

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分  
 【発行日】平成 19 年 7 月 12 日 (2007.7.12)

【公開番号】特開 2001-343762 (P2001-343762A)  
 【公開日】平成 13 年 12 月 14 日 (2001.12.14)  
 【出願番号】特願 2000-162816 (P2000-162816)  
 【国際特許分類】

**G 0 3 G 5/05 (2006.01)**

【F I】

G 0 3 G 5/05 1 0 2

G 0 3 G 5/05 1 0 1

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 5 月 24 日 (2007.5.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】電荷輸送層用塗布液および電子写真感光体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体の該電荷輸送層を形成するために用いられる電荷輸送層用塗布液において、  
 該電荷輸送層用塗布液の溶媒が、ジメトキシメタンと、エチレングリコールジメチルエーテルと、芳香族炭化水素（ただしベンゼンを除く）とからなる混合物であることを特徴とする電荷輸送層用塗布液。

【請求項 2】

前記混合物における、ジメトキシメタンと、エチレングリコールジメチルエーテルと、芳香族炭化水素との混合比率が 5 ～ 40 / 30 ～ 70 / 10 ～ 60（重量比）である、請求項 1 記載の電荷輸送層用塗布液。

【請求項 3】

前記芳香族炭化水素がキシレンおよびその構造異性体から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 または 2 に記載の電荷輸送層用塗布液。

【請求項 4】

前記電荷輸送層用塗布液に、ポリカーボネートまたはポリアリレートからなるバインダー樹脂が溶解されている、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電荷輸送層用塗布液。

【請求項 5】

前記電荷輸送層用塗布液に、酸化防止剤が含有されている、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電荷輸送層用塗布液。

【請求項 6】

導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体を製造する方法において、  
 前記電荷輸送層を、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電荷輸送層用塗布液を用いて形成することを特徴とする上記電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体の電荷輸送層を形成するために用いられる電荷輸送層用塗布液およびそれを用いた電子写真感光体の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が、広く用いられてきた。しかし、これらは感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等において必ずしも満足し得るものではなく、また一部の無機感光体では感光体中に人体に有害な物質を含むため、廃棄に際して問題がある。

【 0 0 0 3 】

これら無機感光体の持つ欠点を克服する目的で様々な有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する有機感光体の研究・開発が近年盛んに行われている。特に電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質にそれぞれ分担させた機能分離型の感光体は、それぞれの材料を広い範囲から選択することができ、所望の性能を有する感光体を比較的容易に作製し得ることから多くの研究がなされており、実用に供されているものも多い。

【 0 0 0 4 】

これら有機感光体を作製するには、導電性支持体上に電荷発生機能や電荷輸送機能を持つ化合物を積層塗布して作製される。従って、通常は多層構造を有し、固体状の化合物を溶媒で溶解した塗工液を、各種の塗布方式を用いて溶媒塗布することにより各層は構成される。

【 0 0 0 5 】

しかし、有機溶媒、特に工業生産に適した高い溶解力と適当な沸点を有する溶媒は、意外に少ない。

【 0 0 0 6 】

無論、感光体の製造に用いる溶媒である以上、溶解能や適当な沸点をもつと共に、電子写真感光体としての特性に悪影響を与えないものでない并使用することができないから、これらをすべて満足する溶媒の必要性は近年ますます高まっている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、電子写真感光体を製造する際に広い塗布条件で白化せず、電子写真特性が従来のハロゲン系溶媒を用いた時と同等以上であり、広い使用条件下で画像形成の初期から長期間にわたって電位特性に優れた電子写真感光体の電荷輸送層用塗布液、および、それを用いた電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記構成を採ることにより達成される。

( 1 ) 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体の該電荷輸送層を形成するために用いられる電荷輸送層用塗布液において、該電荷輸送層用塗布液の溶媒が、ジメトキシメタンと、エチレングリコールジメチルエーテルと、芳香族炭化水素（ただしベンゼンを除く）とからなる混合物であることを特徴とする電荷輸送層用塗布液。

( 2 ) 前記混合物における、ジメトキシメタンと、エチレングリコールジメチルエーテルと、芳香族炭化水素との混合比率が 5 ～ 40 / 30 ～ 70 / 10 ～ 60（重量比）であることを特徴とする ( 1 ) 記載の電荷輸送層用塗布液。

( 3 ) 前記芳香族炭化水素がキシレンおよびその構造異性体から選ばれる少なくとも一種である ( 1 ) または ( 2 ) に記載の電荷輸送層用塗布液。

( 4 ) 前記電荷輸送層用塗布液に、ポリカーボネートまたはポリアリレートからなるバインダー樹脂が溶解されている ( 1 ) ～ ( 3 ) のいずれかに記載の電荷輸送層用塗布液。

( 5 ) 前記電荷輸送層用塗布液に、酸化防止剤が含有されている ( 1 ) ～ ( 4 ) のいずれかに記載の電荷輸送層用塗布液。

(6) 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体を製造する方法において、前記電荷輸送層を、請求項1～5のいずれかに記載の電荷輸送層用を用いて形成することを特徴とする上記電子写真感光体の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

電子写真感光体、特に有機感光体の場合にはその感光層を形成するために、それらを構成する各固形材料を溶媒に溶かして塗布するのが一般的な製造方法である。

【0011】

電荷発生と電荷輸送の機能を分離して積層構造にした積層感光体の場合、感光層の膜厚の殆どが電荷輸送層(10～40 $\mu$ m程度)であり、そのため、電荷輸送層の塗布液に使う溶媒には、高い溶解性、適当な沸点をもつことにより感光層内に残留しないこと、沸点が高すぎて塗布液がダレないことや不純物として残留し電子写真特性に悪影響を及ぼさないこと等、種々の必要特性が求められる。

【0012】

最近、電荷輸送層のバインダー樹脂によく用いられているポリカーボネートやポリアリレート系バインダーは優れたバインダーとして電子写真感光体の表面層等に用いられてきた。しかし、これらの塗布溶媒は、メチレンクロライド、エチレンクロライド、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の含ハロゲン系の有機溶媒を組み合わせたものまたは単体である場合が多い。

【0013】

ハロゲンを含まない有機溶媒としては、アセトン、酢酸、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、シクロヘキサノン等多数あるが、表面層のバインダー樹脂として強度的に優れているポリカーボネートやポリアリレート系バインダーに対して溶解能、塗膜形成時にダレない(適当な沸点を有する)、更には電子写真感光体となった時に感度的に優れている、等のあらゆる必要特性を全て満たす非ハロゲン系溶剤はなかなか見つからない。特に電荷輸送層の場合、通常膜厚が15 $\mu$ m以上必要とされるので、高分子化されたポリカーボネートやポリアリレートをバインダー樹脂として用いる場合等には、これら高分子の溶解能が十分である必要がある。

【0014】

ハロゲンを含まない良溶媒として、分子内に酸素原子を含む環状エーテルのテトラヒドロフラン等や酸素原子を2個含むジオキサン等があるが、テトラヒドロフラン等は構造的に不安定なので安定化剤などトラップとなりうるものを相当量添加しなければならず、また、ジオキサン等は毒性が強く、発ガン性の疑いもあり極力製造工程に投入したくない。

【0015】

また、ジメトキシメタンは沸点が42.5 程度と他の非ハロゲン溶媒(バインダー樹脂を膨潤、または溶解できる溶媒)の中では(電荷輸送層用塗布溶媒として)優れた沸点特性(低沸点)を示すものの、各種電荷輸送材料の溶解度が小さく、結着材にも不溶ではないが膨潤程度にとどまる。

【0016】

なかんずく、ジメトキシメタンとエチレングリコールジメチルエーテルを混合したものを低沸点溶媒とし、高沸点溶媒に芳香族炭化水素(ベンゼンを除く)を組み合わせることにより、固形分(電荷輸送材料や結着材など)を広く溶解し、芳香族炭化水素を含有しているため塗布～乾燥の工程で広い温湿度範囲に渡って白化し難く、かつ、ハロゲン系炭化水素やハロゲン系芳香族炭化水素を好ましく組み合わせた溶媒と同等かそれ以上の電子写真特性を発揮する。

【0017】

なお、この時の、ジメトキシメタンと、エチレングリコールジメチルエーテルと、芳香族炭化水素との混合比は白化のし易さと乾燥後の膜厚ダレの関係より所望の混合比を選択

できるが、それぞれの特性を満たすより好ましい混合は、ジメトキシメタンと、エチレングリコールジメチルエーテルと、芳香族炭化水素との混合比率（ジメトキシメタン／エチレングリコールジメチルエーテル／芳香族炭化水素）が 5 ～ 40 / 30 ～ 70 / 10 ～ 60（重量比）の場合である。

【0018】

本発明のジメトキシメタンは一般名称でメチラールとも呼ばれ、下記の構造を有している。

【0019】

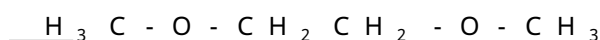


ジメトキシメタンは、他の脂肪族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、カルボン酸やエーテル等の他の脂肪族溶媒よりは高分子ポリカーボネートやポリアリレート等の結着材高分子と完全相互溶解こそできないが、馴染む（膨潤する）ことが可能で、かつ、少量であれば電荷輸送材料等の低分子機能材料をも溶解させることができる電子写真感光体の塗布液に適した溶媒である。特に沸点が 42.5 程度と感光体の低沸点塗布溶媒に特に適した蒸発特性を備えている。

【0020】

また、本発明のエチレングリコールジメチルエーテルはその名称の通り、ジメトキシメタン同様のエーテル構造を有し、下記の構造を有している。

【0021】



【0022】

エチレングリコールジメチルエーテルは、他の脂肪族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、カルボン酸やエーテル等の脂肪族溶媒にはみられない脂肪族炭化水素でありながら、高分子ポリカーボネートやポリアリレート等の結着材高分子を溶解せしめることが可能で、かつ、電荷輸送材料等の低分子機能材料をも十分溶解させることができる電子写真感光体の塗布液の良溶媒である。しかし、沸点は 82 程度であり、ジメトキシメタンに比べて高めの蒸発特性を備えており、単品では電荷輸送層塗布液の白化や十分な感度をとれないなど、使いこなしに難しさが伴う。

【0023】

一方、一般に芳香族炭化水素には、ベンゼンのように無置換のもの他に、トルエン、キシレン、アニソール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール、モノクロロベンゼンやジクロロベンゼンなど置換基のついたものまで多数ある。この芳香族炭化水素は、塗布液の構成溶媒として塗布され、しかる後に高温乾燥にて溶媒を蒸発により除去する工程を経るので、蒸発し難い溶媒であれば感光層の中に残留溶媒として存在し、表面層の塗布液であれば、耐摩耗性の障害となる。したがって、本発明に係わる芳香族炭化水素は通常の乾燥温度とかけ離れた沸点を有するのでは感光体用塗布液の溶媒に適さないで、常圧下で沸点が 200 以下であることが好ましい。

【0024】

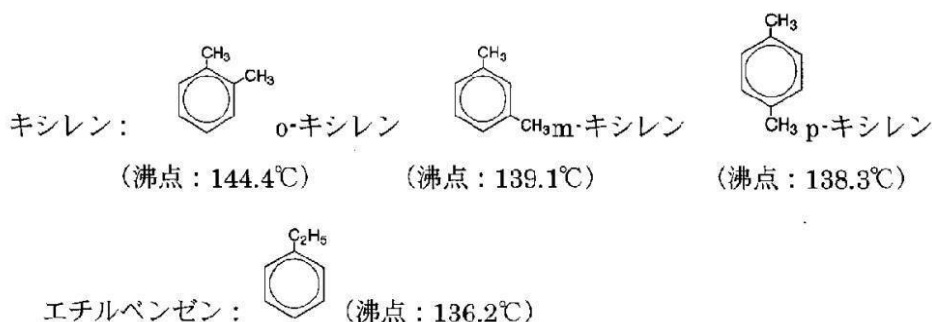
上記の様な沸点を有する芳香族炭化水素の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、クロロベンゼンなどである。ただしベンゼンは、人体への悪影響の知見および、後述の白化防止の観点から本発明の芳香族炭化水素には含めない。クロロベンゼンは脱ハロゲン系溶媒の確立を追求するならば、溶媒回収システムの整備された例外的な製造工程でのみ使用されることが望ましい。

【0025】

なお、これら芳香族炭化水素の中でもキシレンおよびその構造異性体の沸点である 135 ～ 145 の範囲は、電荷輸送層の塗布液の高沸点溶媒として、急激に蒸発しない成分である点（後述の電荷発生層との濡れ性の観点から）／残留しやすい成分ではない点、の相反する特性を兼ね備える適切な温度範囲と考えられる。

【0026】

【化 1】



このような芳香族炭化水素にジメトキシメタンとエチレングリコールジメチルエーテルを併せて組み合わせた感光体の電荷輸送層用塗布液とすることで、脱ハロゲン系溶媒も可能にするだけでなく、塗布～乾燥時の急激な温度低下を妨げられるため、広い温湿度にわたって白化（ブラッシング）が防げ、更に、この組み合わせで他の非ハロゲン系溶媒単体や非ハロゲン系溶媒の組み合わせではみられない広い使用環境の下で良好な電子写真特性（感光体の初期から耐久後にわたり高感度／低残留電位を維持）を発現することが可能となる。

#### 【0027】

その理由は定かではないが、電荷発生層の上に電荷輸送層を積層した感光体の電荷輸送層の塗布液の低沸点良溶媒に適量の芳香族炭化水素（蒸発の遅い溶媒）が混合されていることで、芳香族炭化水素のポリカーボネートやポリアリレート等の結着材や各種電荷輸送材料への高溶解能をもちながらも、電荷発生層に用いられる樹脂（各種アセタール樹脂など）を膨潤させることはできても自由に溶解させることはできない性質のため、電荷発生層と電荷輸送層の界面を残しつつも、電荷輸送層塗布液は十分に電荷発生層を濡らすことができるので、結果として非常に広い面積の電荷発生層／電荷輸送層界面を形成することができ、かつ、顔料を覆う樹脂を溶解せしめることはないこと、等が高感度の一因と考えられる。

#### 【0028】

更に、現段階では考察が困難であるが、化学構造の類似した貧溶解能の低沸点溶媒と良溶解能で中沸点のエチレングリコールジメチルエーテルに良溶解能の高沸点芳香族溶媒という3種類の異なる特性を有する溶媒を混ぜて電荷輸送層用塗布液の溶媒とすることで、低温／低湿～高温／高湿の広い使用環境にわたって安定した電子写真特性を有することができる。

#### 【0029】

本発明のジメトキシメタンやエチレングリコールジメチルエーテルや芳香族炭化水素の感光体中に含まれる残留含有量は、電荷輸送層厚さ、バインダーとの親和性、塗布スピード、ドラム径、工程プロセス等によって微妙に変わってくるので、実際はドラム中の含有量分析によって確認後生産するのがよい。含有量制御は乾燥温度、乾燥時間、乾燥風速、風量等の好ましい組み合わせにより行われる。

#### 【0030】

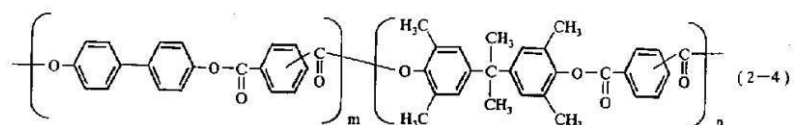
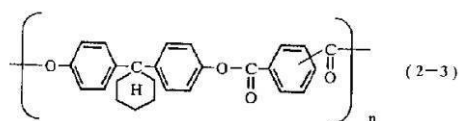
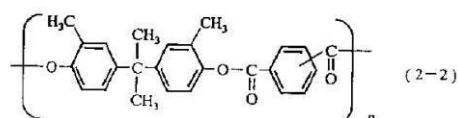
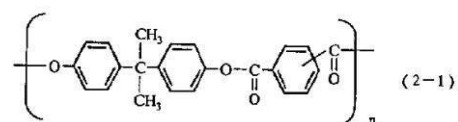
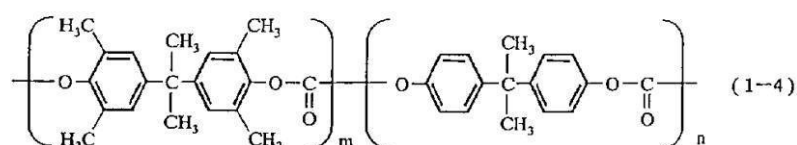
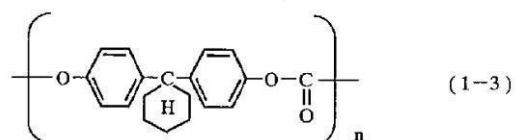
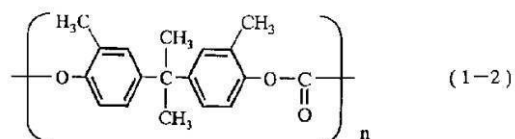
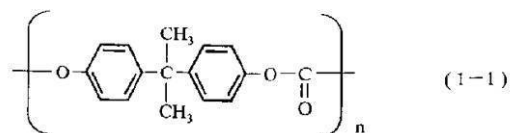
本発明の電荷輸送層用塗布液の溶媒の感光体中に含まれる残留含有量の検出は当業者においてよく知られている方法、例えばガスクロマトグラフィー等により定量できる。

#### 【0031】

本発明に特に適した電荷輸送層用塗布液に溶解させるバインダー樹脂としては、ポリカーボネートやポリアリレート等があり、これらのバインダー樹脂は公知であり、各種資料例えば、特開平07-092703号公報や特開平10-020523号公報等に記述されている。これらポリカーボネートやポリアリレートの例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。なお、例示中のnおよびmは重合度（モル比）を表す。

#### 【0032】

#### 【化2】

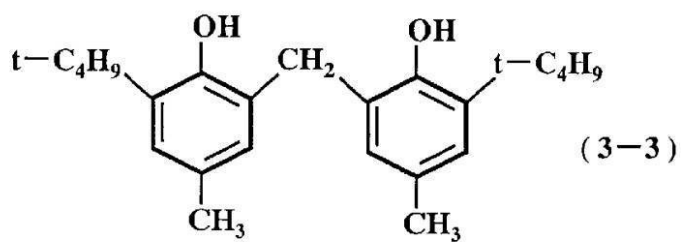
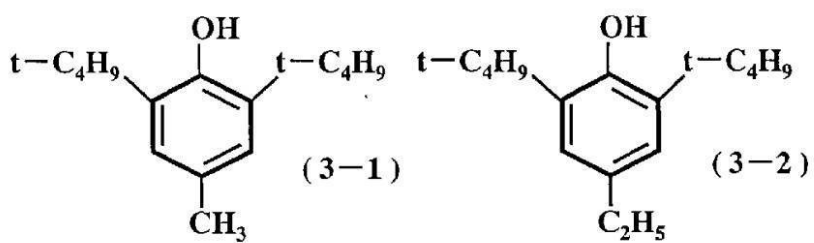


上記ジメトキシメタンやエチレングリコールジメチルエーテルの保存安定性を高めるために酸化防止剤（ＡＯ剤）の添加を行ってもよい。その際、用いられる酸化防止剤としては、電子写真特性に悪影響を及ぼすものでなければ特に化学構造等に限定はない。好ましく用いられる化合物の例としては、例えばヒンダードアミン構造単位もしくはヒンダードフェノール構造単位を有するもの、或いはその双方を有するもの、有機リン系化合物、有機硫黄系化合物、ハイドロキノン系化合物、フェニルアミン系化合物等があるが、これらに限定されるものではない。

（１）ヒンダードフェノール構造単位を有する化合物例

【００３３】

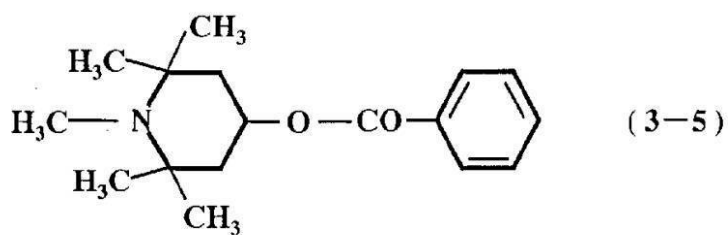
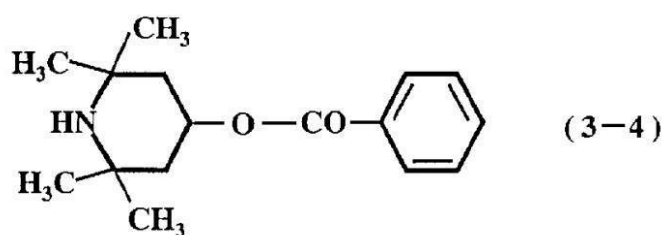
【化３】



(2) ヒンダードアミン構造単位を有する化合物例

【0034】

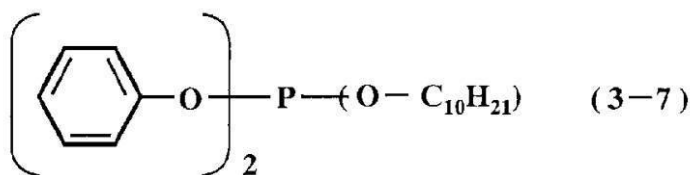
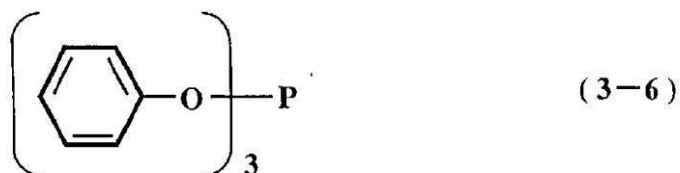
【化4】



(3) 有機リン系化合物例

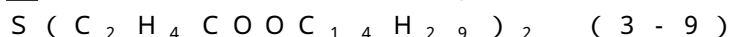
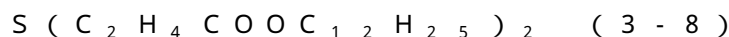
【0035】

【化5】



(4) 有機硫黄系化合物例

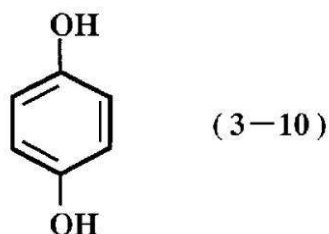
【0036】



(5) ハイドロキノン系化合物例 ((3-10) および誘導体)

【0037】

【化6】



好ましい酸化防止剤としては、分子内にヒンダードフェノール構造単位を有するものが、塗布液組成物の安定性と成膜された感光体の繰り返し特性や電位の安定性の点で有利であり、酸化防止剤の異種混合物を用いてもよい。

【0038】

酸化防止剤の添加量はジメトキシメタンとエチレングリコールジメチルエーテルの合計溶媒量に対して10ppm～500ppmが好ましく、添加量が少ないと塗布液の経時劣化が速く、添加量が多すぎると電子写真特性に悪影響を及ぼす(感度劣化、残留電位の増加など)ので、所望の液保存期間に応じてできるだけ少ない添加量にとどめるのが好ましい。

【0039】

以下本発明に用いる電子写真感光体の構成について説明する。

【0040】

本発明における電子写真感光体は、電荷輸送層と電荷発生層に分離した積層型であり、表面層は電荷輸送層である方がより機能を発現できる。

【0041】

使用する導電性支持体は導電性を有するものであればよく、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、紙、プラスチックなどが挙げられ、形状はシート状、円筒状などが挙げられる。

【0042】

支持体の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。これはカーボンブラッ



ク、金属粒子などの導電性粉体をバインダー樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が適当である。

【0043】

その上に接着機能を有する中間層を設ける。中間層の材料としてはポリアミド、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、ポリエーテルウレタンなどが挙げられる。これらは適当な溶剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ が適当である。

【0044】

中間層の上には電荷発生層が形成される。本発明に用いられる電荷発生層としては、電荷発生材料およびバインダー樹脂を溶剤中に分散させた塗料を塗工乾燥して形成する。機能分離型の場合、電荷発生層は電荷発生材料を結着剤樹脂およ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、ロールミルおよび液衝突型高速分散機などの方法でよく分散する。ここで用いる電荷発生材料としてはピリリウム、チアピリリウム系染料、フタロシアニン、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、非対称キノシアニン系の各顔料が挙げられる。バインダー樹脂としては例えばポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニルデン、ポリビニルベンザール樹脂、ポリブチラル樹脂などが主として用いられる。顔料とバインダー樹脂の比率（重量比）は $1/0.1 \sim 1/10$ が好ましく、より好ましくは $1/1 \sim 3/1$ である。分散液を塗布、乾燥させて形成される電荷発生層の膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が適当である。

【0045】

電荷輸送層は主として電荷輸送材料と結着材（バインダー）とを本発明に基づく混合溶媒中に溶解させた塗料を塗工／乾燥して形成する。用いられる電荷輸送材料としてはトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物、チアゾール系化合物などの低分子化合物が挙げられる。電荷輸送層のバインダーとしては例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。電荷輸送材料は $0.5 \sim 2$ 倍量のバインダー樹脂と組み合わせられ塗工、乾燥し電荷輸送層を形成する。電荷輸送層の膜厚は $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 30 \mu\text{m}$ が適当である。

【0046】

次に、電子写真感光体の近傍の構成について説明する。

【0047】

図1に接触帯電方式の電子写真装置の一例を示した。本例は転写式複写機もしくはプリンタであり、1の感光体、2の帯電ローラ、4の現像器と8のクリーニングブレードが9のプロセカートリッジ枠体の中に組み込まれたカートリッジ方式の場合の例である。

【0048】

1は本発明の対象となっている電子写真感光体でドラム型のものである。この電子写真感光体1は矢印の時計方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0049】

2は帯電手段としての接触帯電部材である帯電ローラである。この帯電ローラ2は該帯電ローラに圧接した感光体1の回転に従動して回転し、パイアス電源（不図示）からAC電圧を重ねられたDC電圧が印加される。この帯電ローラ2により感光体1の周面が所定の極性／電位に一樣に帯電される。その感光体1の帯電処理面に不図示の露光手段（レーザービームスキャナなど）により目的画像情報の露光3がなされて感光体1面に目的画像

情報に対応した静電潜像が形成されていく。

【0050】

その形成静電潜像は現像器4内の荷電粒子(トナー)で正規現像または反転現像により可転写粒子像(トナー像)として顕画化される。

【0051】

次いでそのトナー像は感光体1と該感光体に圧接している転写ローラ5との間に給送された用紙6に転写される。この時、転写ローラ5にはバイアス電源(不図示)からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加されている。

【0052】

トナー像転写を受けた用紙6は感光体1面から分離されて定着ローラ7へ搬送されてトナー像の定着処理を受ける。

【0053】

トナー像転写後の感光体1面はクリーナー(クリーニングブレード)8により転写残りトナーなどの付着物の除去を受け、全工程を終了する。

【0054】

【実施例】

以下実施例に従って説明する。

【0055】

実施例1

常温/常湿下で、30 × 358 mmのA1シリンダーを支持体とし、それに、以下の材料より構成される塗料を支持体上に浸せき法で塗布し140、30分熱硬化して15 μmの導電層を形成した。

導電性顔料：SnO<sub>2</sub> コート処理硫酸バリウム 10部

抵抗調節用顔料：酸化チタン 2部

バインダー樹脂：フェノール樹脂 6部

レベリング材：シリコンオイル 0.001部

溶剤：メタノール、メトキシプロパノール 0.2/0.8 20部

次にこの上にNメトキシメチル化ナイロン3部および共重合ナイロン3部をメタノール65部、nブタノール30部の混合溶媒に溶解した溶液を浸せき法で塗布し、0.5 μmの中間層を形成した。

【0056】

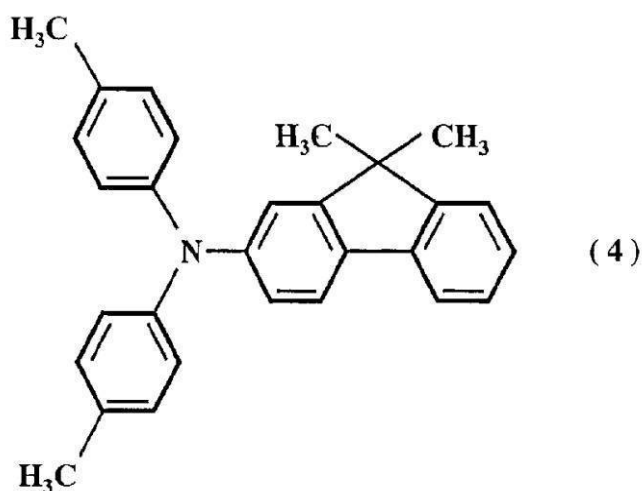
次にCuK 特性X線回折のブラッグ角2θ ± 0.2°が9.0°、14.2°、23.9°および27.1°に強いピークを有するオキシチタニルフタロシアニン(TiOPc)4部およびポリビニルブチラル(商品名：エスレックBM2、積水化学工業製)2部およびシクロヘキサノン60部を1mmガラスビーズ入りサンドミル装置で4時間分散したあと、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸せき法で塗布し0.2 μmの電荷発生層を形成した。

【0057】

次に下記構造式(4)

【0058】

【化7】



の電荷輸送材料 10 部および、ポリカーボネート樹脂（三菱エンジニアリングプラスチック社製 Z - 400）10 部をジメトキシメタン 15 部、エチレングリコールジメチルエーテル 40 部、トルエン 25 部の混合溶媒に溶解させて電荷輸送層用塗布液とした。

【0059】

この塗料で浸せき法で塗布（塗布速度一定）し、120 で 1 時間乾燥し 30  $\mu\text{m}$ （中心付近）の電荷輸送層を形成した。この時、乾燥後の電荷輸送層を光学顕微鏡で観察して微小泡が多数観察された場合は白化：x、みられないものは白化：とした。結果を表 2 に示した。

【0060】

さらに、電荷輸送層の（未塗布側）上端から 180 mm の位置（感光体のほぼ中心）と同 20 mm の位置の膜厚差を測定し、膜厚差が 4  $\mu\text{m}$  未満の場合をダレ：、4  $\mu\text{m}$  以上の場合を x と評価した。結果を表 2 に示した。

【0061】

次に機械を用いた評価について説明する。

【0062】

装置はキヤノン製 LBP - 930（プロセススピード 106 mm / 秒の初期設定を倍速の 212 mm / 秒に、レーザー照射部にフィルターをつけ、レーザー光量は通常の 50 % まで弱めた設定に改造した）およびそのプロセスカートリッジを用いた。

【0063】

作成した電子写真感光体をこの装置で常温常湿下（23 / 60 % 程度）でレター紙耐久をおこない、シーケンスはプリント 1 枚ごとに 1 回停止する間欠モードで印字率は 2 % の文字画像で、初期と 2、000 枚後の明部電位（V1）を測定した結果を表 2 に示した。

【0064】

また、同装置で同じ未耐久の新品感光体の初期電位（V1）を高温高湿（HH：35 / 80 % RH）と低温低湿（LL：12 / 12 % RH）環境下でも測定し、常温常湿下の V1 との差（量）（|HH または LL での V1 - 常温常湿での V1|）も表 2 に示した。

【0065】

実施例 2 ~ 14：

表 1 に記載された No. 2 ~ 14 の電荷輸送層用塗布液の溶媒組成であること、添加剤として BHT（2,6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール）の添加の有無と電荷輸送層の膜厚を 26  $\mu\text{m}$  に変えたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、白化、ダレ、耐久前後の感度（V1）と常温常湿下の V1 との量を表 2 に示した。

【0066】

【表 1】

実施例 No.	溶媒 1	溶媒 2	溶媒 3	添加剤(BHT、対低 ～中沸点溶媒)
1	メチラール 15部	エチレングリコールジメ チルエーテル 40部	トルエン 25部	なし
2	同上	同上	o-キシレン 25部	なし
3	同上	同上	クロロベンゼン(BP : 131.7℃) 25部	なし
4	同上	同上	エチルベンゼン 25部	なし
5	同上	同上	アニソール (BP :153.8℃) 25部	50ppm
6	同上	同上	m-クレゾール(BP:202.2℃) 25部	200ppm
7	メチラール 3部	同上	m-クレゾール 37部	なし
8	メチラール 6部	同上	p-キシレン 34部	なし
9	メチラール 30部	エチレングリコールジメ チルエーテル 35部	p-キシレン 15部	なし
10	メチラール 35部	エチレングリコールジメ チルエーテル 35部	p-キシレン 10部	なし
11	メチラール 10部	エチレングリコールジメ チルエーテル 20部	アニソール 50部	なし
12	メチラール 15部	エチレングリコールジメ チルエーテル 30部	o-キシレン 35部	なし
13	同上	エチレングリコールジメ チルエーテル 50部	o-キシレン 15部	なし
14	同上	エチレングリコールジメ チルエーテル 60部	o-キシレン 5部	なし

【 0 0 6 7 】

【表 2】

実施例No.	白化	ダレ	初期感度～耐久ラスト感度 (V)	環境Δ (HHΔ-LLΔ) (V)
1	○	○	-170 ～ -160	10 - 20
2	○	○	-160 ～ -150	5 - 10
3	○	○	-165 ～ -155	5 - 15
4	○	○	-160 ～ -150	5 - 10
5	○	○	-175 ～ -165	5 - 15
6	○	○	-185 ～ -175	5 - 15
7	○	△(4μm)	-175 ～ -170	10 - 15
8	○	○	-160 ～ -150	5 - 10
9	○	○	-165 ～ -155	5 - 15
10	△(若干発生)	○	-180 ～ -175	10 - 20
11	○	○	-190 ～ -180	5 - 15
12	○	○	-155 ～ -150	5 - 10
13	○	○	-155 ～ -150	5 - 10
14	△(若干発生)	○	-185 ～ -175	5 - 20

比較例 1 ～ 8 :

表 3 に記載された No. 1 ～ 8 の電荷輸送層用塗布液の溶媒組成であることと電荷輸送層の膜厚を 26 μm に変えたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、白化、ダレ、耐久前後の感度 (V1) と常温常湿下の V1 との量を表 4 に示した。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

比較例 No.	溶媒 1	溶媒 2	溶媒 3	添加剤 (BET、対低 ～中沸点溶媒)
1	メチラール 15部	エチレングリコールジメ チルエーテル 40部	n-ブタノール (BP 117.7℃) 25部	なし
2	同上	同上	シクロヘキサノン (BP 155.7) 25部	なし
3	同上	同上	アセチルアセトン (BP 140.4℃) 25部	なし
4	同上	メチルエチルケトン (BP 79.6℃) 40部	エチルベンゼン 25部	なし
5	なし	エチレングリコールジメ チルエーテル 45部	トルエン 35部	なし
6	メチラール 50部	なし	アニソール 30部	なし
7	メチラール 25部	エチレングリコールジメ チルエーテル 55部	なし	なし
8	ジクロロメタン (BP : 39.8℃) 30部	クロロベンゼン 50部	なし	なし

【 0 0 6 9 】

【 表 4 】

比較例No.	白化	ダレ	初期感度－耐換ラスト感度 (V)	環境Δ(IIIΔ－IIΔ) (V)
1	電荷輸送層用塗布液が白濁し、塗布を中止			
2	○	○	－240 ～ －235	10 － 35
3	○	○	－240 ～ －240	5 － 35
4	電荷輸送層用塗布液が白濁し、塗布を中止			
5	○	×	－200 ～ －205	15 － 45
6	電荷輸送層用塗布液が少々白濁し、塗布を中止			
7	×	○	－215 ～ －220	10 － 40
8	○	○	－180 ～ －140	10 － 35

実施例 15 ～ 17：

表 5 に記載された No. 15 ～ 17 の電荷輸送層用塗布液の溶媒組成であること、電荷輸送層用のバインダー樹脂に前記 (2 - 2) のポリアリレート (Mw = 10 万) を使用し、電荷輸送層の膜厚を 26 μm に変えたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、白化、ダレ、耐久前後の感度 (V1) と常温常湿下の V1 との量を表 6 に示した。

【 0 0 7 0 】

実施例 18：

表 5 に記載された No. 18 の電荷輸送層用塗布液の溶媒組成であること、電荷輸送層用のバインダー樹脂に前記ポリカーボネート樹脂 Z400 と前記 (2 - 2) のポリアリレートを 1：1 の比率で混合して使用したこと、電荷輸送層の膜厚を 26 μm に変えたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、白化、ダレ、耐久前後の感度 (V1) と常温常湿下の V1 との量を表 6 に示した。

【 0 0 7 1 】

実施例 19：

表 5 に記載された No. 19 の電荷輸送層用塗布液の溶媒組成であること、電荷輸送層用のバインダー樹脂にポリメチルメタクリレート (Mw = 10 万) を使用し、電荷輸送層の膜厚を 26 μm に変えたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作成し、白化、ダレ、耐久前後の感度 (V1) と常温常湿下の V1 との量を表 6 に示した。

【 0 0 7 2 】

【 表 5 】

実施例 No.	溶媒 1	溶媒 2	溶媒 3	添加剤 (BIIT、低～中沸点溶媒に対する量)
15	メチラール 15部	エチレングリコールジメチルエーテル 40部	m-キシレン 25部	なし
16	同上	同上	p-キシレン 25部	なし
17	同上	同上	o-キシレン 25部	なし
18	同上	同上	エチルベンゼン 25部	なし
19	同上	同上	アニソール 25部	50ppm

【 0 0 7 3 】

【表 6】

実施例 No	白化	ダレ	初期感度 - 耐久ラスト感度 (V)	環境 $\Delta$ (HH $\Delta$ - LL $\Delta$ ) (V)
1 5	○	○	-160 ~ -155	5 - 15
1 6	○	○	-165 ~ -155	5 - 15
1 7	○	○	-165 ~ -155	5 - 10
1 8	○	○	-165 ~ -160	5 - 10
1 9	○	○	-180 ~ -170	10 - 20

また、実施例 No. 1 ~ 6 の電荷輸送層用塗布液を調合後 1 2 ヶ月後に外観を観察すると、添加剤が含有されている実施例 5 ~ 6 に変化は見られなかったが、無添加の実施例 1 ~ 4 は皆僅かに黄色味が増加し、エーテル溶媒の劣化を示唆する結果となった。

【 0 0 7 4 】

## 【発明の効果】

ジメトキシメタンとエチレングリコールジメチルエーテルと芳香族炭化水素（ベンゼンを除く）とを組み合わせる電荷輸送層用塗布液の溶媒として用いることにより、固形分の十分な溶解能、白化しない温湿度範囲が広いこと、膜厚のダレが少ないこと、更には広い使用条件下で電子写真感光体として十分な特性を有すること、というハロゲン系溶媒でなければ困難であった電荷輸送層用塗布液の溶媒に求められる各種特性を、本発明はハロゲン系溶媒に限定されない溶媒構成で全て満たすことができた。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】電子写真装置の一例の概略構成図

## 【符号の説明】

- 1        感光体
- 2        帯電ローラ
- 3        像露光
- 4        現像器
- 5        転写ローラ
- 6        用紙
- 7        定着ローラ
- 8        クリーニングブレード
- 9        カートリッジ枠体
- 1 0      カートリッジガイド