

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 5/05 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880004519.X

[43] 公开日 2009年12月16日

[11] 公开号 CN 101606105A

[22] 申请日 2008.2.6

[21] 申请号 200880004519.X

[30] 优先权

[32] 2007.2.7 [33] JP [31] 027526/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/051970 2008.2.6

[87] 国际公布 WO2008/099740 日 2008.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.7

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 水岛直 高村宽昭 齐田敦朗

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元

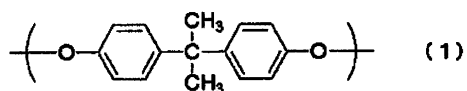
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 2 页

[54] 发明名称

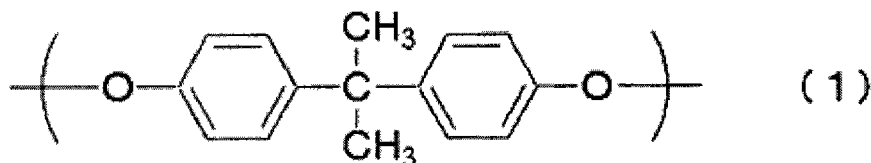
电子照相感光体用涂布液、电子照相感光体、电子照相感光体盒

[57] 摘要

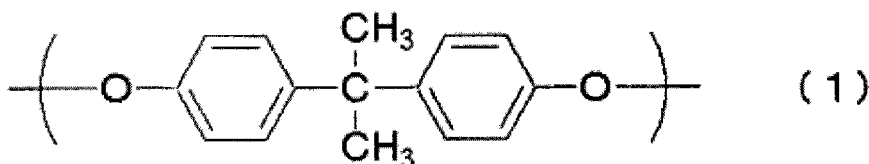
本发明的课题在于提供电特性、机械耐久性优异，且涂布性、溶液稳定性优良的电子照相感光体制造用涂布液、用该涂布液制造的电子照相感光体、以及具有该电子照相感光体的图像形成装置和电子照相盒。本发明提供的电子照相感光体制造用涂布液含有共聚聚碳酸酯树脂和沸点 80℃ 以上 150℃ 以下的溶剂 A，所述共聚聚碳酸酯树脂具有上述式(1)表示的重复结构，且含有低于 10 重量%的具有联苯结构的重复结构，并且式(1)的平均重复数为 10 以下。



1. 一种电子照相感光体制造用涂布液，其含有共聚聚碳酸酯树脂和沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A，所述共聚聚碳酸酯树脂具有下述式(1)表示的重复结构，且含有低于 10 重量%的具有联苯结构的重复结构，并且式(1)的平均重复数为 10 以下，



2. 一种电子照相感光体制造用涂布液，其含有共聚聚碳酸酯树脂和沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A，所述共聚聚碳酸酯树脂具有 50 重量%以上的下述式(1)表示的重复结构，并且式(1)的平均重复数为 10 以下，



3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电子照相感光体制造用涂布液，该涂布液还含有沸点低于上述溶剂 A 的溶剂 B。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的电子照相感光体制造用涂布液，其中，上述溶剂 A 为烃化合物。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的电子照相感光体制造用涂布液，其中，上述溶剂 A 为芳香烃化合物。

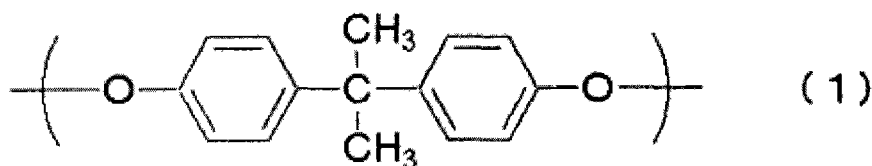
6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的电子照相感光体制造用涂布液，其中，上述溶剂 A 为甲苯。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的电子照相感光体制造用涂布液，其中，上述共聚聚碳酸酯树脂为无规共聚聚碳酸酯树脂。

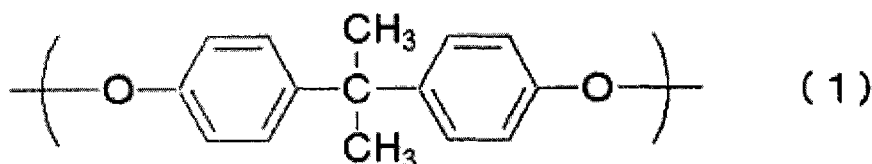
8. 一种电子照相感光体，其具有导电性支持体和感光层，所述感光层是使用权利要求 1~7 中任一项所述的涂布液而形成的。

9. 一种电子照相感光体，其具有导电性支持体和感光层，该感光层含有共聚聚碳酸酯树脂和 0.01mg/cm³ 以上的芳香烃，所述共聚聚碳酸酯树脂

具有下述式(1)表示的重复结构，且含有低于 10 重量%的具有联苯结构的重复结构，并且式(1)的平均重复数为 10 以下，



10. 一种电子照相感光体，其具有导电性支持体和感光层，该感光层含有共聚聚碳酸酯树脂和 $0.01\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上的芳香烃，所述共聚聚碳酸酯树脂具有 50 重量%以上的下述式(1)表示的重复结构，并且式(1)的平均重复数为 10 以下，



11. 一种图像形成装置，其具有权利要求 8~10 中任一项所述的电子照相感光体，并且至少具有使该电子照相感光体带电的带电装置、对带电后的该电子照相感光体进行图像曝光而形成静电潜像的图像曝光装置、以及用调色剂对上述静电潜像进行显影的显影装置和将上述调色剂转印到被转印体上的转印装置。

12. 一种电子照相盒，其具有权利要求 8~10 中任一项所述的电子照相感光体，并且具有选自使该电子照相感光体带电的带电装置、对带电后的该电子照相感光体进行图像曝光而形成静电潜像的图像曝光装置、以及用调色剂对上述静电潜像进行显影的显影装置和将上述调色剂转印到被转印体上的转印装置中的至少一个。

电子照相感光体用涂布液、电子照相感光体、电子照相感光体盒

技术领域

本发明涉及用于复印机、打印机等的电子照相感光体和用于制造电子照相感光体的涂布液。

背景技术

由于可得到实时、高品质的图像等，电子照相技术被广泛用于复印机、各种打印机等领域。

此外，对于成为电子照相技术的核心的感光体，使用具有无公害且成膜容易、制造容易等优点的有机类光导电物质的感光体。

作为使用有机类光导电材料的感光体，已知有在粘合剂树脂中分散有光导电性微粉的所谓分散型感光体、将电荷发生层和电荷输送层叠层而得到的叠层型感光体。叠层型感光体由于下述原因而成为感光体的主流，被深入开发并已实用化，所述原因为：组合各自效率高的电荷发生物质和电荷输送物质而能获得高灵敏度的感光体；材料选择范围宽且可获得安全性高的感光体；以及可通过涂布感光层而容易地形成、生产性高、在成本方面也是有利的。

电子照相感光体由于在电子照相工艺，即带电、曝光、显影、转印、清洁、除电等的循环中反复使用，因此，在此期间受到各种应力而劣化。作为这样的劣化，例如有通常用作带电器的电晕带电器产生的强氧化性臭氧或 NO_x 对感光层产生化学损害；因图像曝光或除电光而产生的载体在感光层内流动；或者感光层组成物来自外部的光而分解等化学劣化、电劣化。此外，作为其它的劣化，还包括因清洁刮刀、磁刷等的刮擦或显影剂、转印部件与纸的接触等而产生的感光层表面磨耗或损伤、膜剥离等机械劣化。尤其是由于这些在感光层表面产生的损伤易出现在图像上，直接影响图像品质，成为限制感光体寿命的非常重要的原因。也就是说，为了开发高寿命的感光体，在提高电耐久性、化学耐久性的同时，机械强度的提高

也是必须的条件。

感光层通常由粘合剂树脂和光导电性物质构成，从电特性、机械耐久性方面考虑，常使用聚碳酸酯作为粘合剂树脂。聚碳酸酯树脂在其重复结构中具有以芳香性多元醇为来源的重复结构，其中，经常使用具有以 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷为来源的重复结构的共聚聚碳酸酯树脂，但其存在下述问题：由于该结构结晶性高，溶液稳定性差，制成溶于溶媒中的溶液使用时，虽然在刚刚溶解的初期阶段可得到均匀的溶液，但随着结晶化的逐渐进行，凝胶成分容易增加。

使用分子内含有卤素原子的卤素类溶媒时，有时可解决该结晶化的问题，虽然使结晶溶解在几种卤素类溶媒中，但近年来从环境保护的角度考虑，不优选该方法。此外，还有如特公平 7-27223 那样的将共聚物溶解在四氢呋喃中的例子，但溶液稳定性仍不充分。

发明内容

发明要解决的问题

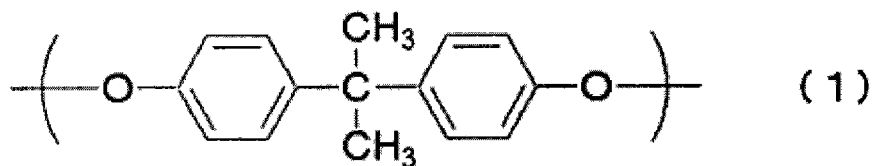
本发明是为了解决上述问题而进行的，其目的是要获得聚碳酸酯树脂不易结晶的、稳定的涂布液。也就是说，本发明的目的在于提供电特性、机械耐久性好，且涂布性、溶液稳定性(液安定性)优良的电子照相感光体制造用涂布液、使用该涂布液制造的电子照相感光体、以及具有该电子照相感光体的图像形成装置和电子照相盒。

解决问题的方法

本发明人等经过深入研究，结果发现，通过使用特定的共聚树脂和溶剂，可以得到电特性、机械耐久性良好，且无涂布性、溶液稳定性问题的电子照相感光体制造用涂布液，从而完成了本发明。

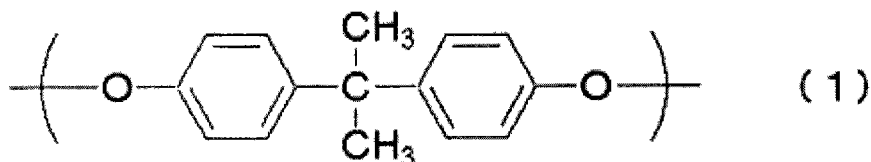
也就是说，本发明的要点在于一种电子照相感光体制造用涂布液，其含有共聚聚碳酸酯树脂和沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A，所述共聚聚碳酸酯树脂具有下述式(1)表示的重复结构、且含有低于 10 重量%的具有联苯结构的重复结构，并且式(1)的平均重复数为 10 以下。

[化学式 1]



此外，本发明的要点在于一种电子照相感光体制造用涂布液，其含有共聚聚碳酸酯树脂和沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A，所述共聚聚碳酸酯树脂具有 50 重量%以上的下述式(1)表示的重复结构，且式(1)的平均重复数为 10 以下；本发明的要点还在于一种电子照相感光体制造用涂布液，其中进一步含有沸点低于上述溶剂 A 的溶剂 B。

[化学式 2]



作为该溶剂 A，优选烃化合物，更优选芳香烃化合物，特别优选使用甲苯。

此外，该共聚聚碳酸酯树脂优选结构单元无规排列的无规共聚聚碳酸酯树脂。

而且，本发明的另一要点在于一种电子照相感光体，其具有涂布本发明的涂布液而形成的感光层。此外，优选该感光层含有通过气相色谱法分析为 0.01mg/cm³ 以上的芳香烃。

本发明的另一要点在于一种图像形成装置，其具有上述电子照相感光体、使该电子照相感光体带电的带电装置、对带电的该电子照相感光体进行图像曝光从而形成静电潜像的图像曝光装置、将上述静电潜像用调色剂进行显影的显影装置、以及将上述调色剂转印至被转印体上的转印装置；本发明的另一要点在于一种电子照相盒，其具有上述电子照相感光体，并具有使该电子照相感光体带电的带电装置、对带电的该电子照相感光体进行图像曝光从而形成静电潜像的图像曝光装置、将上述静电潜像用调色剂进行显影的显影装置、以及将上述调色剂转印至被转印体上的转印装置中的至少一种。

发明的效果

按照本发明，可以得到涂布性、液态稳定性优异的电子照相感光体制造用涂布液，以及使用该涂布液制造的电子照相感光体，而且具有通过该涂布液而形成的感光层的电子照相感光体的电特性、机械耐久性优良。

附图说明

[图 1]是示出具有本发明的电子照相感光体的图像形成装置的一个实施方式的主要部分的结构概略图。

[图 2]是本发明实施例中使用的羟基钛酞菁的 X 射线衍射图。

符号说明

- 1 感光体
- 2 带电装置(带电辊)
- 3 曝光装置
- 4 显影装置
- 5 转印装置
- 6 清洁装置
- 7 定影装置
- 41 显影槽
- 42 搅拌器
- 43 供给辊
- 44 显影辊
- 45 控制部件
- 71 上部定影部件(加压辊)
- 72 下部定影部件(固定辊)
- 73 加热装置
- T 调色剂
- P 记录纸(纸张, 介质)

具体实施方式

下面，对本发明的具体实施方式进行说明。需要说明的是，本发明并不受下面的实施方式的限定，可以在本发明的主旨的范围内进行各种改变。

本发明涉及电子照相感光体制造用涂布液、具有涂布该涂布液而形成

的感光层的电子照相感光体、使用上述电子照相感光体的图像形成装置、以及使用上述电子照相感光体的电子照相盒。

<涂布液>

本发明的涂布液可用于形成电子照相感光体的感光层，是含有特定聚碳酸酯树脂和特定溶剂的溶液、或分散液。

本发明的共聚聚碳酸酯树脂为具有本发明的式(1)所示重复结构的树脂，但通常具有式(1)所示重复结构的聚碳酸酯树脂容易结晶化，其与溶剂混合得而到的涂布液随着时间的推移可能发生凝胶化。而本发明意外地发现通过将聚碳酸酯树脂制成和与式(1)所示重复结构不同的重复结构的共聚物，并且与沸点 80℃以上 150℃以下的溶剂 A 混合，可以解决该问题。

关于本发明的涂布液，当电子照相感光体的感光层为后面所说明的叠层型感光体时，主要作为电荷输送层形成用涂布液使用，其含有聚碳酸酯树脂、溶剂、电荷输送材料，此外根据需要还可含有抗氧化剂、流平剂、其它添加剂。此外，电子照相感光体的感光层为后面所说明的单层型时，除了电荷输送层形成用涂布液成分以外，通常还使用电荷产生材料、电子输送剂。通过涂布上述材料可以制造电子照相感光体。

本发明的涂布液可以仅将本发明中特定的溶剂、本发明中特定的聚碳酸酯树脂以及作为电子照相感光体的感光层所必需的各种材料简单混合来制备。没有特别指定混合材料的顺序，考虑到涂布液的溶液稳定性，优选将材料混合后进行加热。关于加热溶剂时的温度，当容器在大气压下放置时为 40℃以上，且优选比溶剂所含化合物中沸点最低的化合物的沸点至少低 10℃的温度范围内进行加热。涂布液的制造也可在容器密闭的条件下进行。在这种情况下，可通过下述方法制造涂布液：将构成涂布液的原料全部放入到可密闭的容器中，边搅拌混合边将内温加热至 30℃~100℃，并保持 1 小时~10 小时。

<溶剂>

本发明的涂布液含有沸点 80℃以上 150℃以下的溶剂 A，作为该溶剂，只要是沸点为 80℃以上 150℃以下、且作为涂布液使用时为液体的溶剂即可，可使用任何溶剂。更具体地，是沸点为 80℃以上 150℃以下、且在气压 101.3kPa、温度 25℃的条件下为液体的物质。

本发明中溶剂的沸点的定义如下：在 101.3kPa 下，该化合物的蒸气压

与外界压力相等时的温度，通常是指“化学便览 基础篇 修订第4版(化学便览 基楚編 改訂4版)”(平成5年9月30日,丸善株式会社发行)中记载的该溶剂的沸点的数值，而关于该书籍中未记载的溶剂的沸点，为按照 JIS K5601-2-3 所规定的方法进行测定时蒸馏出 50%时的温度。

若使用沸点低于 80℃的溶剂，则由于溶剂的蒸发热，感光体迅速冷却，因吸湿而引起泛白，另外，若使用沸点高于 150℃的溶剂，则涂布时的流挂(垂れ)增多，无法使用的部分增大。由于以上原因，优选沸点为 80℃以上、更优选为 90℃以上、最优选为 100℃以上。另外，优选沸点为 150℃以下、更优选为 140℃以下、最优选为 130℃以下。

若本发明的涂布液中的溶剂包含至少一种本发明所规定的溶剂 A，则可制成混合溶剂使用。此外，在为混合溶剂时，所说的本发明的溶剂的沸点是指将各溶剂分离至单一溶剂时各溶剂的沸点，并不是指处于混合状态的溶剂的沸点。

溶剂为组合物时，对该组合物比率没有特别限制，沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A 相对于全部溶媒的重量比率通常为 1 重量%以上、优选为 5 重量%以上、更优选为 10 重量%以上，此外，通常为 80 重量%以下、优选为 50 重量%以下、更优选为 30 重量%以下。将沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂与其它溶剂制成混合溶剂使用时，通常组合使用沸点更低的溶剂 B，此时，若沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A 的重量比率过小，则涂布时由于溶剂的蒸发热，感光体迅速冷却，因吸湿导致泛白，若沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂 A 的重量比率过大，则涂布时的流挂增多，无法使用的部分增大。

作为混合溶剂使用时，优选组合使用的溶剂 B 为沸点低于溶剂 A 的溶剂，可以列举例如，四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚类；二氯甲烷、氯仿等卤素类；乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类，其中，优选与环状醚类的四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃组合使用。

作为可用于本发明涂布液的溶剂 A，考虑到对环境的负担，优选不含有除碳原子、氢原子以外的原子(所谓的杂原子)的烃化合物，其中，考虑到涂布性、电特性，优选分子结构内含有具有芳香性环的芳香族烃化合物。

作为溶剂 A 使用的化合物的分子结构也没有限定，通常使用碳原子数为 6~15 的化合物，优选碳原子数 7~10 的化合物。碳原子数过小、过大，

都得不到所期望的沸点。另外，作为溶剂 A 使用的化合物在分子结构内含有具有芳香性的环时，环的数目优选为 1~2、更优选环的数目为 1。环的数目过小、过大，都得不到所期望的沸点。

作为可用于本发明涂布液的溶剂 A 的具体例子，可以列举，甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯等芳香族烃化合物类；环己烷、甲基环己烷等脂环式烃化合物类；正庚烷等脂肪族烃化合物类；异丙醇、1-丙醇、1-丁醇、仲丁醇、叔丁醇等链式醇类；邻甲酚、间甲酚、对甲酚等芳香性醇类；甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、二丙酮醇等酮类；乙酸丁酯、乙酸甲氧基乙酯、乙酸戊酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乳酸甲酯等酯类；1,4-二噁烷等环状醚类；三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯等卤代烃类； γ -丁内酯等环状酯类。

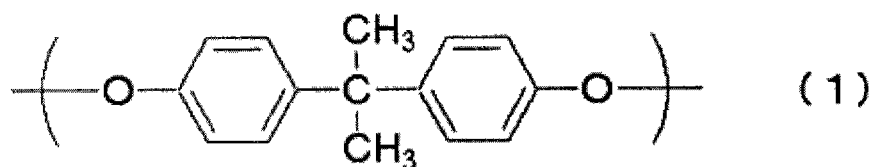
其中，从涂布性好且对环境影响小的观点考虑，优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、环己烷、甲基环己烷等具有环结构的烃化合物，更优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯等芳香族烃化合物，其中特别优选甲苯。

在上述溶剂中，以往有时使用 1,4-二噁烷作为涂布溶媒，但如各种法令所指定的那样，其对环境、健康的负担大，不优选。

<共聚树脂>

本发明的涂布液含有具有下述式(1)所示重复结构的共聚树脂。

[化学式 3]



本发明的共聚树脂是指在不仅含有式(1)所示重复结构，而且还含有至少 1 种与式(1)所示重复结构不同的重复结构的共聚聚碳酸酯树脂。其中，特别优选使用后述的无规共聚聚碳酸酯树脂。

本发明的共聚聚碳酸酯树脂可通过对公知的制备方法进行最优化来制备。列举公知的制备方法的一个例子，在二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等非活性溶媒存在下，向酚类化合物(例如，双酚 A)中加入碱水溶液或吡啶等作为酸接受体，边导入碳酰氯边进行反应。

在使用碱水溶液作为酸接受体的情况下，使用三甲胺、三乙胺等叔胺、或氯化四丁基铵、溴化苄基三丁基铵等季铵化合物作为催化剂时，反应速度增大。

此外，根据需要，还可以使作为分子量调节剂的苯酚、对叔丁基苯酚等一元酚共存。催化剂可在最初加入，也可采用在制成低聚物后加入而进行高分子量化等任意的办法。

此外，作为使用二种以上酚类化合物进行共聚的方法，包括：

(1)使二种以上酚类化合物在最初同时与碳酰氯反应而进行共聚的方法；

(2)首先使一部分酚类化合物与碳酰氯反应，反应进行到某种程度后再加入其它酚类化合物进行聚合的方法；

(3)将二种以上酚类化合物分别与碳酰氯反应制备低聚物，再使这些低聚物反应而进行聚合的方法。

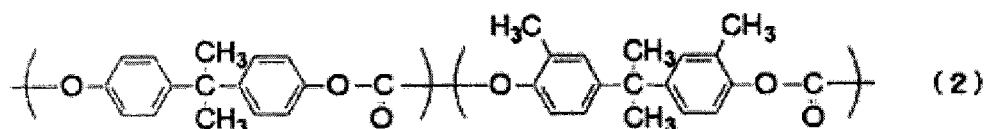
作为聚碳酸酯树脂的制备方法，常使用(3)的方法，首先由双酚单体聚合形成1个单体~数十个单体(重量体)的低聚物，再通过进一步聚合该低聚物来制备所期望的聚碳酸酯树脂。合成共聚物时，可通过聚合2种低聚物来进行。采用该制造方法时，在合成低聚物时形成由同一双酚单元形成的单元序列(嵌段)。将该共聚物称为嵌段共聚物。

本发明的共聚聚碳酸酯树脂由于具有本发明式(1)所示的重复结构，因此具有容易结晶化的特性，这样的本发明的式(1)所示的重复结构重复作为嵌段结构存在时，更易发生结晶化，因此优选嵌段结构少。也就是说，优选由本发明式(1)所示重复结构形成的嵌段结构少的、具有所谓的无规结构的共聚聚碳酸酯树脂。

无规共聚聚碳酸酯树脂是指形成树脂的各重复单元无规排列的树脂，通常为相同重复单位的平均重复数为10以下、优选为5以下的共聚聚碳酸酯树脂。在本发明的共聚聚碳酸酯树脂中，式(1)所示的重复结构的平均重复数为10以下、优选为5以下、更优选为4以下。只要满足以上条件，可以是以任何制造方法制造的树脂。

本发明所说的平均重复数可由例如¹H-NMR得到的信号比计算求出。以下通过列举具体例进行说明。在具有下述结构式(2)的聚碳酸酯中，以式中左侧的重复结构为A、右侧的重复结构为C。

[化学式 4]



将各重复结构的比例设定为[A]、[C]时，可以由

$[A]/[C]=X$ (X: 可由 $^1\text{H-NMR}$ 的信号比求得)

$[A]+[C]=1$ 这样的式子求出[A]、[C]。

然后，将二聚物的重复单元的比例设定为[AA]、[AC]、[CC]时，下述式子成立。

$$[A]=[AA]+[AC]/2$$

$$[C]=[CC]+[AC]/2$$

$$[AA]+[AC]+[CC]=1$$

$[AC]/[CC]=Y$ (Y: 可由 $^1\text{H-NMR}$ 的信号比求得)

解析这些方程，可以求得：

$$[AA]=(2+Y-2(1+Y)[C])/(2+Y)$$

$$[AC]=2Y[C]/(2+Y)$$

$$[CC]=2[C]/(2+Y)。$$

A、C 的平均重复数是用以上求得的价值如下定义。

A 的平均重复数： $[A]/([AC]/2)$

C 的平均重复数： $[C]/([AC]/2)$

本发明使用的共聚聚碳酸酯树脂只要具有式(1)所示重复结构即可，不限于 2 种，也可以是含有 3 种以上重复结构的聚碳酸酯树脂，在这种情况下也可用同样的方法求出平均重复数。

本发明式(1)所示重复结构的量越多，嵌段共聚物和无规共聚物的涂布液稳定性之差越显著，在无规共聚物的情况下，式(1)所示重复结构的量相对于该树脂全体为 5 重量%以上时具有改善涂布液稳定性的效果、为 10 重量%以上时该效果更明显、为 50 重量%以上时该效果进一步提高、为 60 重量%以上时该效果显著提高、为 70 重量%以上时该效果尤其高。

但若式(1)的量过多，则即使无规也无法避免凝胶化，因此优选式(1)的量为 90 重量%以下、更优选为 85 重量%以下。

作为制备聚碳酸酯树脂的另一方法，包括从初期阶段开始混合多种单体开始低聚物化的方法(1)。以该方法制备共聚物时，很明显各双酚单元更无规地进行排列。

本发明的共聚树脂与制备聚碳酸酯均聚物时相比很难控制分子量。分子量可通过添加相应量的单酚类封端剂(末端停止剂)来控制，但在共聚物的情况下，由于使用 2 种以上的芳香族二醇，因末端基团的反应性不同，在多数情况下，每批得到不同分子量的聚碳酸酯共聚物。

作为解决该方法的方法，例如，可知在特开 2007-126493 号公报公开的管式反应器(Pipe Reactor)等流动式反应体系中进行反应来制造低聚物时，可控制分子量，且可制造无规的低聚物。此时，由于不存在批量生产时的批次偏差(ロット振れ)，可得到均匀的低聚物，结果共聚树脂的分子量偏差也减小。此外，在使选自芳香族二醇类中的至少 2 种芳香族二醇类的碱水溶液和碳酰氯在有机溶剂存在下反应来制备聚碳酸酯共聚物的方法中，通过以下方法可实现实质上无分子量偏差的稳定生产，并可使用本发明的树脂，所述方法包括：(1)以末端氯甲酸酯基团浓度与 OH 基浓度的比例为 1.5 以上的碳酸酯低聚物为起始原料、(2)在搅拌该低聚物溶液的条件下，一次性添加碱浓度为 0.5~3.0 当量、含有催化剂且调整为 10℃ 以下的碱水溶液、(3)在 15℃ 以下的温度条件下进行缩聚反应。

接着，对于与本发明式(1)所示重复结构一起作为共聚物的第 2 成分使用的其它重复结构进行说明。

形成本发明的共聚聚碳酸酯的其它重复结构只要是与式(1)所示重复结构不同的重复结构即可，没有特别限制，可以列举 2 元酚性化合物来源的重复结构。作为该 2 元酚性化合物的具体例，可以列举以下化合物。

氢醌、间苯二酚、1,3-二羟基萘、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,8-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘等的 2 官能性酚化合物；4,4'-双酚、3,3'-二甲基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3'-二叔丁基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、2,2',3,3',5,5'-六甲基-4,4'-二羟基-1,1'-联苯、2,4'-双酚、3,3'-二甲基-2,4'-二羟基-1,1'-联苯、3,3'-二叔丁基-2,4'-二羟基-1,1'-联苯、2,2'-双酚、3,3'-二甲基-2,2'-二羟基-1,1'-联苯、3,3'-二叔丁基-2,2'-二羟基-1,1'-联苯等双酚化合物；

双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)戊烷、2,2-双(4-羟基苯基)戊烷、3,3-双(4-羟基苯基)戊烷、2,2-双(4-羟基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-双(4-羟基苯基)己烷、2,2-双(4-羟基苯基)己烷、3,3-双(4-羟基苯基)己烷、2,2-双(4-羟基苯基)-4-甲基戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷等在芳香环上无取代基的双酚化合物；

双(3-苯基-4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(3-苯基-4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷等在芳香环上具有芳基作为取代基的双酚化合物；

双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷等；

双(4-羟基-3-乙基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3-乙基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-乙基苯基)环己烷等；

2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-仲丁基苯基)丙烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)环己烷、双(4-羟基-3,6-二甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3,6-二甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,6-二甲基苯基)丙烷、双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)丙烷、双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)苯基乙烷、1,1-双(4-羟基-2,3,5-三甲基苯基)环己烷等在芳香环上具有烷基作为取代基的双酚化合物；双(4-羟基苯基)(苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基丙烷、双(4-羟基苯基)(二苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)(二苄基)甲烷等连接芳香环的 2 价基团具有芳基作为取代基的双酚化合物；

4,4'-二羟基二苯基醚、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基醚等通过醚键将芳香环连接的双酚化合物；4,4'-二羟基二苯砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯砜等通过砜键将芳香环连接的双酚化合物；4,4'-二羟基二苯基硫醚、

3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基硫醚等通过硫醚键将芳香环连接的双酚化合物;

(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)甲烷、1-(2-羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)乙烷、2-(2-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、(2-羟基苯基)(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1-(2-羟基苯基)-1-(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、2-(2-羟基苯基)-2-(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、双(2-羟基苯基)甲烷、1,1-双(2-羟基苯基)乙烷、2,2-双(2-羟基苯基)丙烷、双(2-羟基-5-甲基苯基)甲烷、双(2-羟基-3-甲基苯基)甲烷等;

1,1-双(2-羟基-4-甲基苯基)乙烷、双(2-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、双(2-羟基-3,6-二甲基苯基)甲烷、2,2-双(2-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基-3-甲基苯基)醚、酚酞等;

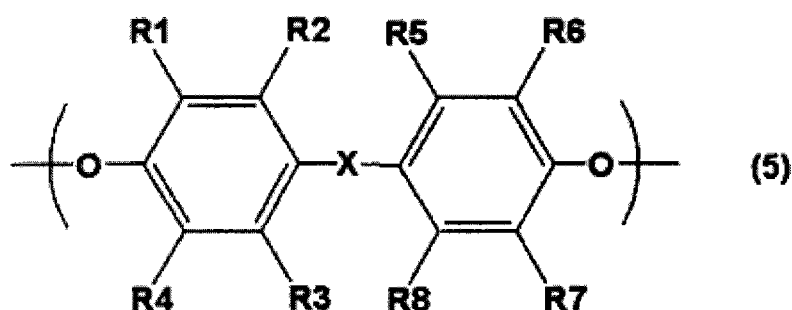
在这些 2 元酚性化合物中, 优选双酚化合物, 例如, 优选双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、双(4-羟基-3-乙基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3-乙基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3-乙基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-乙基苯基)环己烷、2,2-双(4-羟基-3-异丙基苯基)丙烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)环己烷;(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)甲烷、1-(2-羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)乙烷、(2-羟基苯基)(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1-(2-羟基苯基)-1-(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、双(2-羟基苯基)甲烷、1,1-双(2-羟基苯基)乙烷、双(2-羟基-5-甲基苯基)甲烷、双(2-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(2-羟基-4-甲基苯基)乙烷、双(2-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、双(2-羟基-3,6-二甲基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基-3-甲基苯基)醚。

其中, 如果考虑 2 元酚性化合物的制造简便性, 特别优选: 双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-

羟基-3,5-二甲基苯基)环己烷、(2-羟基苯基)(4-羟基苯基)甲烷、1-(2-羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)乙烷、(2-羟基苯基)(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1-(2-羟基苯基)-1-(4-羟基-3-甲基苯基)乙烷、双(2-羟基苯基)甲烷、1,1-双(2-羟基苯基)乙烷、双(2-羟基-3-甲基苯基)甲烷、1,1-双(2-羟基-4-甲基苯基)乙烷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基-3-甲基苯基)醚。还可以进一步将多个这些 2 元酚性化合物组合使用。

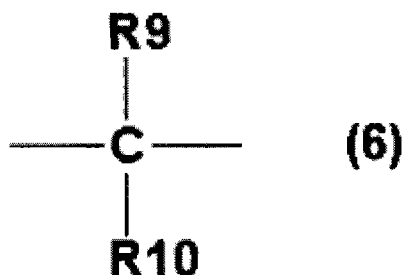
作为上述 2 元酚性化合物来源的其它重复结构, 优选下述式(5)所示重复结构。

[化学式 5]



在式(5)中, 优选 R1~R8 各自独立地为氢、烷基、芳基或卤素, 特别优选为氢或烷基。为烷基时, 优选碳原子数 1~3 的烷基, 其中特别优选甲基。此外, 在式(5)中, X 表示选自单键、任选具有取代基的 2 价亚烷基、2 价芳基、醚键、砷键、硫醚键中的任一种。其中, 优选 X 为任选具有取代基的 2 价亚烷基, 特别优选下式(6)所示的基团。

[化学式 6]



在式(6)中, R9 和 R10 可相互结合形成环, 也可彼此独立。形成环时, 优选 R9 和 R10 的碳原子数之和为 10 以下、更优选为 7 以下、进一步优选为 5 以下。R9 和 R10 独立时, 优选各自的碳原子数为 3 以下、更优选为 1

以下。此外，R9 和 R10 彼此可以相同也可以不同，优选彼此相同。此外，式(5)所示重复结构不同于式(1)所示重复结构。

本发明的共聚树脂含有式(1)所示重复结构、以及与式(1)所示重复结构不同的其它重复结构，但从电特性方面考虑，关于式(1)所示重复结构在树脂中的含量，在该共聚树脂中，在第一实施方式的共聚聚碳酸酯树脂中优选为 30 重量%以上、更优选为 50 重量%以上、特别优选为 60 重量%以上、最优选为 70 重量%以上。在第二实施方式的共聚聚碳酸酯树脂中为 50 重量%以上、优选为 60 重量%以上、更优选为 70 重量%以上。

本发明的共聚树脂中各重复结构的含量可通过例如由核磁共振分光检测法的测定值以及由结构式求出的分子量计算来确定。

此外，由于具有联苯结构的重复结构溶解性差，很难进行聚合反应，因此，将其用于本发明的共聚物中时，优选控制该重复结构的量。优选本发明的共聚树脂中含有的具有联苯结构的重复结构的量低于 10 重量%、更优选低于 5 重量%、进一步优选低于 1 重量%，最优选实质上不含有。这里所说的具有联苯结构的重复结构表示含有联苯结构作为部分结构的 2 元酚残基。另一方面，本发明的共聚聚碳酸酯树脂在不影响本发明效果的范围内还可以含有上述以外的重复结构。

作为可用于本实施方式中使用的聚碳酸酯树脂的碳酰氯和/或碳酰氯衍生物的具体例，可以列举例如，碳酰氯、氯甲酸三氯甲酯、草酰氯、或碳酸二苯酯、碳酸二对甲苯酯、苯基对甲苯基碳酸酯、碳酸二对氯苯酯、碳酸二萘酯等二芳基碳酸酯类等碳酸酯前体。

<电子照相感光体>

下面，就本发明的电子照相感光体进行说明。本发明的电子照相感光体包括导电性支持体和使用本发明的涂布液而形成的感光层。

<感光层>

本发明的涂布液可用于形成电子照相感光体的感光层，是含有聚碳酸酯树脂和溶剂的溶液、或分散液。

在叠层型感光体的情况下，本发明的涂布液主要作为用于形成电荷输送层的涂布液使用，其含有聚碳酸酯树脂、溶剂、电荷输送材料，此外根据需要还可含有抗氧剂、流平剂、其它添加物。此外，在单层型感光体的情况下，除了用于形成电荷输送层的涂布液成分以外，通常还使用电荷发

生材料、电子传输剂。通过涂布这些材料，可制造电子照相感光体。

<导电性支持体>

作为导电性支持体，主要使用如下材料，例如，铝、铝合金、不锈钢、铜、镍等金属材料；添加金属、碳、氧化锡等导电性粉末来赋予导电性的树脂材料；或者在表面蒸镀或涂布了铝、镍、ITO(氧化铟锡)等导电性材料的树脂、玻璃、纸等。其形态有鼓状、片状、带状等。为了控制导电性、表面性等或者为了覆盖缺陷，还可以在金属材料的导电性支持体上涂布具有适当的电阻值的导电性材料。

使用铝合金等金属材料作为导电性支持体时，可以在实施阳极氧化处理、化学皮膜处理等之后再使用。施加阳极氧化处理时，期望采用公知的方法实施封孔处理。

支持体的表面可以是平滑的，也可以使用特别的切削方法或实施研磨处理使其粗糙化。另外，还可以通过在构成支持体的材料中混合适当粒径的粒子而使其表面粗糙化。

<底涂层>

为了改善粘接性、粘连性等，还可以在导电性支持体和感光层之间设置底涂层。本发明的电子照相感光体在导电性支持体上设有感光层，还可设有底涂层。本发明的底涂层设于导电性支持体和感光层之间，其至少具有下述任一种功能：改善导电性支持体和感光层的粘合性，掩蔽导电性支持体的污染、损伤等，防止因杂质或表面物性的不均匀化(不均质化)而导致的载流子(キャリア)注入，改善电特性的不均匀性，防止因重复使用而导致的表面电位降低，防止成为画面质量缺陷的原因的局部表面电位变化等，该底涂层并非体现光电特性的必需层。

本发明的电子照相感光体可使用树脂、在树脂中分散有金属氧化物等粒子而得到的物质等作为底涂层。作为底涂层中使用的金属氧化物粒子的例子，可举出氧化钛、氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化锌、氧化铁等含有一种金属元素的金属氧化物粒子；钛酸钙、钛酸锶、钛酸钡等含有多种金属元素的金属氧化物粒子。可以只使用一种粒子，也可以多种粒子混合使用。这些金属氧化物粒子中，优选氧化钛和氧化铝，特别优选氧化钛。氧化钛粒子可以用氧化锡、氧化铝、氧化锑、氧化锆、氧化硅等无机物或硬脂酸、多元醇、聚硅氧烷等有机物对其表面实施处理。作为氧化钛粒子的

结晶类型，可以使用金红石型、锐钛矿型、板钛矿型、无定形中的任何一种。也可以包含多种结晶状态。

另外，作为金属氧化物粒子的粒径，可以利用各种粒径，其中从特性和液体的稳定性方面考虑，作为平均一次粒径优选为 10nm~100nm，特别优选为 10nm~50nm。

底涂层期望以金属氧化物粒子分散在粘合剂树脂中的形态形成。作为在底涂层中使用的粘合剂树脂，可以单独或者与固化剂一起以固化的形态使用苯氧基树脂、环氧树脂、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、酪蛋白、聚丙烯酸、纤维素类、明胶、淀粉、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺等，其中，可溶于醇的共聚聚酰胺、改性聚酰胺等显示良好的分散性、涂布性，是优选的。

无机粒子与粘合剂树脂的混合比可任意选择，但从分散液的稳定性、涂布性方面看，优选在 10 重量%~500 重量%的范围内使用。

底涂层的膜厚可以任意选择，但从感光体特性和涂布性考虑，优选为 0.1 μ m~25 μ m。另外，底涂层中还可以含有公知的抗氧剂等。

<电荷发生层>

本发明电子照相感光体为叠层型感光体的情况下，作为在该电荷发生层中使用的电荷发生材料，可使用例如硒或其合金、硫化镉、其他的无机类光导材料；酞菁颜料、偶氮颜料、喹吡酮颜料、靛蓝颜料、花颜料、多环醌颜料(多環キノン顔料)、蒽酮蒽醌颜料、苯并咪唑颜料等有机颜料等各种光导电材料，特别优选有机颜料，尤其优选酞菁颜料、偶氮颜料。这些微粒以用各种粘合剂树脂粘合的形式使用，所述粘合剂树脂为例如聚酯树脂、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯醇缩丙醛、聚乙烯醇缩丁醛、苯氧基树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、纤维素酯、纤维素醚等。相对于 100 重量份粘合剂树脂，此时的电荷发生材料的使用比率通常为 30~500 重量份的范围，其膜厚通常为 0.1 μ m~1 μ m，优选为 0.15 μ m~0.6 μ m。

使用酞菁化合物作为电荷发生物质时，具体地，可以使用无金属酞菁；配位有铜、钼、镓、锡、钛、锌、钒、硅、锗等金属、或其氧化物、卤化物等的酞菁类。作为 3 价以上金属原子上的配位基的例子，除了上面所示的氧原子、氯原子以外，还可以列举羟基、烷氧基等。其中，特别优选灵

敏度高的 X 型、 τ 型无金属酞菁、A 型、B 型、D 型等的钛氧基酞菁、钒氧基酞菁、氯化铟酞菁、氯化镓酞菁、羟基镓酞菁等。另外，这里列举的钛氧基酞菁的结晶类型中，对于 A 型、B 型，W.Heller 等分别示出了 I 相、H 相(Zeit.Kristallogr. 159(1982)173)，A 型已知是稳定型。D 型是特征为在使用 CuK α 射线进行的粉末 X 射线衍射中，在衍射角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ 为 27.3° 显示出明显的峰的结晶类型。酞菁化合物可以仅使用单一的化合物，也可以是几种的混合状态。这里的酞菁化合物或处于结晶状态的混合状态，可以将各个构成要素之后混合使用，还可以在合成、颜料化、结晶化等酞菁化合物的制造/处理工序中产生混合状态。作为这样的处理，使用酸糊剂处理(酸ペースト处理)、磨碎处理、溶剂处理等。

<电荷输送层>

本发明的实施方式为叠层型感光体时，电荷输送层含有本发明的粘合剂树脂、电荷输送物质，根据需要还含有能够使用的其它成分。该电荷输送层具体可通过例如下述方法得到：将电荷输送物质等和粘合剂树脂溶解或分散在溶剂中制成涂布液，在顺叠层型感光层的情况下将该涂布液涂布在电荷发生层上，而在逆叠层型感光层的情况下将该涂布液涂布在导电性支持体上(设有底涂层时涂布在底涂层上)，进行干燥。

电荷输送层的粘合剂树脂虽然必须使用本发明的树脂，但也可组合使用其它树脂。作为其它树脂，可以列举例如丁二烯树脂、苯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、氯乙烯树脂、丙烯酸酯树脂、甲基丙烯酸酯树脂、乙烯醇树脂、乙基乙烯基醚等乙烯基化合物的聚合物以及共聚物、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、部分改性聚乙烯醇缩乙醛、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚芳酯(polyarylate)树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂、纤维素酯树脂、苯氧基树脂、硅树脂、硅-醇酸树脂、聚 N-乙烯基吡啶树脂等。其中，优选聚碳酸酯树脂、聚芳酯树脂。这些粘合剂树脂还可使用适当的固化剂通过热、光等使其交联后使用。但优选在全部粘合剂树脂中，本发明的粘合剂树脂的重量比率为 50% 以上、更优选为 70% 以上、最优选为 100%。

电荷输送物质没有特别的限制，可使用任意的物质。作为公知的电荷输送物质的例子，可以列举，2,4,7-三硝基芴酮等芳香族硝基化合物；四氰基对醌二甲烷等氰基化合物；联对苯醌等醌化合物等吸电子性物质；吡啶衍生物、吲哚衍生物、咪唑衍生物、噁唑衍生物、吡唑衍生物、噻二唑衍生

物、苯并咪唑衍生物等杂环化合物；苯胺衍生物、脞衍生物、芳香族胺衍生物、芪衍生物、丁二烯衍生物、烯胺衍生物以及结合有多种这些化合物的物质；或者在侧链或主链上具有由这些化合物形成的基团的聚合物等供电子性物质等。其中，优选咪唑衍生物、脞衍生物、芳香族胺衍生物、芪衍生物、丁二烯衍生物、烯胺衍生物、以及结合有多种这些化合物的物质。这些电荷输送物质可单独使用 1 种，也可将 2 种以上任意组合使用。

这些电荷输送材料以与本发明粘合剂树脂粘合的形式形成电荷输送层。电荷输送层可以由单一的层构成，也可以由组成成分或组成比不同的多层叠合构成。

关于粘合剂树脂和电荷输送物质的比例，相对于 100 重量份粘合剂树脂，以 20 重量份以上的比率使用电荷输送物质。其中，从降低剩余电势的角度考虑，优选为 30 重量份以上，进一步从反复使用时的稳定性、电荷迁移率的角度考虑，更优选 40 重量份以上。另一方面，从感光层的热稳定性的角度考虑，通常以 150 重量份以下的比率使用电荷输送物质。其中，从电荷输送材料与粘合剂树脂的相容性的角度考虑，优选为 110 重量份以下，从耐印性的角度考虑，更优选为 80 重量份以下，从耐损伤性的角度考虑，最优选为 70 重量份以下。

电荷输送层的膜厚没有特别限制，从延长寿命、图像稳定性的角度、以及从高析像度的角度考虑，通常为 $5\mu\text{m}$ 以上、优选为 $10\mu\text{m}$ 以上，而且通常为 $50\mu\text{m}$ 以下的范围、优选为 $45\mu\text{m}$ 以下的范围、更优选为 $30\mu\text{m}$ 以下的范围。

此外，为了提高成膜性、柔软性、涂布性、耐污染性、耐气体性、耐光性等，电荷输送层中还可含有公知的增塑剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、吸电子性化合物、染料、颜料、流平剂等添加物。作为抗氧剂的例子，可以列举受阻酚化合物、受阻胺化合物等。此外，作为染料、颜料的例子，可以列举各种色素化合物、偶氮化合物等。

<分散型(单层型)感光层>

分散型感光层的情况下，在上述配合比例的电荷输送介质中分散前面所述的电荷发生物质。

此时，电荷发生物质的粒径必须足够小，优选在 $1\mu\text{m}$ 以下，更优选在 $0.5\mu\text{m}$ 以下使用。若在感光层内分散的电荷发生物质的量过少，则无法得到

充分的灵敏度，若电荷发生物质的量过多，则存在带电性降低、灵敏度下降等弊端，例如优选在 0.5~50 重量%的范围内使用、更优选在 1~20 重量%的范围内使用。

感光层的膜厚通常是以 5~50 μm 的厚度使用、更优选以 10~45 μm 的厚度使用。此外，即使在这样的情况下，还可添加用于改善成膜性、柔软性、机械强度等的公知的增塑剂，用于抑制剩余电势的添加剂，用于提高分散稳定性的分散助剂，用于改善涂布性的流平剂、表面活性剂，例如硅油、氟油等其它添加剂。

为了防止感光层的损耗、以及防止/减轻由带电器等产生的放电产物(放电生成物)等导致的感光层劣化，还可在感光层上设置保护层。

此外，为了减轻感光体表面的摩擦力、磨损，表面的层中还可含有氟树脂、硅树脂等。此外，还可含有包含这些树脂的粒子或无机化合物粒子。

<电子照相感光体的制造方法>

本实施方式所适用的电子照相感光体的制造方法没有特别限制，通常构成这些感光体的各层是通过作为电子照相感光体的感光层形成方法而公知的浸渍涂布法、喷雾涂布法、喷嘴涂布法、棒涂法、辊涂法、刮板涂布法等涂布在支持体上而形成。其中，从生产性高的角度考虑优选浸渍涂布方法。

作为各层的形成方法，可适当使用依次涂布将层中含有的物质溶解或分散在溶剂中而得到的涂布液等公知的方法。

此外，本发明电子照相感光体所具有的感光层优选含有作为残留溶剂的芳香烃。关于本发明所说的残留溶剂，通常来自于涂布液中使用的溶剂，其残留量可通过气相色谱分析而得知，在本发明中，存在 0.01 mg/cm^3 以上的情况认定为残留溶剂。使用芳香烃作为本发明的涂布液的溶剂时，通常感光体中残留有溶剂。

<图像形成装置>

接着，参照示出了装置的主要部分结构的图 1 对使用本发明的电子照相感光体的图像形成装置的实施方式进行说明。但是，实施方式并不限于下面的说明，只要不超出本发明的主旨，可以进行任意的改变来实施。

如图 1 所示，图像形成装置具有电子照相感光体 1、带电装置 2、曝光装置 3 和显影装置 4 而构成，另外，根据需要还设置有印刷装置 5、清洁装

置 6 和定影装置 7。

电子照相感光体 1 只要是上述的本发明的电子照相感光体即可，没有特别限制，图 1 是其一个例子，示出了在圆筒状的导电性支持体的表面上形成了上述感光层的鼓状感光体。沿着该电子照相感光体 1 的外周表面，分别设置有带电装置 2、曝光装置 3、显影装置 4、转印装置 5 和清洁装置 6。

带电装置 2 是使电子照相感光体 1 带电的装置，它使电子照相感光体 1 的表面以规定电位均匀带电。图 1 示出了作为带电装置 2 的一个例子的圆筒型带电装置(带电辊)，但是也经常使用其他的电晕管(corotron)、电晕竟电器(scrotron)等电晕带电装置、带电刷等接触型带电装置等。

另外，电子照相感光体 1 和带电装置 2 多数情况下设计成可以从图像形成装置主体将带有这两者的盒(下面称为感光体盒)拆下的结构。这样，例如在电子照相感光体 1 或带电装置 2 劣化时，可以将该感光体盒从图像形成装置主体中拆下，并将另外的新的感光体盒安装到图像形成装置主体中。并且，对于后述的调色剂，多数情况下可以设计成蓄积在调色剂盒中，并可以从图像形成装置主体中拆下的结构，使用的调色剂盒中没有调色剂时，可以将该调色剂盒从图像形成装置主体中拆下，并安装其他新的调色剂盒。另外，也可以使用包括电子照相感光体 1、带电装置 2、调色剂全部的盒。

曝光装置 3 只要是可以对电子照相感光体 1 进行曝光，从而在电子照相感光体 1 的感光面上形成静电潜像的装置即可，其种类没有特别限制。具体地，可列举卤素灯、荧光灯、半导体激光或 He-Ne 激光等激光、LED 等。并且，可以是通过感光体内部曝光方式进行曝光。进行曝光时的光是任意的，但是特别优选波长为 380nm~500nm 的短波长的单色光等进行曝光，更优选波长 380~430nm 的单色光进行曝光。

显影装置 4 的种类没有特别限制，可以使用串联(cascade)显影、单组分导电调色剂显影、双组分磁刷显影等干式显影方式或湿式显影方式等任意装置。图 1 中，显影装置 4 的结构如下：包括显影槽 41、搅拌器 42、供给辊 43、显影辊 44 和控制部件 45，并在显影槽 41 内部贮藏有调色剂 T。并且，根据需要可以在显影装置 4 上附加补给调色剂 T 的补给装置(未图示)。该补给装置可以是瓶、盒等容器补给调色剂 T 的结构。

供给辊 43 由导电性海绵等形成。显影辊 44 包括铁、不锈钢、铝、镍

等的金属辊，或在这样的金属辊上包覆了硅树脂、聚氨酯树脂、氟树脂等的树脂辊等。在该显影辊 44 的表面上根据需要可以进行平滑加工或粗糙面加工。

显影辊 44 设置在电子照相感光体 1 和供给辊 43 之间，并分别与电子照相感光体 1 和供给辊 43 接触。供给辊 43 和显影辊 44 通过旋转驱动机构(图中未示出)驱动旋转。供给辊 43 负载有贮存的调色剂 T，将其供给到显影辊 44 上。显影辊 44 负载由供给辊 43 提供的调色剂 T，与电子照相感光体 1 的表面接触。

控制部件 45 由硅树脂或聚氨酯树脂等树脂掺混物、不锈钢、铝、铜、黄铜、磷青铜等的金属掺混物或在这样的金属掺混物上包覆有树脂的掺混物等形成。该控制部件 45 与显影辊 44 接触，通过弹簧等以规定的力挤压(一般的掺混物线压力为 5~500g/cm)在显影辊 44 一侧。根据需要，该控制部件 45 也可以具有通过与调色剂 T 的摩擦带电而使调色剂 T 带电的功能。

对搅拌器 42 而言，利用旋转驱动机构可使其分别旋转，在搅拌调色剂 T 的同时，将调色剂 T 输送至供给辊 43 侧。可以设置搅拌桨形状、大小等不同的多个搅拌器 42。

调色剂 T 的种类是任意的，除了粉末状调色剂以外，还可以使用由悬浮聚合法或乳液聚合法等得到的聚合调色剂等。特别是，使用聚合调色剂时优选粒径为 4~8 μm 左右的小粒径的调色剂，并且调色剂粒子的形状可以使用接近球形的形状到马铃薯这样的偏离球形的各种形状。聚合调色剂的带电均匀性、转印性优异，优选用于高画质化。

转印装置 5 的种类没有特别限制，可以使用电晕转印、辊转印、带转印等静电转印法、加压转印法、粘附转印法等任意方式的装置。这里，转印装置 5 是由与电子照相感光体 1 相对设置的转印充电器(charger)、转印辊、转印带等构成的。该转印装置 5 在与调色剂 T 的带电电位极性相反下施加规定电压值(转印电压)，在记录纸(纸张、介质)P 上转印形成在电子照相感光体 1 上的调色剂图像。

对于清洁装置 6 没有特别限制，可以使用刷清洁器、磁刷清洁器、静电刷清洁器、磁辊清洁器、刮板清洁器等任意的清洁装置。清洁装置 6 是用清洁部件刮落附着在感光体 1 上的残留调色剂，并回收调色剂。但是残留在感光体表面的调色剂少或者几乎没有时，也可以不设置清洁装置 6。

定影装置 7 由上部定影部件(加压辊)71 和下部定影部件(定影辊)72 构成, 在定影部件 71 或 72 内部具有加热装置 73。另外, 图 1 示出了在上部定影部件 71 的内部具有加热装置 73 的例子。上部和下部的各定影部件 71、72 可以使用在不锈钢、铝等金属管上包覆有硅橡胶的定影辊, 以及用特氟隆(注册商标)树脂包覆的定影辊、定影片等公知的热定影部件。另外, 为了提高脱模性, 各定影部件 71、72 也可以制成提供硅油等脱模剂的结构, 或者是通过弹簧等彼此强制地施加压力的结构。

转印到记录纸 P 上的调色剂通过加热到规定温度的上部定影部件 71 和下部定影部件 72 之间时, 调色剂被加热到熔融状态, 通过后, 冷却, 调色剂固定在记录纸 P 上。

另外, 定影装置的种类也没有特别限制, 可以设置以这里使用的定影装置为代表的采用热辊定影、闪光(flash)定影、烘箱定影、压力定影等任意方式的定影装置。

如上构成的电子照相装置可以如下进行图像记录。即, 首先, 感光体 1 的表面(感光面)通过带电装置 2 带电为规定电位(例如-600V)。此时, 可以通过直流电压带电, 也可以在直流电压上叠合交流电压来带电。

接着, 根据要记录的图像通过曝光装置 3 对带电的感光体 1 的感光面进行曝光, 在感光面上形成静电潜像。接着, 用显影装置 4 进行形成在该感光体 1 的感光面上的静电潜像的显影。

显影装置 4 是通过控制部件(显影刮板)45 将由供给辊 43 供给的调色剂 T 薄层化, 同时以规定的极性(这里, 与感光体 1 的带电电位极性相同, 都是负极性)摩擦带电, 边加载到显影辊 44 上边运送, 与感光体 1 的表面接触。

加载在显影辊 44 上的带电调色剂 T 与感光体 1 的表面接触时, 在感光体 1 的感光面上形成对应于静电潜像的调色剂图像。接着, 该调色剂图像通过转印装置 5 被转印到记录纸 P 上。然后, 未被转印而残留在感光体 1 的感光面上的调色剂用清洁装置 6 除去。

调色剂图像转印到记录纸 P 上后, 使其通过定影装置 7, 调色剂图像热定影在记录纸 P 上, 由此获得最终的图像。

另外, 图像形成装置除了上述结构以外, 例如也可以具有能进行除电工序的结构。除电工序是通过在电子照相感光体上进行曝光来进行电子照相感光体的除电的工序, 作为除电装置, 可使用荧光灯、LED 等。另外,

除电工序中使用的光多是具有强度为曝光光线的3倍以上的曝光能量的光。

另外，图像形成装置还可以进一步变形而构成，例如为可以进行上述曝光工序、辅助带电工序等工序的结构，或进行胶版印刷的结构，以及使用多种调色剂的全彩色串联方式的结构。

实施例

下面基于实施例对本发明进行更具体的说明。下述实施例仅为用于详细说明本发明的例子，本发明在不超出其要旨的范围内不限于下面的实施例。另外，下述实施例、比较例以及参考例中的“份”的记载如无特别说明表示“重量份”。

<树脂的制造>

首先，就粘均分子量的测定进行说明。

在二氯甲烷中溶解聚碳酸酯树脂，制备浓度C为6.00g/L的溶液。使用溶剂(二氯甲烷)的流下时间 t_0 为136.16秒的厄布洛德型毛细管粘度计，在设定为20.0℃的恒温水槽中测定样品溶液的流下时间t。根据下式算出粘均分子量M_v。

$$a=0.438 \times \eta_{sp} + 1 \quad \eta_{sp} = t/t_0 - 1$$

$$b=100 \times \eta_{sp}/C \quad C=6.00(\text{g/L})$$

$$\eta = b/a$$

$$M_v = 3207 \times \eta^{1.205}$$

下面，就聚碳酸酯树脂的制造方法进行说明。

·低聚物A的制造例

将2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(称为双酚A)100份(0.438mol)、氢氧化钠45.6份(1.14mol)、水848份、亚硫酸氢钠0.336份、二氯甲烷432份(325mL)的混合物装入带搅拌机的反应槽中，进行搅拌。将反应槽的温度保持在0~10℃之间，向其中用约6小时的时间吹入碳酰氯110份(1.11mol)，进行反应。反应结束后，仅收集含聚碳酸酯低聚物的二氯甲烷溶液。所得低聚物的二氯甲烷溶液的分析结果如下。

低聚物浓度(注1): 21.9重量%

末端氯甲酸酯基浓度(注2): 0.420当量

末端酚羟基浓度(注3): 0.026当量

(注 1): 将溶液蒸发干燥进行测定。

(注 2): 用 0.2 当量氢氧化钠水溶液对与苯胺反应而得到的苯胺盐酸盐进行中和滴定。

(注 3): 对于溶解在二氯甲烷、四氯化钛、乙酸溶液中时的生色, 在 546nm 下进行比色定量。

· 低聚物 C 的制造例

除了使用 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(称为双酚 C)100 份(0.391mol)以外, 进行与低聚物 A 的制造例同样的操作。所得低聚物 C 的二氯甲烷溶液分析结果如下。

低聚物浓度(注 1): 25.2 重量%

末端氯甲酸酯基浓度(注 2): 0.560 当量

末端酚羟基浓度(注 3): 0.326 当量

· 低聚物 X 的制造例

除了使用 4,4'-(1-苯基乙叉)双酚(称为双酚 X)100 份(0.345mol)以外, 进行与低聚物 A 的制造例同样的操作。所得低聚物 X 的二氯甲烷溶液分析结果如下。

低聚物浓度(注 1): 22.6 重量%

末端氯甲酸酯基浓度(注 2): 0.322 当量

末端酚羟基浓度(注 3): 0.016 当量

· 低聚物 AC 的制造例

除了使用 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 70 份(0.307mol)和 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷 33.7 份(0.132mol)以外, 进行与低聚物 A 的制造例同样的操作。所得低聚物 AC 的二氯甲烷溶液分析结果如下。

低聚物浓度(注 1): 22.9 重量%

末端氯甲酸酯基浓度(注 2): 0.462 当量

末端酚羟基浓度(注 3): 0.116 当量

· 低聚物 CX 的制造例

除了使用 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷 56 份(0.219mol)和 4,4'-(1-苯基乙叉)双酚 63.5 份(0.219mol)以外, 进行与低聚物 A 的制造例同样的操作。所得低聚物 CX 的二氯甲烷溶液分析结果如下。

低聚物浓度(注 1): 23.9 重量%

末端氯甲酸酯基浓度(注 2): 0.441 当量

末端酚羟基浓度(注 3): 0.171 当量

制造例 1

在 100mL 烧杯中量取氢氧化钠(12.57g)和 H₂O(171.30mL), 搅拌下使之溶解。向其中添加对叔丁酚(0.750g)和 2%三乙基胺水溶液(5.407mL), 搅拌使之溶解, 制备碱水溶液。

接着, 在具备搅拌机的 2L 反应槽中装入此前制造的低聚物 AC(465.27g)和二氯甲烷(158.73mL), 搅拌下, 将聚合槽的外温保持在 20℃, 将此前制备的碱水溶液添加到 2L 反应槽中, 搅拌 4 小时。

反应结束后, 仅收集含有聚碳酸酯的二氯甲烷溶液, 进行酸清洗、碱清洗、水清洗后, 除去溶剂, 得到目标产物聚碳酸酯树脂。

制造例 2

除了使用对叔丁酚(1.000g)以外, 进行与制造例 1 同样的操作, 得到目标产物聚碳酸酯树脂。

制造例 3

除了使用对叔丁酚(1.200g)以外, 进行与制造例 1 同样的操作, 得到目标产物聚碳酸酯树脂。

制造例 4

在烧杯中量取氢氧化钠(12.59g)和 H₂O(171.30mL), 搅拌下使之溶解。向其中添加对叔丁酚(0.750g)和 2%三乙基胺水溶液(5.407mL), 搅拌使之溶解, 制备碱水溶液。

接着, 在具备搅拌机的 2L 反应槽中装入此前制造的低聚物 A(329.69g)和低聚物 C(136.31g)、二氯甲烷(158.19mL), 搅拌下, 将聚合槽的外温保持在 20℃, 将此前制备的碱水溶液添加到 2L 反应槽中, 搅拌 4 小时。

反应结束后, 仅收集含有聚碳酸酯的二氯甲烷溶液, 进行酸清洗、碱清洗、水清洗后, 除去溶剂, 得到目标产物聚碳酸酯树脂。

制造例 5

除了使用对叔丁酚(1.000g)以外, 进行与制造例 4 同样的操作, 得到目标产物聚碳酸酯树脂。

制造例 6

除了使用对叔丁酚(1.200g)以外, 进行与制造例 4 同样的操作, 得到目

标产物聚碳酸酯树脂。

制造例 7

在烧杯中量取氢氧化钠(10.67g)和 H₂O(171.04mL)，搅拌下使之溶解。向其中添加对叔丁酚(1.000g)和 2%三乙基胺水溶液(5.407mL)，搅拌使之溶解，制备碱水溶液。

接着，在具备搅拌机的 2L 反应槽中装入此前制造的低聚物 CX(441.57g)和二氯甲烷(176.05mL)，搅拌下，将聚合槽的外温保持在 20℃，将此前制备的碱水溶液添加到 2L 反应槽中，搅拌 4 小时。

反应结束后，仅收集含有聚碳酸酯的二氯甲烷溶液，进行酸清洗、碱清洗、水清洗后，除去溶剂，得到目标产物聚碳酸酯树脂(粘均分子量 30300)。

制造例 8

在烧杯中量取氢氧化钠(10.99g)和 H₂O(171.31mL)，搅拌下使之溶解。向其中添加对叔丁酚(1.000g)和 2%三乙基胺水溶液(5.407mL)，搅拌使之溶解，制备碱水溶液。

接着，在具备搅拌机的 2L 反应槽中装入此前制造的低聚物 C(201.46g)和低聚物 X(246.94g)、二氯甲烷(171.64mL)，搅拌下，将聚合槽的外温保持在 20℃，将此前制备的碱水溶液添加到 2L 反应槽中，搅拌 4 小时。

反应结束后，仅收集含有聚碳酸酯的二氯甲烷溶液，进行酸清洗、碱清洗、水清洗后，除去溶剂，得到目标产物聚碳酸酯树脂(粘均分子量 31000)。

在以下的表 1 中示出了：制造例 1~6 中制造的树脂的粘均分子量、由 ¹H-NMR 按照上述方法求得的从低聚物 A 得到的重复单元结构和从低聚物 C 得到的重复单元结构的比例、以及平均重复数。

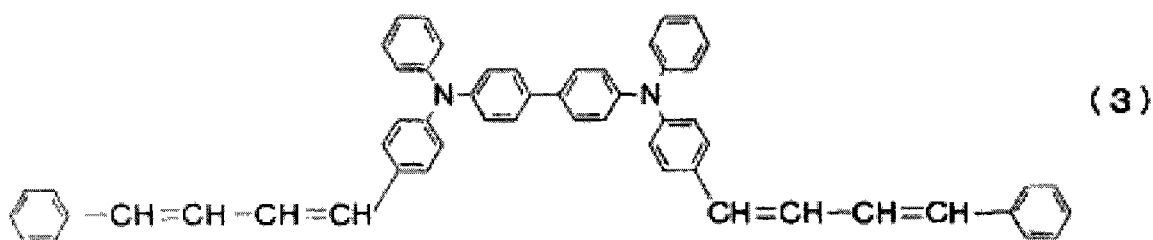
[表 1]

	粘均分子量	组成单元的比例(mol 分率)		平均重复数	
		低聚物 A	低聚物 C	低聚物 A	低聚物 C
制造例 1	40200	0.72	0.28	3.3	1.3
制造例 2	30100	0.75	0.25	3.0	1.0
制造例 3	25400	0.73	0.27	3.1	1.1
制造例 4	40300	0.75	0.25	12.2	4.2
制造例 5	30300	0.75	0.25	13.0	4.3
制造例 6	25000	0.73	0.27	11.0	4.1

实施例 1

将制造例 1 中制造的树脂 100 重量份、由以下述式(3)所示结构为代表的几何异构体的组合物构成的电荷输送物质 60 重量份、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)8 重量份、作为流平剂的硅油 0.03 重量份溶解在四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂 596 重量份中, 制备电荷输送层用涂布液。使用旋转粘度计(东京计器(株)制造的 EMD 型)测定将该涂布液在 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的环境下保管时的粘度。粘度随时间变化的结果如表 2 所示。这里需要说明, 四氢呋喃的沸点为 66°C 、甲苯的沸点为 111°C 。

[化学式 7]



将平均一次粒径 40nm 的金红石型白色氧化钛(石原产业(株)制造, 制品名 TTO55N)和相对于该氧化钛为 3 重量%的甲基二甲氧基硅烷(东芝聚硅氧烷公司制造, 制品名 TSL8117)投入到高速流动式混合混炼机((株)Kawata 制造, 制品名 SMG300)中, 进行高速混合(旋转圆周速度 34.5m/秒), 得到表面处理氧化钛。通过将该疏水化处理氧化钛在甲醇/1-丙醇的混合溶剂中用球磨进行分散, 得到疏水化处理氧化钛的分散浆料, 将该分散浆料、甲醇/1-丙醇/甲苯(重量比 7/1/2)的混合溶剂以及由 ϵ -己内酰胺/双(4-氨基-3-甲基苯基)甲烷/六亚甲基二胺/十亚甲基二羧酸/十八亚甲基二羧酸(组成摩尔%为 60/15/5/15/5)形成的共聚聚酰胺颗粒进行加热, 同时进行搅拌、混合, 使聚酰胺颗粒溶解, 然后通过进行超声波分散处理, 得到固体成分浓度 18.0% 的分散液, 所述分散液中含有的疏水性处理氧化钛/共聚聚酰胺的重量比为 3/1。对于表面经镜面加工后的外径 30mm、长度 285mm、壁厚 1.0mm 的铝制圆筒, 使用该分散液进行浸渍涂布, 形成底涂层并使得干燥后的膜厚为 $2\mu\text{m}$ 。

此外, 将作为电荷发生物质的具有图 2 所示的采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线的粉末 X 射线衍射谱图的羟基钛酞菁 20 重量份与 1,2-二甲氧基乙烷 280 重量份混合, 用砂磨机粉碎 2 小时, 进行微粒化分散处理。然后, 在该微细化处理液中混合粘合剂液, 所述粘合剂液是将聚乙烯醇缩丁醛(#6000C) 溶解在 1,2-二

甲氧基乙烷 490 重量份和 4-甲氧基-4-甲基-2-戊酮 85 重量份的混合液中而得到的, 制备电荷发生层用涂布液, 将该涂布液浸渍涂布在形成有上述底涂层的铝圆筒上, 形成干燥后的膜厚为 $0.4\mu\text{m}$ 的电荷发生层。

接下来, 在上述电荷发生层上浸渍涂布将此前制作的电荷输送层用涂布液保管 30 天后得到的涂布液, 形成了在 125°C 干燥 24 分钟后的膜厚为 $25\mu\text{m}$ 的电荷输送层。由此, 制作具有叠层型感光层的电子照相感光体。

将这样制作的电子照相感光体的电特性安装在设置在温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\% \pm 10\%$ 的环境测试室中的感光体特性评价装置中, 测定其电特性。使之带电, 使得电子照相感光体的表面电位为 -700V , 然后、照射 780nm 的光, 同时改变照射强度, 测定 200m 秒后的表面电位。这种情况下, 测定照射强度 $1.0\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的光时的表面电位(以下, 有时称为 $V_{L\text{max}}$)、以及使得曝光 780nm 的光 200m 秒后感光体表面电位为 -350V 的曝光强度(半衰曝光强度, 以下有时称为 $E_{1/2}$), 该值如表 3 所示。

实施例 2

使用制造例 2 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 596 重量份变更为 454 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

实施例 3

使用制造例 3 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 596 重量份变更为 432 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

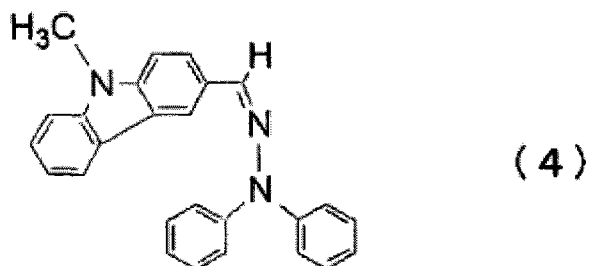
实施例 4

将制造例 1 中制造的树脂 100 重量份、具有下述式(4)所示结构的电荷输送物质 90 重量份、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)8 重量份、作为流平剂的硅油 0.03 重量份溶解在四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂 792 重量份

中，制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定将该涂布液在温度 $15^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的环境下保管时的粘度随时间的变化。

此外，按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体，并进行评价，不同的是：作为电荷输送层形成用涂布液，使用在本实施例中制备的电荷输送层形成用涂布液，保管温度为 $15^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。结果示于表 2 和表 3。

[化学式 8]



实施例 5

使用制造例 2 中制造的树脂来代替实施例 4 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂，而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 792 重量份变更为 509 重量份，除此之外，按照与实施例 4 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 4 相同的方法测定涂布液的粘度，使用该涂布液，按照与实施例 4 相同的方法制作电子照相感光体，测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

实施例 6

使用制造例 3 中制造的树脂来代替实施例 4 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂，而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 792 重量份变更为 485 重量份，除此之外，按照与实施例 4 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 4 相同的方法测定涂布液的粘度，使用该涂布液，按照与实施例 4 相同的方法制作电子照相感光体，测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

实施例 7

使用制造例 4 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂，除此之外，按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度，使用该涂布液，按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体，测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

实施例 8

使用制造例 5 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 596 重量份变更为 454 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

实施例 9

使用制造例 6 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 596 重量份变更为 432 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

比较例 1

将实施例 1 中用于电荷输送层用涂布液的溶剂由四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂变更为四氢呋喃/苯甲醚(重量比 9/1)混合溶剂, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。需要说明的是, 苯甲醚的沸点为 154℃。

比较例 2

使用制造例 2 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂变更为四氢呋喃/苯甲醚(重量比 9/1)混合溶剂 454 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

比较例 3

使用制造例 3 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂变更为四氢呋喃/

苯甲醚(重量比 9/1)混合溶剂 432 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

比较例 4

使用制造例 4 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂变更为四氢呋喃/苯甲醚(重量比 9/1)混合溶剂, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

比较例 5

使用制造例 5 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂变更为四氢呋喃/苯甲醚(重量比 9/1)混合溶剂 454 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

比较例 6

使用制造例 6 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂变更为四氢呋喃/苯甲醚(重量比 9/1)混合溶剂 432 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

比较例 7

使用制造例 7 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂, 而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 596 重量份变更为 454 重量份, 除此之外, 按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度, 使用该涂布液, 按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体, 测定其电特性。结果如

表 2 和表 3 所示。

比较例 8

使用制造例 8 中制造的树脂来代替实施例 1 中用于电荷输送层的制造例 1 的树脂，而且将四氢呋喃/甲苯(重量比 8/2)混合溶剂从 596 重量份变更为 454 重量份，除此之外，按照与实施例 1 相同的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定涂布液的粘度，使用该涂布液，按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体，测定其电特性。结果如表 2 和表 3 所示。

剥离制作的感光体的感光层，利用气相色谱测定芳香烃溶剂的存在量，结果从实施例 1~9 的感光体中均检测出了 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上的甲苯，而在比较例 1~6 的感光体中未检测出甲苯。

进一步，将涂布液在 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的环境下保管 100 天，使用保管后的涂布液形成感光层，除此之外，按照与实施例 1~3 相同的方法得到感光体，将得到的感光体安装在精工爱普生公司制造的彩色激光打印机 LP1500C 的感光体盒中，将该感光体盒安装在该彩色激光打印机中来形成图像，结果得到了良好的图像。

此外，将涂布液在 $15^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的环境下保管 100 天，使用保管后的涂布液形成感光层，除此之外，按照与实施例 1~3 相同的方法得到感光体，将得到的感光体安装在精工爱普生公司制造的彩色激光打印机 LP1500C 的感光体盒中，将该感光体盒安装在该彩色激光打印机中来形成图像，结果得到了良好的图像。

[表 2]

	树脂	溶剂	粘度随时间的变化(mPa·s)			
			刚刚制备溶液后	7天后	30天后	100天后
实施例 1	无规	THF/甲苯	445	473	483	517
实施例 2	无规	THF/甲苯	390	409	418	440
实施例 3	无规	THF/甲苯	331	345	370	378
实施例 4	无规	THF/甲苯	156	153	150	164
实施例 5	无规	THF/甲苯	265	257	258	275
实施例 6	无规	THF/甲苯	232	221	226	242
实施例 7	嵌段	THF/甲苯	470	-	-	-
实施例 8	嵌段	THF/甲苯	390	-	-	-
实施例 9	嵌段	THF/甲苯	350	390	470	-
比较例 1	无规	THF/苯甲醚	503	544	574	617
比较例 2	无规	THF/苯甲醚	406	418	453	470
比较例 3	无规	THF/苯甲醚	356	363	380	391
比较例 4	嵌段	THF/苯甲醚	510	550	580	620
比较例 5	嵌段	THF/苯甲醚	399	410	441	472
比较例 6	嵌段	THF/苯甲醚	360	362	380	395
比较例 7	无规	THF/甲苯	380	375	377	375
比较例 8	嵌段	THF/甲苯	360	362	366	365

※“-”为未测定

[表 3]

	树脂	溶剂	电特性试验(30天后)	
			E1/2(mJ/cm ²)	VL _{max} (-V)
实施例 1	无规	THF/甲苯	0.100	42
实施例 2	无规	THF/甲苯	0.097	40
实施例 3	无规	THF/甲苯	0.098	43
实施例 4	无规	THF/甲苯	0.109	85
实施例 5	无规	THF/甲苯	0.107	83
实施例 6	无规	THF/甲苯	0.107	82
比较例 1	无规	THF/苯甲醚	0.100	45
比较例 2	无规	THF/苯甲醚	0.098	45
比较例 3	无规	THF/苯甲醚	0.098	48
比较例 4	嵌段	THF/苯甲醚	0.110	60
比较例 5	嵌段	THF/苯甲醚	0.107	55
比较例 6	嵌段	THF/苯甲醚	0.104	53
比较例 7	无规	THF/甲苯	0.097	35
比较例 8	嵌段	THF/甲苯	0.098	42

实施例 10

将制造例 2 中制造的树脂 100 重量份、由以上述式(3)所示结构为代表的几何异构体的组合物形成的电荷输送物质 50 重量份、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)8 重量份、作为流平剂的硅油 0.03 重量份溶解在四氢呋喃/甲基环己烷(重量比 8/2)混合溶剂 529 重量份中,制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 1 相同的方法测定将该涂布液在温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的环境下保管时的粘度随时间的变化。

此外,除了使用本实施例中制备的电荷输送层形成用涂布液进行涂布以外,按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体并进行评价。结果如表 4 和表 5 所示。

比较例 9

使用制造例 5 中制造的树脂来代替实施例 10 中用于电荷输送层的制造例 2 的树脂,除此之外,按照与实施例 10 相同的方法制备电荷输送层用涂布液,该电荷输送层用涂布液在制备成液体后立即凝胶化。不能进行粘度的测定。

实施例 11

除了使用按照特开 2007-126493 的实施例 1 的方法制造的树脂(粘均分子量 30000、低聚物 A 的平均重复数 3.2)以外,按照与实施例 2 同样的方法制备电荷输送层用涂布液。按照与实施例 2 相同的方法测定涂布液的粘度,使用该涂布液,按照与实施例 1 相同的方法制作电子照相感光体,测定其电特性。结果如表 4 和表 5 所示。

[表 4]

	树脂	溶剂	粘度随时间的变化(mPa·s)			
			刚刚制备溶液后	7 天后	30 天后	100 天后
实施例 10	无规	THF/甲基环己烷	206	210	218	230
实施例 11	无规	THF/甲苯	385	390	401	419

[表 5]

	树脂	溶剂	电特性实验(30 天后)	
			E1/2(mJ/cm ²)	VL _{max} (-V)
实施例 10	无规	THF/甲基环己烷	0.098	54
实施例 11	无规	THF/甲苯	0.096	35

如以上所述, 可知: 当使用式(1)所示重复结构和与式(1)所示重复结构不同结构的共聚树脂、以及沸点为 80℃以上 150℃以下的溶剂而得到的涂布液时, 溶液稳定性保持良好。而且, 使用该涂布液制作的感光体的电特性也保持良好。

在使用 THF 与苯甲醚的混合溶剂时, 涂布液虽稳定, 但涂布时观察到感光体泛白。苯甲醚的蒸气压比甲苯低, 因此, 为了防止涂布时的流挂, 其相对于 THF 的量必须比甲苯更少。因此, 在涂布液稳定性方面虽无问题, 但涂布时蒸发速度快, 会出现泛白。在单独使用 THF 时, 同样也观察到涂布时感光体泛白。

如比较例 7、8、9 所示, 在使用不具有式(1)所示重复结构的树脂时, 均不发生凝胶化。但是, 这些感光体在用打印机进行印刷时, 耐磨耗性比具有式(1)所示重复结构的感光体差。

根据本发明, 可以制作溶液稳定性、涂布性良好的涂布液, 以及使用该涂布液的电子照相感光体、电子照相感光体盒。

以上, 参照具体或特定的实施方式对本发明进行了说明, 但本领域技术人员清楚的是: 在不脱离本发明的精神和范围的前提下可以进行各种变更或修正。本申请基于 2007 年 2 月 7 日提出申请的日本专利申请(特愿 2007-027526), 其内容作为参照并入本发明中。

工业实用性

按照本发明, 可以得到涂布性、溶液稳定性优异的电子照相感光体制造用涂布液, 以及使用该涂布液制造电子照相感光体, 而且具有通过该涂布液形成的感光层的电子照相感光体的电特性、机械耐久性优良。

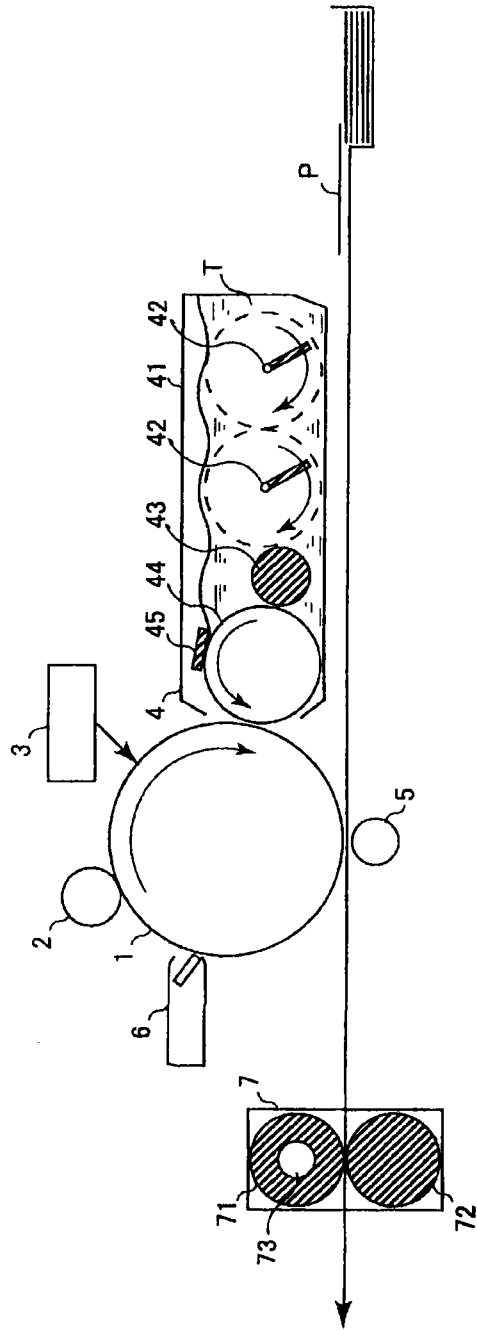


图 1

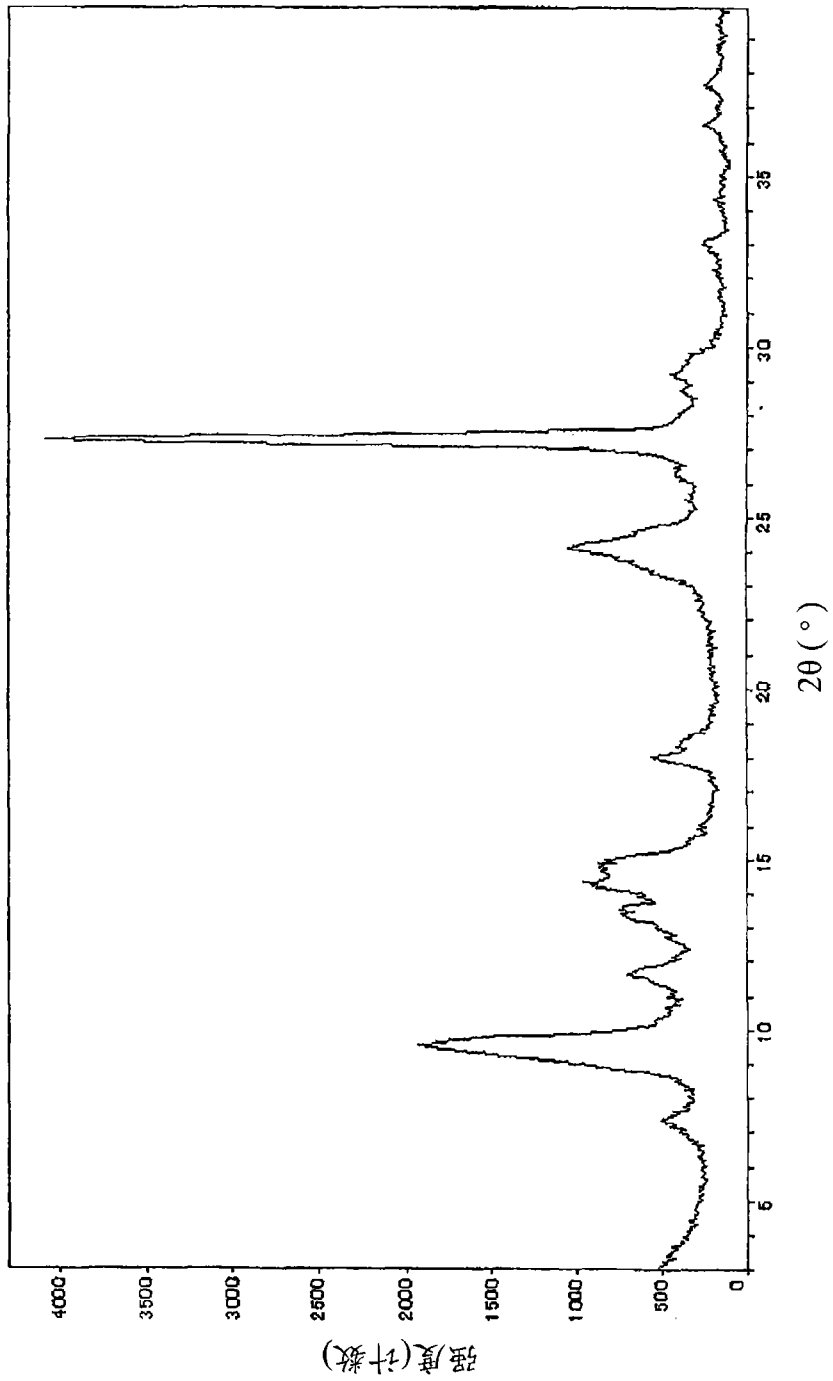


图 2