また、金属酸化物粒子の粒径としては種々のものが利用できるが、中でも特性及び液の安定性の点から、その平均一次粒径は、10nm以上100nm以下が好ましく、特に10nm以上50nm以下が好ましい。この平均一次粒径は、TEM写真等から得ることができる。

30

下引き層は、金属酸化物粒子を結着樹脂に分散した形で形成するのが望ましい。下引き層に用いられる結着樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルビロドン樹脂、ポリビニルビリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニアムキレート化合物、ジルコニアムアルコキシド化合物等の有機ジルコニアム化合物、チタニルキレート化合物、チタンアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤等の公知の結着樹脂が挙げられる。これらは単独で用いても良く、或いは2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。また、硬化剤とともに硬化した形で使用してもよい。中でも、アルコール可溶性の共重合ポリアミド、変性ポリアミド等は、良好な分散性、塗布性を示すことから好ましい。

40

【0043】

下引き層に用いられる結着樹脂に対する無機粒子の使用比率は任意に選ぶことが可能で

50

あるが、分散液の安定性、塗布性の観点から、結着樹脂に対して、通常は10質量%以上、500質量%以下の範囲で使用することが好ましい。

下引き層の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電子写真感光体の電気特性、強露光特性、画像特性、繰り返し特性、及び製造時の塗布性を向上させる観点から、通常は0.01μm以上、好ましくは0.1μm以上、また、通常30μm以下、好ましくは20μm以下である。下引き層には、公知の酸化防止剤等を混合しても良い。画像欠陥防止等を目的として、顔料粒子、樹脂粒子等を含有させて用いても良い。

#### 【0044】

##### <感光層>

感光層は、上述の導電性支持体上に（前述の下引き層を設けた場合は下引き層上に）形成される。感光層の形式としては、電荷発生材料と電荷輸送物質（本発明の電荷輸送物質を含む）とが同一層に存在し、それらが結着樹脂中に分散した単層構造のもの（以下適宜、「単層型感光層」という。）と、電荷発生材料が結着樹脂中に分散された電荷発生層、及び電荷輸送物質（本発明の電荷輸送物質を含む）が結着樹脂中に分散された電荷輸送層を含む、2層以上の層からなる積層構造の機能分離型のもの（以下適宜、「積層型感光層」という）が挙げられるが、何れの形態であってもよい。

また、積層型感光層としては、導電性支持体側から電荷発生層、電荷輸送層をこの順に積層して設ける順積層型感光層と、逆に導電性支持体側から電荷輸送層、電荷発生層の順に積層して設ける逆積層型感光層とがあり、いずれを採用することも可能であるが、特にバランスの取れた光導電性を発揮できる順積層型感光層が好ましい。

#### 【0045】

##### <積層型感光層>

###### [電荷発生層]

積層型感光層（機能分離型感光層）の電荷発生層は、電荷発生材料を含有すると共に、通常は結着樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。このような電荷発生層は、例えば、電荷発生材料及び結着樹脂を溶媒又は分散媒に溶解又は分散して塗布液を作製し、これを順積層型感光層の場合には導電性支持体上に（下引き層を設ける場合は下引き層上に）、また、逆積層型感光層の場合には電荷輸送層上に塗布、乾燥して得ることができる。

#### 【0046】

電荷発生物質としては、セレンイウム及びその合金、硫化カドミウム等の無機系光導電材料と、有機顔料等の有機系光導電材料とが挙げられるが、有機系光導電材料の方が好ましく、中でも特に有機顔料が好ましい。有機顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ジチオケトピロロピロール顔料、スクアレン（スクアリリウム）顔料、キナクリドン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、アントアントロン顔料、ベンズイミダゾール顔料等が挙げられる。これらの中でも、特にフタロシアニン顔料又はアゾ顔料が好ましい。電荷発生物質として有機顔料を使用する場合、通常はこれらの有機顔料の微粒子を、各種の結着樹脂で結着した分散層の形で使用する。

#### 【0047】

電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を使用する場合、具体的には、無金属フタロシアニン、銅、インジウム、ガリウム、スズ、チタン、亜鉛、バナジウム、シリコン、ゲルマニウム、アルミニウム等の金属又はその酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、アルコキシド等の配位したフタロシアニン類の各結晶型を持ったもの、酸素原子等を架橋原子として用いたフタロシアニンダイマー類等が使用される。特に、感度の高い結晶型であるX型、

型無金属フタロシアニン、A型（別称 型）、B型（別称 型）、D型（別称Y型）等のチタニルフタロシアニン（別称：オキシチタニウムフタロシアニン）、バナジルフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、II型等のクロロガリウムフタロシアニン、V型等のヒドロキシガリウムフタロシアニン、G型、I型等のμ-オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体、II型等のμ-オキソ-アルミニウムフタロシアニン二量体が好適である。

10

20

30

40

50

## 【0048】

また、これらフタロシアニンの中でも、A型（別称 型）、B型（別称 型）、及び粉末X線回折の回折角2 $\theta$ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が27.1 $^\circ$ 、もしくは27.3 $^\circ$ に明瞭なピークを示すことを特徴とするD型（Y型）チタニルフタロシアニン、II型クロロガリウムフタロシアニン、V型のヒドロキシガリウムフタロシアニン、28.1 $^\circ$ にもっとも強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、又は26.2 $^\circ$ にピークを持たず28.1 $^\circ$ に明瞭なピークを有し、かつ25.9 $^\circ$ の半値幅Wが0.1 $^\circ$  W 0.4 $^\circ$ であることを特徴とするヒドロキシガリウムフタロシアニン、G型 $\mu$ -オキソ-ガリウムフタロシアニン二量体等が特に好ましい。

## 【0049】

10

オキシチタニウムフタロシアニン結晶は、CuK $\alpha$ 特性X線（波長1.541 $\text{\AA}$ ）に対するプラグ角（2 $\theta$   $\pm 0.2^\circ$ ）、24.1 $^\circ$ 、27.2 $^\circ$ に主たる回折ピークを有する結晶であることが好ましい。他の回折ピークとしては26.2 $^\circ$ 付近にピークを有する結晶は分散時の結晶安定性に劣ることから、26.2 $^\circ$ 付近にはピークを有さないことが好ましい。なかでも、7.3 $^\circ$ 、9.6 $^\circ$ 、11.6 $^\circ$ 、14.2 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、24.1 $^\circ$ 及び27.2 $^\circ$ 、又は7.3 $^\circ$ 、9.5 $^\circ$ 、9.7 $^\circ$ 、11.6 $^\circ$ 、14.2 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、24.2 $^\circ$ 及び27.2 $^\circ$ に主たる回折ピークを有する結晶が電子写真感光体として用いた場合の暗減衰、残留電位の観点からより好ましい。

## 【0050】

20

電荷発生物質として、無金属フタロシアニン化合物、又は金属含有フタロシアニン化合物を用いた場合は比較的長波長のレーザー光、例えば、780nm近辺の波長を有するレーザー光に対して高感度の感光体が得られる。また、モノアゾ、ジアゾ、トリスアゾ等のアゾ顔料を用いた場合には、白色光、又は660nm近辺の波長を有するレーザー光、もしくは比較的短波長のレーザー光（例えば、380nm～500nmの範囲の波長を有するレーザー光）に対して十分な感度を有する感光体を得ることができる。

## 【0051】

フタロシアニン化合物は単一の化合物のものを用いてもよいし、幾つかの混合又は混晶状態のものを用いてもよい。ここでのフタロシアニン化合物ないしは結晶状態における混合状態としては、それぞれの構成要素を後から混合したものを用いてもよいし、合成、顔料化、結晶化等のフタロシアニン化合物の製造・処理工程において混合状態を生じさせたものでもよい。このような処理としては、酸ペースト処理・磨碎処理・溶剤処理等が知られている。混晶状態を生じさせるためには、特開平10-48859号公報記載のように、2種類の結晶を混合後に機械的に磨碎、不定形化した後に、溶剤処理によって特定の結晶状態に変換する方法が挙げられる。

30

## 【0052】

一方、電荷発生物質としてアゾ顔料を使用する場合には、光入力用光源に対して感度を有するものであれば従前公知の各種のアゾ顔料を使用することが可能であるが、各種のビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料が好適に用いられる。

電荷発生物質として、上記例示の有機顔料を用いる場合には、1種を単独で用いてもよいが、2種類以上の顔料を混合して用いてもよい。この場合、可視域と近赤域の異なるスペクトル領域で分光感度特性を有する2種類以上の電荷発生物質を組み合わせて用いることが好ましく、中でもジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料とフタロシアニン顔料とを組み合わせて用いることがより好ましい。

40

## 【0053】

積層型感光層を構成する電荷発生層に用いる接着樹脂は特に制限されないが、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールや、アセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル系ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、

50

ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシ変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、カルボキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等の塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂や、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルペリレン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。これらの結着樹脂は、何れか1種を単独で用いても良く、2種類以上を任意の組み合わせで混合して用いても良い。

10

#### 【0054】

電荷発生層は、具体的に、上述の結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、電荷発生物質を分散させて塗布液を調整し、これを導電性支持体上に（下引き層を設ける場合は下引き層上に）塗布することにより形成される。

塗布液の作製に用いられる溶剤としては、結着樹脂を溶解させるものであれば特に制限されないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン等の飽和脂肪族系溶媒、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン等のハロゲン化芳香族系溶媒、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール類、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペントノン等の鎖状又は環状ケトン系溶媒、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等の鎖状又は環状エーテル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の非プロトン性極性溶媒、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の含窒素化合物、リグロイン等の鉱油、水等が挙げられる。これらは何れか1種を単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。なお、上述の下引き層を設ける場合には、この下引き層を溶解しないものが好ましい。

20

#### 【0055】

電荷発生層において、結着樹脂と電荷発生物質との配合比（質量比）は、結着樹脂100質量部に対して電荷発生物質が通常10質量部以上、好ましくは30質量部以上、また、通常1000質量部以下、好ましくは500質量部以下の範囲である。電荷発生層の膜厚は通常0.1μm以上、好ましくは0.15μm以上、また、通常10μm以下、好ましくは0.6μm以下の範囲である。電荷発生物質の比率が高過ぎると、電荷発生物質の凝集等により塗布液の安定性が低下する虞がある。一方、電荷発生物質の比率が低過ぎると、感光体としての感度の低下を招く虞がある。

30

#### 【0056】

電荷発生物質を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の公知の分散法を用いることができる。この際、粒子を0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下、より好ましくは0.15μm以下の範囲の粒子サイズに微細化することが有効である。

40

#### 【0057】

##### 〔電荷輸送層〕

積層型感光体の電荷輸送層は、前述の電荷輸送物質及び結着樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。このような電荷輸送層は、具体的には、電荷輸送物質等と結着樹脂とを溶剤に溶解又は分散して塗布液を作製し、これを順積層型感光層の場合には電荷発生層上に、また、逆積層型感光層の場合には導電性支持体上に（下引き層を設

50

ける場合は下引き層上に)塗布、乾燥して得ることができる。

【0058】

電荷輸送物質としては、前述の式(1)で表される電荷輸送物質に加えて、公知の他の電荷輸送物質を併用してもよい。他の電荷輸送物質を併用する場合、その種類は特に制限されないが、例えば、カルバゾール誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、エナミン誘導体、ブタジエン誘導体及びこれらの誘導体が複数結合されたものが好ましい。これらの電荷輸送物質は、何れか1種を単独で用いても良く、複数種のものを任意の組み合わせで併用しても良い。

【0059】

接着樹脂としては、粘度平均分子量が40000以上100000以下であれば限定されないが、ブタジエン樹脂、スチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタクリル酸エステル樹脂、ビニルアルコール樹脂、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好適に使用される。このうち、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂、中でも全芳香族ポリエステル樹脂に対する呼称であるポリアリレート樹脂は、弹性変形率を高くすることが可能で、耐摩耗性、耐傷性、耐フィルミング性等の機械物性の観点から特に好ましい。一般に、ポリエステル樹脂は、機械物性の観点からはポリカーボネート樹脂より優れるものの、電気特性、光疲労の観点からはポリカーボネート樹脂に劣る。これは、エステル結合がカーボネート結合よりも極性が大きく、かつアクセプター性が強いことに起因すると考えられる。なお、これらの樹脂は、その機能を損なわない範囲において、2種以上を混合して用いてもよい。

【0060】

まず、ポリエステル樹脂について説明する。一般に、ポリエステル樹脂は、原料モノマーとして、多価アルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分とを縮重合させて得られる。

多価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はこれらのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物、芳香族ビスフェノール等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

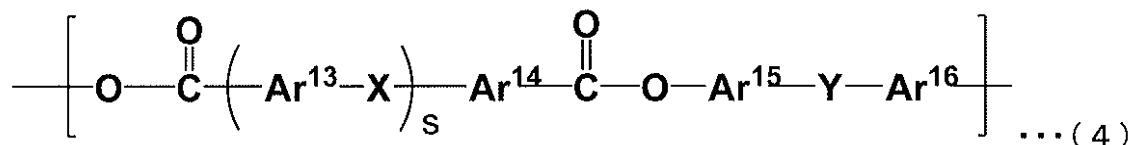
【0061】

また、多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸の無水物及びこれらの酸のアルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、これらの1種以上を含有するものが好ましい。

これらのポリエステル樹脂のうち、好ましいのは下記式(4)で示される構造単位を有する、全芳香族系のポリエステル樹脂(ポリアリレート樹脂)である。

【0062】

## 【化10】



## 【0063】

式(4)中、 $\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{16}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Xは単結合、酸素原子、硫黄原子、又はアルキレン基を表す。sは0以上2以下の整数を表す。Yは、単結合、酸素原子、硫黄原子、又はアルキレン基を表す

上記式(4)中、 $\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{16}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基を表す。アリーレン基が有する炭素数としては、通常6以上、また、その上限は、通常20以下、好ましくは10以下、より好ましくは6である。炭素数が多すぎる場合、製造コストが高くなり、電気特性も悪化する恐れがある。

## 【0064】

$\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{16}$ の具体例としては、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。中でも、アリーレン基としては、電気特性の観点から、1,4-フェニレン基が好ましい。アリーレン基は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

## 【0065】

また、 $\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{16}$ の有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、アルコキシ基等が挙げられる。中でも、感光層用の結着樹脂としての機械的特性と感光層形成用塗布液に対する溶解性とを勘案すれば、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が好ましく、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基が好ましい。なお、置換基がアルキル基である場合、そのアルキル基の炭素数は通常1以上、また、通常10以下、好ましくは8以下、より好ましくは2以下である。

## 【0066】

より詳しくは、 $\text{Ar}^{15}$ 及び $\text{Ar}^{16}$ は、それぞれ独立に置換基の数は0以上2以下が好ましく、接着性の観点から置換基を有することがより好ましく、中でも、耐磨耗性の観点から置換基の数は1個であることが特に好ましい。また、置換基としてはアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

一方、 $\text{Ar}^{13}$ 及び $\text{Ar}^{14}$ は、それぞれ独立して、置換基の数は0以上2以下が好ましく、耐磨耗性の観点から置換基を有さないことがより好ましい。

## 【0067】

また、上記式(4)において、Yは、単結合、酸素原子、硫黄原子、又はアルキレン基である。アルキレン基としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、シクロヘキシレンが好ましく、より好ましくは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、シクロヘキシレンであり、特に好ましくは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である。

## 【0068】

また、上記式(4)において、Xは単結合、酸素原子、硫黄原子、又はアルキレン基であって、中でも、Xは、酸素原子であることが好ましい。その際、sは1であることが特に好ましい。

sが1の場合に好ましいジカルボン酸残基の具体的としては、ジフェニルエーテル-2,2'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-2,3'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-2,4'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-3,4'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-4,4'

10

20

30

40

50

-ジカルボン酸残基等が挙げられる。これらの中でも、ジカルボン酸成分の製造の簡便性を考慮すれば、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸残基がより好ましく、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸残基が特に好ましい。

【0069】

sが0の場合のジカルボン酸残基の具体例としては、フタル酸残基、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基、トルエン-2, 5-ジカルボン酸残基、p-キシレン-2, 5-ジカルボン酸残基、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸残基、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸残基、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸残基、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸残基、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸残基が挙げられ、好ましくは、フタル酸残基、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸残基、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸残基、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸残基、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸残基であり、特に好ましくは、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基であり、これらのジカルボン酸残基を複数組み合わせて用いることも可能である。イソフタル酸残基とテレフタル酸残基の比率は通常50:50であるが、任意に変更することができる。その場合、テレフタル酸残基の比率が高い程、電気特性の観点からは好ましい。

【0070】

次に、ポリカーボネート樹脂について説明する。ポリカーボネート樹脂は、ビスフェノール類とホスゲンとを溶液中で反応させる、界面法（界面重縮合法）や溶液法のような溶剤法で製造されたもの、ビスフェノールと炭酸ジエステルとをエステル交換反応により重縮合反応させる溶融法によるものが知られている。

このうち、界面法により製造されるポリカーボネート樹脂は、高分子量化が可能で、液-液洗浄による精製ができ、様々な種類のビスフェノールに適用可能であることから電子写真感光体用途には広く用いられている。一方、溶融法によるポリカーボネート樹脂に関しては、重合できるビスフェノールの種類に制限があり、高分子量化も難しく、洗浄による不純物の除去も困難であるが、重合工程でホスゲンを使用しないことから、安全性面でメリットがある。

以下にビスフェノールの好適な例を示す。

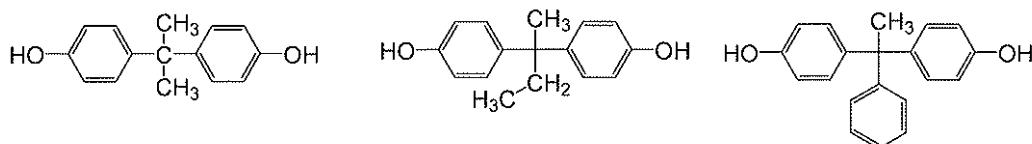
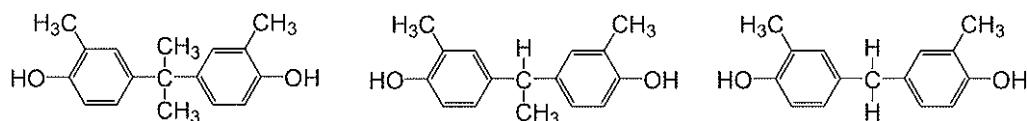
【0071】

10

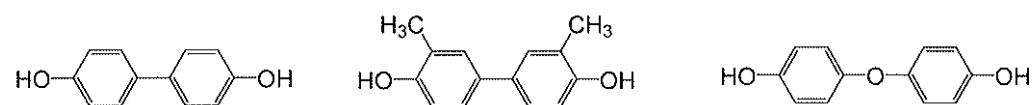
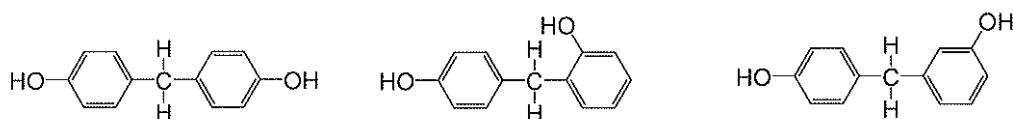
20

30

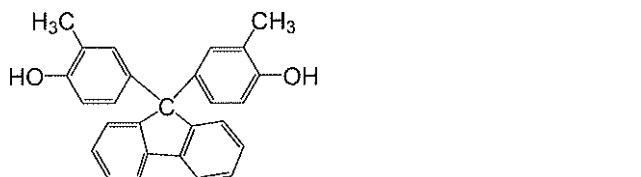
## 【化11】



10



20



30

## 【0072】

本発明で用いられる結着樹脂の粘度平均分子量は、機械的強度の観点から、40,000以上、好ましくは50,000以上、より好ましくは60,000以上である。また、前記化合物の分散性、塗布液の粘度等の生産性の観点から、100,000以下、好ましくは95,000以下、より好ましくは90,000以下である。なお、粘度平均分子量は、例えばウベローデ型毛細管粘度計等を用いて、実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【0073】

電荷輸送層の膜厚は特に制限されないが、長寿命、画像安定性の観点、更には帯電安定性の観点から、通常5μm以上、好ましくは10μm以上、一方、通常40μm以下、好ましくは35μm以下、更には30μm以下の範囲で、高解像度化の観点からは25μm以下が特に好適に用いられる。

## &lt;单層型感光層&gt;

单層型感光層は、電荷発生物質と前記式(1)で表される電荷輸送物質、前記結着樹脂を使用して形成する。具体的には、電荷発生物質と電荷輸送物質と各種結着樹脂とを溶剤に溶解又は分散して塗布液を作製し、導電性支持体上(下引き層を設ける場合は下引き層上)に塗布、乾燥して得ることができる。

## 【0074】

前記式(1)で表される電荷輸送物質、前記結着樹脂の種類並びにこれらの使用比率は

40

50

、積層型感光体の電荷輸送層の場合と同様である。

電荷発生物質は、積層型感光体の電荷発生層について説明したものと同様のものが使用できる。但し、単層型感光体の感光層の場合、電荷発生物質の粒子径を十分に小さくする必要がある。具体的には、通常  $1 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以下の範囲とする。

【0075】

また、単層型感光層における結着樹脂と電荷発生物質との使用比率は、結着樹脂 100 質量部に対して電荷発生物質が通常 0.1 質量部以上、好ましくは 1 質量部以上、また、通常 30 質量部以下、好ましくは 10 質量部以下の範囲である。

単層型感光層の膜厚は、通常  $10 \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $15 \mu\text{m}$  以上、また、通常  $50 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $40 \mu\text{m}$  以下の範囲である。

10

【0076】

< その他の添加物 >

積層型感光体、単層型感光体ともに、感光層又はそれを構成する各層には、成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性等を向上させる目的で、周知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤等の添加物を含有させても良い。

【0077】

< その他の機能層 >

また、積層型感光体、単層型感光体ともに、上記手順により形成された感光層を最上層、即ち表面層としてもよいが、その上に更に別の層を設け、これを表面層としてもよい。例えば、感光層の損耗を防止したり、帯電器等から発生する放電生成物等による感光層の劣化を防止・軽減する目的で、保護層を設けてもよい。

20

また、感光体表面の摩擦抵抗や、摩耗を低減、トナーの感光体から転写ベルト、紙への転写効率を高める等の目的で、表面層にフッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂等、又はこれらの樹脂からなる粒子やシリカやアルミナ等の無機化合物の粒子を含有させても良い。

【0078】

< 感光層の形成方法 >

感光体を構成する感光層は、含有させる物質を溶剤に溶解又は分散させて得られた塗布液を、導電性支持体上に浸漬塗布、スプレー塗布、ノズル塗布、バーコート、ロールコート、ブレード塗布等の公知の方法により、各層ごとに順次塗布・乾燥工程を繰り返すことにより形成される。

30

【0079】

塗布液の作製に用いられる溶媒又は分散媒は、エーテル系溶媒を含有する。具体例としては、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等の脂肪族環状エーテル、エチルプロピルエーテル、プロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等の脂肪族鎖状エーテル、アニソール、メトキシトルエン、フェネトール等の芳香族エーテルが挙げられ、感光層の成膜性の観点から、脂肪族環状エーテル、芳香族エーテルが好ましく、繰り返し転写電圧耐性の観点から、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アニソールがより好ましい。

40

【0080】

エーテル系溶媒と共に用いてもよい溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、ギ酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類、n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の含

50

窒素化合物類、アセトニトリル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤類等が挙げられる。環境に対する影響から、非ハロゲン溶媒であることが好ましい。また、2種以上を任意の組み合わせ及び種類で併用してもよい。この中でも、エーテル系溶媒との相溶性の観点から、芳香族炭化水素類が好ましく、トルエンが特に好ましい。

【0081】

混合溶媒として用いる場合には、その質量比[エーテル系溶媒 / その他溶媒]は、繰り返し転写電圧耐性の観点から、通常1 / 2以上、好ましくは1 / 1以上、より好ましくは2 / 1以上である。塗布性の観点から、通常15 / 1以下、好ましくは10 / 1以下である。

10

前記電荷輸送物質と溶媒の質量比[電荷輸送物質 / 溶媒]が、1 / 10 ~ 1 / 100となるように感光層形成用塗布液を調整することが好ましい。前記電荷輸送物質との溶解性の観点から、1 / 12以下がより好ましく、1 / 15以下が更に好ましい。塗布性の観点から、1 / 90以上がより好ましく、1 / 50以上が更に好ましい。

【0082】

得られた感光層中には、通常塗布液に用いた溶媒が残存する。構造中に塩素等のハロゲン原子を有するハロゲン系溶媒は、感光体製造時、及び長期保管中に、溶媒自身が分解することで遊離ハロゲン等を発生し、電子写真感光体の特性の悪化を引き起こす可能性があることから、好ましくは、1.0 mg / g以下、より好ましくは感光層中に残存していないことが好ましい。構造中にハロゲン原子を有さない非ハロゲン系溶媒の場合、通常、感光層中に20.0 mg / g以下、より好ましくは、15.0 mg / g以下、更により好ましく12.5 mg / g以下であり、通常0.05 mg / g以上、より好ましくは0.1 mg / g以上、更に好ましくは0.5 mg / g以上、更により好ましくは1.0 mg / g以上である。感光層中の残存量が多すぎる場合、感光体の機械的強度が不足する可能性があり、少な過ぎる場合、感光体製造における感光層乾燥時の負荷が高すぎて生産性が低下する可能性がある。

20

【0083】

前記電荷輸送物質と溶媒を混合する際、加温溶解させることが好ましい。加温する際の溶液の温度は、溶解性の観点から、通常20度以上、好ましくは25度以上、より好ましくは30度以上である。分解防止の観点から、通常80度以下、好ましくは70度以下、より好ましくは65度以下である。

30

例えば、単層型感光体、及び機能分離型感光体の電荷輸送層の場合には、塗布液の固形分濃度を通常5質量%以上、好ましくは10質量%以上、また、通常40質量%以下、好ましくは35質量%以下の範囲とする。また、塗布液の粘度を使用時の温度において通常10 MPa · s以上、好ましくは50 MPa · s以上、また、通常1500 MPa · s以下、好ましくは1000 MPa · s以下の範囲とする。

【0084】

また、積層型感光体の電荷発生層の場合には、塗布液の固形分濃度は、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、また、通常15質量%以下、好ましくは10質量%以下の範囲とする。また、塗布液の粘度は、使用時の温度において、通常0.01 MPa · s以上、好ましくは0.1 MPa · s以上、また、通常20 MPa · s以下、好ましくは10 MPa · s以下の範囲とする。

40

【0085】

塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等が挙げられるが、他の公知のコーティング法を用いることも可能である。

塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、通常30以上、200以下の温度範囲で、1分から2時間の間、静止又は送風下で加熱乾燥させることが好ましい。また、加熱温度は一定であってもよく、乾燥時に温度を変更させながら加熱を行っても良い。

50

## 【0086】

## 画像形成装置

次に、本発明の電子写真感光体を用いたドラムカートリッジ、画像形成装置について、装置の一例を示す図1に基づいて説明する。

図1において、1はドラム状感光体であり、矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1はその回転過程で帯電手段2により、その表面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、ついで露光部3において像露光手段により潜像形成のための露光が行われる。

## 【0087】

形成された静電潜像は、次に現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像がコロナ転写手段5により給紙部から給送された転写体（紙など）Pに順次転写されていく。図1では、現像手段4は、現像槽41、アジデータ42、供給ローラ43、現像ローラ44、及び、規制部材45からなり、現像槽41の内部にトナーツールを貯留している構成となっている。また、必要に応じ、トナーツールを補給する補給装置（図示せず）を現像手段4に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジなどの容器からトナーツールを補給することが可能に構成される。

## 【0088】

像転写された転写体はついで定着手段7に送られ、像定着され、機外へプリントアウトされる。定着手段7は、上部定着部材（定着ローラ）71及び下部定着部材（定着ローラ）72から構成され、定着部材71又は72の内部には加熱装置73が備えられている。なお、図1では、上部定着部材71の内部に加熱装置73が備えられた例を示す。上部及び下部の各定着部材71、72は、ステンレス、アルミニウムなどの金属素管にシリコングムを被覆した定着ロール、更にテフロン（登録商標）樹脂で被覆した定着ロール、定着シートなどが公知の熱定着部材を使用することができる。更に、各定着部材71、72は、離型性を向上させる為にシリコーンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、バネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。

## 【0089】

記録紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72との間を通過する際、トナーが溶融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6により転写残りのトナーが除去され、除電手段により除電されて次の画像形成のために清浄化される。

## 【0090】

本発明の電子写真感光体を使用するにあたって、帯電器としては、コロトロン、スコロトロンなどのコロナ帯電器の他に、電圧印加された直接帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる直接帯電手段を用いてもよい。直接帯電手段の例としては、帯電ローラ、帯電ブラシ等の接触帯電器などが挙げられる。直接帯電手段として、気中放電を伴うもの、あるいは気中放電を伴わない注入帯電いずれも可能である。また、帯電時に印可する電圧としては、直流電圧だけの場合、及び直流に交流を重畠させて用いることもできる。

## 【0091】

露光はハロゲンランプ、蛍光灯、レーザー（半導体、He-Ne）、LED、感光体内部露光方式等が用いられるが、デジタル式電子写真方式として、レーザー、LED、光シャッターアレイ等を用いることが好ましい。波長としては780nmの単色光の他、600~700nm領域のやや短波長寄りの単色光を用いることができる。

現像行程はカスケード現像、1成分絶縁トナー現像、1成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像などの乾式現像方式や湿式現像方式などが用いられる。

## 【0092】

トナーとしては、粉碎トナーの他に、懸濁造粒、懸濁重合、乳化重合凝集法等のケミカルトナーを用いることができる。特に、ケミカルトナーの場合には、4~8μm程度の小粒径のものが用いられ、形状も球形に近いものから、ポテト状の球形から外れたものも使用することができる。重合トナーは、帯電均一性、転写性に優れ、高画質化には好適に用

10

20

30

40

50

いられる。

【0093】

転写行程はコロナ転写、ローラ転写、ベルト転写などの静電転写法、圧力転写法、粘着転写法が用いられる。定着は熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着、IH定着、ベルト定着、IHF定着などが用いられ、これら定着方式は単独で用いても良く、複数の定着方式を組み合わせた形で使用してもよい。

クリーニングにはブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナーなどが用いられる。

【0094】

除電工程は、省略される場合も多いが、使用される場合には、蛍光灯、LED等が使用され、強度としては露光光の3倍以上の露光エネルギーが使用される場合が多い。これらのプロセスのほかに、前露光工程、補助帶電工程のプロセスを有してもよい。

本発明に係る電子写真感光体を用いたカートリッジは、上記感光体1と、帯電手段2、露光部3、現像手段4及びクリーニング手段6からなる群のうち少なくとも一の部分とを備えていればよい。

【0095】

本発明においては、上記ドラム状感光体1、帯電手段2、現像手段4及びクリーニング手段6等の構成要素の内の複数のものをドラムカートリッジとして一体に結合して構成し、このドラムカートリッジを複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真装置本体に対して着脱可能な構成にしてもよい。例えば、帯電手段2、現像手段4及びクリーニング手段6の内、少なくとも1つをドラム状感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化とすることができる。

【0096】

また、本発明に係る電子写真感光体、帯電手段2、露光部3、現像手段4及びクリーニング手段6を備える画像形成装置に適用することも可能である。

図2はフルカラータンデム方式の主要構成の概略図であり、感光体1、帯電装置2、露光装置3、ブラック現像装置4k、シアン現像装置4c、イエロー現像装置4y、マゼンタ現像装置4m、転写装置5、及び定着装置7を有し、ここではクリーニング装置は省略した。カラー画像はマゼンタ、イエロー、シアン、及びブラックの各トナーを多層に重ねて所望する色に調整することでフルカラー画像を得ることができる。

【0097】

タンデム方式の場合、カラー現像部がブラック現像部より前に位置する方がブラックトナーの逆転写などによる混色が少くなりよいこと、及びブラック現像部がカラー現像部より後ろに位置する方がブラックだけの単色で画像形成する場合にカラートナーの感光体カブリによる混色が少なくなること、及びカラー現像部をショートパスして記録紙を搬送することでブラック画像形成の速度をアップすることができるので好ましい。

【0098】

フルカラー画像形成に適用する場合には、この様なシアン、マゼンタ、イエローのカラー現像部が前の位置にあり、ブラック現像部がカラー現像部より後に位置するタンデム方式に好適である。なお、シアン、マゼンタ、イエローのカラー現像部の位置する順番は適時自由に変更することができる。

【実施例】

【0099】

以下、実施例を示して本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。ただし、以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下に示した実施例に限定されるものではなく任意に変形して実施することができる。以下の実施例、及び比較例中の「部」の記載は、特に指定しない限り「質量部」あるいは「重量部」を示す。また、本実施例中で用いた結着樹脂の粘度分子量、及び電荷輸送物質の純度の測定は下記条件にて行った。

【0100】

10

20

30

40

50

< 結着樹脂の粘度平均分子量測定 (M<sub>v</sub>) >

ウベローデ型毛細管粘度計 (ジクロロメタンの流下時間  $t_0 : 136.16$  秒) を用いて、20.0において、結着樹脂のジクロロメタン溶液 (濃度: 6.00 g/L) の流下時間 ( $t$ ) を測定し、以下の式に基づき、結着樹脂の粘度平均分子量 ( $M_v$ ) を算出した。

$$\begin{aligned}sp &= (t / t_0) - 1 \\a &= 0.438 \times sp + 1 \\b &= 100 \times (sp / C) \\C &= 6.00 \quad [g/L] \\&= b / a \\M_v &= 3207 \times 1.205\end{aligned}$$

10

## 【0101】

## &lt; 電荷輸送物質の純度測定 &gt;

UV-vis 検出器を有する液体クロマトグラフ装置を用い、下記条件にて測定を行った。

検出波長: 254 nm

移動層: アセトニトリル

移動層流速: 1.0 ml/min

カラム: ジーエルサイエンス(株)製

Inertsil ODS-3 (5 μm)

20

4.6 mm \* 150 mm

カラム温度: 40

分析溶液: 電荷輸送物質のテトラヒドロフラン溶液 [5 mg/ml] を 1 μl 注入

## 【0102】

## [実施例1]

## &lt; 電子写真感光体作成方法 &gt;

二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルム (厚み 75 μm) の表面にアルミニウム蒸着膜 (厚み 70 nm) を形成した導電性支持体上を用い、その支持体の蒸着層上に、以下の下引き層用分散液をバーコーターにより、乾燥後の膜厚が 1.25 μm 以下となるように塗布し、乾燥させ下引き層を形成した。

30

## 【0103】

平均一次粒子径 40 nm のルチル型酸化チタン (石原産業社製「TT055N」) と、該酸化チタンに対して 3 質量 % のメチルジメトキシシラン (東芝シリコーン社製「TSL 8117」) とを、高速流動式混合混練機 ((株)カワタ社製「SMG300」) に投入し、回転周速 34.5 m/s で高速混合して得られた表面処理酸化チタンを、メタノール / 1-プロパノールのボールミルにより分散させることにより、疎水化処理酸化チタンの分散スラリーとした。該分散スラリーと、メタノール / 1-プロパノール / トルエンの混合溶媒、及び、-カプロラクタム [下記式 (A) で表される化合物] / ビス (4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル) メタン [下記式 (B) で表される化合物] / ヘキサメチレンジアミン [下記式 (C) で表される化合物] / デカメチレンジカルボン酸 [下記式 (D) で表される化合物] / オクタデカメチレンジカルボン酸 [下記式 (E) で表される化合物] の組成モル比率が、75% / 9.5% / 3% / 9.5% / 3% からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら攪拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行うことにより、メタノール / 1-プロパノール / トルエンの質量比が 7 / 1 / 2 で、疎水性処理酸化チタン / 共重合ポリアミドを質量比 3 / 1 で含有する、固形分濃度 18.0 % の下引き層分散液とした。

40

## 【0104】

## &lt; 電荷発生層の形成 &gt;

電荷発生物質として、オキシチタニウムフタロシアニン結晶 (Cuk 特性 X 線に対する

50

るX線回折スペクトルにおいてブラック角( $2 \pm 0.2^\circ$ )に $27.2^\circ$ に主たる回折ピークを示す。)を用いた。このオキシチタニウムフタロシアニン結晶を20質量部用い、これを1,2-ジメトキシエタン280質量部と混合し、サンドグラインドミルで2時間粉碎して微粒化分散処理を行って微細化処理液を得た。また、1,2-ジメトキシエタン253質量部及び4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン85質量部の混合液に、ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)社製、商品名「デンカブチラール」#6000C)10質量部を溶解させて、バインダー液を調製した。

## 【0105】

上述の微粒化分散処理により得られた微細化処理液、上述のバインダー液、及び1,2-ジメトキシエタン230質量部を混合して、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を、前記導電性支持体上の下引き層上に、バーコーターにより、乾燥後の膜厚が $0.4 \mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥させて電荷発生層を形成した。

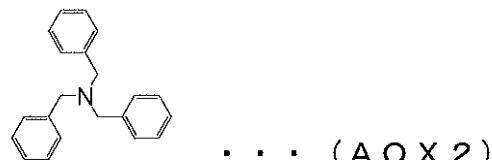
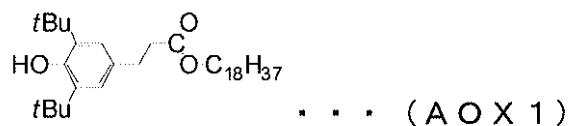
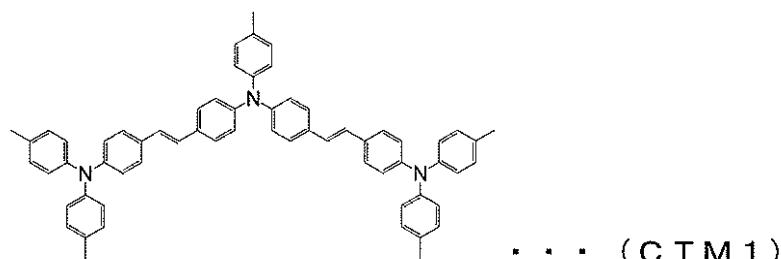
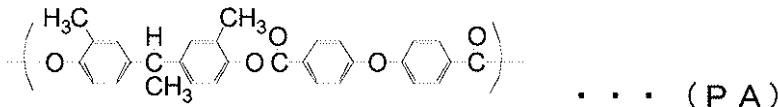
## 【0106】

## &lt;電荷輸送層の形成&gt;

バインダー樹脂としては、下記式(PA)の構造を有するポリアリレート樹脂( $M_v = 72,000$ )を用いた。そして、下記式(CTM1)の構造を有する電荷輸送物質40質量部[上記スキーム2の手法で合成後(触媒としてパラジウム化合物とリン原子を有する配位子を組み合わせて使用)、吸着剤によって精製した。純度:98.8%]、バインダー樹脂100質量部、下記式(AOX1)の構造を有する酸化防止剤2質量部、下記式(AOX2)の構造を有するアミン化合物0.1質量部、及びレベリング剤としてシリコーンオイル0.05質量部を、テトラヒドロフラン/トルエン(質量比8/2)混合溶媒910質量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調整した。

## 【0107】

## 【化12】



## 【0108】

得られた電荷輸送層用塗布液を上述の電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が $18 \mu\text{m}$ となるように塗布し、積層型感光層を有する感光体Aを得た。

## 【0109】

## [実施例2]

10

20

30

40

50

前記、実施例1<電子写真感光体作成方法>中のテトラヒドロフラン／トルエン(質量比8/2)混合溶媒910質量部を、テトラヒドロフラン／アニソール(質量比9/1)混合溶媒745質量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行うことにより、感光体Bを製造した。

【0110】

[実施例3]

前記、実施例1<電子写真感光体作成方法>中のテトラヒドロフラン／トルエン(質量比8/2)混合溶媒910質量部を、1,3-ジオキソラン／アニソール(質量比9/1)混合溶媒805質量部に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行うことにより、感光体Cを製造した。

10

【0111】

[比較例1]

前記、実施例1<電子写真感光体作成方法>中のテトラヒドロフラン／トルエン(質量比8/2)混合溶媒を、特開2000-162791号公報中の実施例6で用いられているジクロロメタンに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行うことにより、比較感光体Aを製造した。

【0112】

[比較例2]

前記、実施例1<電子写真感光体作成方法>中のテトラヒドロフラン／トルエン(質量比8/2)混合溶媒を、特開平9-292724号公報中の実施例19で用いられているジクロロエタンに変更した以外は、実施例1と同様の操作を行うことにより、比較感光体Bを製造した。

20

【0113】

<電子写真感光体の評価(初期&転写メモリー評価)>

[初期電気特性評価]

電子写真学会測定標準に従って作製された電子写真特性評価装置(続電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、404-405頁記載)を使用し、上記感光体シートをアルミニウム製ドラムに貼り付けて円筒状にし、アルミニウム製ドラムと感光体のアルミニウム基体との導通を取った上で、ドラムを一定回転数で回転させ、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性評価試験を行った。その際、初期表面電位を-700Vとし、露光、除電共に660nmの単色光を用い、露光光を5.0μJ/cm<sup>2</sup>照射した時点の明電位(V<sub>r</sub>)を測定した。また、表面電位が初期表面電位の半分(-350V)となる時の照射エネルギー(半減露光エネルギー:μJ/cm<sup>2</sup>)を感度(E1/2)として測定した。V<sub>r</sub>の値の絶対値が小さいほど電気特性が良好であることを示し、E1/2の値が小さいほど高感度であることを示す。測定環境は、温度25、相対湿度50%下(N/N)で行った。結果を表-1に示す。

30

【0114】

【表1】

表-1

	感光体	溶媒	式(1)電荷輸送物質／溶媒	E1/2(μJ/cm <sup>2</sup> )	V <sub>r</sub> (V)
実施例1	感光体A	THF/トルエン(8/2)	1/22.75	0.126	6
実施例2	感光体B	THF/アニソール(9/1)	1/18.63	0.123	6
実施例3	感光体C	ジオキソラン/アニソール(9/1)	1/20.13	0.124	7
比較例1	比較感光体RA	ジクロロメタン	1/22.75	0.120	16
比較例2	比較感光体RB	ジクロロエタン	1/22.75	0.121	17

\*()は質量比を表す。

40

50

## 【0115】

## [転写メモリー評価]

上記の初期電気特性試験実施後、帯電 - 露光 - 電位測定 - 除電のサイクルの、電位測定 - 除電の間に + 7 . 0 kV を印加したコロトロンを、転写負荷をシミュレートするために設置した。この状態で帯電 - 露光 - 電位測定 - 転写負荷 - 除電のサイクルを 4 0 0 0 回繰返しを行った。その際、4 0 0 0 回の繰り返し試験当初に感光体の初期表面電位が約 - 7 0 0 V になるように帯電（スコロトロン帯電器）条件を固定し、観測される表面電位（V<sub>0</sub>）の差（ΔV<sub>0</sub>）を測定した。V<sub>0</sub> の絶対値が小さいほど繰り返し使用時の帯電性が良好であることを示す。また、4 0 0 0 回の繰り返し試験前後で、前記の V<sub>r</sub> を測定し、初期との露光後表面電位（V<sub>r</sub>）の差（ΔV<sub>r</sub>）を求めた。測定環境は 25 , 50 % RH で行なった。結果を表 - 2 に示す。V<sub>0</sub>、V<sub>r</sub> の絶対値が小さいほど、繰り返し使用での電位変動が小さく、転写メモリーが良好であることを示す。

## 【0116】

## 【表2】

表-2

	感光体	溶媒	式(1)電荷輸送物質／溶媒	ΔV <sub>0</sub> (V)	ΔV <sub>r</sub> (V)
実施例1	感光体A	THF/トルエン(8/2)	1/22.75	-92	17
実施例2	感光体B	THF/アニソール(9/1)	1/18.63	-96	16
実施例3	感光体C	ジオキソラン/アニソール(9/1)	1/20.13	-98	18
比較例1	比較感光体RA	ジクロロメタン	1/22.75	-104	25
比較例2	比較感光体RB	ジクロロエタン	1/22.75	-106	27

\*()は質量比を表す。

## 【0117】

## [実施例4]

## 電子写真感光体の作成

## &lt;電荷発生層形成用塗布液の製造&gt;

電荷発生物質として、オキシチタニウムフタロシアニン結晶（CuK 特性 X 線に対する X 線回折スペクトルにおいてブラック角（2 ± 0 . 2 °）に 27 . 2 ° に主たる回折ピークを示す。）を用いた。このオキシチタニウムフタロシアニン結晶を 20 重量部用い、これを 1 , 2 - ジメトキシエタン 280 重量部と混合し、サンドグラインドミルで 1 時間粉碎して微粒化分散処理を行って微細化処理液を得た。また、1 , 2 - ジメトキシエタン 253 重量部及び 4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン 85 重量部の混合液に、ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）社製、商品名「デンカブチラール」# 6000 C）20 重量部を溶解させて、バインダー液を調製した。

上述の微粒化分散処理により得られた微細化処理液、上述のバインダー液、及び 1 , 2 - ジメトキシエタン 230 重量部を混合して、電荷発生層用塗布液を調製した。

## 【0118】

## &lt;電荷輸送層形成用塗布液の製造&gt;

前記式（樹脂 PA）の繰り返し構造単位からなるポリアリレート樹脂（粘度平均分子量 = 72 , 000）を 100 重量部、下記式（CTM2）で表わされる構造を有する電荷輸送材料を 40 重量部、下記式（AOX3）で表される酸化防止剤を 4 重量部、下記式（AOX4）で表される化合物を 0 . 5 部、前記式（AOX2）で表される化合物を 0 . 1 部、レベリング剤としてシリコーンオイル 0 . 05 重量部を、テトラヒドロフランヒトルエンとの混合溶媒（テトラヒドロフラン 80 重量%、トルエン 20 重量%）1060 重量部に混合し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

## 【0119】

10

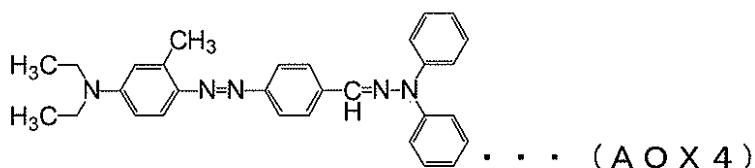
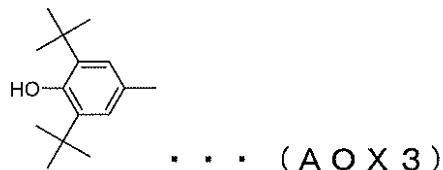
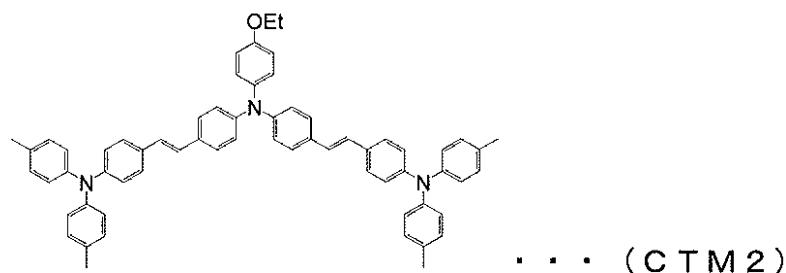
20

30

40

50

## 【化13】



## 【0120】

10

## &lt;感光体ドラムの製造&gt;

表面が粗切削された外径30mm、長さ246mm、肉厚0.75mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーを、陽極酸化処理を行い、その後酢酸ニッケルを主成分とする封孔剤によって封孔処理を行うことにより、約6μmの陽極酸化被膜（アルマイド被膜）を形成した。得られたシリンダーに、塗布液の製造例で作製した電荷発生層形成用塗布液、電荷輸送層形成用塗布液を浸漬塗布法により順次塗布、乾燥し、乾燥後の膜厚がそれぞれ、0.4μm、1.8μmとなるように、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、感光体ドラムを製造した。なお、電荷輸送層の乾燥は、125℃で20分間行なった。得られた感光体の電荷輸送層を剥離し、残留溶媒をガスクロマトグラフィー〔装置：アジレント・テクノロジー株式会社製7890〕で分析した結果、感光層中の残留溶媒量は非ハロゲン系溶媒〔テトラヒドロフランとトルエンの総量〕が9.5mg/gであり、ハロゲン系溶媒は検出されなかった。

20

## 【0121】

30

## [実施例5]

<電荷輸送層形成用塗布液の製造>のテトラヒドロフランとトルエンとの混合溶媒の比率をテトラヒドロフラン90重量%、トルエン10重量%とし、電荷輸送層乾燥条件を135℃で30分に変更した以外は、実施例4と同様の操作を行うことにより感光体を作成した。また、得られた感光体の電荷輸送層を剥離し、残留溶媒を実施例4と同様に分析した結果、感光層中の残留溶媒量は非ハロゲン系溶媒〔テトラヒドロフランとトルエンの総量〕が2.2mg/gであり、ハロゲン系溶媒は検出されなかった。

40

## 【0122】

## [実施例6]

<電荷輸送層形成用塗布液の製造>において、前記式（樹脂PA）の繰り返し構造単位からなるポリアリレート樹脂を粘度平均分子量が53,000のものを用いた以外は、実施例4と同様の操作を行うことにより感光体を作成した。また、得られた感光体の電荷輸送層を剥離し、残留溶媒を実施例4と同様に分析した結果、非ハロゲン系溶媒〔テトラヒドロフランとトルエンの総量〕が10.1mg/gであり、ハロゲン系溶媒は検出されなかった。

## 【0123】

## [実施例7]

50

実施例 4 中の電荷輸送層乾燥条件を 120 度で 10 分に変更した以外は、実施例 6 と同様の操作を行うことにより感光体を作成した。また、得られた感光体の電荷輸送層を剥離し、残留溶媒を実施例 4 と同様に分析した結果、非ハロゲン系溶媒 [ テトラヒドロフランとトルエンの総量 ] が 17.5 mg / g であり、ハロゲン系溶媒は検出されなかった。

【 0124 】

〔 比較例 3 〕

< 電荷輸送層形成用塗布液の製造 > において、前記式 (樹脂 PA) の繰り返し構造単位からなるポリアリレート樹脂を粘度平均分子量が 20,400 のものを用いた以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより感光体を作成した。また、得られた感光体の電荷輸送層を剥離し、残留溶媒を実施例 4 と同様に分析した結果、非ハロゲン系溶媒 [ テトラヒドロフランとトルエンの総量 ] が 9.9 mg / g であり、ハロゲン系溶媒は検出されなかった。

10

【 0125 】

〔 比較例 4 〕

< 電荷輸送層形成用塗布液の製造 > において、テトラヒドロフランとトルエンとの混合溶媒を 1,2-ジクロロエタンに変更した以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより感光体を作成した。また、得られた感光体の電荷輸送層を剥離し、残留溶媒を実施例 4 と同様に分析した結果、非ハロゲン系溶媒は検出されず、ハロゲン系溶媒が 1.3 mg / g であった。

20

【 0126 】

〈 耐刷評価試験 〉

得られた感光体を A4 タンデム型フルカラープリンター [ 沖データ社製 COREFI DO C711dn 改造機 (印刷速度: カラー 34 ppm 解像度: 600 dpi 露光源: LED) のドラムカートリッジに装着し、上記プリンターにセットした。

上記プリンターを低温低湿環境条件下におき、印刷の入力として、べた塗り画像と線画像から構成される印字率 5 % の上下左右対称なパターンをパソコンからプリンターに送り、1 枚間欠モードで 12,500 枚印刷を行った。

【 0127 】

耐刷後の電荷輸送層の膜厚を測定し、耐刷前後の電荷輸送層の膜厚比較することにより耐刷性を評価した。

30

：耐刷前後の電荷輸送層の膜厚差が 2.0 μm 未満

：耐刷前後の電荷輸送層の膜厚差が 2.0 μm 以上、2.5 μm 未満

：耐刷前後の電荷輸送層の膜厚差が 2.5 μm 以上、3.0 μm 未満

× : 耐刷前後の電荷輸送層の膜厚差が 3.0 μm 以上

【 0128 】

〈 電子写真感光体の評価 〉

得られた感光体を、電子写真学会標準に従って作製された電子写真特性評価装置 (「統一電子写真技術の基礎と応用」、電子写真学会編、コロナ社、404~405 頁記載) に装着し、以下の手順に従って帯電、露光、電位測定、除電のサイクルを実施することにより、電気特性の評価を行なった。

40

【 0129 】

温度 25 、湿度 50 % の条件下、感光体の初期表面電位が -700 V になるように帯電後、ハロゲンランプの光を干渉フィルターで 780 nm の単色光とした光を 0.6 μJ / cm<sup>2</sup> の照射エネルギーで露光後に測定した表面電位 (単位: -V) を残留電位とした耐刷、及び電子写真感光体特性 (残留電位) の評価結果は、表 -3 に示した。

【 0130 】

【表3】

表-3

	パインダー分子量	残留溶媒量 (mg/g)		残留電位 (-V)	耐刷性
		非ハロゲン	ハロゲン		
実施例4	72,000	9.5	0	27	◎
実施例5	72,000	2.2	0	27	◎
実施例6	53,000	10.1	0	29	○
実施例7	72,000	17.5	0	34	○
比較例3	20,400	9.9	0	28	△
比較例4	72,000	0	1.3	38	○

## 【0131】

## [実施例8]

## &lt;感光体ドラムの製造&gt;

表面が粗切削仕上げされ、清浄に洗浄された外径30mm、長さ376mm、肉厚0.75mmのアルミニウム製シリンダー上に、実施例1の感光体製造に使用した下引き層形成用塗布液、電荷発生層形成用塗布液、電荷輸送層形成用塗布液を浸漬塗布法により順次塗布、乾燥し、乾燥後の膜厚がそれぞれ、1.3μm、0.4μm、1.8μmとなるよう下引き層、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、感光体ドラムを製造した。なお、電荷輸送層の乾燥は、125℃で20分間行なった。

## 【0132】

## &lt;画像試験&gt;

画像試験は、乾式現像系電子写真方式で、印刷速度243mm/s、非磁性一成分現像、帯電ローラー、搬送ベルトによる感光体から紙への直接転写方式の、沖データ社製タンデム型フルカラープリンターMICROLINE 9800を用いて行った。試験環境は25℃, 50%RHで行なった。

## 【0133】

作製した感光体ドラム（同等品4本）をシアン、マゼンタ、イエロー、ブラック各色用のプロセスカートリッジに装着し、A4用紙を縦送りで1000枚印刷した。その後、A4用紙を横送りし、全面ハーフトーン画像を印刷したが、端部の濃度段差等の画像欠陥は観測されなかった。また、試験環境を25℃, 10%RHに変更して全面ハーフトーン印刷を行ったが、濃度低下は観測されなかった。

## 【0134】

## [実施例9]

## &lt;感光体ドラムの製造&gt;

塗布液を実施例2の感光体製造に使用した塗布液に変更した以外は、実施例4と同様に感光体ドラムを製造した。

## 【0135】

## &lt;画像試験&gt;

上記の感光体ドラム（同等品4本）を、実施例4同様に、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック各色用のプロセスカートリッジに装着し、A4用紙を縦送りで1000枚印刷した。その後、A4用紙を横送りし、全面ハーフトーン画像を印刷したが、端部の濃度段差等の画像欠陥は観測されなかった。また、試験環境を25℃, 10%RHに変更して全面ハーフトーン印刷を行ったが、濃度低下は観測されなかった。

## 【0136】

## [実施例10]

## &lt;感光体ドラムの製造&gt;

10

20

30

40

50

塗布液を実施例 3 の感光体製造に使用した塗布液に変更した以外は、実施例 4 と同様に感光体ドラムを製造した。

【 0 1 3 7 】

＜画像試験＞

上記の感光体ドラム（同等品 4 本）を、実施例 4 同様に、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック各色用のプロセスカートリッジに装着し、A4 用紙を縦送りで 1000 枚印刷した。その後、A4 用紙を横送りし、全面ハーフトーン画像を印刷したが、端部の濃度段差等の画像欠陥は観測されなかった。また、試験環境を 25℃, 10% RH に変更して全面ハーフトーン印刷を行ったが、濃度低下は観測されなかった。

【 符号の説明 】

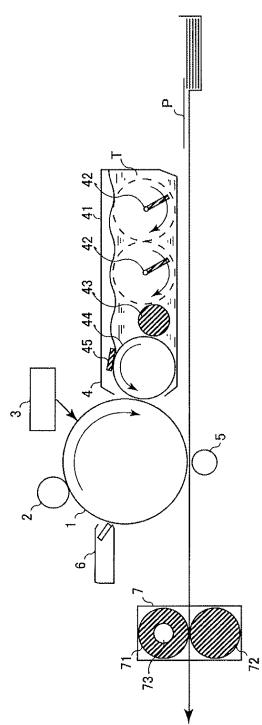
【 0 1 3 8 】

- 1 感光体（電子写真感光体）
- 2 帯電装置（帯電ローラ；帯電部）
- 3 露光装置（露光部）
- 4 現像装置（現像部）
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 4 1 現像槽
- 4 2 アジテータ
- 4 3 供給ローラ
- 4 4 現像ローラ
- 4 5 規制部材
- 7 1 上部定着部材（定着ローラ）
- 7 2 下部定着部材（定着ローラ）
- 7 3 加熱装置
- T トナー
- P 記録紙（用紙、媒体）

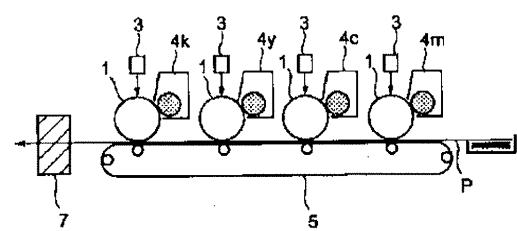
10

20

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 5/047

(56)参考文献 特開2000-214608 (JP, A)  
特開2012-014141 (JP, A)  
特開2006-267197 (JP, A)  
特開2011-248375 (JP, A)  
特開2008-070591 (JP, A)  
特開平09-292724 (JP, A)  
特開2000-292959 (JP, A)  
特開2006-257071 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 5 / 0 0 - 5 / 1 6  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )