

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-160238

(P2014-160238A)

(43) 公開日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/05 (2006.01)	G03G 5/05 102	2H068
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/05 101	
	G03G 5/06 312	
	G03G 5/06 313	
	G03G 5/06 321	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-4382 (P2014-4382)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成26年1月14日 (2014.1.14)		キヤノン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-13511 (P2013-13511)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(32) 優先日	平成25年1月28日 (2013.1.28)	(74) 代理人	100094112
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100107401
			弁理士 高橋 誠一郎
		(74) 代理人	100106183
			弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳
		最終頁に続く	

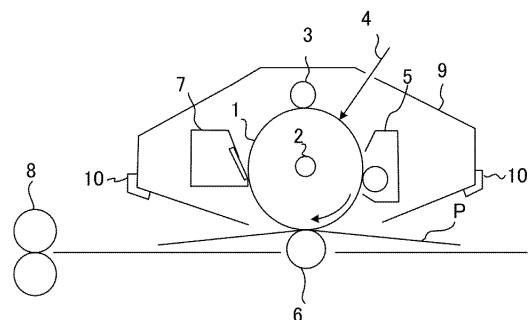
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電荷輸送層を有する電子写真感光体を製造する方法において、繰り返し使用時の高い電位安定性と高い耐摩耗性とを両立する電子写真感光体をより簡易に製造する方法を提供することである。また、電荷輸送物質の濃度勾配を持たせた電荷輸送層を有する電子写真感光体を簡易に製造する方法を提供することである。

【解決手段】電荷輸送層を有し、かつ、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造する方法であって、電荷輸送層用塗布液の塗膜を乾燥させて該電荷輸送層を形成する工程を有し、該電荷輸送層用塗布液が、()、()、()および()を含有し、該()の該()100gに対する溶解度をX(g)、該()の該()100gに対する溶解度をY(g)としたとき、溶解度Xと溶解度Yが、 $X > Y$ という関係を満たすことを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体、該支持体上に形成された電荷発生層および該電荷発生層上に形成された電荷輸送層を有する電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法であって、

該製造方法が、電荷輸送層用塗布液を用いて塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて該電荷輸送層を形成する工程を有し、

該電荷輸送層が表面層であり、

該電荷輸送層用塗布液が、

() 電荷輸送物質、

() 下記式 (1 A) で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂、および下記式 (1 B) で示される構造単位を有するポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種、

() 芳香族炭化水素溶剤、および

() 該 () より 1 気圧における沸点が高い化合物

を含有し、

該電荷輸送層用塗布液が末端にシロキサン構造を有するポリエステル樹脂および末端にシロキサン構造を有するポリカーボネート樹脂を含有せず、

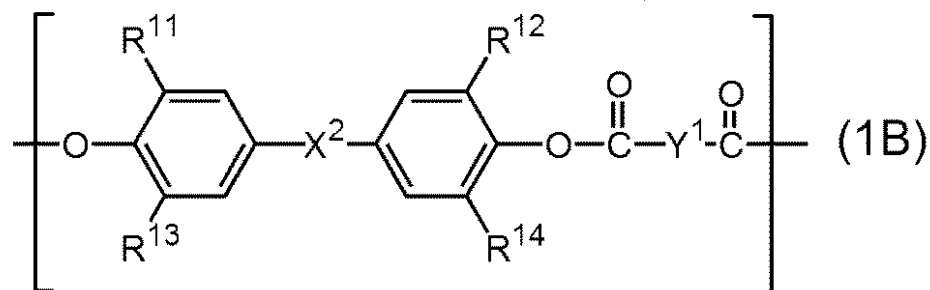
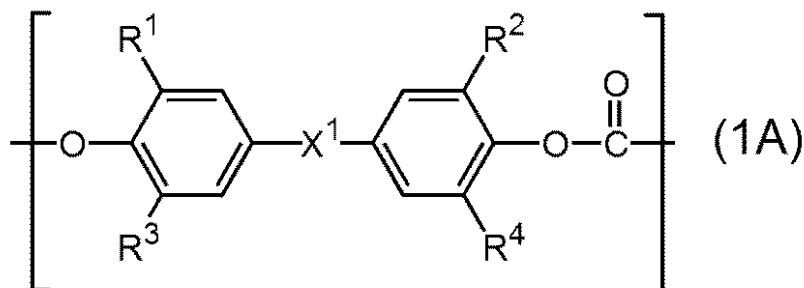
該 ()、該 () および該 () が下記式を満たすことを特徴とする電子写真感光体

。

$$X(g) > Y(g)$$

(式中、 $X(g)$ は、23 および 1 気圧の環境下における、該 () の該 () 100 g に対する溶解度を示す。 $Y(g)$ は、23 および 1 気圧の環境下における、該 () の該 () 100 g に対する溶解度を示す。)

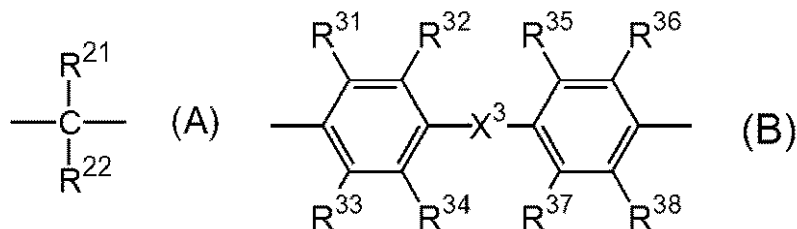
【化 1】



(式 (1 A) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^1 は、単結合、酸素原子、シクロヘキシリデン基、または下記式 (A) で示される 2 価の基を示す。

式 (1 B) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^2 は、単結合、酸素原子、シクロヘキシリデン基、または下記式 (A) で示される 2 価の基を示す。また、 Y^1 は m - フェニレン基、p - フェニレン基、シクロヘキシレン基、または下記式 (B) で示される 2 価の基を示す。)

【化 2】



(式(A)中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す。

式(B)中、 $R^{31} \sim R^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^3 は、単結合、酸素原子、硫黄原子またはメチレン基を示す。)

【請求項 2】

前記()が、ヘキサノール、ヘプタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、シクロヘキサノン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ニトロベンゼン、N-メチルピロリドン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、3-エトキシプロピオン酸エチル、アセトフェノン、サリチル酸メチル、フタル酸ジメチル、およびスルホランからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項1に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記芳香族炭化水素溶剤が、トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよびメシチレンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記電荷輸送層用塗布液における前記()の含有量が、前記()の含有量よりも多い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の製造方法。

【請求項 5】

前記電荷輸送層用塗布液が、さらに

() 1気圧における沸点が35~70 である化合物

を含有する請求項1~4のいずれか1項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】

前記()が、アセトン、ジエチルエーテル、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、およびジメトキシメタンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求項5に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 7】

前記電荷輸送層用塗布液における前記()、()、および()の合計した含有量に対する()および()の合計の含有量が50質量%以上90質量%以下である請求項5または6に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 8】

前記()が、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、チアゾール化合物、トリアリールメタン化合物、およびエナミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1~7のいずれか1項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 9】

前記()が、下記式(2)で示される化合物、下記式(3)で示される化合物、および下記式(4)で示される化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項8に記載の電子写真感光体の製造方法。

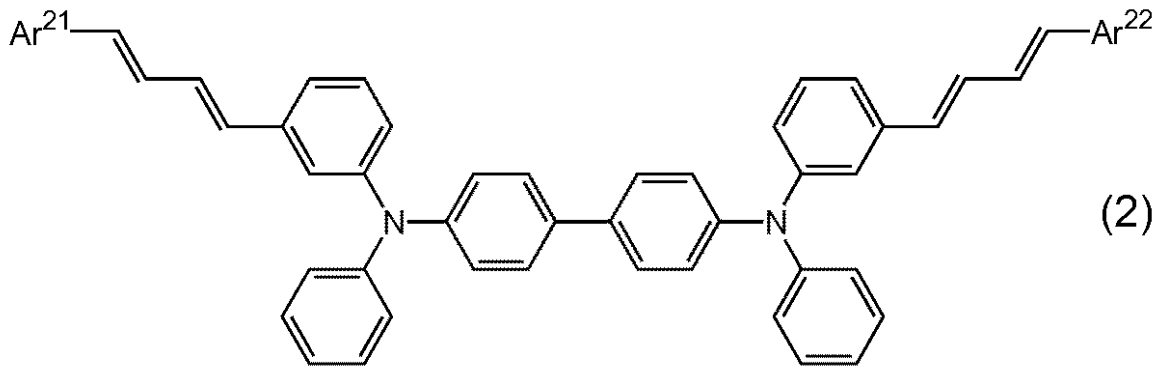
10

20

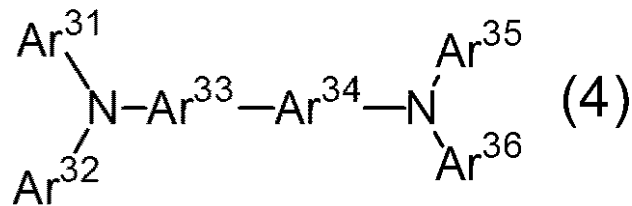
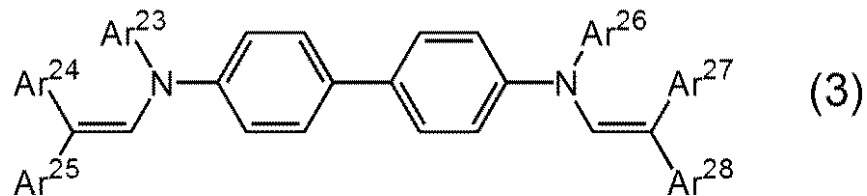
30

40

【化 3】



10



20

(式(2)中、 Ar^{21} および Ar^{22} は、それぞれ独立にフェニル基、またはメチル基で置換されたフェニル基を示す。式(3)中、 $Ar^{23} \sim Ar^{28}$ は、それぞれ独立にフェニル基、またはメチル基で置換されたフェニル基を示す。式(4)中、 Ar^{31} 、 Ar^{32} 、 Ar^{35} および Ar^{36} は、それぞれ独立にフェニル基、またはメチル基で置換されたフェニル基を示し、 Ar^{33} および Ar^{34} はそれぞれ独立にフェニレン基、またはメチル基で置換されたフェニレン基を示す。)

30

【請求項 10】

前記塗膜を乾燥させる乾燥温度が、100 以上140 以下である請求項1～9のいずれか1項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真感光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真装置に搭載される電子写真感光体には、有機光導電性物質（有機の電荷発生物質や有機の電荷輸送物質）を用いた電子写真感光体が多く用いられている。この中でも、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層をこの順に積層した積層型感光層を有し、該電荷輸送層が表面層である電子写真感光体がよく用いられている。

40

【0003】

電子写真装置が繰り返し画像形成するのに伴い、電子写真感光体には繰り返し使用しても安定した画像品位を得るために、電位安定性が求められる。また、繰り返し使用される際、電子写真感光体の表面には、帯電、露光、現像、転写およびクリーニングなどの電気的外力や機械的外力が電子写真感光体の表面に直接加えられるため、それらに対する耐久性（耐摩耗性）も求められている。

50

【 0 0 0 4 】

これまでに、電子写真感光体の耐摩耗性と電位安定性を両立させるという課題に対して、電荷輸送層中の膜厚方向に対して電荷輸送物質の濃度勾配を持たせる方法が提案されている。特許文献 1 では、濃度勾配を持たせる方法として、電荷輸送物質の濃度の異なる電荷輸送層用塗布液を積層する（多数回塗布する）方法が提案されている。特許文献 2 では、電荷輸送物質の濃度の異なる電荷輸送層用塗布液を積層後に、結着樹脂のガラス転移温度に近い温度でアニーリングする方法、または溶媒の飽和蒸気中に保持する方法が提案されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 5 - 6 6 5 7 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 1 3 8 9 3 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 に記載された方法は、電荷輸送層を 2 層に積層するため、電荷輸送層を 1 層設けるのに比べて工程が増え、製造コストが高くなる傾向がある。さらに、上層の電荷輸送層の表面付近にも電荷輸送物質を含有しているため、耐摩耗性が十分に得られない場合があった。特許文献 2 に記載された方法では、電荷輸送層を積層にする工程を要することの他に、アニーリングの工程や、溶剤蒸気中に塗膜を保持する工程も加わるため、製造工程が複雑化し、製造コストが高くなる傾向がある。

20

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造する方法において、高い耐摩耗性と繰り返し使用後の高い電位安定性とを両立する電子写真感光体を製造する方法を提供することである。また、本発明の別の目的は、電荷輸送物質の濃度勾配を持たせた電荷輸送層を有する電子写真感光体を簡易に製造する方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、支持体、該支持体上に形成された電荷発生層および該電荷発生層上に形成された電荷輸送層を有する電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法であって、

該製造方法が、電荷輸送層用塗布液を用いて塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて該電荷輸送層を形成する工程を有し、

該電荷輸送層が表面層であり、

該電荷輸送層用塗布液が、

() 電荷輸送物質、

() 下記式 (1 A) で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂、および下記式

(1 B) で示される構造単位を有するポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種、

40

() 芳香族炭化水素溶剤、および

() 該 () より 1 気圧における沸点が高い化合物

を含有し、

該電荷輸送層用塗布液が末端にシロキサン構造を有するポリエステル樹脂および末端にシロキサン構造を有するポリカーボネート樹脂を含有せず、

該 ()、該 () および該 () が下記式を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

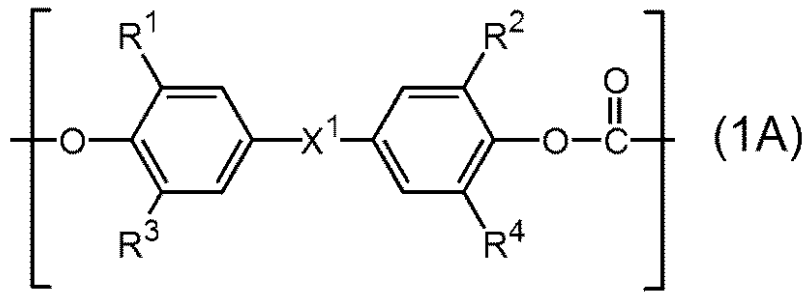
$$X(g) > Y(g)$$

(式中、 $X(g)$ は、23 および 1 気圧の環境下における、該 () の該 () 100

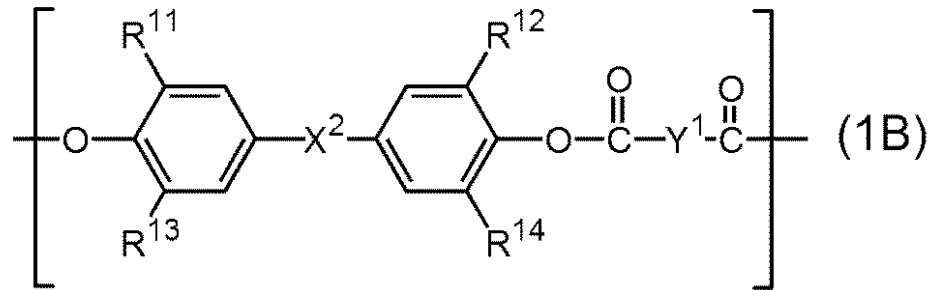
50

g に対する溶解度を示す。Y (g) は、23 および 1 気圧の環境下における、該 () の該 () 100 g に対する溶解度を示す。)

【化 1】



10

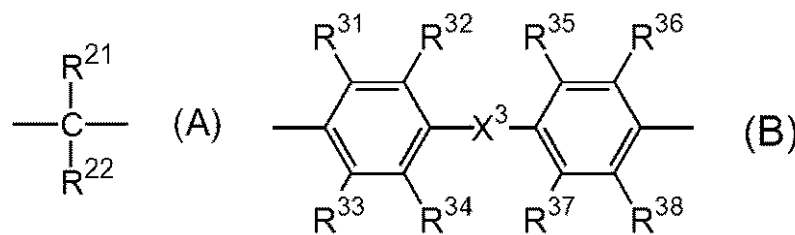


(式 (1A) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^1 は、単結合、酸素原子、シクロヘキシリデン基、または下記式 (A) で示される 2 価の基を示す。

20

(1B) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^2 は、単結合、酸素原子、シクロヘキシリデン基、または、下記式 (A) で示される 2 価の基を示す。また、 Y^1 は m - フェニレン基、p - フェニレン基、シクロヘキシレン基、または下記式 (B) で示される 2 価の基を示す。)

【化 2】



30

(式 (A) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す。

式 (B) 中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^3 は、単結合、酸素原子、硫黄原子またはメチレン基を示す。)

【発明の効果】

【0010】

40

以上説明したように、本発明によれば、高い耐摩耗性と繰り返し使用時の高い電位安定性とを両立する電子写真感光体を製造する方法を提供することができる。また、本発明によれば、電荷輸送物質の濃度勾配を持たせた電荷輸送層を有する電子写真感光体を簡易に製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す図である。

【図 2】電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明の電子写真感光体の製造方法は、支持体、電荷発生層および電荷輸送層を有し、かつ、該電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造する方法である。電荷輸送層用塗布液を用いて塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて該電荷輸送層を形成する工程（電荷輸送層形成工程）を有する方法である。そして、電荷輸送層用塗布液は、下記（ ）、（ ）、（ ）および（ ）を含有する。そして、電荷輸送層用塗布液が末端にシロキサン構造を有するポリエステル樹脂および末端にシロキサン構造を有するポリカーボネート樹脂を含有せず、（ ）、（ ）および（ ）が下記式を満たすことを特徴とする。

$$X(g) > Y(g)$$

上記式中、 $X(g)$ は、23 および1気圧の環境下における、（ ）の（ ）100 gに対する溶解度を示す。 $Y(g)$ は、23 および1気圧の環境下における、（ ）の（ ）100 gに対する溶解度を示す。

【0014】

$X(g)$ 、 $Y(g)$ は、溶解度 X 、溶解度 Y とも称する。

【0015】

本発明者らは、上記の電荷輸送層形成工程によって電荷輸送層を形成することで、電荷輸送物質と結着樹脂の比率が膜厚方向に対して変化し、電荷輸送物質が膜厚方向に対して濃度勾配を有するようになることを見出した。

【0016】

一般的に、電荷輸送物質は電荷を輸送する役割をもち、結着樹脂は電子写真感光体の表面の耐摩耗性に寄与する。上記の電荷輸送層形成工程で形成された電荷輸送層は、電荷輸送層の表面側から支持体側（電荷発生層側）に向う膜厚方向で、結着樹脂に対する電荷輸送物質の質量比率が高くなるような傾斜構造をとっている。これにより、電荷輸送層の表面近傍では、結着樹脂の質量比率が高くなることにより、電子写真感光体（電荷輸送層）の耐摩耗性が向上する。そして、電荷輸送層の支持体側（電荷発生層との界面付近）では、電荷輸送物質の質量比率が高まることにより、電荷輸送性が効率よく発揮される。このようにして、電子写真感光体の耐摩耗性と電位安定性との両立ができると本発明者らは考えている。

【0017】

さらに、本発明者らは、電荷輸送物質が電荷輸送層の膜厚方向に対して濃度勾配を有する理由を以下のように推測している。

【0018】

電荷輸送層用塗布液の塗膜を乾燥させる工程において、支持体からの熱が該塗膜の支持体側（電荷発生層との界面側）から伝わることで、該塗膜の支持体側付近の溶剤の蒸発が進む。前記（ ）（芳香族炭化水素溶剤）は、前記（ ）よりも沸点が低いため、塗膜の支持体側では、加熱により前記（ ）が優先的に蒸発すると考えられる。本発明は、電荷輸送物質（前記（ ））の前記（ ）に対する溶解度 X は、電荷輸送物質（前記（ ））の前記（ ）に対する溶解度 Y よりも高いという特徴を有する。したがって、加熱によって前記（ ）が前記（ ）より優先的に蒸発すると、塗膜の支持体側において、塗膜中の前記（ ）の量が前記（ ）の量に比べて減少することになる。その結果、溶けきれなくなった電荷輸送物質が塗膜の支持体側に析出すると考えられる。

【0019】

さらに塗膜の乾燥が進むと、塗膜の固形分濃度が経時的に高まりながら、電荷輸送層が形成されていく。また、乾燥過程にある塗膜中の前記（ ）の含有比率は徐々に低くなる。その結果、前記（ ）の含有比率の経時的な減少に伴って、電荷輸送物質が析出していく。この溶剤（ ）と溶剤（ ）の比率の連続的な変化と、電荷輸送物質の両溶剤に対する溶解度の差を利用することで、電荷輸送層中の電荷輸送物質の濃度に勾配を持たせることができると本発明者らは考えている。なお、前記（ ）であるポリカーボネート樹脂、

10

20

30

40

50

ポリエステル樹脂は、前記()に対する溶解性と前記()に対する溶解性の差は、上述の電荷輸送物質の両溶剤に対する溶解性の差よりは比較的小さい。よって、電荷輸送物質の両溶剤に対する溶解度の差により、電荷輸送物質が電荷輸送層の膜厚方向に対して濃度勾配を有している電荷輸送層が形成されていると考えている。

【0020】

〔()について〕

前記()は、芳香族炭化水素溶剤である。本発明において、芳香族炭化水素溶剤は、芳香族性を有し炭素原子と水素原子のみからなるものであり、例えばハロゲン原子を有さない溶剤(化合物)である。より好ましくは、トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよびメシチレンからなる群より選択される少なくとも1種である。

10

【0021】

〔()について〕

前記()は前記()より1気圧における沸点が高い化合物である。例えば、前記()の一種であるキシレンの沸点は、138～144であり、トルエンの沸点は、110.6であり、エチルベンゼンの沸点は、136であり、メシチレンの沸点は、165である。前記()は、併用する前記()の種類(沸点)に応じて選択されることになる。前記()として、その沸点が前記()の沸点よりも低いものを選択してしまうと、前記()が優先的に蒸発しにくくなると考えられるので、高い耐摩耗性と繰り返し使用時の高い電位安定性とを両立する効果が十分に得られないと考えられる。

20

【0022】

前記()より1気圧における沸点が高い化合物とは、芳香族炭化水素溶剤よりも沸点の高い化合物である。例えば、上記()がトルエンのみの場合は、トルエンより1気圧における沸点が高い化合物のことであり、上記()がキシレンのみの場合は、キシレンより1気圧における沸点が高い化合物のことであり、上記()が混合溶剤の場合は、混合溶剤のうち最も沸点の高い化合物よりも沸点の高い化合物である。例えば、キシレンおよびトルエンを用いる場合は、キシレンより1気圧における沸点が高い化合物が前記()に該当する。

【0023】

23 および1気圧の環境下において、電荷輸送物質の前記()100gに対する溶解度をX(g)とし、電荷輸送物質の前記()100gに対する溶解度をY(g)としたとき、溶解度Xと溶解度Yは $X > Y$ の関係を満たす。

30

【0024】

$X > Y$ の関係を満たさない組み合わせでは、電荷輸送物質が塗膜の支持体側に分布することが抑制されて、高い耐摩耗性と繰り返し使用時の高い電位安定性とを両立する効果が十分に得られないと考えられる。

【0025】

前記()の候補になる溶剤としては、具体的には、ジブチルエーテル(沸点: 142)、ジ-n-ヘキシルエーテル(沸点: 227)、ブチルフェニルエーテル(沸点: 210.2)、アニソール(沸点: 154)、フェネトール(沸点: 172)、4-メチルアニソール(沸点: 174)、エチルベンジルエーテル(沸点: 186)、ジフェニルエーテル(沸点: 259)、ジベンジルエーテル(沸点: 297)、1,4-ジメトキシベンゼン(沸点: 213)、シネオール(沸点: 176)、1,2-ジブトキシエタン(沸点: 203)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(沸点: 162)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(沸点: 179)、エチレングリコールジエチルエーテル(沸点: 189)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(沸点: 216)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点: 175)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(沸点: 188)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(沸点: 256)、1-ヘキサノール(沸点: 158)、1-ヘプタノール(沸点: 176)、シクロヘキサノール(沸点: 161)、ベンジルアルコール(沸点: 205)、エチレングリコール(沸点: 197.3)、1,4-ブタンジオール

40

50

ル（沸点：230）、1,5-ペンタンジオール（沸点：242）、ジエチレングリコール（沸点：244.3）、2-ヘプタノン（沸点：151.5）、4-ヘプタノン（沸点：143.7）、アセチルアセトン（沸点：140.4）、ジイソブチルケトン（沸点：163）、アセトニルアセトン（沸点：191）、ホロン（沸点：198）、アセトフェノン（沸点：202）、イソホロン（沸点：215.3）、シクロヘキサノン（沸点：155.6）、メチルシクロヘキサノン（沸点：169）、酢酸ベンジル（沸点：212）、酢酸ベンチル（沸点：149.2）、酢酸イソペンチル（沸点：142.1）、3-メトキシブチルアセタート（沸点：172）、酢酸2-エチルブチル（沸点：160）、酢酸2-エチルヘキシル（沸点：198.6）、酢酸シクロヘキシル（沸点：172）、酢酸ベンジル（沸点：215.5）、安息香酸メチル（沸点：199.6）、安息香酸エチル（沸点：212）、プロピオン酸ブチル（沸点：146.8）、プロピオン酸イソペンチル（沸点：160.7）、酪酸ブチル（沸点：166.6）、酪酸イソペンチル（沸点：184.8）、シュウ酸ジエチル（沸点：188.5）、マロン酸ジエチル（沸点：199.3）、フタル酸ジメチル（沸点：283）、サリチル酸メチル（沸点：222）、3-エトキシプロピオン酸エチル（沸点：166）、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート（沸点：145）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート（沸点：156.3）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート（沸点：146）、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート（沸点：192）、エチレングリコールモノヘキシルエーテルアセタート（沸点：208.3）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート（沸点：217.4）、 γ -ブチロラクトン（沸点：204）、炭酸エチレン（沸点：260.7）、炭酸プロピレン（沸点：240）、クメン（沸点：152.4）、テトラリン（沸点：207.5）、ブチルベンゼン（沸点：183.3）、*t*-ブチルベンゼン（沸点：169）、*p*-シメン（沸点：177.1）、シクロヘキシルベンゼン（沸点：238.9）、*o*-ジエチルベンゼン（沸点：183.5）、ベンチルベンゼン（沸点：205）、ドデシルベンゼン（沸点：288）、ノナン（沸点：150.8）、デカン（沸点：174.2）、*N*-メチルピロリドン（沸点：202）、ニトロベンゼン（沸点：210.9）、スルホラン（沸点：285）が挙げられる。例えば、これらの溶剤の中から、前記（ ）との沸点の高低および上記 $X > Y$ の関係を考慮して、前記（ ）は選択される。

10

20

30

【0026】

上記（ ）の候補になる溶剤の中でも、好ましくは、ヘキサノール、ヘプタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ニトロベンゼン、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、3-エトキシプロピオン酸エチル、アセトフェノン、サリチル酸メチル、フタル酸ジメチル、およびスルホランである。

【0027】

電荷輸送層用塗布液において、前記（ ）の含有量が、前記（ ）の含有量よりも多いと、耐摩耗性と繰り返し使用時の電位安定性とをより高いレベルで両立できるため、より好ましい。

40

【0028】

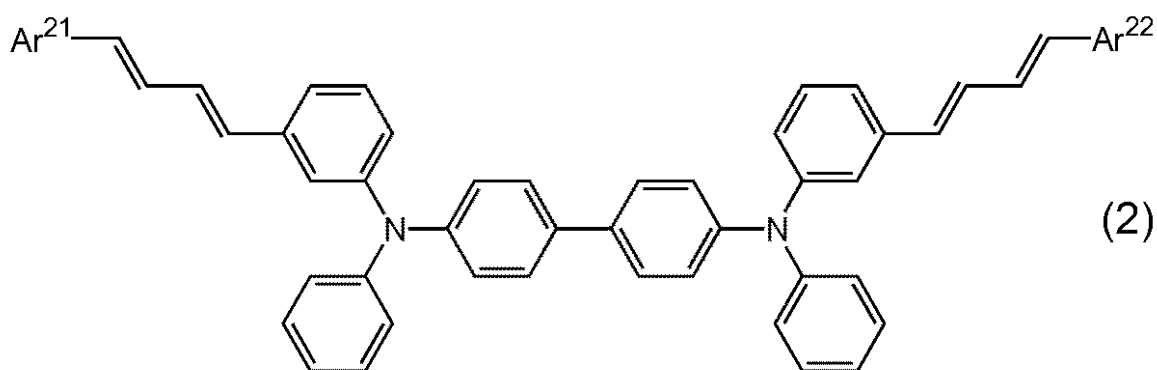
〔（ ）電荷輸送物質について〕

電荷輸送物質としては、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、チアゾール化合物、トリアリールメタン化合物、エナミン化合物などが挙げられる。例えば、これらの化合物の中から、上記 $X > Y$ の関係を考慮して、電荷輸送物質は選択される。本発明に用いられる電荷輸送物質は、1種だけの化合物からなってもよく、2種以上の化合物からなってもよい。電荷輸送物質として好ましく用いられる化合物は、下記式（2）で示される

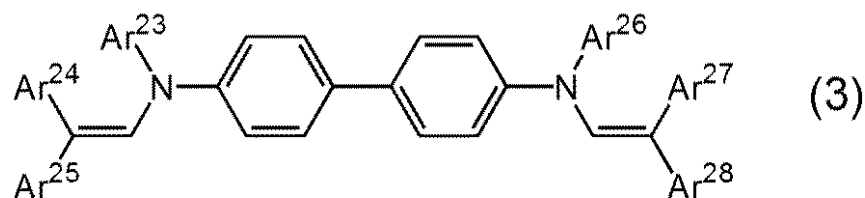
50

化合物、下記式(3)で示される化合物、および下記式(4)で示される化合物である。

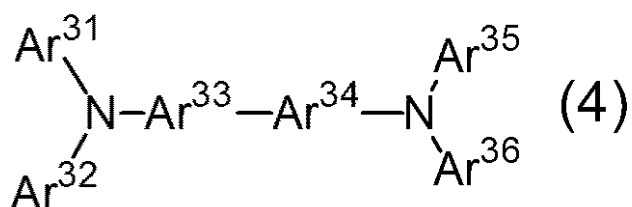
【化3】



10



20



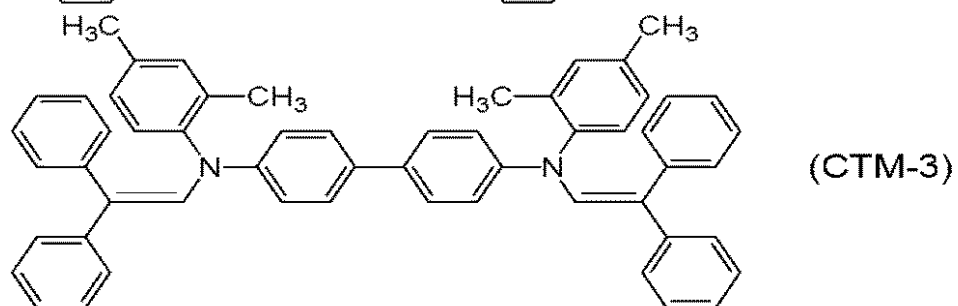
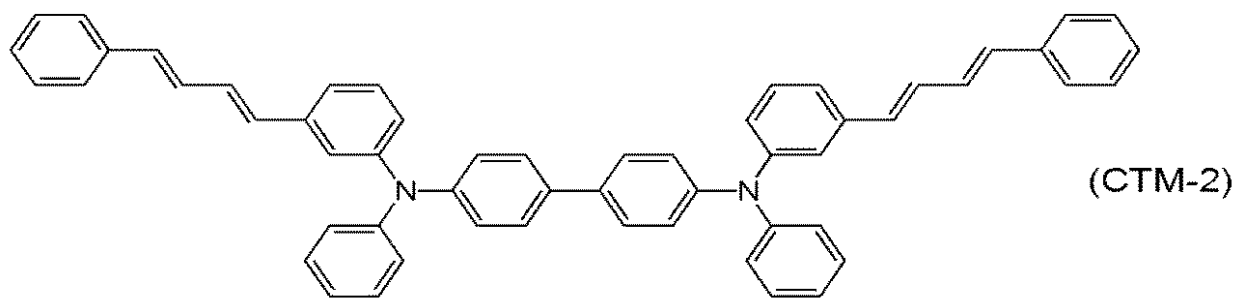
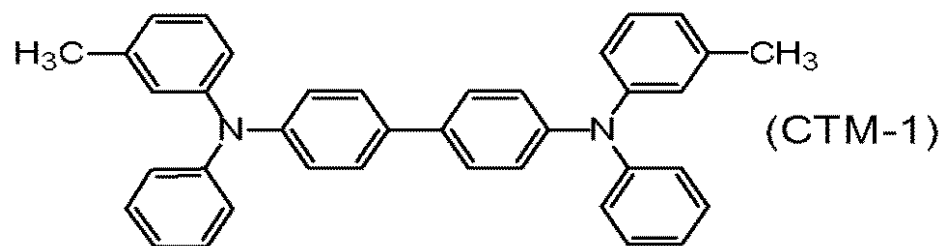
式(2)中、 Ar^{21} および Ar^{22} は、それぞれ独立にフェニル基、またはメチル基で置換されたフェニル基を示す。式(3)中、 $Ar^{23} \sim Ar^{28}$ は、それぞれ独立にフェニル基、またはメチル基で置換されたフェニル基を示す。式(4)中、 Ar^{31} 、 Ar^{32} 、 Ar^{35} および Ar^{36} は、それぞれ独立にフェニル基、またはメチル基で置換されたフェニル基を示し、 Ar^{33} および Ar^{34} はそれぞれ独立にフェニレン基、またはメチル基で置換されたフェニレン基を示す。

30

【0029】

式(2)で示される化合物、式(3)で示される化合物、式(4)で示される化合物の具体例を以下に示す。

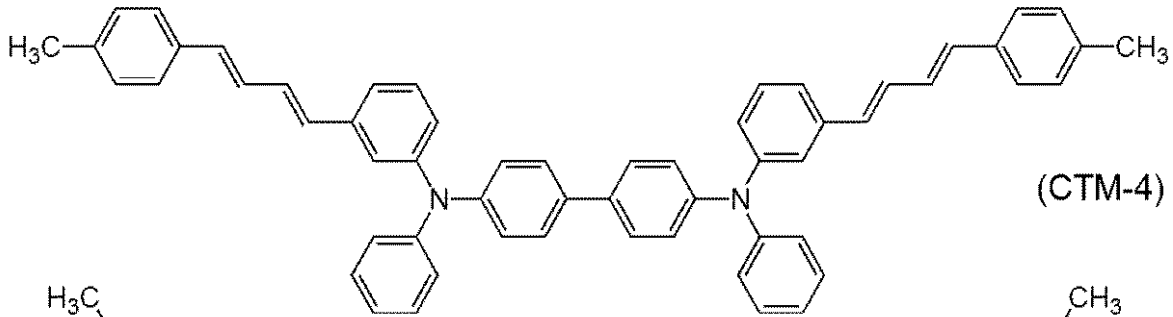
【化 4】



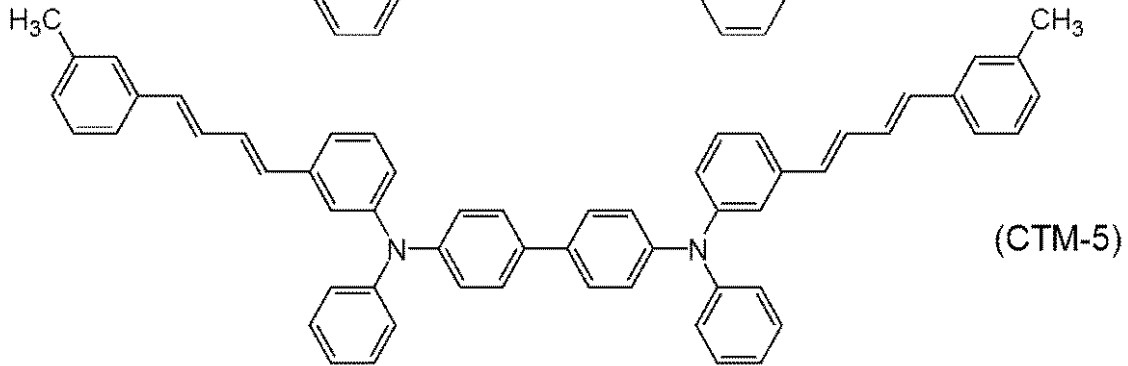
10

20

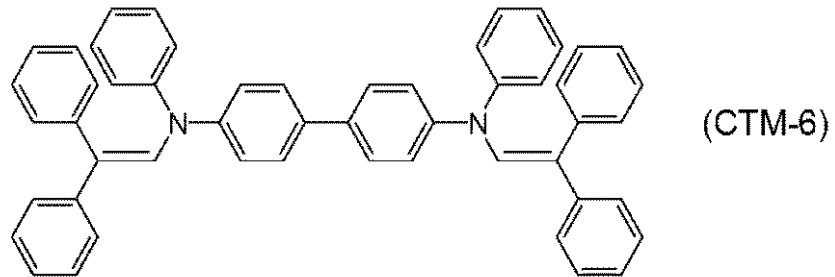
【化 5】



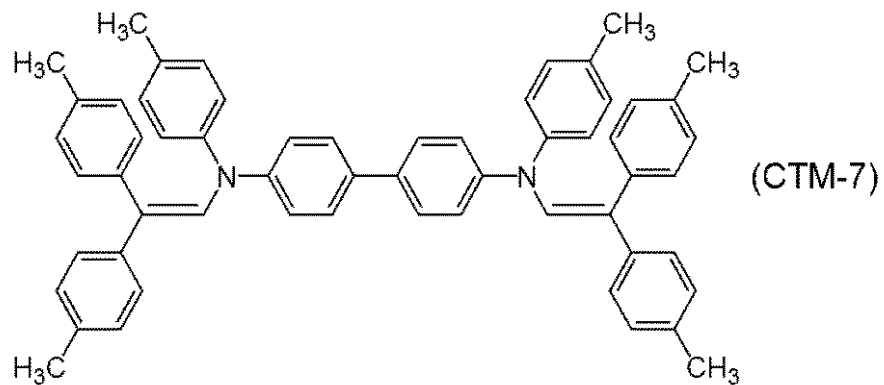
10



20



30



【 0 0 3 0 】

溶解度は以下のようにして求めた。まず、23 および1気圧の環境下で、溶剤100gに対して電荷輸送物質1gを加え、攪拌し、溶解したかどうかを目視にて判定する。この操作を繰り返し、溶剤100gに対して溶解する電荷輸送物質の上限を求め、その時の電荷輸送物質の質量を溶解度とした。以下、表1にCTM-1について、上述の溶解度X、溶解度Yを示す。なお、他のCTM2～7についても、同様に溶解度X、溶解度Yを求めて、 $X > Y$ を満足するような()、()を選択する。

40

【 0 0 3 1 】

【表 1】

(表 1) (γ)または(δ)100gに対するCTM-1の溶解度

(γ)の種類	溶解度X(g)
o-キシレン	20
トルエン	25

(δ)の種類	溶解度Y(g)
シクロヘキサノン	16
ジエチレングリコールジエチル エーテル	4
1-ヘキサノール	6
1-ヘプタノール	6
シクロヘキサノール	8
ベンジルアルコール	6
エチレングリコール	6
1, 4-ブタンジオール	8
1, 5-ペンタンジオール	6
ジエチレングリコール	4
ジエチレングリコールエチルメチ ルエーテル	4
炭酸エチレン	12
炭酸プロピレン	12
ニトロベンゼン	14
N-メチルピロリドン	14
安息香酸メチル	12
安息香酸エチル	12
酢酸ベンジル	16
3-エトキシプロピオン酸エチル	10
アセトフェノン	12
サリチル酸メチル	8
フタル酸ジメチル	16
スルホラン	14

10

20

30

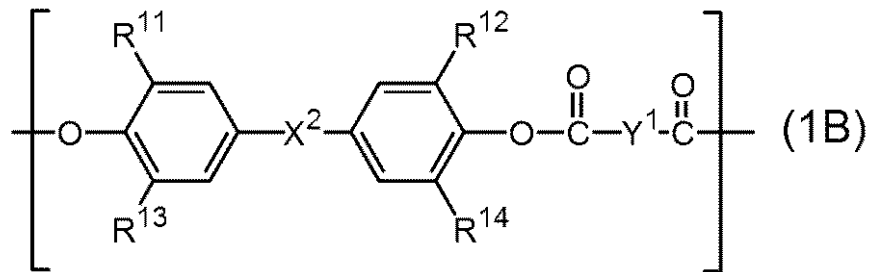
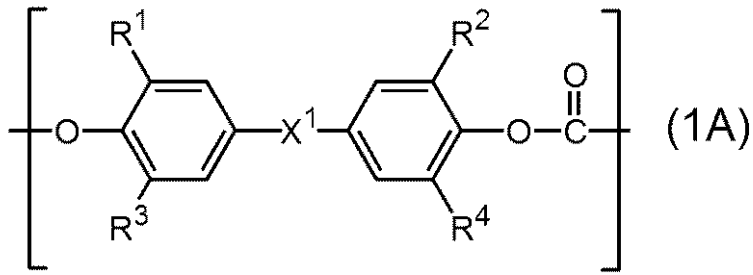
【0032】

〔()について〕

()は、下記式(1A)で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂、および
 下記式(1B)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂からなる群より選択される
 少なくとも1種である。()は、例えば結着樹脂である。

40

【化 6】



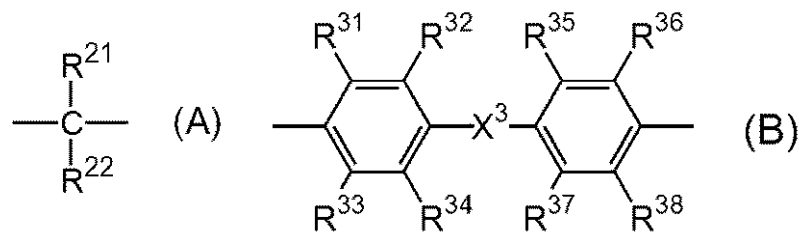
10

(式(1A)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^1 は、単結合、酸素原子、シクロヘキシリデン基、または下記式(A)で示される2価の基を示す。

式(1B)中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^2 は、単結合、酸素原子、シクロヘキシリデン基、または下記式(A)で示される2価の基を示す。また、 Y^1 はm-フェニレン基、p-フェニレン基、シクロヘキシレン基、または下記式(B)で示される2価の基を示す。)

20

【化 7】



30

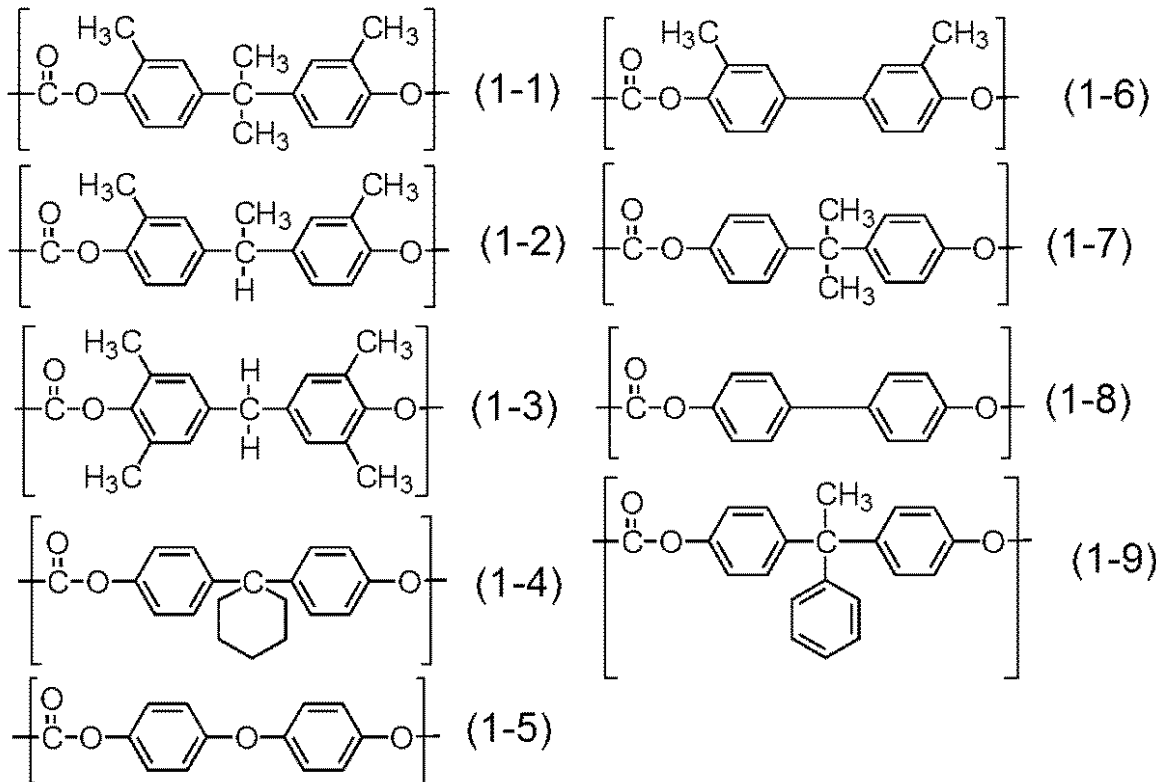
(式(A)中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す。

式(B)中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、またはフェニル基を示す。 X^3 は、単結合、酸素原子、硫黄原子またはメチレン基を示す。)

【0033】

以下に、上記式(1A)で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂の構造単位の実例を示す。

【化 8】



10

20

【0034】

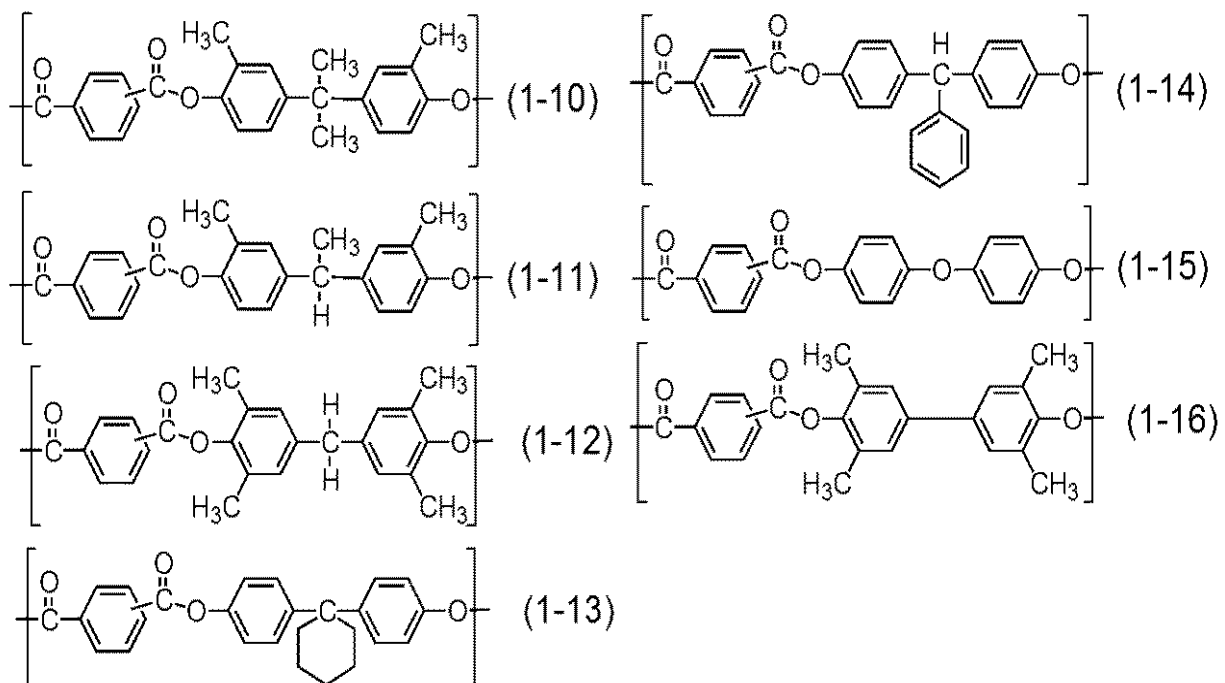
これらの中でも、上記式(1-1)、(1-2)、(1-4)、(1-5)のいずれかで示される構造単位が好ましい。また、これらは単独、混合または共重合体として1種または2種以上用いることができる。その共重合形態は、ブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合などのいずれの形態であってもよい。

【0035】

上記式(1B)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂の構造単位の実例を示す。

30

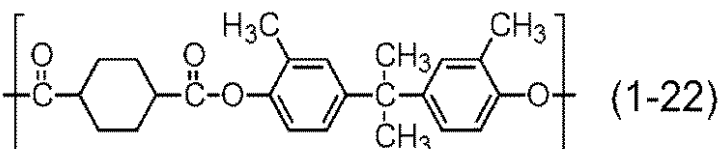
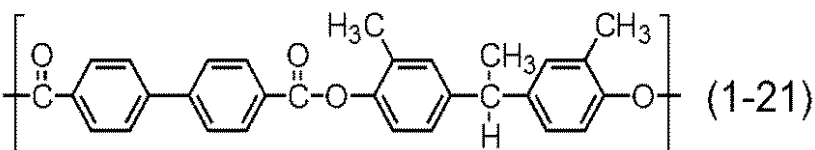
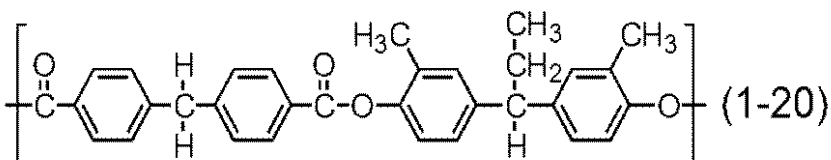
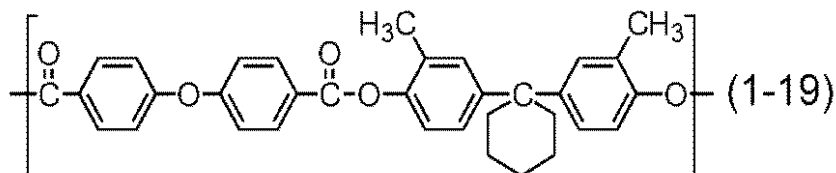
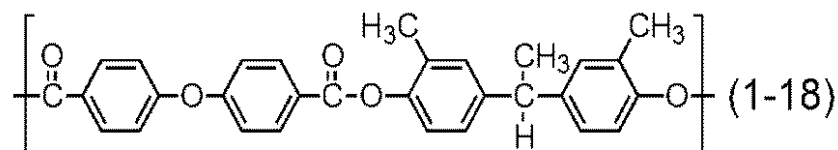
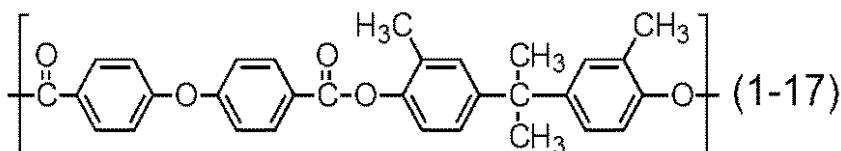
【化 9】



40

50

【化 10】



10

20

30

40

50

【0036】

これらの中でも、上記式(1-10)、(1-11)、(1-12)、(1-15)、(1-16)、(1-17)、(1-18)のいずれかで示される構造単位が好ましい。また、これらは単独、混合または共重合体として1種または2種以上用いることができる。その共重合形態は、ブロック共重合、ランダム共重合、交互共重合などのいずれの形態であってもよい。

【0037】

式(1A)で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂、式(1B)で示される構造単位を有するポリエステル樹脂は、公知の方法で合成することが出来る。上記ポリカーボネート樹脂は、ホスゲン法やエステル交換法によって合成することが可能である。上記ポリエステル樹脂は、例えば、特開2007-047655号公報、および特開2007-72277号公報に記載の方法で合成することが出来る。上記ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂の重量平均分子量としては、20,000以上300,000以下が好ましく、より好ましくは、50,000以上200,000以下である。

【0038】

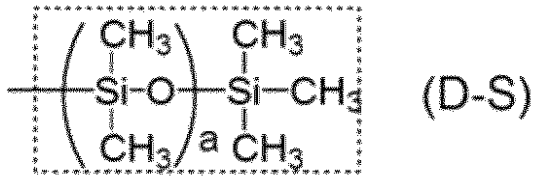
本発明において、樹脂の重量平均分子量とは、常法に従い、特開2007-79555号公報に記載の方法により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0039】

さらに、電荷輸送層用塗布液は、末端にシロキサン構造を有するポリエステル樹脂および末端にシロキサン構造を有するポリカーボネート樹脂を含有しない。ここで、シロキサン構造とは、シロキサン部分を構成する両端のケイ素原子、およびそれらに結合する基と、該両端のケイ素原子に挟まれた酸素原子、ケイ素原子、およびそれらに結合する基を含む構造である。具体的にいえば、以下に示す式(D-S)で示される点線の枠内の構造を

いう。式 (D - S) 中、a は括弧内の繰り返し数を示し、樹脂に対する a の平均値は 1 以上 500 以下である。

【化 1 1】



【0040】

電荷輸送層用塗布液には、上記 ()、()、() および () に加えて、他の溶剤を含有してもよい。他の溶剤としては、

() 1 気圧における沸点が 35 ~ 70 である化合物を含有することが好ましい。上述のように沸点の低い () を含有させることにより、電荷輸送層用塗布液の塗膜の乾燥初期において優先的に蒸発し、電荷輸送層の表面付近で熱交換 (吸熱) が起こり、結着樹脂の比率が高まると考えている。上述の () として、より好ましくは、アセトン (沸点 56.5)、ジエチルエーテル (沸点 35)、酢酸メチル (沸点 56.9)、テトラヒドロフラン (沸点 66)、ジメトキシメタン (沸点 42) である。

【0041】

電荷輸送層用塗布液における前記 ()、()、および () の合計した含有量に対する () および () の合計の含有量は、本発明の効果の観点から、50 質量 % 以上 90 質量 % 以下であることが好ましい。

【0042】

次に本発明の製造方法で製造される電子写真感光体の構成について説明する。

【0043】

本発明の製造方法で製造される電子写真感光体は、支持体、該支持体上に形成された電荷発生層、電荷発生層上に形成された電荷輸送層を有する。図 2 中、(a) および (b) は、本発明の電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。図 2 の (a) および (b) 中、101 は支持体であり、102 は電荷発生層であり、103 は電荷輸送層であり、104 は保護層 (第 2 電荷輸送層) である。

【0044】

〔支持体〕

支持体としては、導電性を有するもの (導電性支持体) が好ましい。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスなどの金属製の支持体を用いることができる。アルミニウムやアルミニウム合金性の支持体の場合は、ED 管、EI 管や、これらを切削、電解複合研磨 (電解作用を有する電極と電解質溶液による電解および研磨作用を有する砥石による研磨)、湿式または乾式ホーニング処理した支持体を用いることもできる。また、アルミニウム、アルミニウム合金または酸化インジウム - 酸化スズ合金を真空蒸着によって被膜形成された層を有する金属製支持体や樹脂製支持体を用いることもできる。

【0045】

また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子のような導電性粒子を樹脂などに含浸した支持体や、導電性結着樹脂を有するプラスチックを用いることもできる。

【0046】

支持体の表面は、レーザー光などの散乱による干渉縞の抑制などを目的として、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などを施してもよい。

【0047】

支持体の表面が導電性を付与するために設けられた層である場合、その層の体積抵抗率は、 $1 \times 10^{-10} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、特に $1 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ 以下で

10

20

30

40

50

あることがより好ましい。

【0048】

電子写真感光体において、支持体上に、レーザー光などの散乱による干渉縞の抑制や、支持体の傷の被覆を目的として導電層を設けてもよい。導電層は、導電性粒子を結着樹脂に分散させた導電層用塗布液の塗膜を乾燥させて形成される層である。

【0049】

導電性粒子としては、たとえば、カーボンブラック、アセチレンブラックや、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀のような金属粉や、導電性酸化スズ、ITOのような金属酸化物粉体が挙げられる。

【0050】

結着樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂が挙げられる。

【0051】

導電層用塗布液の溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。

【0052】

導電層の膜厚は、0.2 μm以上40 μm以下であることが好ましく、1 μm以上35 μm以下であることがより好ましく、さらには5 μm以上30 μm以下であることがより好ましい。

【0053】

支持体または導電層と、電荷発生層との間に下引き層を設けてもよい。下引き層は、結着樹脂を含有する下引き層用塗布液の塗膜を支持体上、または、導電層上に塗布し、塗膜を乾燥または硬化させることによって形成することができる。

【0054】

下引き層の結着樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸類、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂が挙げられる。下引き層に用いられる結着樹脂は熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、熱可塑性のポリアミド樹脂が好ましい。ポリアミド樹脂としては、溶液状態で塗布できるような低結晶性または非結晶性の共重合ナイロンが好ましい。

【0055】

下引き層の膜厚は、0.05 μm以上40 μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.05 μm以上7 μm以下、さらには0.1 μm以上2 μm以下であることがより好ましい。

【0056】

また、下引き層において電荷（キャリア）の流れが滞らないようにするため、下引き層には、半導電性粒子あるいは電子輸送物質（アクセプターのような電子受容性物質）を含有させてもよい。

【0057】

〔電荷発生層〕

支持体、導電層または下引き層上には、電荷発生層が形成される。

【0058】

電子写真感光体に用いられる電荷発生物質としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料などが挙げられる。本発明に用いられる電荷発生物質は、1種のための化合物（顔料）からなってもよく、2種以上の化合物（顔料）からなってもよい。電荷発生物質として好ましく用いられる化合物（顔料）は、高感度である点から、オキシチタニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニンであり、より好ましくは、ヒドロキシガリウムフタロシアニンである。

10

20

30

40

50

【0059】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。これらの中でも、特に、ブチラル樹脂が好ましい。これらの樹脂は単独、混合または共重合体として1種または2種以上用いることができる。

【0060】

電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂および溶剤とともに分散して得られる電荷発生層用塗布液の塗膜を形成し、塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

【0061】

分散方法としては、たとえば、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルを用いた方法が挙げられる。

【0062】

電荷発生物質と結着樹脂との割合は、1:10~10:1(質量比)の範囲が好ましく、特に1:1~3:1(質量比)の範囲がより好ましい。

【0063】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、例えば、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。

【0064】

電荷発生層の膜厚は、5 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以上2 μm以下であることがより好ましい。

【0065】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。また、電荷発生層において電荷(キャリア)の流れが滞らないようにするために、電荷発生層には、電子輸送物質(アクセプターのような電子受容性物質)を含有させてもよい。

【0066】

〔電荷輸送層〕

電荷発生層上には、電荷輸送層が設けられる。

【0067】

電荷輸送層は、上記()、()、()および()を含有する電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、塗膜を乾燥させて形成することができる。()、()、()および()については、上述の通りである。

【0068】

電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、3:10~20:10(質量比)の範囲が好ましく、5:10~15:10(質量比)の範囲がより好ましい。

【0069】

電荷輸送層の膜厚は、5 μm以上50 μm以下であることが好ましく、10 μm以上35 μm以下であることがより好ましい。

【0070】

電子写真感光体の各層には、各種添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤のような劣化防止剤や、有機微粒子、無機微粒子などの微粒子が挙げられる。劣化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤、硫黄原子含有酸化防止剤、リン原子含有酸化防止剤が挙げられる。有機微粒子としては、例えば、フッ素原子含有樹脂粒子、ポリスチレン微粒子、ポリエチレン樹脂粒子のような高分子樹脂粒子が挙げられる。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナのような金属酸化物が挙げられる。

【0071】

上記各層の塗布液を塗布する際には、浸漬塗布法(浸漬コーティング法)、スプレーコ

10

20

30

40

50

ーティング法、スピンナーコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などの塗布方法を用いることができる。なかでも浸漬塗布法方が好ましい。

【0072】

各層の乾燥温度としては、60 以上150 以下が好ましい。電荷輸送層の乾燥温度としては、特に100 以上140 以下が好ましい。また、乾燥時間としては、10 ~ 60 分間が好ましく、20 ~ 60 分間がより好ましい。

【0073】

〔電子写真装置〕

図1に、本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す。図1において、1は円筒状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。回転駆動される電子写真感光体1の表面は、帯電手段（一次帯電手段：帯電ローラーなど）3により、正または負の所定電位に均一に帯電される。次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された露光光（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

10

【0074】

電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、現像手段5の現像剤に含まれるトナーで反転現像により現像されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体1の表面に形成担持されているトナー像が、転写手段（転写ローラーなど）6からの転写バイアスによって、転写材（紙など）Pに順次転写されていく。なお、転写材Pは、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体1と転写手段6との間（当接部）に電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて給送される。また、転写手段6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る。

20

【0075】

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

【0076】

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段（クリーニングブレードなど）7によって転写残りの現像剤（転写残トナー）の除去を受けて清浄面化される。次いで、前露光手段（不図示）からの前露光光（不図示）により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、図1に示すように、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

30

【0077】

上記の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、転写手段6およびクリーニング手段7などの構成要素の中から複数のものを選択し、これらを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に支持して構成してもよい。そして、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。図1では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段7とを一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段10を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ9としている。

40

【実施例】

【0078】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【0079】

〔実施例1〕

直径24mm、長さ261.6mmのアルミニウムシリンダーを支持体（導電性支持体

50

)とした。

次に、 SnO_2 コート処理硫酸バリウム（導電性粒子）10部、酸化チタン（抵抗調節用顔料）2部、フェノール樹脂（結着樹脂）6部、シリコンオイル（レベリング剤）0.001部およびメタノール4部/メトキシプロパノール16部の混合溶剤を用いて導電層用塗布液を調製した。この導電層用塗布液を支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を30分間140℃で硬化（熱硬化）させることによって、膜厚が25 μm の導電層を形成した。

【0080】

次に、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部およびn-ブタノール30部の混合溶剤に溶解させることによって、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を10分間100℃で乾燥させることによって、膜厚が0.7 μm の下引き層を形成した。

【0081】

次に、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 7.5° 、 9.9° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）10部を、シクロヘキサノン250部にポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBX-1 積水化学工業（株）製）5部を溶解させた液に加えた。これを、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で 23 ± 3 雰囲気下1時間分散した。分散後、酢酸エチル250部を加えることによって、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下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を10分間100℃で乾燥させることによって、膜厚が0.22 μm の電荷発生層を形成した。

【0082】

次に、（ ）電荷輸送物質として、上記式（CTM-1）で示される化合物9部、（ ）上記式（1-4）で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂A（重量平均分子量55000）13部を、（ ）o-キシレン（沸点144℃）80部、（ ）シクロヘキサノン（沸点155.6℃）20部の混合溶媒に溶解させることによって電荷輸送層塗布液を調製した。電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を60分130℃で乾燥させることによって、膜厚20 μm の電荷輸送層（表面層）を形成した。なお、上記ポリカーボネート樹脂Aは、末端にシロキサン構造を有さないものである。

【0083】

なお、CTM-1のo-キシレン100gに対する溶解度Xは20g、CTM-1のシクロヘキサノン100gに対する溶解度Yは16gであり、 $X > Y$ という関係を満足する。

【0084】

このようにして、支持体、導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層をこの順に有し、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造した。

【0085】

〔電荷輸送層における電荷輸送物質の濃度勾配の測定〕

上述のようにして製造した電子写真感光体を、ウルトラミクロトームにて膜厚方向に対して斜めに切断し、得られた斜面について μATR 法による赤外分光法（IR）測定を行った。IRスペクトルの測定には、パーキンエルマー社製FT-IRを用い、ATR結晶はGeで測定ピッチは約80 μm 、積算は256回行った。得られたスペクトルより、電荷輸送層に用いた電荷輸送物質と（ ）の樹脂との種類に適した以下に示す吸収帯を選択し、これらの強度比から電荷輸送物質と樹脂との質量比の変化を観察した。

定量方法については、既知の標準試料による検量線法にて行った。結果を表4に示す。

(CTM1)	1590 cm^{-1}
(CTM2)	1486 cm^{-1}
(CTM3)	1491 cm^{-1}

10

20

30

40

50

(C T M 4) 1 4 8 8 c m ⁻¹

(C T M 6) 1 4 9 3 c m ⁻¹

式 (1 - 4) で示される構造単位を有するポリエステル樹脂 A 1 7 7 5 c m ⁻¹

式 (1 - 1 0) で示される構造単位を有するポリエステル樹脂 A 1 7 3 8 c m ⁻¹

式 (1 - 1 8) で示される構造単位を有するポリエステル樹脂 A 1 7 3 4 c m ⁻¹

【 0 0 8 6 】

次に製造した電子写真感光体の評価について説明する。

評価装置としては、ヒューレットパッカード社製カラーレーザージェット 4 7 0 0 改造機 (毎分 4 0 枚機) を使用した。評価は温度 1 5 、湿度 1 0 % R H 環境下で行った。電子写真感光体の表面電位 (暗部電位および明部電位) の測定は、電子写真感光体の端部から 1 3 0 m m の位置に電位測定用プローブが位置するように固定された治具と現像器とを交換して、現像器位置で行った。電子写真感光体の非露光部の暗部電位 (V D) が - 5 5 0 V となるように設定し、レーザ光を照射して暗部電位 (V D) から光減衰させた明部電位 (V L 1) を測定した。また、A 4 サイズの普通紙を用い、連続して画像出力を 5 0 0 0 枚行って、再び明部電位 (V L 2) を測定し、5 0 0 0 枚の画像出力前後での明部電位の変動量 ($V L = | V L 1 - V L 2 |$) を評価した。

また、A 4 サイズの普通紙を用いて 1 枚画像出力を行うごとに 1 度停止する間欠モードにて画像出力を行い、5 0 0 0 枚の画像出力後、電子写真感光体中央部の表面の初期からの電荷輸送層の削れ量 (膜厚の減少量) について評価を行った。その際の膜厚の測定は、フィッシャー (株) 製膜厚測定機 フィッシャー M M S 渦電流法プローブ E A W 3 . 3で行った。なお、電荷輸送層の削れ量は、5 0 0 0 枚の画像出力後の削れ量を 1 0 0 0 枚 (k) あたりに換算した結果を示す。

これらの評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 7 】

〔実施例 2 ~ 8 〕

実施例 1 において、() 式 (1 - 4) で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂 A、() o - キシレン、および () シクロヘキサノンを表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 X (g)、溶解度 Y (g) は表 2 に示す。

【 0 0 8 8 】

〔実施例 9 ~ 2 9 〕

実施例 1 において、() シクロヘキサノンを表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 Y (g) は表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

〔実施例 3 0 ~ 3 6 〕

実施例 1 において、() o - キシレン 8 0 部を 6 0 部に変更し、表 2 に示す () を 2 0 部添加した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 X (g)、溶解度 Y (g) は表 3 に示す。

【 0 0 9 0 】

〔実施例 3 7 〕

実施例 1 において、() C T M - 1、() 上記式 (1 - 4) で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂 A を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 X (g)、溶解度 Y (g) は表 3 に示す。

【 0 0 9 1 】

〔実施例 3 8 〕

実施例 3 7 において、o - キシレン 8 0 部を 6 0 部に変更し、テトラヒドロフランを 2 0 部加えた以外は実施例 3 7 と同様にして電子写真感光体を製造した。なお、溶解度 Y (g) は表 3 に示す。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 2 】

〔 実施例 3 9 〕

実施例 3 8 において、シクロヘキサノン 2 0 部を炭酸エチレン 2 0 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 3 】

〔 実施例 4 0 〕

実施例 3 7 において、() C T M - 1 を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 3 7 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 X (g)、溶解度 Y (g) は表 3 に示す。

【 0 0 9 4 】

〔 実施例 4 1 〕

実施例 4 0 において、o - キシレン 8 0 部を 6 0 部に変更し、() としてテトラヒドロフランを 2 0 部加えた以外は実施例 4 0 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 5 】

〔 実施例 4 2 〕

実施例 4 1 において、() シクロヘキサノン 2 0 部を炭酸エチレン 2 0 部に変更した以外は実施例 4 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、溶解度 Y (g) は表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

〔 実施例 4 3 〕

実施例 1 において、o - キシレン 8 0 部を 6 0 部に変更し、シクロヘキサノン 2 0 部を 4 0 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 7 】

〔 実施例 4 4 〕

実施例 1 において、o - キシレン 8 0 部を 4 0 部に変更し、シクロヘキサノン 2 0 部を 6 0 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 8 】

〔 実施例 4 5 〕

実施例 1 において、o - キシレン 8 0 部を 6 5 部に変更し、シクロヘキサノン 2 0 部を 2 5 部に変更し、テトラヒドロフラン 1 0 部を追加した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 9 】

〔 実施例 4 6 〕

実施例 1 において、o - キシレン 8 0 部を 7 0 部に変更し、シクロヘキサノン 2 0 部を 2 5 部に変更し、テトラヒドロフラン 5 部を追加した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 0 】

〔 実施例 4 7 〕

実施例 1 において、o - キシレン 8 0 部を 3 5 部に変更し、シクロヘキサノン 2 0 部を 1 5 部に変更し、テトラヒドロフラン 5 0 部を追加した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 1 】

〔 実施例 4 8 〕

実施例 1 において、o - キシレン 8 0 部を 3 0 部に変更し、シクロヘキサノン 2 0 部を 1 0 部に変更し、テトラヒドロフラン 6 0 部を追加した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 2 】

〔実施例 49～50〕

実施例 1 において、() CTM-1、() 上記式 (1-4) で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂 A を表 3 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 X (g)、溶解度 Y (g) は表 3 に示す。

【0103】

〔実施例 51～52〕

実施例 1 において、() o-キシレン、および() シクロヘキサノンを表 3 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 4 に示す。なお、それぞれの溶解度 X (g)、溶解度 Y (g) は表 1 に示す。

10

【0104】

【表 2】

(表2)

実施例	(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	溶解度X	溶解度Y
1	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	20	16
2	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	ジエチレングリコールジエチルエーテル	—	20	4
3	CTM-1	(1-4)	トルエン	シクロヘキサノン	—	25	16
4	CTM-1	(1-4)	トルエン	ジエチレングリコールジエチルエーテル	—	25	4
5	CTM-1	(1-10)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	20	16
6	CTM-1	(1-10)	o-キシレン	ジエチレングリコールジエチルエーテル	—	20	4
7	CTM-1	(1-10)	トルエン	シクロヘキサノン	—	25	16
8	CTM-1	(1-10)	トルエン	ジエチレングリコールジエチルエーテル	—	25	4
9	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	1-ヘキサノール	—	20	6
10	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	1-ヘプタノール	—	20	6
11	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノール	—	20	8
12	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	ベンジルアルコール	—	20	6
13	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	エチレングリコール	—	20	6
14	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	1, 4-ブタンジオール	—	20	8
15	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	1, 5-ペンタンジオール	—	20	6
16	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	ジエチレングリコール	—	20	4
17	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	ジエチレングリコールエチルメチルエーテル	—	20	4
18	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	炭酸エチレン	—	20	12
19	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	炭酸プロピレン	—	20	12
20	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	ニトロベンゼン	—	20	14
21	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	N-メチルピロリドン	—	20	14
22	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	安息香酸メチル	—	20	12
23	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	安息香酸エチル	—	20	12
24	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	酢酸ベンジル	—	20	16
25	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	3-エトキシプロピオン酸エチル	—	20	10
26	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	アセトフェノン	—	20	12
27	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	サリチル酸メチル	—	20	8
28	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	フタル酸ジメチル	—	20	16
29	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	スルホラン	—	20	14

20

30

【0105】

表 2 中、実施例 2～29 における() は、末端にシロキサン構造を有さないポリカーボネート樹脂である。

40

【0106】

【表 3】

(表3)

実施例	(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	溶解度X	溶解度Y
30	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	クロロホルム	20	16
31	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	ジクロロメタン	20	16
32	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	20	16
33	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	アセトン	20	16
34	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	ジエチルエーテル	20	16
35	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	酢酸メチル	20	16
36	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	ジメトキシメタン	20	16
37	CTM-2	(1-18)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	16	12
38	CTM-2	(1-18)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	16	12
39	CTM-2	(1-18)	o-キシレン	炭酸エチレン	テトラヒドロフラン	16	10
40	CTM-3	(1-18)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	20	14
41	CTM-3	(1-18)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	20	14
42	CTM-3	(1-18)	o-キシレン	炭酸エチレン	テトラヒドロフラン	20	10
43	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	20	16
44	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	20	16
45	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	20	16
46	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	20	16
47	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	20	16
48	CTM-1	(1-4)	o-キシレン	シクロヘキサノン	テトラヒドロフラン	20	16
49	CTM-4	(1-18)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	16	12
50	CTM-6	(1-18)	o-キシレン	シクロヘキサノン	—	20	14
51	CTM-1	(1-4)	エチルベンゼン	シクロヘキサノン	—	20	16
52	CTM-1	(1-4)	メシチレン	炭酸エチレン	—	18	12

10

20

【0107】

表3中、実施例30～52における()は、末端にシロキサン構造を有さないポリカーボネート樹脂、または、末端にシロキサン構造を有さないポリエステル樹脂である。

【0108】

【表 4】

(表 4)

実施例	電荷輸送物質/(β)の樹脂の比率 (表面から深さ方向への距離)						明部電位電 位変動量 (V)	電荷輸送層の 削れ量 ($\mu\text{m/k}$)
	0 μm	4 μm	8 μm	12 μm	16 μm	20 μm		
1	0.60	0.65	0.68	0.73	0.76	0.80	22	0.25
2	0.59	0.64	0.68	0.73	0.77	0.81	20	0.27
3	0.60	0.64	0.69	0.74	0.77	0.82	23	0.25
4	0.61	0.64	0.69	0.72	0.77	0.81	20	0.26
5	0.58	0.64	0.70	0.73	0.76	0.82	15	0.20
6	0.60	0.66	0.71	0.74	0.76	0.82	17	0.22
7	0.59	0.65	0.70	0.74	0.76	0.81	15	0.20
8	0.61	0.65	0.70	0.74	0.77	0.80	15	0.20
9	0.55	0.61	0.67	0.73	0.80	0.85	15	0.22
10	0.56	0.62	0.67	0.73	0.79	0.85	15	0.23
11	0.55	0.61	0.67	0.74	0.79	0.86	17	0.20
12	0.55	0.60	0.68	0.72	0.81	0.86	15	0.23
13	0.54	0.60	0.68	0.72	0.81	0.84	18	0.22
14	0.56	0.62	0.66	0.72	0.79	0.85	15	0.20
15	0.54	0.62	0.66	0.73	0.80	0.86	17	0.21
16	0.56	0.61	0.67	0.74	0.80	0.84	17	0.22
17	0.55	0.62	0.67	0.74	0.81	0.84	15	0.20
18	0.56	0.61	0.68	0.73	0.80	0.85	15	0.20
19	0.54	0.60	0.66	0.74	0.79	0.86	18	0.23
20	0.55	0.61	0.66	0.73	0.79	0.85	15	0.21
21	0.56	0.61	0.67	0.74	0.81	0.85	18	0.20
22	0.56	0.62	0.67	0.72	0.80	0.86	15	0.20
23	0.55	0.61	0.66	0.72	0.81	0.86	17	0.20
24	0.56	0.62	0.66	0.74	0.79	0.84	17	0.23
25	0.56	0.61	0.68	0.74	0.81	0.85	15	0.22
26	0.54	0.61	0.68	0.73	0.81	0.85	15	0.22
27	0.55	0.61	0.67	0.73	0.80	0.84	17	0.23
28	0.54	0.62	0.67	0.72	0.80	0.86	17	0.21
29	0.55	0.60	0.66	0.73	0.81	0.85	15	0.21
30	0.55	0.61	0.67	0.73	0.79	0.85	15	0.20
31	0.54	0.60	0.67	0.74	0.80	0.85	15	0.20
32	0.50	0.58	0.66	0.75	0.82	0.90	10	0.15
33	0.51	0.58	0.65	0.75	0.82	0.91	10	0.17
34	0.51	0.57	0.66	0.75	0.82	0.90	12	0.16
35	0.50	0.58	0.65	0.76	0.84	0.91	12	0.15
36	0.50	0.57	0.65	0.75	0.82	0.91	10	0.15
37	0.50	0.57	0.66	0.74	0.83	0.91	8	0.11
38	0.41	0.51	0.64	0.77	0.90	1.00	5	0.08
39	0.30	0.47	0.63	0.77	0.93	1.10	5	0.07
40	0.50	0.58	0.65	0.75	0.82	0.90	8	0.10
41	0.41	0.51	0.64	0.77	0.90	1.01	5	0.08
42	0.30	0.48	0.64	0.77	0.92	1.09	5	0.07
43	0.60	0.63	0.68	0.74	0.77	0.81	22	0.26
44	0.65	0.67	0.69	0.71	0.72	0.75	25	0.30
45	0.50	0.57	0.66	0.75	0.82	0.90	10	0.15
46	0.54	0.60	0.68	0.72	0.81	0.84	15	0.20
47	0.50	0.59	0.67	0.75	0.83	0.90	10	0.15
48	0.50	0.64	0.69	0.74	0.81	0.88	10	0.20
49	0.51	0.58	0.67	0.74	0.83	0.91	8	0.11
50	0.5	0.58	0.66	0.75	0.83	0.9	8	0.11
51	0.6	0.65	0.68	0.73	0.76	0.8	30	0.32
52	0.59	0.64	0.69	0.74	0.77	0.81	20	0.25

〔比較例 1〕

実施例 1 において、シクロヘキサノンを、ジエチレングリコールエチルエーテル（沸点 121）に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 5 に示す。なお C T M - 1 のジエチレングリコールエチルエーテル 100 g に対する溶解度（Y）は 6 g であった。ジエチレングリコールエチルエーテル（沸点 121）は、実施例 1 で用いた（ ）o - キシレン（沸点 144）より沸点が低いものである。

【0110】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、シクロヘキサノンを o - ジクロロベンゼン（沸点 180.5）に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 5 に示す。なお C T M - 1 の o - ジクロロベンゼン 100 g に対する溶解度 Y は 30 g であり、C T M - 1 の o - キシレン 100 g に対する溶解度 X は 20 g であるので、Y > X という関係となる。

10

【0111】

〔比較例 3〕

実施例 1 において、o - キシレンを 100 部に変更し、シクロヘキサノンを加えなかった以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 5 に示す。

【0112】

〔比較例 4〕

実施例 1 において、o - キシレン 80 部をクロロベンゼン 80 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。評価結果を表 5 に示す。

20

【0113】

【表 5】

(表5)

比較例	電荷輸送物質/(β)の樹脂の比率 (表面から深さ方向への距離)						明部電位電 位変動量 (V)	電荷輸送層の 削れ量 (μm/k)
	0 μm	4 μm	8 μm	12 μm	16 μm	20 μm		
1	0.68	0.72	0.72	0.67	0.71	0.7	35	0.41
2	0.72	0.76	0.69	0.67	0.67	0.69	35	0.43
3	0.72	0.7	0.68	0.71	0.71	0.7	37	0.42
4	0.71	0.74	0.69	0.71	0.7	0.69	37	0.43

30

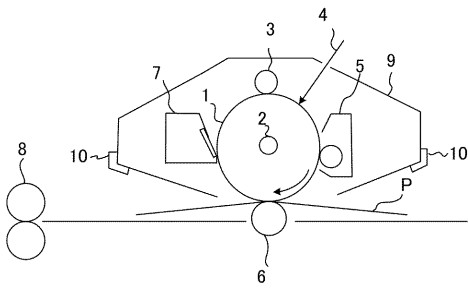
【符号の説明】

【0114】

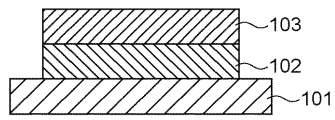
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 クリーニング手段
- 8 定着手段
- 9 プロセスカートリッジ
- 10 案内手段
- P 転写材

40

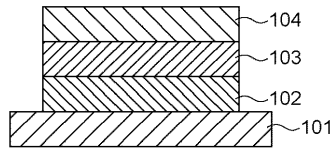
【 図 1 】



【 図 2 】



(a)



(b)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	G 0 3 G 5/06 3 1 7	
	G 0 3 G 5/06 3 1 6 A	

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(74)代理人 100174230

弁理士 田中 尚文

(72)発明者 三浦 大祐

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 田中 大介

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 杉山 和道

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2H068 AA13 AA20 AA37 BA12 BA13 BA16 BA17 BA21 EA14 EA19

FA03 FA27