

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

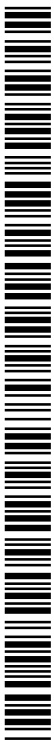
(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170613 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 5/05 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C08G 64/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012765
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 28 日(28.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-066770 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉澤 篤(YOSHIZAWA Atsushi); 〒2500862 神奈川県小田原市成田 1 0 6 0 番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 1 0 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2017/170613 A1

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR CARTRIDGE, IMAGE FORMING DEVICE, AND DISPERSANT FOR FLUORINE-BASED RESIN

(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、画像形成装置及びフッ素系樹脂用分散剤

(57) Abstract: The present invention relates to the following: an electrophotographic photoreceptor that has a long life and excellent electrical and anti-friction properties due to the use of a polymer containing a structure represented by a specific formula and fluorine-based resin; an electrophotographic photoreceptor cartridge containing the electrophotographic photoreceptor; an image forming device; and a dispersant having excellent dispersibility of fluorine-based resin particles and superior electrical characteristics and compatibility with a binder resin.

(57) 要約: 本発明は、フッ素系樹脂及び特定式で表される構造を含む重合体を用いることにより耐摩耗性及び電気特性に優れた長寿命な電子写真感光体、該電子写真感光体を含む電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置並びにフッ素系樹脂粒子の分散性に優れ、且つ、電気特性、結着樹脂との相溶性にも優れた分散剤に関する。

明 細 書

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、画像形成装置及びフッ素系樹脂用分散剤

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体カートリッジ、画像形成装置及びフッ素系樹脂用分散剤に関する。

背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系樹脂粉末は、フッ素系樹脂の持つ表面エネルギーが低く撥水性、撥油性であることと、比重が大きいことから、有機溶剤のような非水系液状媒体中で分散が非常に困難である。そこで、従来、フッ素系樹脂用分散剤として、炭素数が8以上の長鎖パーフルオロアルキル基を有する化合物を使用することにより水系液状媒体中における分散を可能にしてきた。

[0003] しかし、近年、炭素数が8以上の長鎖パーフルオロアルキル基は環境への残留性や、生体への蓄積性及び有毒性が懸念されている。そのような炭素数が8以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物に代わる分散剤として、例えば、特許文献1～3に記載された特定構造のフッ素系樹脂用分散剤が使用されている。

[0004] これらの分散剤を用いた場合には、フッ素系樹脂の分散性を有していても、分散安定性が不十分、分散剤に含まれるアミド、スルホンアミドといった構造を有する化合物が原因となり電子部材に用いた際の電気特性の悪化、塗布膜に使用した際に他の結着樹脂と相溶性が悪く平滑な塗膜が得られない等の問題があった。

[0005] 一方、電子写真感光体は、電子写真プロセス、即ち、帯電、露光、現像、転写、クリーニング、除電等のサイクルで繰り返し使用されおり、その間の様々なストレスを受けている。このストレスには、クリーニングブレード、

磁気ブラシ等の摺擦、現像剤、紙との接触等による感光層表面の摩耗、傷の発生、膜の剥がれ等の機械的なストレスがある。このような機械的ストレスによる損傷は画像上に現れやすく、直接画像品質を損なうため感光体の寿命を制限する大きな要因となっている。

[0006] 感光体の機械的ストレスに対する手段として様々な検討がなされている。例えば、感光体の最表面層に保護層を設ける、最表面層中の結着樹脂の機械的強度を高くする、最表面層にフィラーを添加する等がある。その中で、フィラーとしてフッ素系樹脂粒子を使用する検討がされている（例えば、特許文献4）。フッ素系樹脂粒子は、高い潤滑性を有しており、感光体が電子写真プロセス中で接触する部材との摩擦力を低減させることで、感光体の耐摩耗性を向上させる役割がある。

[0007] 電子写真感光体にフッ素系樹脂粒子を利用する場合においても、その分散性の悪さは問題となるため、分散剤が使用されている（例えば、特許文献5、特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：日本国特開2003-213062号公報
特許文献2：日本国特開2010-090338号公報
特許文献3：日本国特開2011-074129号公報
特許文献4：日本国特開2002-023870号公報
特許文献5：日本国特開平8-62883号公報
特許文献6：日本国特開2009-104145号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、炭素数が8以上のパーフルオロアルキル基の使用が制限されており、分散剤として使用できず、炭素数が6以下のパーフルオロアルキル基を有する分散剤では十分なフッ素系樹脂粒子分散性が得られていない。

また、分散剤を添加することにより感光体の電気特性が悪化、感光層の結着樹脂と相溶せず膜が不均一になるといった問題があった。

[0010] フッ素系樹脂粒子を均一に感光体表面に分散させて使用するために、十分なフッ素系樹脂粒子分散性を有しつつ、電子写真感光体に求められる電気特性を満たし、且つ、感光体の結着樹脂と相溶性がよいというすべての条件を満たすフッ素系樹脂用分散剤が求められていた。

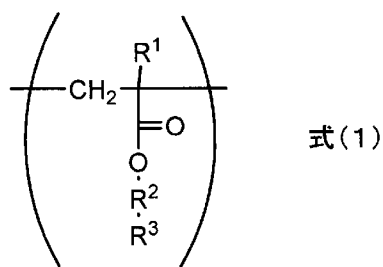
[0011] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、フッ素系樹脂を用いることにより耐摩耗性及び電気特性に優れた長寿命な電子写真感光体を提供すること、更には、該電子写真感光体を含む電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置並びにフッ素系樹脂粒子の分散性に優れ、且つ、電気特性、結着樹脂との相溶性にも優れる分散剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記の課題を解決しうる電子写真感光体の鋭意検討を行なった結果、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、前記感光層は、フッ素系樹脂及び特定式で表される構造を含む重合体を含有する、電子写真感光体が、耐摩耗性及び電気特性に優れた長寿命な電子写真感光体であることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、発明の要旨は、以下<1>～<14>に存する。

<1>導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、前記感光層は、フッ素系樹脂及び下記式(1)で表される構造を含む重合体を含有する、電子写真感光体。

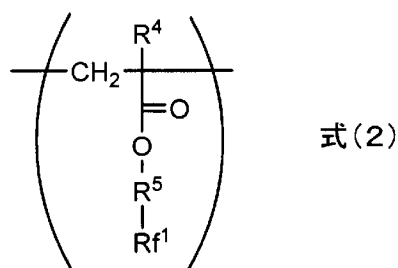
[0013] [化1]



[0014] (式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、単結合、エーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基又は置換基を有していてもよい2価のポリエーテル基を表す。 R^3 は、ポリカーボネート残基又はポリエステル残基を表す。)

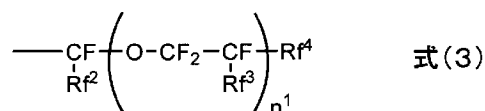
<2>前記重合体下記式(2)で表される構造を有する、<1>に記載の電子写真感光体。

[0015] [化2]



[0016] (式(2)中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^5 は、単結合又はエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。 Rf^1 は、炭素数2～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の脂環状のパーフルオロアルキル基及び下記式(3)で表される基の群より選ばれる少なくとも1つの基を表す。)

[0017] [化3]

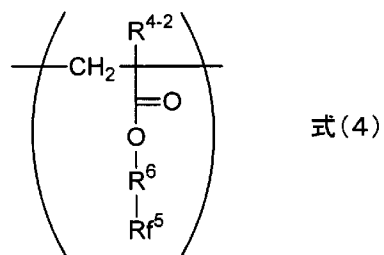


[0018] (式(3)中、 Rf^2 及び Rf^3 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。 Rf^4 は、炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。 n^1 は、1～3の整数を表す。)

<3>前記式(2)で表される構造が下記式(4)で表される構造である、<2>に記載の電子写真感光体。

[0019]

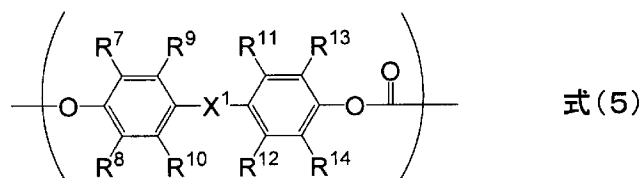
[化4]



[0020] (式(4)中、 R^{4-2} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ で表される2価の基を表す。 n は、1～4の整数を表す。 Rf^5 は、炭素数2～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。)

<4>前記式(1)で表される構造中の R^3 が下記式(5)で表される構造を有する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

[0021] [化5]

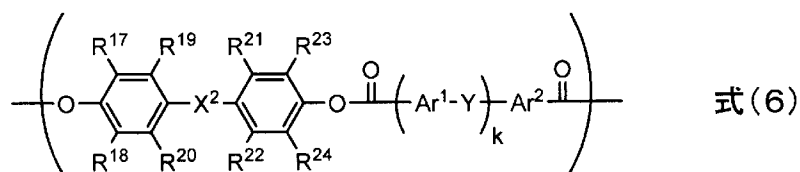


[0022] (式(5)中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^1 は、単結合、 $-\text{CR}^{15}\text{R}^{16}-$ 、酸素原子、 CO 又は硫黄原子を表す。また R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、又は、 R^{15} 及び R^{16} は、 R^{15} と R^{16} とが結合して形成される炭素数5～10の置換基を有してもよいシクロアルキリデン基を表す。)

<5>前記式(1)で表される構造中の R^3 が下記式(6)で表される構造を有する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

[0023]

[化6]



[0024] (式(6)中、 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^2 は、単結合、 $-\text{C}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}-$ 、酸素原子、 $\text{C}=\text{O}$ 又は硫黄原子を表す。また R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、又は、 R^{25} 及び R^{26} は、 R^{25} と R^{26} とが結合して形成される炭素数5～10の置換基を有していてもよいシクロアルキリデン基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 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又はシクロヘキシレン基を表す。 Y は、単結合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 k は0～1の整数を表す。)

<6>前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造を含む重合体において、前記式(1)で表される構造の含有量が20質量%以上70質量%以下である、<2>～<5>のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

<7>前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造を含む重合体の重量平均分子量が5,000以上100,000以下である、<2>～<6>のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

<8>前記式(1)で表される構造を含む重合体の含有量が、前記フッ素系樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上20質量部以下である、<1>～<7>のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

<9>前記感光層が、前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造を含む重合体並びに前記フッ素系樹脂に加え、更に結着樹脂を含有し、前記フッ素系樹脂の含有量が、前記結着樹脂100質量部に対して、1

質量部以上30質量部以下である、＜2＞～＜8＞のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

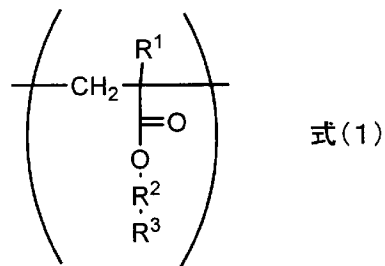
＜10＞前記フッ素系樹脂の平均一次粒径が0.1 μm以上1.0 μm以下である、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

＜11＞＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の電子写真感光体を含む、電子写真感光体カートリッジ。

＜12＞＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の電子写真感光体を含む、画像形成装置。

＜13＞下記式（1）で表される繰返し構造単位を含む重合体を含有する、フッ素系樹脂用分散剤。

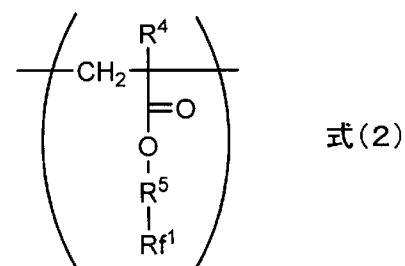
[0025] [化7]



[0026] （式（1）中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²は、単結合、エーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基又は置換基を有していてもよい2価のポリエーテル基を表す。R³は、ポリカーボネート残基又はポリエステル残基を表す。）

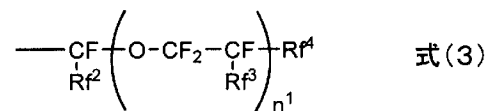
＜14＞前記重合体が下記式（2）で表される構造単位を有する、＜13＞に記載のフッ素系樹脂用分散剤。

[0027] [化8]



[0028] (式(2)中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^5 は、単結合又はエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。 R^{f1} は、炭素数2～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の脂環状のパーフルオロアルキル基及び下記式(3)で表される基の群より選ばれる少なくとも1つの基を表す。)

[0029] [化9]



[0030] (式(3)中、 R^{f2} 及び R^{f3} は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。 R^{f4} は、炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。 n^1 は、1～3の整数を表す。)

[0031] 前記フッ素系樹脂用分散剤は、有機溶媒に対する溶解性に優れ、フッ素系樹脂粒子の分散性が優れている。また、電気特性が良好であり、感光体に使用されているような結着樹脂との相溶性にも優れる。この分散性の向上の理由については明らかではないが、比較的有機溶剤の溶解性に優れているポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂骨格を分散剤中に含有させることにより、有機溶剤中において高い分散性を発現すると考えられる。

[0032] また、分散剤の骨格となるポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂は、その良好な電気特性のため感光体の結着樹脂として広く利用されており、分散剤にこのポリカーボネートやポリエステル骨格を採用することにより良好な電気特性及び結着樹脂との相溶性が得られる。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、フッ素系樹脂を用いることにより耐摩耗性及び電気特性に優れた長寿命な電子写真感光体を提供すること、更には、該電子写真感光体を含む電子写真感光体カートリッジ及び画像形成装置並びにフッ素系樹脂粒子の分散性に優れ、且つ、電気特性、結着樹脂との相溶性にも優れる分散

剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1] 図1は、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置の一実施例を表す概念図である。

[図2] 図2は、実施例で用いたオキシチタニウムフタロシアニンのCu K α 特性X線によるX線回折スペクトルを示す図である。

[図3] 図3は、実施例で用いたオキシチタニウムフタロシアニンのCu K α 特性X線によるX線回折スペクトルを示す図である。

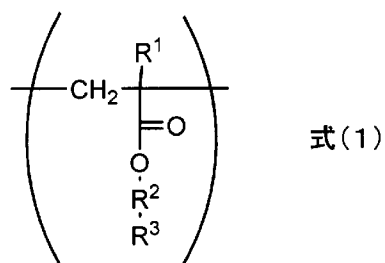
発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0036] 《フッ素系樹脂用分散剤》

本実施の形態が適用されるフッ素系樹脂用分散剤は、下記式(1)で表される繰返し構造単位を含む重合体を含むものである。他の樹脂からなる高分子モノマー由来の構造や低分子モノマー由来の構造などを含有していてもよいし、下記式(1)で表される繰返し構造単位を含む重合体のみから構成されていてもよい。

[0037] [化10]



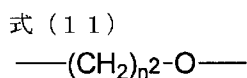
[0038] 式(1)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²は、単結合、エーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基又は置換基を有していてもよい2価のポリエーテル基を表す。R³は、ポリカーボネート残基又はポリエステル残基を表す。

[0039] R¹としては、重合時の反応性の観点から、水素原子が好ましい。

前記R²のエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、脂環状の炭化水素基が挙げられる。直鎖状の基としては、メチレン、エチレン等の炭素数が1～6のアルキレン基、分岐状の基としてはメチルエチレン、メチルプロピレン、ジメチルプロピレン等の炭素数が3～10のアルキレン基、脂環状の基としてはシクロヘキシレン、1,4-ジメチルシクロヘキシレン等の炭素数5～15のアルキレン基が挙げられる。構造の元となる（メタ）アクリレートの安定性及び反応性の観点から、直鎖状のアルキレン基が好ましく、製造上の簡便性から、炭素数1～3のアルキレン基が特に好ましい。

[0040] 前記R²のエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基としては、例えば、下記式（11）で示す構造がある。

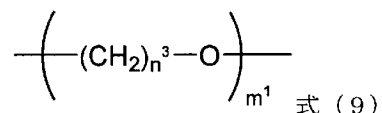
[0041] [化11]



[0042] 式（11）中、n²は、1～6の整数を表す。n²は、反応性の観点から2～4の整数が好ましい。

[0043] 前記R²の置換基を有していてもよい2価のポリエーテル基としては、例えば、下記式（9）で示す構造がある。

[0044] [化12]



[0045] 式（9）中、n³は、1～4の整数を表し、m¹は1～20の整数を表す。

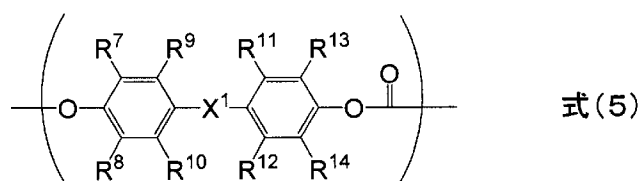
式（9）の具体的な例として、ジエチレングリコール残基、トリエチレングリコール残基、テトラエチレングリコール残基、ポリエチレングリコール残基、ジプロピレングリコール残基、トリプロピレングリコール残基、テトラプロピレングリコール残基、ポリプロピレングリコール残基、ジテトラメチ

レングリコール残基、トリテトラメチレングリコール残基、テトラテトラメチレングリコール残基、ポリテトラメチレングリコール残基などが挙げられる。

[0046] これらの中でも、前記 R^2 の置換基を有してもよい2価のポリエーテル基としては、電気特性の観点から、ポリプロピレングリコール残基、ポリテトラメチレングリコール残基が好ましい。

[0047] 前記 R^3 におけるポリカーボネート残基としては、下記式(5)で表される繰り返し構造を有していることが好ましい。

[0048] [化13]



[0049] 式(5)中、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^1 は、単結合、 $-C R^{15} R^{16}-$ 、酸素原子、 CO 又は硫黄原子を表す。また R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、又は、 R^{15} 及び R^{16} は、 R^{15} と R^{16} とが結合して形成される炭素数5～10の置換基を有してもよいシクロアルキリデン基を表す。

[0050] $R^7 \sim R^{14}$ の炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキソキシ基等が挙げられる。

置換されてもよい芳香族基としては、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ハロゲン化フェニル基等が挙げられる。

ハロゲン基としては、フッ素基、クロロ基、ブロモ基が挙げられる。

製造上の簡便性、耐摩耗性の観点から、好ましくは、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0051] X^{15} は、ラジカル重合時の反応性の観点から、単結合又は $-C R^{15} R^{16}-$ が好ましく、溶解性の観点から $-C R^{15} R^{16}-$ が好ましい。

R^{15} 、 R^{16} の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。溶解性、耐摩耗性、製造上の簡便性から、メチル基、エチル基が好ましい。

[0052] 炭素数 6 ～ 12 の芳香族基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。溶解性の観点から、フェニル基が好ましい。

また、 R^{15} と R^{16} とが結合して形成される炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基等が挙げられる。

[0053] 式 (5) で表される構造単位の 2 価フェノール残基の元となる 2 価フェノールを具体的に例示すると、ビスー (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビスー (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビスー (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、1, 1-ビスー (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキ-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビスー (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (4-ヒドロキ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビスー (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビスー (4-ヒドロキ-3-メチルフェニル) シク

ロヘキサン、1, 1-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0054] これらの中でも、二価フェノール成分の製造の簡便性及び溶解性を考慮すれば、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、4, 4'-ビフェノール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルが好ましい。更に有機溶媒との親和性の観点から、ビス- (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン、2, 2-ビス- (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタンがより好ましい。

[0055] 前記式 (5) で表される繰返し構造単位の含有量は、該ポリカボート残基

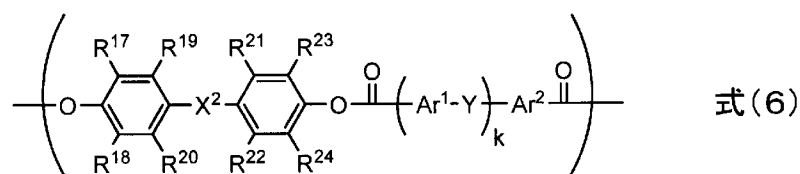
全体に対し、８０モル％以上が好ましく、溶解性の塗膜にする際その他樹脂との相溶性の観点から、９０モル％以上がより好ましい。

前記ポリカーボネート残基の末端に存在するクロロホルメート基量は、通常０．１μ当量／ｇ以下、好ましくは０．０５μ当量／ｇ以下である。末端クロロホルメート基量が上記範囲を超えると、塗布液とした際の保存安定性が低下する傾向がある。

前記ポリカーボネート残基の末端に存在するＯＨ基量は、通常５０μ当量／ｇ以下、好ましくは２０μ当量／ｇ以下である。末端ＯＨ基量が上記範囲を超えると、ラジカル重合の反応性を低下させたり電気特性を悪化させたりする可能性がある。

[0056] 前記 R^3 におけるポリエステル残基としては、式（６）で表される繰り返し構造を有していることが好ましい。

[0057] [化14]



[0058] 式（６）中、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^2 は、単結合、 $-\text{C}(\text{R}^{25})\text{R}^{26}-$ 、酸素原子、 $\text{C}=\text{O}$ 又は硫黄原子を表す。また R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１２の芳香族基、又は、 R^{25} 及び R^{26} は、 R^{25} と R^{26} とが結合して形成される炭素数５～１０の置換基を有してもよいシクロアルキリデン基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアリーレン基又はシクロヘキシレン基を表す。 Y は、単結合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 k は０～１の整数を表す。

[0059] $R^{17} \sim R^{24}$ の具体例としては、上記 $R^7 \sim R^{14}$ と同等なものが挙げられる

。X²の好ましい範囲としては、上記X¹と同等なものが挙げられる。R²⁵、R²⁶は、上記R¹⁵、R¹⁶と同等なものが挙げられる。式(6)で表される構造単位の2価フェノール残基の元の2価フェノールの具体例としては、上記式(5)で記載されている2価フェノールと同等なものが挙げられる。

[0060] 式(6)中、Ar¹、Ar²は、炭素数6～20のアリーレン基又はシクロヘキシレン基が好ましく、例えば、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、ピレニレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。中でも、製造コストの面から、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、シクロヘキシレン基がより好ましい。製造の簡便性の観点から、Ar¹とAr²は同じ置換基を有する同じアリーレン基であることが好ましい。

[0061] 前記アリーレン基がそれぞれ独立に有していてもよい置換基としては、例えば、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、縮合多環基、ハロゲン基が挙げられる。有機溶媒に対する溶解性を勘案すれば、アリール基としてフェニル基、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メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基が好ましく、アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～2のアルキル基が特に好ましく、具体的にはメチル基が特に好ましい。Ar¹、Ar²それぞれの置換基の数に特に制限は無いが、3個以下であることが好ましく、2個以下であることがより好ましく、1個以下であることが特に好ましい。

[0062] 式(6)中、Yは、単結合、酸素原子又は硫黄原子であり、有機溶剤に対する溶解性の観点から、酸素原子であることが好ましい。

[0063] 式(6)中、kは0～1の整数である。

kが0の場合、2価カルボン酸残基を誘導する2価カルボン酸化合物の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸が挙げられる。kが1である場合、2価カルボン酸残基を誘導する2価カルボン酸化合物の具体例としては

、例えば、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性を考慮すれば、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸が特に好ましい。

[0064] 前記2価カルボン酸残基を誘導する2価カルボン酸として例示した化合物は、必要に応じて複数の化合物を組み合わせることも可能である。組み合わせるよい2価カルボン酸化合物の具体例としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエン-2, 5-ジカルボン酸、p-キシレン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 3-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸成分の製造の簡便性を考慮すれば、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸が特に好ましい。

[0065] 前記ポリエステル残基の末端に存在するカルボン酸クロライド基量は、通常0.1 μ 当量/g以下、好ましくは0.05 μ 当量/g以下である。前記ポリエステル残基のカルボキシル酸価は、300 μ 当量/g以下とすることが好ましく、より好ましくは150 μ 当量/g以下である。前記ポリエステル残基の末端に存在するOH基量は、通常100 μ 当量/g以下、好ましくは50 μ 当量/g以下である。

[0066] 前記ポリカーボネート残基又はポリエステル残基に含まれる全窒素量（T

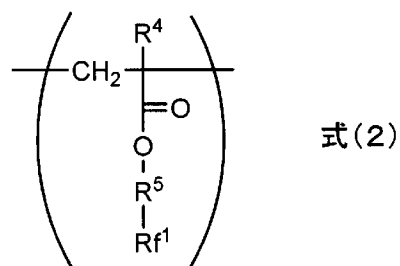
—N量)は、500ppm以下が好ましく、300ppm以下であることが更に好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。

前記ポリカーボネート残基又はポリエステル残基の重量平均分子量(Mw)は、通常、5,000以上、フッ素系樹脂用分散剤の溶解性の観点から、好ましくは8,000以上、更に好ましくは10,000以上である。また、通常、100,000以下、フッ素系樹脂の分散性の観点から、好ましくは、50,000以下である。

[0067] 前記フッ素系樹脂用分散剤において、ポリカーボネート残基及びポリエステル残基の少なくとも一方の含有量は10質量%以上が好ましく、溶剤への溶解性の観点から、30質量%以上がより好ましく50質量%以上が更に好ましい。一方で、80質量%以下が好ましく、フッ素系樹脂の分散性の観点から70質量%以下がより好ましい。

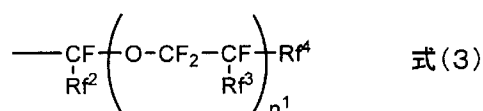
[0068] また、前記式(1)で表される繰返し構造単位を含む重合体は、下記式(2)で表される構造単位を有することが好ましい。

[0069] [化15]



[0070] 式(2)中、R⁴は、水素原子又はメチル基を表す。R⁵は、単結合又はエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。Rf¹は、炭素数2～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の脂環状のパーフルオロアルキル基及び下記式(3)で表される基の群より選ばれる少なくとも1つの基を表す。

[0071] [化16]



[0072] 式(3)中、 $R^f{}^2$ 及び $R^f{}^3$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。 $R^f{}^4$ は、炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。 n^1 は、1～3の整数を表す。

[0073] R^4 としては、重合時の反応性の観点から、水素原子が好ましい。

前記 R^5 のエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基については、前記 R^2 のエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基と同様である。 R^5 において、好ましくはエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基であり、より好ましくは2価の炭化水素基である。

[0074] 前記 $R^f{}^1$ の炭素数2～6のパーフルオロアルキル基の具体例としては、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロ*i*soopropyl基、パーフルオロ*i*soobutyl基、パーフルオロ*tert*-butyl基、パーフルオロ*sec*-butyl基、パーフルオロ*i*soopentyl基、パーフルオロ*i*soohexyl基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、フッ素系樹脂粒子の分散性の観点から、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基が好ましい。

[0075] $R^f{}^2$ 及び $R^f{}^3$ としては、合成の簡便性の観点から、トリフルオロメチル基が好ましい。

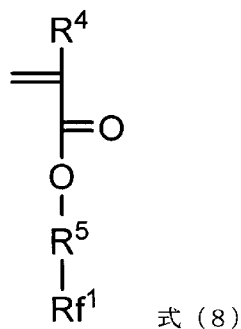
前記 $R^f{}^4$ の炭素数1～6のパーフルオロアルキル基の具体例としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロ*i*soopropyl基、パーフルオロ*i*soobutyl基、パーフルオロ*tert*-butyl基、パーフルオロ*sec*-butyl基、パーフルオロ*i*soopentyl基、パーフルオロ*i*soohexyl基等が挙げられる。これらの中でも、フッ素系樹脂粒子の分散性の観点から、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチ

ル基が好ましい。

n^1 は、重合体合成時の溶媒に対する溶解性の観点から、1又は2が好ましい。

[0076] 式(2)で表される繰返し構造単位の前となる(メタ)アクリレートモノマーは下記式(8)で表される。

[0077] [化17]



[0078] 式(8)中、 R^4 、 R^5 、 R^{f1} は、前記定義と同様である。

[0079] 式(8)で表される(メタ)アクリレートモノマーを具体的に例示すると、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*isoo*-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*isoo*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*isoo*-ペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*isoo*-ヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(パーフルオロエチル)メチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロプロピル)メチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロブチル)メチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロペンチル)メチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロ*isoo*-プロピル)メチル(メタ)アクリレート、(パーフルオロ*isoo*-ブチル)メチル

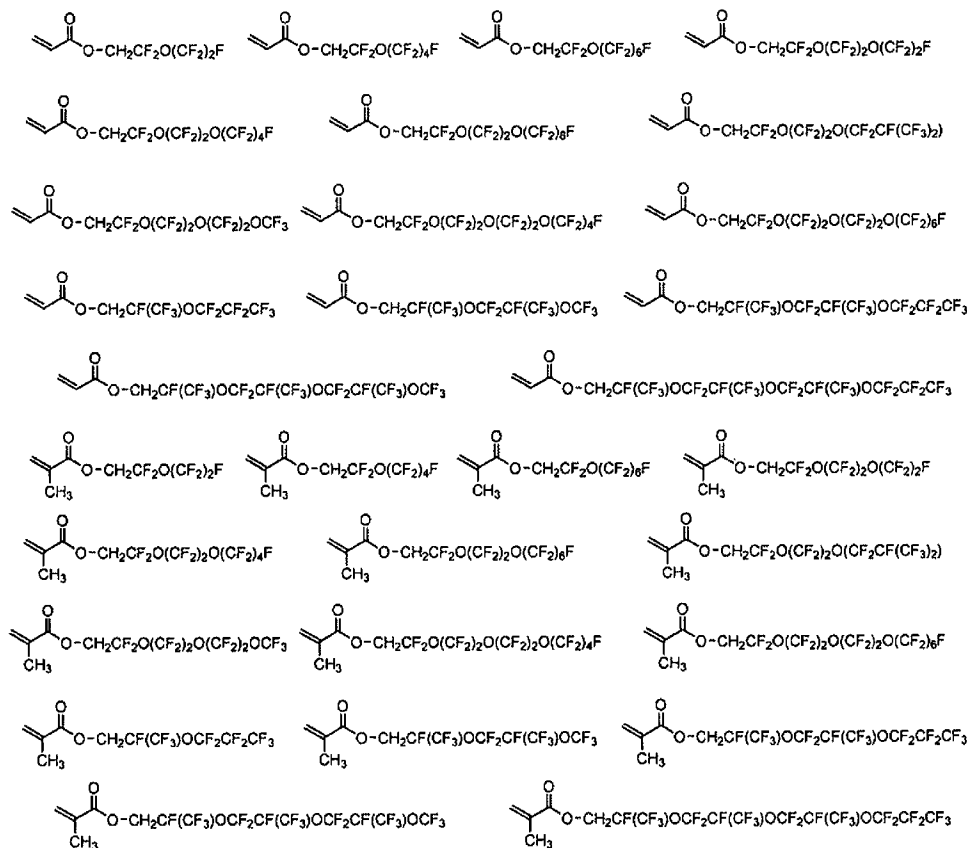
(メタ) アクリレート、(パーフルオロtert-ブチル) メチル (メタ) アクリレート、(パーフルオロsec-ブチル) メチル (メタ) アクリレート、(パーフルオロiso-ペンチル) メチル (メタ) アクリレート、(パーフルオロiso-ヘキシル) メチル (メタ) アクリレート、(パーフルオロシクロペンチル) メチル (メタ) アクリレート、(パーフルオロシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロエチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロプロピル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロブチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロペンチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロiso-プロピル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロiso-ブチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロtert-ブチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロsec-ブチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロiso-ペンチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロiso-ヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロシクロペンチル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロシクロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロエチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロプロピル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロブチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロペンチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロヘキシル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロiso-プロピル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロiso-ブチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロtert-ブチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロsec-ブチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロiso-ペンチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロiso-ヘキシル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(パーフルオロシクロペンチル) プロピル (メタ) アクリレート、3-(

パーフルオロシクロヘキシル) プロピル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロエチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロプロピル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロブチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロペンチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロヘキシル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロ *i* s o -プロピル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロ *i* s o -ブチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロ *t* e r t -ブチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロ *s* e c -ブチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロ *i* s o -ペンチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロ *i* s o -ヘキシル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロシクロペンチル) ブチル (メタ) アクリレート、4- (パーフルオロシクロヘキシル) ブチル (メタ) アクリレート、及び下記に示す (メタ) アクリレート等が挙げられる。また構造式は以下に示す通りである。

なお、本明細書において (メタ) アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの総称である。(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリルアミドについても同様である。

[0080]

[化18]



[0081] これらの中でも、（メタ）アクリレートの安定性、製造の簡便性の観点から、（パーフルオロエチル）メチル（メタ）アクリレート、（パーフルオロプロピル）メチル（メタ）アクリレート、（パーフルオロブチル）メチル（メタ）アクリレート、（パーフルオロペンチル）メチル（メタ）アクリレート、（パーフルオロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロエチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロプロピル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロペンチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロエチル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロプロピル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロブチル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロペンチル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロヘキシル）プロピル（メタ）アクリレ

ートが好ましい。更に、フッ素系樹脂の分散性の観点から、（パーフルオロブチル）メチル（メタ）アクリレート、（パーフルオロペンチル）メチル（メタ）アクリレート、（パーフルオロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロペンチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロブチル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロペンチル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロヘキシル）プロピル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0082] 上述した式（2）で表される繰返し構造単位の元となる（メタ）アクリレートモノマーとして例示した化合物は、必要に応じて複数の化合物を組み合わせ用いることも可能である。

フッ素系樹脂用分散剤における前記式（1）で表される繰返し構造単位の含有量は、フッ素系樹脂の分散性の観点から20質量%以上が好ましく、分散液の保存安定性の観点から、30質量%以上がより好ましい。一方で、有機溶媒に対する溶解性の観点から70質量%以下が好ましく、分散性の観点から60質量%以下がより好ましい。

[0083] フッ素系樹脂用分散剤の重量平均分子量は、フッ素系樹脂の分散性の観点から5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましい。一方で、塗布膜にする際その他樹脂との相溶性の観点から100,000以下が好ましく、フッ素系樹脂の分散性の観点から80,000以下がより好ましく、50,000以下が更に好ましい。なお、本明細書における重量平均分子量は、ポリスチレンを基準物質とするゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）による重量平均分子量をいう。

[0084] 本発明のフッ素系樹脂用分散剤は、他のモノマーと重合してもよい。他のモノマーとして、例えば、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリレートモノマー、PMMA（ポリメタクリル酸メチル樹脂）やポリスチレン等の重合体の末端に（メタ）アクリレート基または2-（アルコキシカルボニ

ル) アリル基を有するマクロモノマー、(メタ) アクリルアミドモノマー、芳香族ビニルモノマー、直鎖状、又は環状の炭素数1~12のアルキルビニルエーテルモノマー、ビニルエステルモノマー等が挙げられる。他のモノマーとしては、有機溶媒への溶解性の観点から(メタ) アクリレートモノマー、芳香族ビニルモノマーが好ましい。他のモノマーの含有量としては、フッ素系樹脂用分散剤中の30質量%以下が好ましく、フッ素系樹脂の分散性の観点から20質量%以下がより好ましい。

[0085] (メタ) アクリレートモノマーの具体例として、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、n-ブチル(メタ) アクリレート、tert-ブチル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、フェニル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレートなどがある。フッ素系樹脂の分散性の観点から、n-ブチル(メタ) アクリレート、tert-ブチル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレートが好ましい。

[0086] 《フッ素系樹脂用分散剤の製造方法》

本発明のフッ素系樹脂用分散剤の製造方法は、その製造方法について特段の制約はないが、(メタ) アクリレートモノマーとラジカル重合性官能基を有するポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方とのラジカル重合により製造する方法や、水酸基やアミノ基を有する(メタ) アクリレートオリゴマーを用いてポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方と重合させ製造する方法などで得ることができる。

[0087] 上記製造方法において重合体の製造の最終段階で反応性の高いラジカル重合を使用する観点から、(メタ) アクリレートモノマーとラジカル重合性官能基を有するポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方とのラジカル重合により製造する方法が効率的であり、また、中間体の溶解性の観点からも製造方法として好ましい。

[0088] <A. (メタ) アクリレートモノマーとラジカル重合性官能基を有するポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方とのラジカル重合による製造>

ラジカル重合による製造では、上記(1)で表される(メタ)アクリレートモノマー、ラジカル重合性官能基を有するポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方などの反応性物質を有機溶剤に溶解させた後に熱重合開始剤を添加して、50～200℃に加熱して重合させることにより目的とする重合体を得ることができる。

[0089] 重合反応の仕込み方法は、すべての原料を一括して仕込む方法や、開始剤など少なくとも一つの原料を連続的に反応器中に供給する方法、全原料を連続供給し、同時に反応器から連続的に抜き出す方法などがある。(メタ)アクリレートモノマーについては、上記式(8)で表される構造が好ましい。

[0090] ポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方については、下記<反応性基含有ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂>に記載の樹脂を用いる。すなわち、ラジカル反応性基を有するポリカーボネート樹脂は上記式(5)で表させる構造を有していることが好ましく、ラジカル反応性基を有するポリエステル樹脂は上記式(6)で表される構造を有していることが好ましい。

[0091] ラジカル重合に用いられる溶媒に特に制限は無いが、具体例としては、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、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル類、ギ酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、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。

[0092] これらの溶剤の中で、本発明のフッ素系樹脂用分散剤の溶解性の観点から、トルエン、キシレン、アニソール、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラ

ン、1, 4-ジオキサン、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミドが好ましく、原料であるポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂の溶解性の観点から、トルエン、アニソール、ジメトキシエタン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミドが特に好ましい。

[0093] これらは何れか1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。有機溶剤は単量体の合計100質量部に対して、50～2000質量部、例えば、50～1000質量部の範囲で用いられる。ラジカル重合で使用する重合開始剤は、アゾ系化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、レッドックス型重合開始剤等を用いることができる。

[0094] 前記アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2-(tert-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられる。

[0095] 前記有機過酸化物としては、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-m-イソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノン、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、デカノイルパーオキ

サイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ビス(t e r t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、t e r t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等が挙げられる。

[0096] 前記無機過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

また、レドックス型重合開始剤としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄等を還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、t e r t-ブチルヒドロパーオキサイド等を酸化剤としたものを用いることができる。

[0097] これらの重合開始剤の中で、残存物による電気特性等の影響の観点から、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキサイドが好ましい。重合開始剤は単量体100質量部に対して、例えば0.01~20質量部、好ましくは0.01~10質量部の範囲で用いられる。

[0098] ラジカル反応に分子量調整や他官能基導入の目的に連鎖移動剤を用いてもよい。用いる連鎖移動剤としては、特に決まりはないが、1-ブタンチオール、1-ヘキシルチオール、1-デカンチオール、チオグリコール2-エチルヘキシル等のチオール類、四臭化炭素、四塩化炭素等のポリハロゲン化水素類、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の α -メチルスチレン二量体類、ナフトキノン類等が挙げられる。

[0099] 反応温度は、使用する溶剤や重合開始剤に応じて適切に調節することができる。50~200℃が好ましく、80~150℃が特に好ましい。重合後の重合体含有溶液は、有機溶剤に溶解された溶液として使用するか、重合体が不溶のアルコールその他有機溶媒中に析出させるか、重合体が不溶の分散

媒中で溶媒を留去するか、加熱、減圧等により溶媒を留去することにより取り出してもよい。

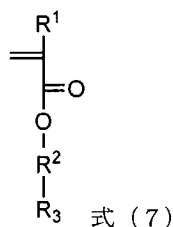
[0100] 重合体を取り出した場合の乾燥は、通常重合体の分解温度以下の温度で乾燥するが、好ましくは30℃以上、重合体の溶融温度以下で乾燥することができる。このとき減圧下で乾燥することが好ましい。乾燥時間は残存溶媒等の不純物の純度が一定以下になるまでの時間以上行うことが好ましく、具体的には、残存溶媒が通常1000ppm以下、好ましくは300ppm以下、更に好ましくは100ppm以下になる時間以上乾燥する。

[0101] <反応性基含有ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂>

ラジカル重合反応性基を含有するポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂のラジカル重合性反応基としては、ラジカル重合性がある官能基であれば制限されないが、例として（メタ）アクリレート基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、スチレン基、アリル基等が挙げられる。これらの官能基の中で、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂への導入容易性、ラジカル反応の反応性、モノマーの入手容易性、電気特性の観点から（メタ）アクリレート基が好ましい。

すなわち、ポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の末端、側鎖又はその両方に下記式（7）で表される（メタ）アクリレート基を有することが好ましい。

[0102] [化19]



[0103] 式（7）中、R¹～R³は前記定義と同等である。

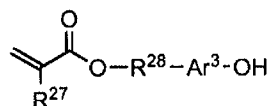
[0104] 重合性官能基をポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂に導入する方法として、官能基を有する2価フェノールを原料に用いる方法、官能基を有する停止剤を用いて末端に導入する方法、官能基を有するジオールを用いて

側鎖に導入する方法などが挙げられる。

末端に（メタ）アクリレート基を導入する方法において、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を製造する際に、例えば下記式（１０）で表されるモノマーを用いることで導入することができる。

[0105] [化20]

式（１０）



[0106] 式（１０）中、 R^{27} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{28} は、前記 R^2 と同様である。 Ar^3 は、単結合を表す。

[0107] 式（１０）で表されるモノマーの具体例として、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１－メチルエチル（メタ）アクリレート、ジチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジ（テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、トリ（テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－プロピレングリコール－モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－テトラメチレングリコール－モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

電気特性の観点から、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－

ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0108] ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂におけるラジカル重合性官能基の位置は、末端、側鎖に重合性官能基を有することが好ましく、モノマーの入手容易性及び導入時の反応性の観点から、末端に有することが特に好ましい。また、重合性官能基を末端、側鎖いずれにも有することが可能である。

[0109] ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂に含まれるラジカル重合性官能基の量としては、 $10\mu\text{当量/g}$ 以上が好ましく、 $50\mu\text{当量/g}$ 以上がより好ましい。一方で、ゲル化の観点から $1000\mu\text{当量/g}$ 以下が好ましく、 $800\mu\text{当量/g}$ 以下が好ましい。ラジカル重合性官能基の含有量は、NMRにより求めることができる。

[0110] <重合性官能基を有するポリカーボネート樹脂又はポリエステルの製造方法>

次に、重合性官能基を有するポリカーボネート樹脂又はポリエステルの製造方法について説明する。ポリカーボネート樹脂、ポリエステルの製造方法としては、溶液重合、界面重合、溶液重合と界面重合を組み合わせた製法などが挙げられる。これらの中で、重合性官能基モノマーの反応性の観点から、溶液重合、又は溶液重合と界面重合を組み合わせた製法が好ましい。

[0111] 溶液重合による製造の場合は、例えば、上記式（10）で表されるモノマーと、ポリカーボネートオリゴマー及び2価カルボン酸クロリドの少なくとも一方を溶解させ、トリエチルアミン等の塩基を添加し、予め官能基含有モノマーを消費させた後に、不足分の2価フェノール、塩基を加えることにより、官能基を含むポリカーボネート樹脂及びポリエステルの少なくとも一方が得られる。

[0112] 重合温度は -10°C ～ 40°C の範囲、重合時間は0.5時間～10時間の

範囲であるのが生産性の点から好ましい。重合終了後、有機相中に溶解している樹脂を、洗浄、回収することにより、目的とする樹脂が得られる。

[0113] 溶液重合法で用いられる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N，N－ジイソプロピルエチルアミン、N，N－ジプロピルエチルアミン、N，N－ジエチルメチルアミン、N，N－ジメチルエチルアミン、N，N－ジメチルブチルアミン、N，N－ジメチルイソプロピルアミン、N，N－ジエチルイソプロピルアミン、N，N，N′，N′－テトラメチルジエチルアミン、1，4－ジアザビシクロ〔2，2，2〕オクタン等の3級アミンや、ピリジン、4－メチルピリジン等のピリジン類及び1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕－7－ウンデセン等の有機塩基が挙げられる。

[0114] また、フォスファゼン塩基、無機塩基等カーボネート化反応、エステル化反応に使用されるような塩基ならば特に制限されない。これらの塩基の中でも、反応性及び入手の簡便性の観点からトリエチルアミン、N，N－ジプロピルエチルアミン、N，N－ジエチルメチルアミン、ピリジンが好ましく、クロロホルメート及び酸クロリドの分解抑制や洗浄における除去の容易さの観点からトリエチルアミンが特に好ましい。

[0115] 塩基の使用量としては、予め官能基を有するモノマーを反応させる際は、該モノマーの水酸基等の基に対して通常1．00倍当量以上、好ましくは1．05倍当量以上である。一方、通常2．00倍当量以下、好ましくは1．80倍当量以下である。

[0116] ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂の伸長反応における塩基量は、使用する全クロロホルメート基、全酸クロリド基に対して1．00倍当量以上が好ましく、1．05倍当量以上が更に好ましい。一方で、クロロホルメート及び酸クロライドの不要な分解を防ぐため、2．0倍当量以下が好ましい。

[0117] 溶液重合法で用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1，2－ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロ

ベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素化合物、トルエン、アニソール、キシレン等の芳香族炭化水素化合物、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素化合物、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-ジオキサラン等のエーテル化合物、酢酸エチル、安息香酸メチル、酢酸ベンジル等のエステル化合物、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物等が挙げられる。

[0118] また、ピリジンを塩基かつ溶媒として使用してもよい。これらの中でも、反応性の観点から、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、ピリジンが好ましい。更に洗浄効率及の観点からジクロロメタンが特に好ましい。

[0119] ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂を製造する際には、分子量調節剤を使用することができる。分子量調節剤としては、例えば、フェノール、o, m, p-クレゾール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-プロピルフェノール、o, m, p-(tert-ブチル)フェノール、ペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール誘導体、2-メチルフェノール誘導体等のアルキルフェノール類；o, m, p-フェニルフェノール等の1官能性のフェノール；酢酸クロライド、酪酸クロライド、オクチル酸クロライド、塩化ベンゾイル、ベンゼンスルホニルクロライド、ベンゼンスルフィニルクロライド、スルフィニルクロライド、ベンゼンホスホニルクロライドやそれらの置換体等の1官能性酸ハロゲン化物等が挙げられる。

[0120] また、メタノール、エタノール、プロパノール等の1官能脂肪族アルコールや、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート等のアクリル類を有する1官能アルコール、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-1-n-オクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロ-1-デカノール等のパーフルオロアルキルを有する1官能アルコール、シロキサンを有する1官能ア

ルコール等が挙げられる。

[0121] これらの分子量調節剤の中でも、分子量調節能が高く、かつ溶液安定性の点で好ましいのは、*o*、*m*、*p*－（*tert*－ブチル）フェノール、2，6－ジメチルフェノール誘導体、2－メチルフェノール誘導体である。特に好ましくは、*p*－（*tert*－ブチル）フェノール、2，3，6－トリメチルフェノール、2，3，5－トリメチルフェノールである。分子量調節剤の使用量は、任意の分子量を得るために調整することが可能であるが、通常ラジカル反応性基の当量以下が好ましい。

[0122] 重合後の洗浄方法は、例えば、ポリエステル樹脂等の溶液を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液；塩酸、硝酸、リン酸等の酸水溶液；水等で洗浄した後、静置分離、遠心分離等により分液する方法が挙げられる。洗浄後の樹脂溶液は、樹脂が不溶の水、アルコールその他有機溶媒中に析出させるか、樹脂の溶液を温水又は樹脂が不溶の分散媒中で溶媒を留去するか、加熱、減圧等により溶媒を留去することにより取り出してもよいし、スラリー状で取り出した場合は遠心分離器、濾過器等により固体を取り出すこともできる。

[0123] 取り出した樹脂の乾燥は、通常ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂の分解温度以下の温度で乾燥するが、好ましくは20℃以上、樹脂の熔融温度以下で乾燥することができる。このとき減圧下で乾燥することが好ましい。乾燥時間は残存溶媒等の不純物の純度が一定以下になるまでの時間以上行うことが好ましく、具体的には、残存溶媒が通常1000ppm以下、好ましくは300ppm以下、更に好ましくは100ppm以下になる時間以上乾燥する。

[0124] 溶液重合及び界面重合を組み合わせた製法の場合は、ラジカル反応性官能基含有モノマーが脂肪族性の水酸基の場合、フェノール性水酸基より反応性が落ちるため、界面重合のみでは導入が困難である。そのため、1段階目に溶液重合により脂肪族性の水酸基を反応させた後に、2段階目に界面重合により樹脂鎖を伸長させ、ラジカル反応性官能基含有ポリカーボネート樹脂、

ポリエステル樹脂が得られる。

[0125] (1 段目の溶液重合)

1 段目の溶液重合では、上記式 (10) のようなラジカル反応性基含有モノマーとホスゲン、ポリカーボネートオリゴマー、2 価カルボン酸クロリド等のクロロホルメート (酸クロリド) を溶解させ、トリエチルアミン等の塩基を添加し、反応させる。洗浄により塩基を除去した後に、溶液のままあるいは一度取り出して 2 段目の界面重合に使用する。

[0126] 1 段目の溶液重合は、前記溶液重合と同等の溶媒、塩基、反応温度、停止剤、洗浄方法が好ましい。反応時間は、30 分～10 時間が好ましく、十分な反応進行及び製造の効率の観点から 1～4 時間が更に好ましい。

[0127] (2 段目の界面重合)

界面重合法による製造は、例えばポリカーボネート樹脂の場合、アルカリ水溶液と、前記溶液重合した溶液を混合する。この際、触媒として、4 級アンモニウム塩もしくは 4 級ホスホニウム塩を存在させることも可能である。また、必要であれば追加の 2 価フェノールを添加させることも可能である。重合温度は 0℃～40℃の範囲、重合時間は 2 時間～20 時間の範囲であるのが生産性の点で好ましい。重合終了後、水相と有機相とを分離し、有機相中に溶解しているポリマーを公知の方法で、洗浄、回収することにより、目的とする樹脂が得られる。ポリエステル樹脂も同等の製法で製造することが可能である。

[0128] 界面重合法で用いられるアルカリ成分としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等を挙げることができる。

反応溶媒としては、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。

[0129] 触媒として用いられる 4 級アンモニウム塩もしくは 4 級ホスホニウム塩と

しては、例えば、トリブチルアミンやトリオクチルアミン等の3級アルキルアミンの塩酸、臭素酸、ヨウ素酸等の塩；ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリエチルオクタデシルホスホニウムブロマイド、N-ラウリルピリジニウムクロライド、ラウリルピコリニウムクロライド等が挙げられる。また、界面重合法においても、分子量調節剤を使用することができる。分子量調節剤としては、上記溶液重合で記載したものが挙げられる。

[0130] また、2価フェノールをアルカリ溶液中で酸化させないために、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイト（次亜硫酸ナトリウム）、二酸化硫黄、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも、酸化防止の効果及び環境負荷の低減からもヒドロサルファイトが特に好ましい。酸化防止剤の使用量としては、全2価フェノールに対して、0.01質量%以上、10.0質量%以下が好ましい。更に好ましくは0.1質量%以上、5質量%以下である。含有量が少なすぎると酸化防止効果が不十分な可能性があり、多すぎると樹脂中に残存してしまい電気特性に悪影響する場合がある。重合後の得られた樹脂の精製方法、乾燥方法は上記溶液重合で記載した条件を適用できる。

[0131] < B. 水酸基やアミノ基を有する（メタ）アクリレートオリゴマーを用いてポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の少なくとも一方と重合させ製造する方法 >

本発明のフッ素系樹脂用分散剤は、水酸基等の官能基を有する（メタ）アクリレートオリゴマーと、ホスゲン／2価フェノール、ポリカーボネートオリゴマー又は2価酸クロリド／2価フェノールと反応させることでも得ることが可能である。

[0132] 水酸基等の官能基を有するフッ素含有（メタ）アクリレートオリゴマーは、上記に記載した式（２）の元になる（メタ）アクリレートを水酸基等の官能基を有する連鎖移動剤と混合してラジカル反応による方法、上記式（１０）のような水酸基を有する（メタ）アクリレートと重合により得る方法等で得ることができる。水酸基等の官能基を有する連鎖移動剤の例としては、２－メルカプトエタノール、３－メルカプトプロパノール、４－メルカプトブタノール、５－メルカプトヘプタノール、６－メルカプトヘキサノール等が挙げられる。

[0133] また、チオグリコール酸などのカルボン酸基を有する連鎖移動剤を用い、オリゴマーの末端にカルボン酸を一度導入した後、他の官能基へ変換したり、カルボン酸と水酸基を有するエポキシ化合物と反応させて、該オリゴマーに水酸基を導入したりすることも可能である。更に、オリゴマーを製造する際に、他の（メタ）アクリレートモノマーを混合することも可能である。オリゴマーを得るためのラジカル反応は、上記に記載しているラジカル反応の条件と同等の条件を適用することができる。

[0134] 得られたオリゴマーをポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂に導入するには、上記した溶液重合や溶液重合と界面重合を組み合わせた製法により導入することが可能である。

[0135] ≪フッ素系樹脂及びその分散≫

本実施形態で用いるフッ素系樹脂粒子としては、４フッ化エチレン樹脂、３フッ化塩化エチレン樹脂、６フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、２フッ化２塩化エチレン樹脂及びそれらの重合体の中から１種あるいは２種以上を適宜選択するのが望ましい。特に、４フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

[0136] 前記フッ素系樹脂粒子の平均一次粒径は、通常０．１ μm以上、１．０ μm以下であり、更に好ましくは０．２ μm以上０．５ μm以下である。平均一次粒径が０．１ μm以上であると、分散時の凝集がより抑制される。一方、１．０ μm以下であると、画質欠陥がより抑制される。フッ素系樹脂の平

均一次粒径は、例えば、F P A R - 1 0 0 0（大塚電子株式会社製）による動的光散乱法や、マイクロトラック（日機装株式会社製）によるレーザー回折・散乱法により測定される。

[0137] フッ素系樹脂の分散する際に使用する本発明のフッ素系樹脂用分散剤の量は、フッ素系樹脂 1 0 0 質量部に対して、分散性の観点から 0. 5 質量部以上が好ましく、1. 0 質量部以上がより好ましい。一方で、分散剤の凝集抑止、塗膜にする際に他の結着樹脂との相分離による成膜性低下抑止の観点から 2 0 質量部以下が好ましく、1 0 質量部以下がより好ましい。

[0138] フッ素系樹脂を分散時に使用する溶媒としては非水系溶剤が好ましく、例として、キシレン、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、アニソール、ジメトキシエタン、1, 4 - ジオキサン、ジオキソラン、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、酢酸 n - アミル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート等のエステル溶剤；n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、シクロヘキサノール、2 - エチルヘキサノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール等のアルコール溶剤が挙げられる。

これらの中でも、フッ素系樹脂用分散剤の溶解性、電気特性の影響の観点から、トルエン、キシレン、アニソール、テトラヒドロフラン、アニソール、ジメトキシエタンが好ましい。これらの溶剤を、単独で使用してもよく、複数種混合して使用してもよい。

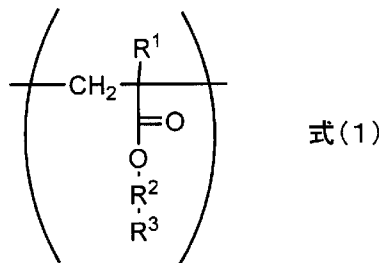
[0139] フッ素系樹脂の分散液の調製は、フッ素系樹脂、非水系液状媒体及び本発明のフッ素系樹脂用分散剤を混合した後に、超音波、ペイントシェーカー、ビーズミル、ボールミル、各種ミキサー、又は各種高圧湿式分散機等の分散

装置を用いて、フッ素系樹脂を分散させることにより行うことができる。

[0140] 《電子写真感光体》

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、前記感光層は、フッ素系樹脂及び下記式（１）で表される構造を含む重合体を含有するものである。

[0141] [化21]

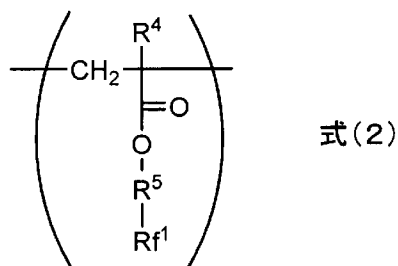


[0142] 式（１）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、単結合、エーテル部位を有していてもよい２価の炭化水素基又は置換基を有していてもよい２価のポリエーテル基を表す。 R^3 は、ポリカーボネート残基又はポリエステル残基を表す。

なお、 R^1 、 R^2 及び R^3 の具体例及び好ましい範囲は、前述のとおりである。

[0143] また、前記フッ素系樹脂及び上記式（１）で表される構造を含む重合体は、下記式（２）で表される構造を有することが好ましい。

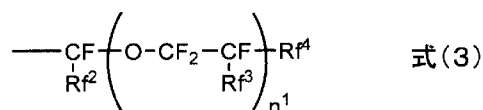
[0144] [化22]



[0145] 式（２）中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^5 は、単結合又はエーテル部位を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。 Rf^1 は、炭素数２～６の直鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数２～６の分岐鎖状のパーフ

ルオロアルキル基、炭素数 2 ～ 6 の脂環状のパーフルオロアルキル基及び下記式 (3) で表される基の群より選ばれる少なくとも 1 つの基を表す。

[0146] [化23]

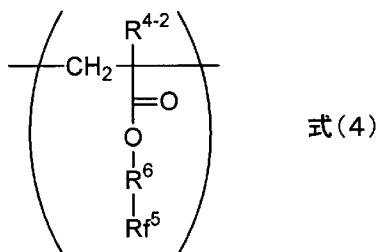


[0147] 式 (3) 中、 $\text{R}^{\text{f}2}$ 及び $\text{R}^{\text{f}3}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。 $\text{R}^{\text{f}4}$ は、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状のパーフルオロアルキル基又は炭素数 1 ～ 6 の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。 n^1 は、1 ～ 3 の整数を表す。

[0148] なお、 R^4 、 R^5 、 $\text{R}^{\text{f}2}$ 、 $\text{R}^{\text{f}3}$ 、 $\text{R}^{\text{f}4}$ 及び n^1 の具体例及び好ましい範囲は、前述のとおりである。

また、前記式 (2) で表される構造は、下記式 (4) で表される構造であることが好ましい。

[0149] [化24]



[0150] 式 (4) 中、 R^{4-2} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 は、 $\text{---(CH}_2\text{)}_{n^4}\text{---}$ で表される 2 価の基を表す。 n^4 は、1 ～ 4 の整数を表す。 $\text{R}^{\text{f}5}$ は、炭素数 2 ～ 6 の直鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。

[0151] R^{4-2} は、重合時の反応性の観点から、水素原子が好ましい。

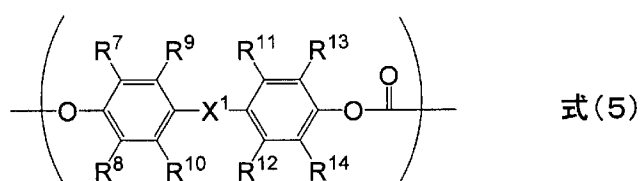
R^6 としては、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。これらの中でも、重合反応の反応性および合成の簡便性の観点から、メチレン基、エチレン基が好ましい。

[0152] $\text{R}^{\text{f}5}$ としては、具体的にはパーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル

基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基が挙げられる。これらの中でも、フッ素系樹脂分散液の安定性の観点から、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基が好ましい。

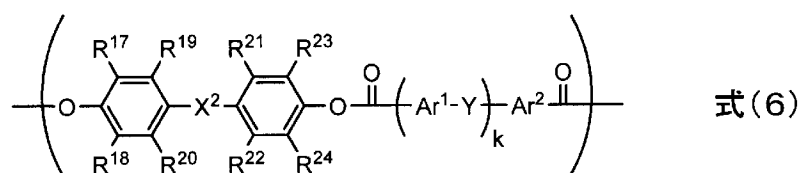
[0153] さらに、前記式（１）で表される構造中の R^3 は、下記式（５）で表される構造又は下記式（６）で表される構造を有することが好ましい。

[0154] [化25]



[0155] 式（５）中、 $R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^1 は、単結合、 $-CR^{15}R^{16}-$ 、酸素原子、 CO 又は硫黄原子を表す。また R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１２の芳香族基、又は、 R^{15} 及び R^{16} は、 R^{15} と R^{16} とが結合して形成される炭素数５～１０の置換基を有していてもよいシクロアルキリデン基を表す。

[0156] [化26]



[0157] 式（６）中、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^2 は、単結合、 $-CR^{25}R^{26}-$ 、酸素原子、 CO 又は硫黄原子を表す。また R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１２の芳香族基、又は、 R^{25}

及び R^{26} は、 R^{25} と R^{26} とが結合して形成される炭素数5～10の置換基を有していてもよいシクロアルキリデン基を表す。 A_{r1} 及び A_{r2} 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又はシクロヘキシレン基を表す。 Y は、単結合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 k は0～1の整数を表す。

[0158] なお、 $R^7 \sim R^{26}$ 、 X^1 、 X^2 、 A_{r1} 及び A_{r2} の具体例及び好ましい範囲は、前述のとおりである。

[0159] 前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造を含む重合体において、式(1)で表される構造の含有量は、溶解性の観点から、20質量%以上70質量%以下であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上60質量%以下、さらに好ましくは35質量%以上55質量%以下である。

[0160] また、前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造を含む重合体の重量平均分子量は、フッ素系樹脂分散液の安定性の観点から、5,000以上100,000以下であることが好ましく、より好ましくは10,000以上80,000以下、さらに好ましくは15,000以上50,000以下である。

[0161] 前記式(1)で表される構造を含む重合体の含有量は、前記フッ素系樹脂100質量部に対して、電気特性の観点から、0.5質量部以上20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは1.0質量部以上15質量部以下、さらに好ましくは3.0質量部以上10質量部以下である。

[0162] <導電性支持体>

導電性支持体について特に制限は無いが、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（酸化インジウム酸化錫）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比率で併用して

もよい。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を用いてもよい。

[0163] 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よい。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ことが好ましい。

支持体表面は、平滑であってもよいし、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よい。また、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もよい。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。

[0164] <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よい。下引き層としては、樹脂、及び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よい。下引き層には、公知の酸化防止剤等、顔料粒子、樹脂粒子等を含有させて用いてもよい。その膜厚は、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0.01 μm 以上、好ましくは0.1 μm 以上、また、通常30 μm 以下、好ましくは20 μm 以下である。

[0165] 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、酸化ジルコニウム、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。これらは一種の粒子を単独で用いてもよいし、複数の種類の粒子を混合して用いてもよい。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、酸化ジルコニウム、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よい。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よい。

[0166] 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、10 nm以上100 nm以下が好ましく、特に10 nm以上50 nm以下が好ましい。この平均一次粒径は、TEM (Transmission Electron Microscope) 写真等から得ることができる。

[0167] 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、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、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、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、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。

[0168] これらは単独で用いてもよく、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よい。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、塗布性を表すことから好ましい。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事が好ましい。

[0169] <感光層>

感光層の具体的な構成としては、例えば、導電性支持体上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層と電荷輸送物質及び結着樹脂を主成分とする電荷輸送層とを積層した積層型感光体；導電性支持体上に、電荷輸送物質及び結着樹脂を含有する層中に電荷発生物質を分散させた感光層を有する分散型（単層型）感光体等が挙げられる。また、感光体の最表面に保護層を有してもよい。前記フッ素系樹脂粒子及びフッ素系樹脂用分散剤は、通常、最表面層に用いられ、積層型感光体の場合は電荷輸送層への使用が好ましく、単層の場合は単層への使用が好ましく、保護層を有する感光体の場合は保護層への使用が好ましい。

[0170] 感光層の形式としては、電荷発生物質と電荷輸送物質とが同一層に存在し、結着樹脂中に分散された単層型と、電荷発生物質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が結着樹脂中に分散された電荷輸送層の二層からなる機能分離型（積層型）とが挙げられるが、何れの形式であってもよい。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、最も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。

[0171] [電荷発生層－積層型]

積層型感光体（機能分離型感光体）の場合、電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂で結着することにより形成される。その膜厚は通常0.1 μm 以上、好ましくは0.15 μm 以上、また、通常10 μm 以下、好ましくは0.6 μm 以下の範囲である。

[0172] 電荷発生物質としては、セレンウム及びその合金、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、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。

[0173] 電荷発生物質として無金属フタロシアニン化合物、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、またモノアゾ、ジアゾ、トリシ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450nm、400nm近辺の波長を有するレーザー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。

[0174] 電荷発生物質として有機顔料を使用する場合、特にフタロシアニン顔料又はアゾ顔料が好ましい。フタロシアニン顔料は、比較的長波長のレーザー光に対して高感度の感光体が得られる点で、また、アゾ顔料は、白色光及び比較的短波長のレーザー光に対し十分な感度を持つ点で、それぞれ優れている。

[0175] 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、 τ 型無金属

フタロシアニン、A型（別称 β 型）、B型（別称 α 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、I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 -オキソーガリウムフタロシアニン二量体、I型等の μ -オキソーアルミニウムフタロシアニン二量体が好適である。

[0176] また、これらフタロシアニンの中でも、A型（別称 β 型）、B型（別称 α 型）、及び粉末X線回折の回折角 2θ （ $\pm 0.2^\circ$ ）が 27.1° 、もしくは 27.3° に明瞭なピークを表すことを特徴とするD型（Y型）チタニルフタロシアニン、I型クロロガリウムフタロシアニン、V型及び 28.1° に最も強いピークを有すること、また 26.2° にピークを持たず 28.1° に明瞭なピークを有し、かつ 25.9° の半値幅 W が $0.1^\circ \leq W \leq 0.4^\circ$ 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 μ -オキソーガリウムフタロシアニン二量体等が特に好ましい。これらの中でも、D型（Y型）チタニルフタロシアニンが良好な感度を表すため好ましい。

[0177] 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置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・磨砕処理・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、日本国特開平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砕、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。

[0178] 電荷発生層に用いる結着樹脂は特に制限されないが、例としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラルの一部がホル

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、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、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よく、2種類以上を任意の組み合わせで混合して用いてもよい。

[0179] 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）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。

[0180] [電荷輸送層-積層型]

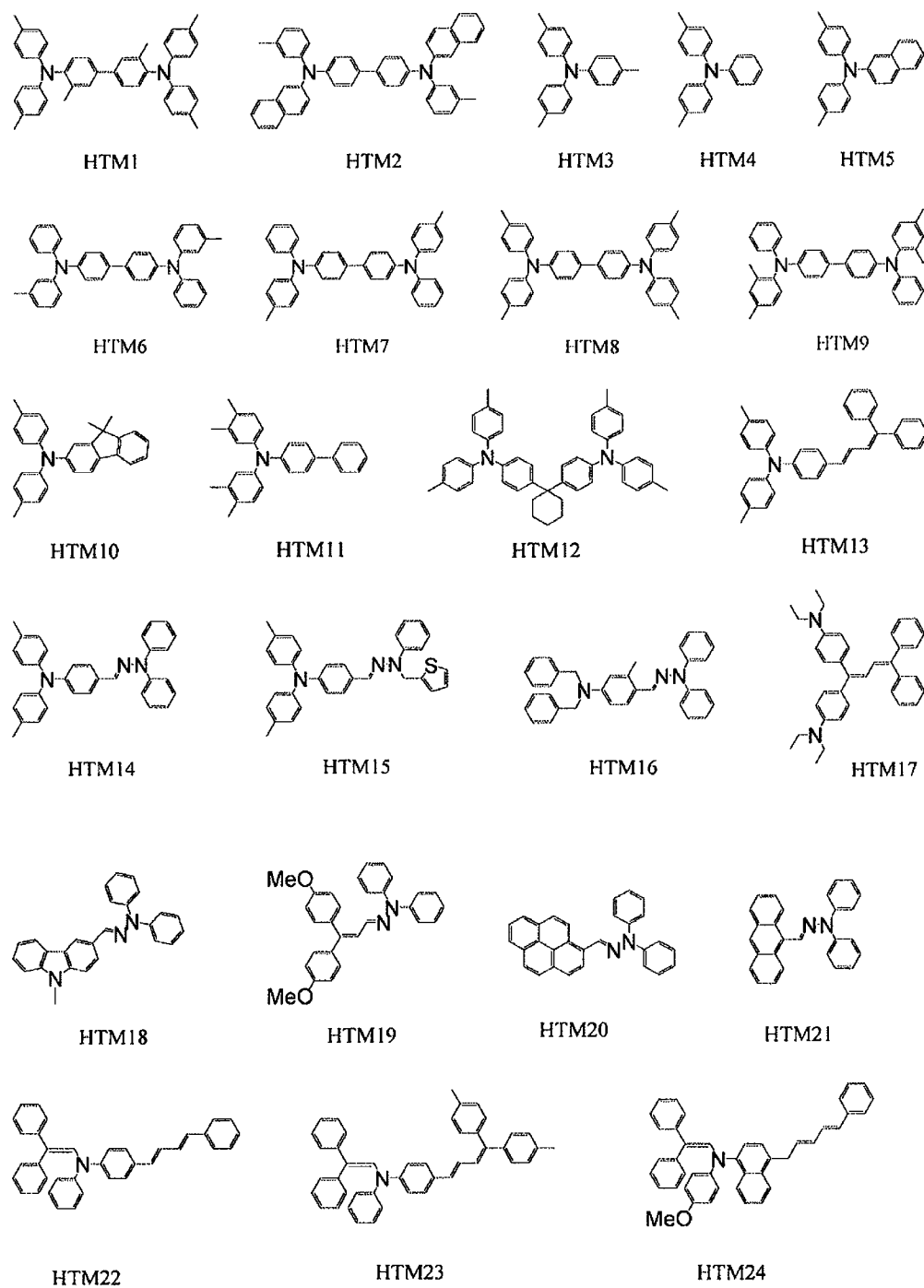
積層型感光体の電荷輸送層は、電荷輸送物質を含有するとともに、通常は結着樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。電荷輸送層は、単一の層から成ってもよいし、構成成分あるいは組成比の異なる複数の層を重ねたものでもよい。その膜厚は、通常、5 μm ~ 50 μm 、好ましくは10 μm ~ 45 μm である。

[0181] 電荷輸送物質としては特に限定されず、任意の物質を用いることが可能で

ある。電荷輸送物質の例としては、2，4，7-トリニトロフルオレノン等の芳香族ニトロ化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、ジフェノキノン等のキノン化合物等の電子吸引性物質、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、イミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体及びこれらの化合物の複数種が結合したもの、あるいはこれらの化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体等の電子供与性物質等が挙げられる。これらの中でも、カルバゾール誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体、及びこれらの化合物の複数種が結合したものが好ましい。これらの電荷輸送物質は単独で用いてもよいし、いくつかを混合してもよい。電荷輸送物質の好適な構造の具体例を以下に表す。

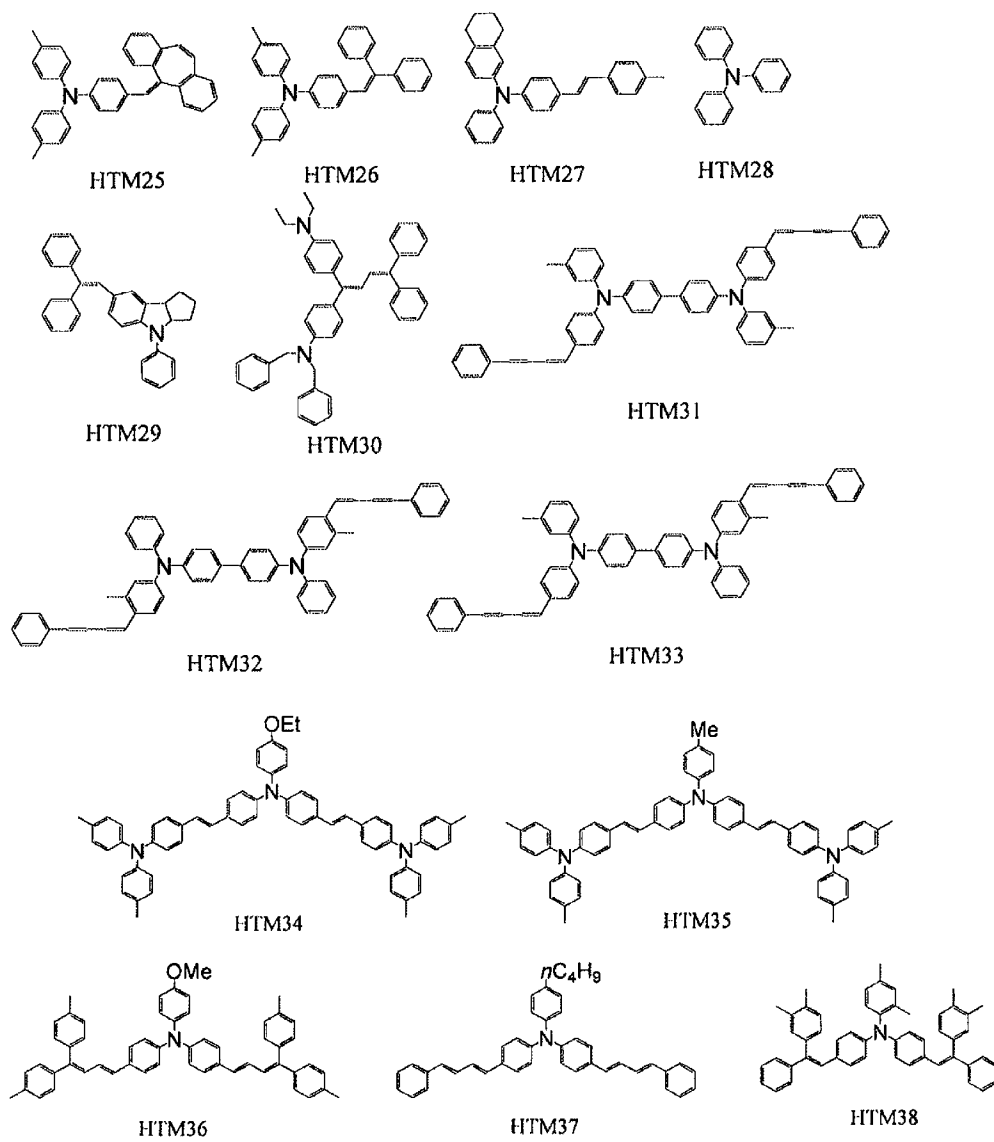
[0182]

[化27]



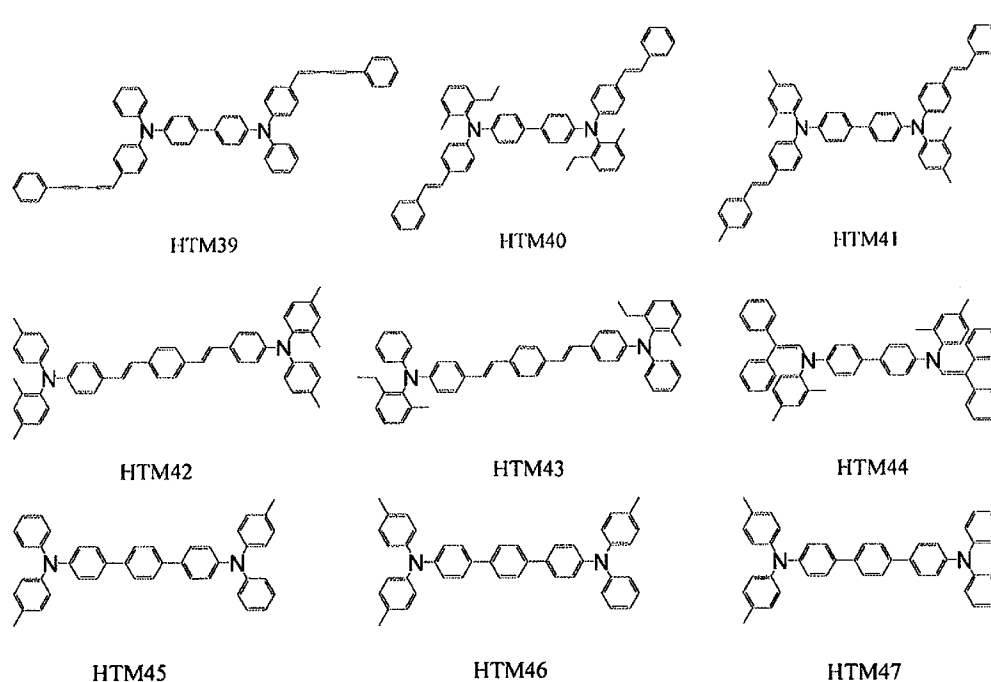
[0183]

[化28]



[0184]

[化29]

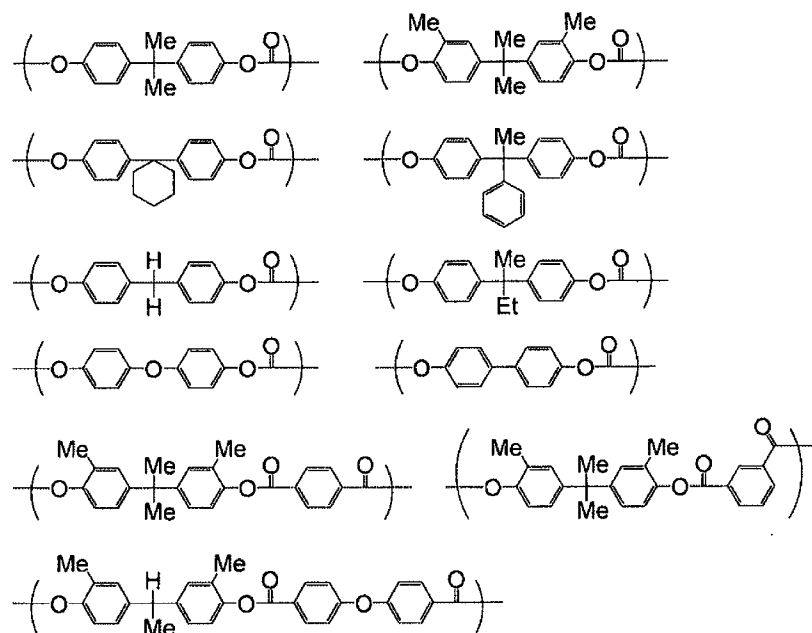


[0185] 電荷輸送層は、電荷輸送物質などを結着樹脂により結着することにより形成される。結着樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルポリカーボネート、ポリスルホン、フェノキシ、エポキシ、シリコン樹脂等の熱可塑性樹脂や種々の熱硬化性樹脂などが挙げられる。これら樹脂の中でも、感光体としての光減衰特性、機械強度の面から、ポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂が好ましい。

[0186] 前記結着樹脂に好適な繰り返し構造単位的具体例を以下に示す。これら具体例は例示のために示したものであり、本発明の趣旨に反しない限りはいかなる公知の結着樹脂を混合して用いてもよい。

[0187]

[化30]



[0188] 結着樹脂の粘度平均分子量は、機械的強度の観点から、通常20,000以上、好ましくは30,000以上、より好ましくは40,000以上、更に好ましくは50,000以上、また、感光層形成のための塗布液作成の観点から、通常150,000以下、好ましくは120,000以下、より好ましくは100,000以下である。

[0189] 結着樹脂全体と電荷輸送物質との割合としては、通常同一層中の結着樹脂100質量部に対して電荷輸送物質を10質量部以上の比率で使用する。中でも、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30質量部以上がより好ましい。一方、通常電荷輸送物質を150質量部以下、感光層の熱安定性の観点から120質量部以下の比率で使用する。中でも、電荷輸送物質と結着樹脂との相溶性の観点から100質量部以下が好ましく、耐摩耗性の観点から80質量部以下がより好ましい。

[0190] 電荷輸送層に含まれるフッ素系樹脂の種類は、《フッ素系樹脂及びその分散》で挙げたものと同様のものが使用できる。電荷輸送層に含まれるフッ素系樹脂の含有量は、結着樹脂100質量部に対して、通常1質量部以上であ

り、すべり性及び耐摩耗性の観点から、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。一方で、通常30質量部以下であり、塗布液の安定性及び電気特性の観点から、25質量部以下がより好ましい。

[0191] 電荷輸送層に含まれるフッ素系樹脂用分散剤の含有量は結着樹脂100質量部に対して、通常0.01質量部以上であり、分散性の観点から、0.05質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。一方で、通常3質量部以下であり、電気特性の観点から、2質量部以下がより好ましい。

[0192] 尚、電荷輸送層には成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性等を向上させるために周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、染料、顔料、レベリング剤等の添加剤を含有させてもよい。酸化防止剤の例としては、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。また染料、顔料の例としては、各種の色素化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

[0193] <単層型感光層>

単層型感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質に加えて、積層型感光体の電荷輸送層と同様に、膜強度確保のために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。電荷輸送物質として、正孔輸送物質と電子輸送物質を併用することが好ましい。正孔輸送物質としては、〔電荷輸送層－積層型〕で例示した電荷輸送物質が使用でき、電子輸送物質としては、ジフェノキノン系化合物やジナフトキノ系化合物が使用できる。

[0194] 電荷発生物質、電荷輸送物質、フッ素系樹脂及び結着樹脂の種類並びにこれらの使用比率は、積層型感光体の電荷輸送層について説明時に記載したものと同様である。これらの電荷輸送物質及び結着樹脂からなる電荷輸送媒体中に、更に電荷発生物質が分散される。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 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以下の範囲とする。

[0195] 単層型感光層内に分散される電荷発生物質の量は、少な過ぎると十分な感度が得られない一方で、多過ぎると帯電性の低下、感度の低下等の弊害があることから、単層型感光層全体に対して通常0.5質量%以上、好ましくは1質量%以上、また、通常50質量%以下、好ましくは20質量%以下の範囲で使用される。

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質量部以下である。

[0196] 単層型感光層の膜厚は、通常5 μm 以上、好ましくは10 μm 以上、また、通常100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下の範囲である。この場合にも、成膜性、可撓性、機械的強度等を改良するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定性向上のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイルその他の添加剤が添加されていてもよい。

[0197] <その他の機能層>

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よい。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、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無機化合物の粒子を、表面層に含有させてもよい。或いは、これらの樹脂や粒子を含む層を新たに表面層として形成してもよい。更に必要に応じて、バリアー層、接着層、ブロッキング層等の中間層、透明絶縁層等、電気特性、機械特性の改良のための層を有していてもよい。

[0198] <各層の形成方法>

これらの感光体を構成する各層は、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、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。

[0199] 塗布液の作製に用いられる溶媒又は分散媒に特に制限は無いが、具体例としては、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、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、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。これらの溶剤の中で、環境配慮の観点から非ハロゲン系溶剤が好ましく、溶解性の観点から、トルエン、キシレン、アニソール、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンが特に好ましい。これらは何れか1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0200] 溶媒又は分散媒の使用量は特に制限されないが、各層の目的や選択した溶媒・分散媒の性質を考慮して、塗布液の固形分濃度や粘度等の物性が所望の範囲となるように適宜調整するのが好ましい。

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、塗布液の粘度を通常10cps以上、好ましくは50cps以上、また、通常

500 cps 以下、好ましくは400 cps 以下の範囲とする。

[0201] 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、通常0.01 cps 以上、好ましくは0.1 cps 以上、また、通常20 cps 以下、好ましくは10 cps 以下の範囲とする。

[0202] 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。

[0203] 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なってもよい。

[0204] <画像形成装置>

次に、本発明の電子写真感光体を用いた画像形成装置（本発明の画像形成装置）の実施の形態について、装置の要部構成を表す図1を用いて説明する。但し、実施の形態は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意に変形して実施することができる。

[0205] 図1に表すように、画像形成装置は、電子写真感光体1、帯電装置2、露光装置3及び現像装置4を備えて構成され、更に、必要に応じて転写装置5、クリーニング装置6及び定着装置7が設けられる。

電子写真感光体1は、上述した本発明の電子写真感光体であれば特に制限はないが、図1ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この電子写真感光体1の外周面に沿って、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及びクリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

[0206] なお、電子写真感光体 1 を、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5、クリーニング装置 6、及び定着装置 7 のうち 1 つ又は 2 つ以上と組み合わせて、一体型のカートリッジ（以下適宜「電子写真感光体カートリッジ」という）として構成し、この電子写真感光体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。この場合、例えば電子写真感光体 1 やその他の部材が劣化した場合に、この電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することにより、画像形成装置の保守・管理が容易となる。

実施例

[0207] 以下に、本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0208] [(メタ) アクリレート含有樹脂の製造]

<製造例 1>オリゴマー溶液 1 の調製

窒素雰囲気下、攪拌しながら溶解槽に、脱塩水（24.52 kg）、25 質量%水酸化ナトリウム水溶液（7.69 kg）、ハイドロサルファイトナトリウム（5.68 g）、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン（2.5 kg）（以下、BP-1 と言う）、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン（2.53 kg）（以下、BP-2 と言う）を加え、均一に溶解させた（以後、アルカリ水溶液 A と言う）。

[0209] 段差をつけた 3 つの反応槽（1.8 L、1.8 L、4.5 L の内容積を持つ各反応槽）を備えた連続流れ攪拌槽反応容器（CSTR 反応容器、continuous-flow stirred tank reactor）に、以下の条件となるように連続添加し、所定時間反応を行った。反応後の液体を静置し、有機相と水相とに分離させ、有機相であるオリゴマー溶液 1 を得た。

[0210] 第1反応槽（内部温度35℃）

- ・上記アルカリ水溶液A（7858ml／時）
- ・ジクロロメタン（325ml／時）
- ・ガス状ホスゲン（10.6g／分）

第2反応槽（内部温度30℃）

- ・16質量% p-tert-ブチルフェノールのジクロロメタン溶液（109ml／時）

第3反応槽（内部温度30℃）

- ・2質量% トリエチルアミン水溶液（16.8ml／時）

[0211] 上記オリゴマー溶液1の分析値は以下の通りである。

- ・オリゴマー濃度（蒸発乾固させて測定した）：22.5質量%
- ・末端クロロホルメート基濃度（オリゴマー溶液をジクロロメタンで希釈した後、アニリンと純水を添加し、フェノールフタレインを指示薬として、0.2規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定し測定した）：0.39規定
- ・末端フェノール性水酸基濃度（オリゴマー溶液をジクロロメタンで希釈した後、四塩化チタン、酢酸溶液を加え発色させ、分光光度計（株式会社島津製作所製、「UV-1200」を使用した。以下同様。）を用い、546nmの波長で吸光度を測定した）：0.10規定

[0212] <製造例2>オリゴマー溶液2の調製

窒素雰囲気下、攪拌しながら溶解槽に、脱塩水（27.75kg）、25質量%水酸化ナトリウム水溶液（3.58kg）、ヒドロサルファイトナトリウム（2.26g）、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（2.0kg）を加え、均一に溶解させた（以後、アルカリ水溶液Bと呼ぶ）。製造例1と同様のCSTR反応容器に、以下の条件となるように連続添加し、所定時間反応を行った。反応後の液体を静置し、有機相と水相とに分離させ、有機相であるオリゴマー溶液2を得た。

[0213] 第1反応槽（内部温度35℃）

- ・上記アルカリ水溶液B（8835ml／時）

- ・ジクロロメタン（2276 ml / 時）

- ・ガス状ホスゲン（6.4 g / 分）

第2反応槽（内部温度30℃）

- ・16質量% p-tert-ブチルフェノールのジクロロメタン溶液（17.3 ml / 時）

[0214] 上記オリゴマー溶液2の分析値は以下の通りである。

- ・オリゴマー濃度（蒸発乾固させて測定）：18.3質量%

- ・末端クロロホルメート基濃度（オリゴマー溶液をジクロロメタンで希釈した後、アニリンと純水を添加し、フェノールフタレインを指示薬として、0.2規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定し測定した）：0.44規定

- ・末端フェノール性水酸基濃度（オリゴマー溶液をジクロロメタンで希釈した後、四塩化チタン、酢酸溶液を加え発色させ、分光光度計を用い、546 nmの波長で吸光度を測定した）：0.01規定以下

[0215] <製造例3>（メタ）アクリレート含有ポリカーボネート樹脂（PC-1）の製造

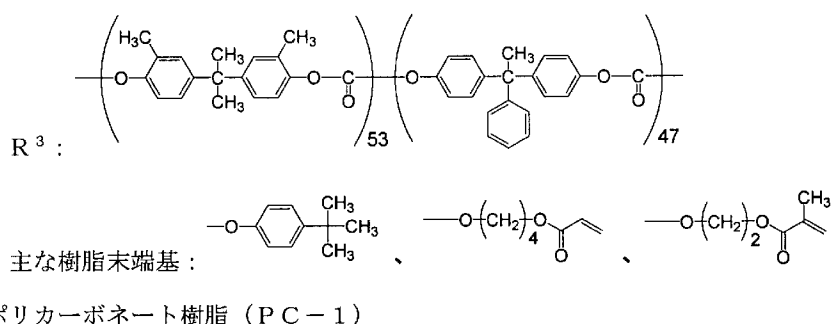
窒素置換した500 ml 4つ口反応容器に上記オリゴマー溶液1（118.34 g）、4-ヒドロキシブチルアクリレート（0.69 g：東京化成工業株式会社製）（以下、4HBA）と2-ヒドロキシエチルメタクリレート（0.62 g：東京化成工業株式会社製）（以下、2HEMA）を秤取り、均一に混合させた。

[0216] 続いて、トリエチルアミン（1.94 g：東京化成工業株式会社製）とジクロロメタン（10 ml）との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下した。反応温度10℃で1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（60 ml）添加し希釈した後、反応溶液を0.1規定塩酸（100 ml）にて洗浄を2回行い、更に、脱塩水（100 ml）にて洗浄を行い、洗浄後の有機層は500 mlの4つ口反応容器に移送した。反応槽の外温を10℃に保ち洗浄後の有機層を攪拌しながら、別途調製した水酸化ナトリウム（1.53 g）、脱塩水（112 ml）、トリエチルアミン（0.024 g）

の混合溶液を添加した。

[0217] その後、2時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン（50 ml）で希釈した後、撹拌を停止し30分間静置した後に有機層を分離した。この有機層を0.1規定塩酸（157 ml）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（157 ml）にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール（1600 ml）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に（メタ）アクリレート含有ポリカーボネート樹脂（PC-1）を得た。得られたポリカーボネート樹脂の重量平均分子量（Mw）は29,100であった。得られたポリカーボネート樹脂（PC-1）の構造式を以下に示す。

[0218] [化31]



[0219] [重量平均分子量（Mw）の測定方法]

異なる分子量の分子を分離できるゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（カラムは東ソー株式会社製で製品名TSK GEL GMH_xL、温度40℃、溶出溶媒はTHF）で、製造したサンプルを分子量ごとに溶出し、分子量分布を求めた。予め分子量既知のポリスチレン標準物質から校正曲線を得ておき、このポリカーボネート樹脂の分子量分布と比較して、ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量（Mw）を求めた。

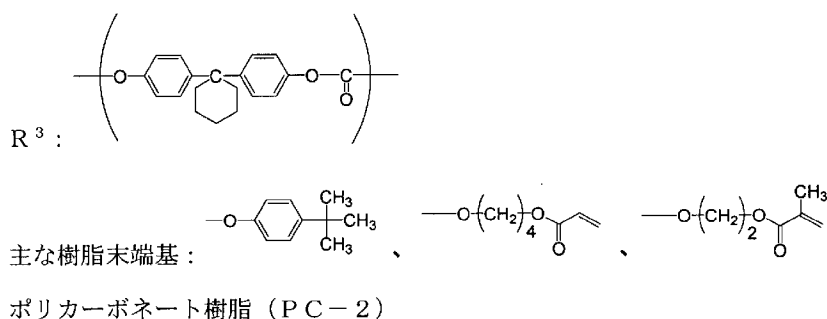
[0220] <製造例4>（メタ）アクリレート含有ポリカーボネート樹脂（PC-2）の製造

窒素置換した500 ml 4つ口反応容器に上記オリゴマー溶液2（150.26 g）、4HBA（2.00 g）、2HEMA（0.31 g）とp-tert-ブチルフェノール（0.50 g）を秤取り、均一に混合させた。続

いて、トリエチルアミン（2.16g）とジクロロメタン（10ml）との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下した。反応温度10℃で1.5時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン（60ml）添加し希釈した後、反応溶液を0.1規定塩酸（120ml）にて洗浄を2回行い、更に、脱塩水（120ml）にて洗浄を行い、洗浄後の有機層は500mlの4つ口反応容器に移送した。反応槽の外温を10℃に保ち洗浄後の有機層を撹拌しながら、別途調製した水酸化ナトリウム（3.40g）、脱塩水（108ml）、トリエチルアミン（0.037g）の混合溶液を添加した。

[0221] その後、2時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン（50ml）で希釈した後、撹拌を停止し30分間静置した後に有機層を分離した。この有機層を0.1規定塩酸（157ml）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（157ml）にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール（1600ml）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に（メタ）アクリレート含有ポリカーボネート樹脂（PC-2）を得た。得られたポリカーボネート樹脂の重量平均分子量（Mw）は20,300であった。得られたポリカーボネート樹脂（PC-2）の構造式を以下に示す。

[0222] [化32]



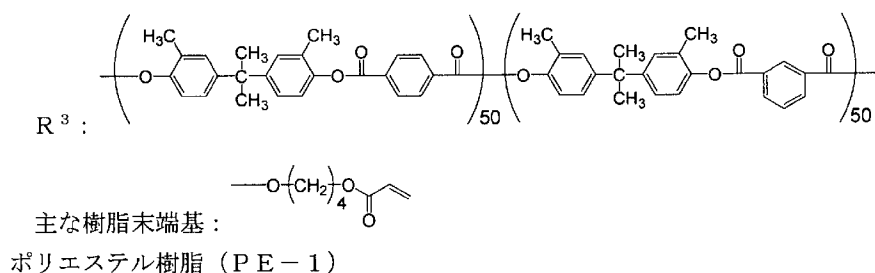
[0223] <製造例5>（メタ）アクリレート含有ポリエステル樹脂（PE-1）の製造

500ml 4つ口反応容器に4HBA（1.21g）、テレフタロイルクロリド（6.56g：東京化成工業株式会社製）（以下、TPACL）及びイソフタロイルクロリド（6.56g：東京化成工業株式会社製）（以下、

IPACL)を秤取り、ジクロロメタン(50ml)を添加し、溶解させた。続いて、トリエチルアミン(1.15g)とジクロロメタン(10ml)との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下し、反応温度15～20℃で1時間攪拌を続けた。反応容器内にBP-1(15.37g)を添加した後、別途調製したトリエチルアミン(13.00g)、ジクロロメタン(70ml)溶液を20分かけて滴下した。30分攪拌をしたジクロロメタン(70ml)で希釈した後、攪拌を4時間続けた。別途用意した容器内に脱塩水(160ml)を加え攪拌しているところへ、上記反応溶液を添加し、30分攪拌することにより水洗を行った。

[0224] その後、有機層を分離し、この有機層を0.2規定塩酸(160ml)にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水(160ml)にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール(1800ml)に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に(メタ)アクリレート含有ポリエステル樹脂(PE-1)を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は15,800であった。ポリエステル樹脂(PE-1)の構造式を以下に示す。

[0225] [化33]



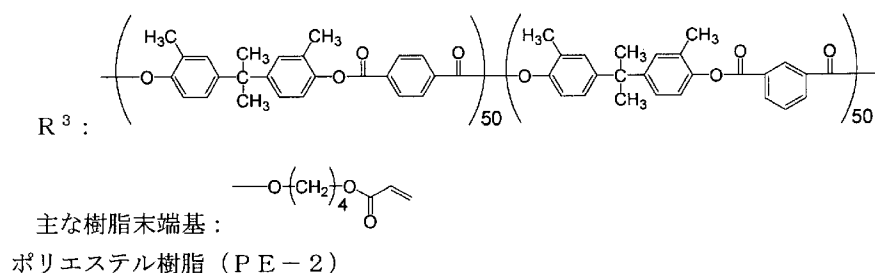
[0226] <製造例6> (メタ)アクリレート含有ポリエステル樹脂(PE-2)の製造

500ml4つ口反応容器に4HBA(2.04g)、TPACL(6.54g)及びIPACL(6.54g)を秤取り、ジクロロメタン(50ml)を添加し、溶解させた。続いて、トリエチルアミン(1.90g)とジクロロメタン(10ml)との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5

分かけて滴下し、反応温度 15～20℃で1時間攪拌を続けた。反応容器内にBP-1 (14.57 g) を添加した後、別途調製したトリエチルアミン (12.20 g)、ジクロロメタン (70 ml) 溶液を20分かけて滴下した。30分攪拌をしたジクロロメタン (70 ml) で希釈した後、攪拌を4時間続けた。別途用意した容器内に脱塩水 (160 ml) を加え攪拌しているところへ、上記反応溶液を添加し、30分攪拌することにより水洗を行った。

[0227] その後、有機層を分離し、この有機層を0.2規定塩酸 (160 ml) にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水 (160 ml) にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール (1800 ml) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に(メタ)アクリレート含有ポリエステル樹脂(PE-2)を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は9,700であった。ポリエステル樹脂(PE-2)の構造式を以下に示す。

[0228] [化34]



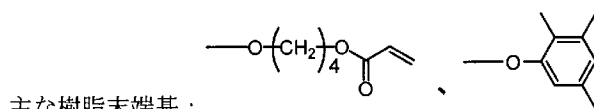
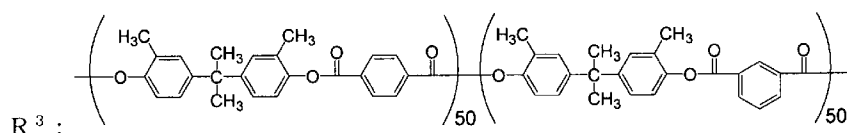
[0229] <製造例7> (メタ)アクリレート含有ポリエステル樹脂(PE-3)の製造

500 ml 4つ口反応容器に4HBA (1.21 g)、2,3,5-トリメチルフェノール (0.38 g)、TPACL (6.60 g) 及びIPACL (6.60 g) を秤取り、ジクロロメタン (50 ml) を添加し、溶解させた。続いて、トリエチルアミン (1.50 g) とジクロロメタン (10 ml) との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下し、反応温度 15～20℃で1時間攪拌を続けた。反応容器内にBP-1 (15.1

1 g) を添加した後、別途調製したトリエチルアミン (12.90 g)、ジクロロメタン (70 ml) 溶液を20分かけて滴下した。30分攪拌をしたジクロロメタン (70 ml) で希釈した後、攪拌を4時間続けた。別途用意した容器内に脱塩水 (160 ml) を加え攪拌しているところへ、上記反応溶液を添加し、30分攪拌することにより水洗を行った。

[0230] その後、有機層を分離し、この有機層を0.2規定塩酸 (160 ml) にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水 (160 ml) にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール (1800 ml) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に (メタ) アクリレート含有ポリエステル樹脂 (PE-3) を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量 (Mw) は11,400であった。ポリエステル樹脂 (PE-3) の構造式を以下に示す。

[0231] [化35]



主な樹脂末端基：

ポリエステル樹脂 (PE-3)

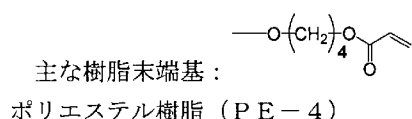
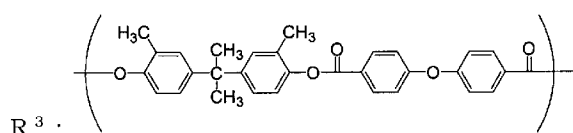
[0232] <製造例8> (メタ) アクリレート含有ポリエステル樹脂 (PE-4) の製造

500 ml 4つ口反応容器に4HBA (1.04 g)、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロリド (15.40 g：イハラニッケイ化学工業株式会社製) を秤取り、ジクロロメタン (50 ml) を添加し、溶解させた。続いて、トリエチルアミン (0.84 g) とジクロロメタン (10 ml) との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下し、反応温度15～20℃で1時間攪拌を続けた。反応容器内にBP-1 (12.37 g) を添加した後、別途調製したトリエチルアミン (10.55 g)、ジ

クロロメタン（70 ml）溶液を20分かけて滴下した。30分撹拌をしたジクロロメタン（70 ml）で希釈した後、撹拌を4時間続けた。別途用意した容器内に脱塩水（160 ml）を加え撹拌しているところへ、上記反応溶液を添加し、30分撹拌することにより水洗を行った。

[0233] その後、有機層を分離し、この有機層を0.2規定塩酸（160 ml）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（160 ml）にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール（1800 ml）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に（メタ）アクリレート含有ポリエステル樹脂（PE-4）を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）は19,300であった。ポリエステル樹脂（PE-4）の構造式を以下に示す。

[0234] [化36]



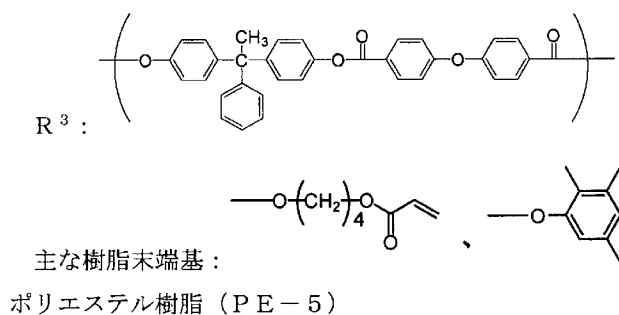
[0235] <製造例9>（メタ）アクリレート含有ポリエステル樹脂（PE-5）の製造

1000 ml 4つ口反応容器に4HBA（4.84 g）、2,3,5-トリメチルフェノール（1.52 g）、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（58.20 g）を秤取り、ジクロロメタン（200 ml）を添加し、溶解させた。続いて、トリエチルアミン（5.40 g）とジクロロメタン（10 ml）との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下し、反応温度15～20℃で1時間撹拌を続けた。反応容器内に1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン（50.00 g）を添加した後ジクロロメタン（200 ml）で希釈を行った。続いて、別途調製したトリエチルアミン（37.90 g）、ジクロロメタン（1

00 ml) 溶液を30分かけて滴下した。30分攪拌をしたジクロロメタン (250 ml) で希釈した後、攪拌を4時間続けた。別途用意した容器内に脱塩水 (600 ml) を加え攪拌しているところへ、上記反応溶液を添加し、30分攪拌することにより水洗を行った。

[0236] その後、有機層を分離し、この有機層を0.2規定塩酸 (600 ml) にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水 (600 ml) にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、メタノール (5000 ml) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に (メタ) アクリレート含有ポリエステル樹脂 (PE-5) を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量 (Mw) は11,000であった。ポリエステル樹脂 (PE-5) の構造式を以下に示す。

[0237] [化37]



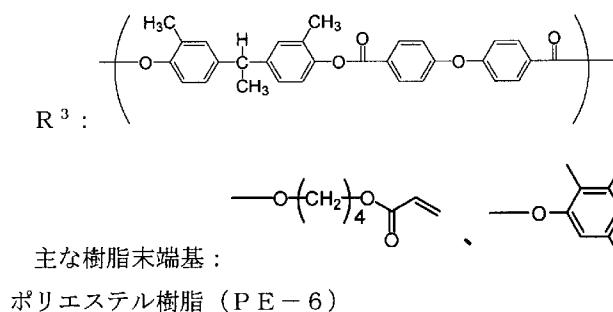
[0238] <製造例10> (メタ) アクリレート含有ポリエステル樹脂 (PE-6) の製造

500 ml 4つ口反応容器に4HBA (1.00 g)、2,3,5-トリメチルフェノール (0.95 g)、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド (15.76 g) を秤取り、ジクロロメタン (50 ml) を添加し、溶解させた。続いて、トリエチルアミン (1.83 g) とジクロロメタン (10 ml) との混合溶液を10℃へ冷却した反応容器内へ5分かけて滴下し、反応温度15～20℃で1時間攪拌を続けた。反応容器内に1,1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン (11.16 g) を添加し、別途調製したトリエチルアミン (9.90 g)、ジクロロメタ

ン（70 ml）溶液を20分かけて滴下した。30分撹拌をしたジクロロメタン（70 ml）で希釈した後、撹拌を4時間続けた。別途用意した容器内に脱塩水（160 ml）を加え撹拌しているところへ、上記反応溶液を添加し、30分撹拌することにより水洗を行った。

[0239] その後、有機層を分離し、この有機層を0.2規定塩酸（160 ml）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（160 ml）にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層を、ジクロロメタン（100 ml）で希釈した後、メタノール（1800 ml）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の末端に（メタ）アクリレート含有ポリエステル樹脂（PE-6）を得た。得られたポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）は12,400であった。ポリエステル樹脂（PE-6）の構造式を以下に示す。

[0240] [化38]



[0241] [パーフルオロアルキルアクリレート重合体の製造]

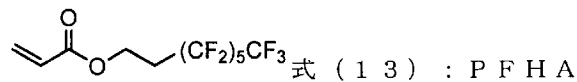
<製造例11>ポリアクリレート-ポリカーボネート重合体（重合体1）の製造

50 ml 4つ口反応容器に製造例3で製造したポリカーボネート樹脂（PC-1）（0.65 g）、下記式（13）の構造を有する2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート（0.35 g：東京化成工業株式会社製）（以下、PFHA）及びアニソール（3.00 ml）を添加し、窒素雰囲気下、115℃に加熱し撹拌させた。

[0242] そこに、重合開始剤である過酸化ベンゾイル（10 mg：東京化成工業株式会社製、約25%水湿潤品）（以下、BPO）を添加し、30分間撹拌を

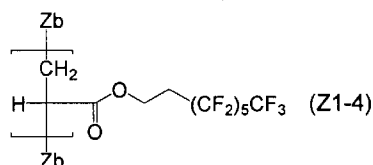
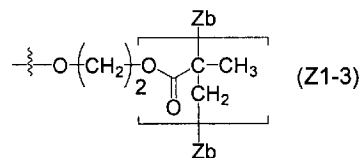
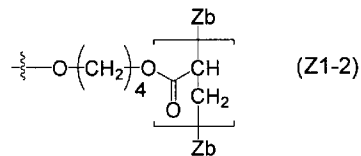
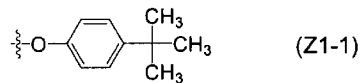
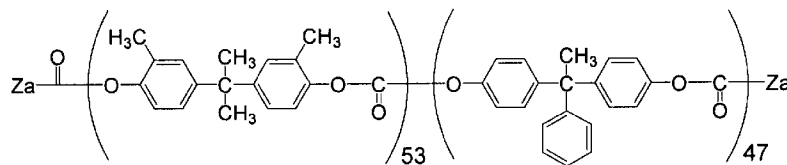
続けた。室温まで冷却したのち、テトラヒドロフラン（7.00ml）を加え希釈した後、メタノール（60ml）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリカーボネート樹脂重合体（重合体1）を得た。得られた重合体の重量平均分子量（Mw）は36,900であった。

[0243] [化39]



[0244] [化40]

重合体1の繰り返し構造:



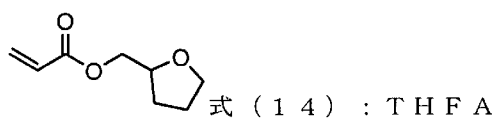
[0245] 但し、結合部位Zaにはそれぞれ独立に（Z1-1）、（Z1-2）又は（Z1-3）が存在し、（Z1-2）、（Z1-3）及び（Z1-4）における結合部位Zbにはそれぞれ独立に、Zb同士が結合して存在する。

[0246] <製造例12>ポリアクリレートーポリカーボネート重合体（重合体2）の

製造

(メタ) アクリレートを有する化合物として、ポリカーボネート樹脂 (P C-1) (0.55 g)、PFHA (0.40 g)、下記式 (14) の構造を有するアクリル酸テトラヒドラフルフルル (0.05 g : 東京化成工業株式会社製) (以下、THFA) を用いた以外は、製造例 11 と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレート-ポリカーボネート樹脂重合体 (重合体 2) を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 39,200 であった。

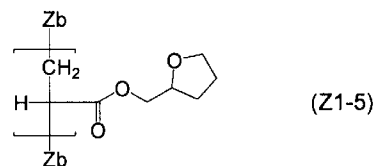
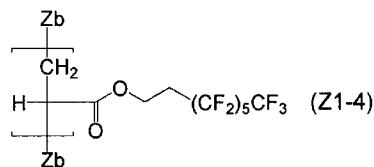
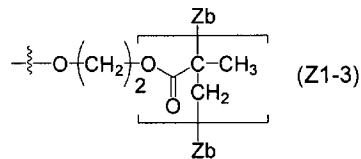
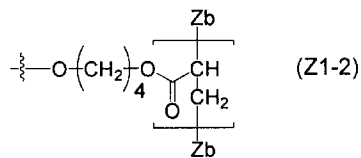
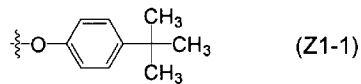
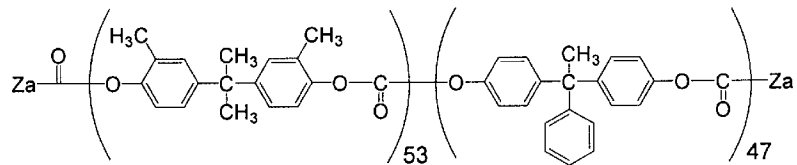
[0247] [化41]



[0248]

[化42]

重合体2の繰り返し構造：



[0249] 但し、結合部位Z aにはそれぞれ独立に（Z 1－1）、（Z 1－2）又は（Z 1－3）が存在し、（Z 1－2）、（Z 1－3）、（Z 1－4）及び（Z 1－5）における結合部位Z bにはそれぞれ独立に、Z b同士が結合して存在する。

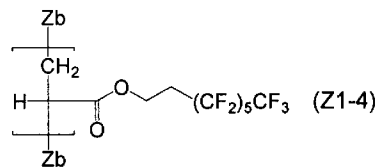
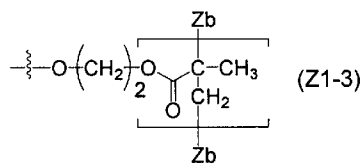
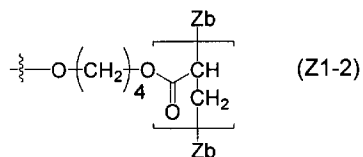
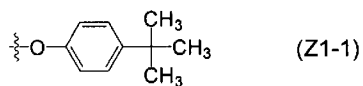
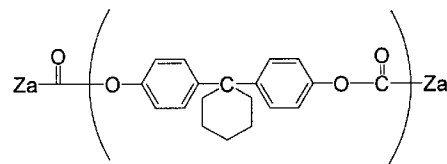
[0250] <製造例13>ポリアクリレート－ポリカーボネート重合体（重合体3）の製造

100ml 4つ口反応容器に製造例4で製造したポリカーボネート樹脂（PC－2）（3.84g）、PFHA（2.16g）及びアニソール（18ml）を添加し、窒素雰囲気下、115℃に加熱し攪拌させた。そこに、重

合開始剤であるBPO（60mg）を添加し、30分間攪拌を続けた。室温まで冷却したのち、テトラヒドロフラン（42ml）を加え希釈した後、メタノール（250ml）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリカーボネート樹脂重合体（重合体3）を得た。得られた重合体の重量平均分子量は（Mw）29,400であった。

[0251] [化43]

重合体3の繰り返し構造：



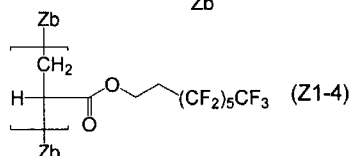
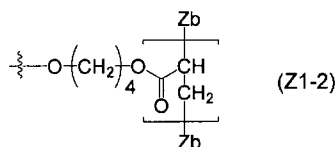
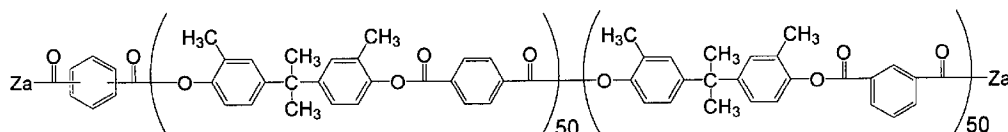
[0252] 但し、結合部位Zaにはそれぞれ独立に（Z1-1）、（Z1-2）又は（Z1-3）が存在し、（Z1-2）、（Z1-3）及び（Z1-4）における結合部位Zbにはそれぞれ独立に、Zb同士が結合して存在する。

[0253] <製造例14>ポリアクリレートーポリエステル重合体（重合体4）の製造
50ml 4つ口反応容器に製造例5で製造したポリエステル樹脂（PE-1）（0.60g）、PFHA（0.40g）及びアニソール（3.00ml）

1) を添加し、窒素雰囲気下、115℃に加熱し攪拌させた。そこに、重合開始剤である2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(10mg:東京化成工業株式会社製)(以下、AIBN)を添加し、30分間攪拌を続けた。室温まで冷却したのち、テトラヒドロフラン(7.00ml)を加え希釈した後、メタノール(60ml)に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリパーフルオロアルキルアクリレート-ポリエステル樹脂重合体(重合体4)を得た。得られた重合体の重量平均分子量(Mw)は79,400であった。

[0254] [化44]

重合体4の繰り返し構造:



[0255] 但し、結合部位Zaには(Z1-2)が存在し、(Z1-2)及び(Z1-4)における結合部位Zbにはそれぞれ独立に、Zb同士が結合して存在する。

[0256] <製造例15>ポリアクリレート-ポリエステル重合体(重合体5)の製造
(メタ)アクリレートを有する化合物として、ポリエステル樹脂(PE-1)(0.50g)、PFHA(0.50g)を用いた以外は、製造例14と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレート-ポリエステル樹脂重合体(重合体5)を得た。得られた重合体の重量平均分子量(Mw)は130,400であった。

重合体5の繰り返し構造は重合体4と同様である。

[0257] <製造例 1 6>ポリアクリレートーポリエステル重合体（重合体 6）の製造
（メタ）アクリレートを有する化合物として、ポリエステル樹脂（PE-1）（0.40 g）、PFHA（0.60 g）を用いた以外は、製造例 1 4 と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリエステル樹脂重合体（重合体 6）を得た。得られた重合体の重量平均分子量（Mw）は 58,400 であった。

重合体 6 の繰り返し構造は重合体 4 と同様である。

[0258] <製造例 1 7>ポリアクリレートーポリエステル重合体（重合体 7）の製造
（メタ）アクリレートを有する化合物として、製造例 6 で製造したポリエステル樹脂（PE-2）（0.60 g）、PFHA（0.40 g）を用い、反応温度を 130℃で実施した以外は、製造例 1 4 と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリエステル樹脂重合体（重合体 7）を得た。得られた重合体の重量平均分子量（Mw）は 80,500 であった。

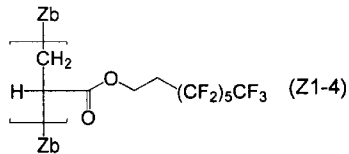
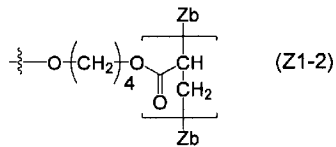
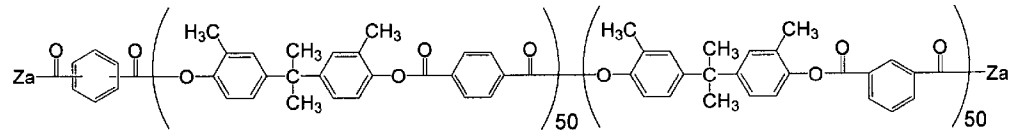
重合体 7 の繰り返し構造は重合体 4 と同様である。

[0259] <製造例 1 8>ポリアクリレートーポリエステル重合体（重合体 8）の製造
（メタ）アクリレートを有する化合物として、製造例 7 で製造したポリエステル樹脂（PE-3）（0.67 g）、PFHA（0.40 g）を用いた以外は、製造例 1 4 と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリエステル樹脂重合体（重合体 8）を得た。得られた重合体の重量平均分子量（Mw）は 34,900 であった。

[0260]

[化45]

重合体8の繰り返し構造：



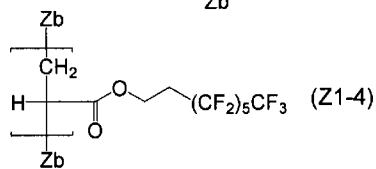
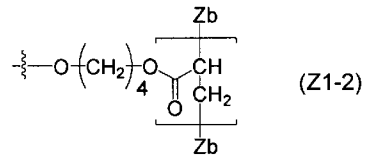
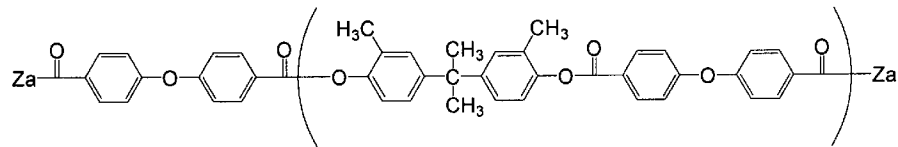
[0261] 但し、結合部位Z aにはそれぞれ独立に（Z 1－6）又は（Z 1－2）が存在し、（Z 1－2）及び（Z 1－4）における結合部位Z bにはそれぞれ独立に、Z b同士が結合して存在する。

[0262] <製造例 1 9> ポリアクリレートーポリエステル重合体（重合体 9）の製造
（メタ）アクリレートを有する化合物として、製造例 8 で製造したポリエステル樹脂（PE－4）（0.65 g）、PFHA（0.35 g）を用いた以外は、製造例 1 4 と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリエステル樹脂重合体（重合体 9）を得た。得られた重合体の重量平均分子量（Mw）は 40,800 であった。

[0263]

[化46]

重合体9の繰り返し構造：



[0264] 但し、結合部位 Z a には (Z 1 - 2) が存在し、(Z 1 - 2) 及び (Z 1 - 4) における結合部位 Z b にはそれぞれ独立に、Z b 同士が結合して存在する。

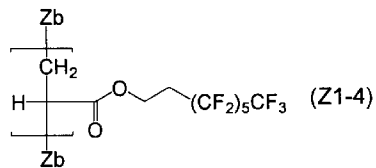
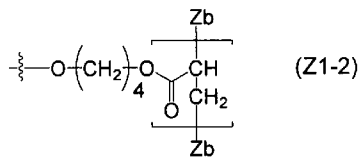
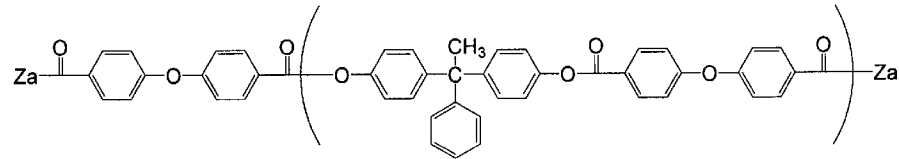
[0265] <製造例 20> アクリレート-ポリエステル重合体 (重合体 10) の製造

(メタ) アクリレートを有する化合物として、製造例 9 で製造したポリエステル樹脂 (PE-5) (0.60 g)、PFHA (0.40 g) を用いた以外は、製造例 14 と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレート-ポリエステル樹脂重合体 (重合体 10) を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 43,000 であった。

[0266]

[化47]

重合体10の繰り返し構造：



[0267] 但し、結合部位Zaにはそれぞれ独立に（Z1-6）又は（Z1-2）が存在し、（Z1-2）及び（Z1-4）における結合部位Zbにはそれぞれ独立に、Zb同士が結合して存在する。

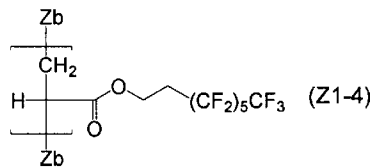
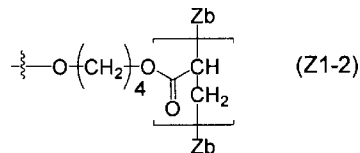
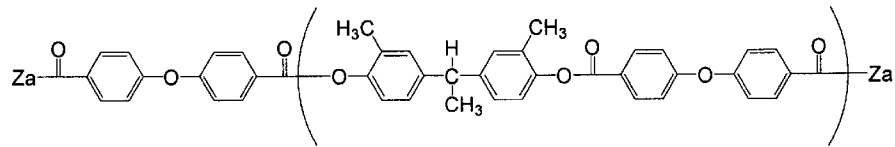
[0268] <製造例21>アクリレートポリエステル重合体（重合体11）の製造

（メタ）アクリレートを有する化合物として、製造例10で製造したポリエステル樹脂（PE-6）（0.50g）、PFHA（0.50g）を用いた以外は、実施例14と同様に操作し、ポリパーフルオロアルキルアクリレートポリエステル樹脂重合体（重合体11）を得た。得られた重合体の重量平均分子量（Mw）は24,500であった。

[0269]

[化48]

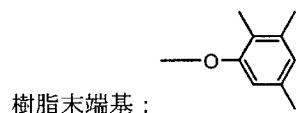
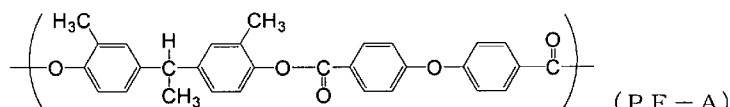
重合体 1 1 の繰り返し構造：



[0270] 但し、結合部位 Z a にはそれぞれ独立に (Z 1 - 6) 又は (Z 1 - 2) が存在し、(Z 1 - 2) 及び (Z 1 - 4) における結合部位 Z b にはそれぞれ独立に、Z b 同士が結合して存在する。

[0271] <製造比較例 1> アクリレートーポリエステル重合体 (重合体 1 2) の製造
樹脂に (メタ) アクリレート を有さない下記に示す繰返し構造を有するポリエステル樹脂 (P E - A) (0.60 g)、P F H A (0.40 g) を用いた以外は、実施例 1 4 と同様に操作したところ、溶解性の悪い P F H A の単独重合体が反応溶液の下部に沈降し、ポリパーフルオロアルキルアクリレートーポリエステル樹脂の重合体は得られなかった。

[0272] [化49]

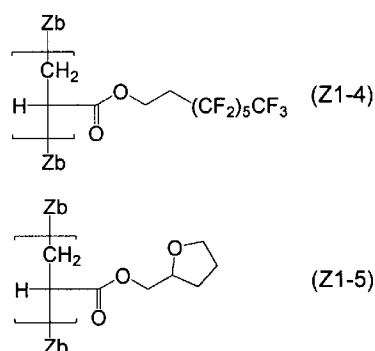


[0273] <製造比較例 2> ポリアクリレート (ポリアクリレート重合体 1) の製造

50 ml 4つ口反応容器にPFHA (0.50 g)、THFA (0.50 g) 及びアニソール (1.00 ml) を添加し、窒素雰囲気下、115℃に加熱し攪拌させた。そこに、重合開始剤としてAIBN (10 mg) を添加し、30分間攪拌を続けた。室温まで冷却することにより重合体（ポリアクリレート重合体1）の固形分50%溶液を得た。得られた重合体を一部取出し乾燥し分子量測定を行ったところ、ポリアクリレート重合体1の重量平均分子量（Mw）は70,800であった。

[0274] [化50]

ポリアクリレート重合体1の繰り返し構造：



[0275] 但し、(Z1-4) 及び (Z1-5) における結合部位 Zb にはそれぞれ独立に、Zb 同士が結合して存在する。

[0276] <製造比較例3>ポリアクリレート（ポリアクリレート重合体2）の製造

50 ml 4つ口反応容器にPFHA (0.65 g)、THFA (0.35 g) 及びアニソール (1.00 ml) を添加し、窒素雰囲気下、115℃に加熱し攪拌させた。そこに、重合開始剤としてAIBN (10 mg) を添加し、30分間攪拌を続けた。室温まで冷却することにより重合体（ポリアクリレート2）の固形分50%溶液を得た。得られた重合体を一部取出し乾燥し分子量測定を行ったところ、ポリアクリレート重合体2の重量平均分子量（Mw）は79,600であった。

ポリアクリレート重合体2の繰り返し構造はポリアクリレート重合体1と同様である。

[0277] [フッ素系樹脂の分散]

<実施例 1>

製造例 11 で製造した重合体 1 (0.05 g) をテトラヒドロフラン (9.00 g) に溶解させた後、ポリテトラフルオロエチレン (以下、PTFE) 粉 (株式会社喜多村製 KTL-500F : 一次粒子径 0.3 μ m) (1.00 g) を添加した。続いて、調製した溶液を発振周波数 40 kHz、高周波出力 600 W の超音波条件で 1 時間分散させた。

[0278] <実施例 2 ~ 11>

実施例 1 の重合体 1 をそれぞれ重合体 2 ~ 重合体 11 に変えた以外は実施例 1 と同様に PTFE を分散した。

[0279] <比較例 1>

実施例 1 の重合体 1 を固形分量として同等量の比較製造例 2 で重合したアクリレート重合体 1 に変えた以外は実施例 1 と同様に PTFE を分散させたが、分散終了後 PTFE 粒子がすぐに沈降した。

[0280] <比較例 2>

実施例 1 の重合体 1 を固形分量として同等量の比較製造例 3 で重合したアクリレート重合体 2 に変えた以外は実施例 1 と同様に PTFE を分散した。

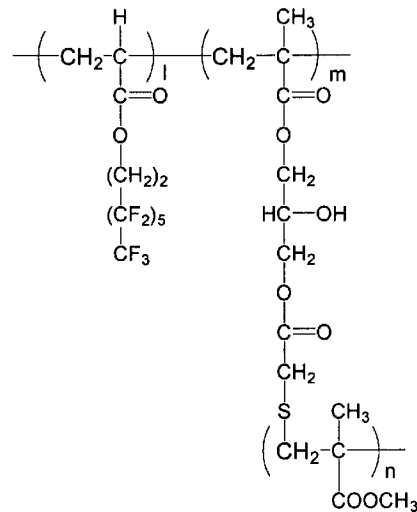
[0281] <比較例 3>

実施例 1 の重合体 1 をメタクリレート系フルオロ界面剤であるフッ素化グラフトポリマー (GF-400 : 東亜合成製) に変えた以外は実施例 1 と同様に PTFE を分散した。

[0282]

[化51]

GF-400の繰返し構造：

(M_w = 85,000、l : m = 84 : 16、n = 30)

[0283] <比較例4>

実施例1の重合体1を入れなかったこと以外は実施例1と同等にPTFEを分散させたが、分散終了後PTFE粒子がすぐに沈降した。

[0284] [分散性の評価]

上記実施例1～11及び比較例2～3で製造したPTFE分散液についてナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150（日機装株式会社製）を用いて動的光散乱法により、25℃においてPTFE粒子の粒度分布を測定した。得られた平均粒子径、D50及びD90（D50及びD90はそれぞれ分散粒子の全粒子数の0.5（50個数%）及び0.9（90個数%）に等しい粒子径を表す）を算出した。結果を表-1、表-2に示す。

値は小さい方が良分散性を表す。分散性の判定として、D90の値が500以下を◎、500～800以下を○、800～1000を△、1000以上又は分散性なしを×とした。

[0285]

〔表1〕

表-1

表-1	重合体 番号	重合体組成				P T F E 平均粒子径		分散性 判定
		P C、P E		P F H A 質量%	T H F A 質量%	D 5 0	D 9 0	
		番号	質量%					
実施例 1	1	P C - 1	65	35	—	327	490	◎
実施例 2	2	P C - 1	55	40	5	289	456	◎
実施例 3	3	P C - 2	64	36	—	272	458	◎
実施例 4	4	P E - 1	60	40	—	317	435	◎
実施例 5	5	P E - 1	50	50	—	297	710	○
実施例 6	6	P E - 1	40	60	—	323	562	○
実施例 7	7	P E - 2	60	40	—	382	660	○
実施例 8	8	P E - 3	37	63	—	323	601	○
実施例 9	9	P E - 4	35	65	—	350	587	○
実施例 1 0	10	P E - 5	36	64	—	330	452	◎
実施例 1 1	11	P E - 6	50	50	—	330	600	○

〔0286〕〔表2〕

表-2

表 2	重合体番号	重合体組成				PTFE 平均粒子径		分散性 判定
		PC、PE		PFHA 質量%	THFA 質量%	D50	D90	
		番号	質量%					
比較例 1	ポリアクリ レート 1	—	—	50	50	すぐに沈降		×
比較例 2	ポリアクリ レート 2	—	—	65	35	280	368	◎
比較例 3	GF400	—	—	—	—	344	929	△
比較例 4	—	—	—	—	—	すぐに沈降		×

〔0287〕〔感光体シートの作製〕

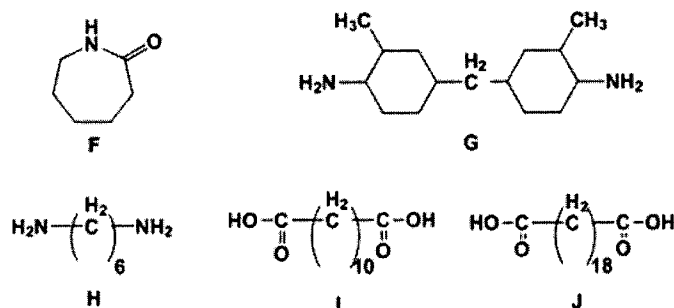
＜実施例 12＞

下引き層用分散液の調製は以下の手法で行なった。即ち、平均一次粒子径 40 nm のルチル型酸化チタン（石原産業株式会社製「TTO55N」）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（東芝シリコン株式会社製「TSL8117」）とを、高速流動式混合混練機（株式会社カワタ製「SMG300」）に投入し、回転周速 34.5 m/秒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。

〔0288〕 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、 ϵ -カプロラクタム〔下記式（F）で表される化合物〕／ビス（4

ーアミノー3-メチルシクロヘキシル)メタン〔下記式(G)で表される化合物〕／ヘキサメチレンジアミン〔下記式(H)で表される化合物〕／デカメチレンジカルボン酸〔下記式(I)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(J)で表される化合物〕の組成モル比率が、60％／15％／5％／15％／5％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なうことにより、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。

[0289] [化52]

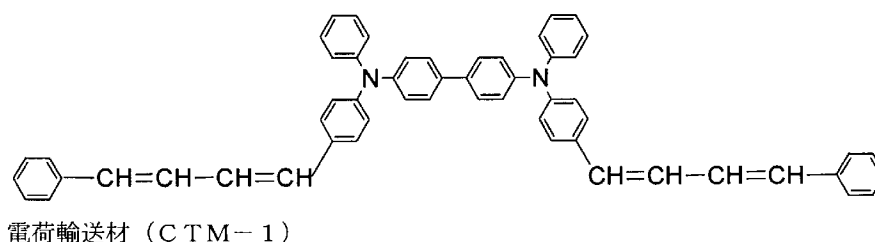


[0290] 電荷発生層用塗布液の調製は、以下の手法で行った。CuK α 線によるX線回折においてブラッグ角(2 θ ±0.2)が27.3°に強い回折ピークを示し、図2に示す粉末X線回折スペクトルを有するオキシチタニウムフタロシアニン10質量部を1,2-ジメトキシエタン150質量部に加え、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理により顔料分散液を作製した。こうして得られた顔料分散液160質量部と、ポリビニルブチラル(電気化学工業株式会社製、商品名#6000C)の5%1,2-ジメトキシエタン溶液100質量部と、適量の1,2-ジメトキシエタンとを混合して、最終的に固形分濃度4.0％の分散液を作製した。

[0291] 電荷輸送層用塗布液の調製は、以下の手法で行った。電荷輸送物質として、下記に表す構造を主成分とする、幾何異性体の化合物群からなる日本国特開2002-080432号公報の実施例1に記載の方法で製造した混合物

C T M 1 を 5 0 質量部、結着樹脂としてポリカーボネート樹脂 P C - Z （三菱ガス化学株式会社製、ユピターゼ P C Z - 4 0 0、粘度平均分子量 4 0, 0 0 0）を 1 0 0 質量部、酸化防止剤（イルガノックス 1 0 7 6）4 質量部、レベリング剤としてシリコンオイル 0. 0 5 質量部を、テトラヒドロフラン 2 9 0 質量部とトルエン 1 1 2 質量部との混合溶媒で溶解させた後に、上記実施例 1 で製造した固形分 1 0 質量% P T F E 分散液 2 0 0 質量部（P T F E 2 0 質量部に該当）を加え混合させることにより電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

[0292] [化53]



[0293] 表面にアルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートシート上に、前記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. 2 5 μ m となるように塗布し、乾燥させ下引き層を形成した。続いて電荷発生層用塗布液を、前記下引き層上に乾燥後の膜厚が 0. 4 μ m となるようにワイアバーで塗布した後、乾燥して電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送用塗布液を前記電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が 2 5 μ m となるようにアプリケーションターを用いて塗布し、1 2 5 $^{\circ}$ C で 2 0 分間乾燥して電荷輸送層を形成して、感光体シートを作製した。

[0294] <実施例 1 3>

P T F E 分散液を実施例 2 の P T F E 分散液に変えた以外は実施例 1 2 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0295] <実施例 1 4>

P T F E 分散液を実施例 4 の P T F E 分散液に変えた以外は実施例 1 2 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0296] <比較例 5>

P T F E 分散液を比較例 2 の P T F E 分散液に変えた以外は実施例 1 2 と同様に、感光体シートを作製した。

[0297] <比較例 6>

P T F E 分散液を比較例 3 の P T F E 分散液に変えた以外は実施例 1 2 と同様に、感光体シートを作製した。

[0298] <比較例 7>

P T F E 分散液を比較例 4 の P T F E 分散液に変えた以外は実施例 1 2 と同様に、感光体シートを作製した。

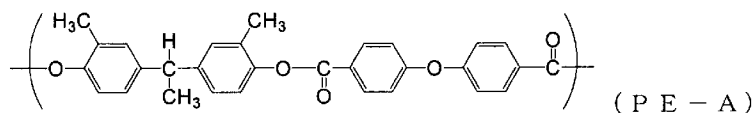
[0299] <比較例 8>

P T F E 分散液を入れない以外は実施例 1 2 と同様に、感光体シートを作製した。

[0300] <実施例 1 5 ~ 1 7>

結着樹脂を P C - Z から、下記に示す繰返し構造を有するポリエステル樹脂 (P E - A : 粘度平均分子量 4 3 , 0 0 0) に変えた以外は実施例 1 2 ~ 1 4 と同様に、感光体シートを作製した。

[0301] [化54]



[0302] <比較例 9 ~ 1 2>

結着樹脂を P C - Z から、ポリエステル樹脂 (P E - A) に変えた以外は比較例 5 ~ 8 と同様に、感光体シートを作製した。

[0303] [塗布膜状態の目視評価]

塗布した感光体シートの表面を目視で確認した。塗布膜が均一で平滑であれば○、塗布膜が部分的に不均一であれば△、塗布膜が全体的に不均一で凸凹がある場合又は P T F E の大きな粒がある場合を×とした。結果を表-3 に示す。

[0304] [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。

[0305] その際、初期表面電位を -700 V とし、露光は 780 nm 、除電は 660 nm の単色光を用い、露光光を $2.4\text{ }\mu\text{ J}/\text{cm}^2$ 照射した時点の表面電位（ V_L ）を測定した。 V_L 測定に際しては、露光から電位測定に要する時間を 139 ms とした。

また、表面電位が初期表面電位の半分（ -350 V ）となる時の照射エネルギー（半減露光エネルギー： $\mu\text{ J}/\text{cm}^2$ ）を感度（ $E_{1/2}$ ）として測定した。 V_L 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、 $E_{1/2}$ 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°C 、相対湿度 50% 下（ N/N ）で行った。結果を表－3に示す。

なお、（ N/N ）とは、試験環境の略号であり、（Normal Temperature/Normal Humidity）を意味する。

[0306] [摩耗試験]

感光体フィルムをスガ摩耗試験機FR－11（スガ試験機社製）により、摩耗評価を行った。試験条件は、 25°C 、 $50\%\text{ RH}$ の雰囲気下、 300 g の荷重をかけた摩耗紙（粒径 $3\text{ }\mu\text{ m}$ のアルミナ粒子を含有）を用いて、 2000 回往復後の摩耗量を試験前後の質量を比較することにより測定した。値が小さい方が耐摩耗性に優れる。結果を表－3に表す。

[0307]

[表3]

	結着樹脂	P T F E分散液		塗布膜状態	電気特性試験 (N/N)		摩耗量 (—m g)
		分散液番号	分散剤番号		$E_{1/2}$ (μ J / cm^2)	V L (—V)	
実施例 1 2	P C — Z	実施例 1	重合体 1	○	0.083	36	0.93
実施例 1 3	P C — Z	実施例 2	重合体 2	○	0.084	37	0.88
実施例 1 4	P C — Z	実施例 8	重合体 8	○	0.083	36	1
比較例 5	P C — Z	比較例 2	ポリアクリレート 2	×	1.777	578	1.04
比較例 6	P C — Z	比較例 3	G F — 4 0 0	○	0.084	38	0.95
比較例 7	P C — Z	比較例 4	—	×	0.083	37	1.02
比較例 8	P C — Z	なし	—	—	0.082	38	1.13
実施例 1 5	P E — A	実施例 1	重合体 1	○	0.098	104	0.65
実施例 1 6	P E — A	実施例 2	重合体 2	○	0.098	99	0.7
実施例 1 7	P E — A	実施例 8	重合体 8	○	0.098	104	0.76
比較例 9	P E — A	比較例 2	ポリアクリレート 2	×	—	586	0.85
比較例 1 0	P E — A	比較例 3	G F — 4 0 0	△	0.098	108	0.78
比較例 1 1	P E — A	比較例 4	—	×	0.098	118	0.88
比較例 1 2	P E — A	なし	—	—	0.098	120	1.7

[0308] 表－ 1、 2 から明らかなように本発明の重合体を用いることにより有機溶媒中において良好な分散性が得られる。

また、表－３から明らかなように本発明の重合体は、塗布膜に使用される結着樹脂との相溶性も高いため得られる塗布膜が平滑であり、また、得られた感光体は電気特性が優れていた。さらに、耐摩耗性に優れていた。

[0309] 一方、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂構造を有さない分散剤は、有機溶媒中のフッ素系樹脂の分散性が不十分、あるいは結着樹脂との相溶性が不十分のため塗布膜が不均一となった。また、感光体の電気特性や耐摩耗性は不十分であった。

[0310] ＜実施例１８＞

ＰＴＦＥ分散液を２００質量部から１００質量部（ＰＴＦＥ１０質量部に該当）へ変えた以外は実施例１２と同様にして、感光体シートを作製した。

[0311] ＜実施例１９＞

ＰＴＦＥ分散液２００質量部から１００質量部（ＰＴＦＥ１０質量部に該当）へ変えた以外は実施例１４と同様にして、感光体シートを作製した。

[0312] ＜実施例２０＞

ＰＴＦＥ分散液２００質量部から１００質量部（ＰＴＦＥ１０質量部に該当）へ変えた以外は実施例１５と同様にして、感光体シートを作製した。

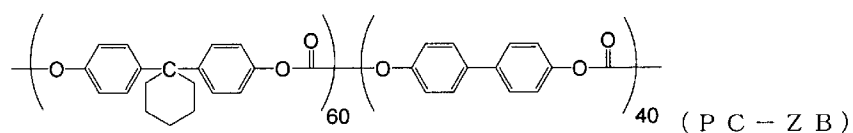
[0313] ＜実施例２１＞

ＰＴＦＥ分散液２００質量部から１００質量部（ＰＴＦＥ１０質量部に該当）へ変えた以外は実施例１７と同様にして、感光体シートを作製した。

[0314] ＜実施例２２＞

結着樹脂をＰＣ－Ｚから下記に示す繰返し構造を有するポリカーボネート樹脂（ＰＣ－ＺＢ：粘度平均分子量５０，０００）へ、ＰＴＦＥ分散液を実施例１０のＰＴＦＥ分散液と変えた以外は実施例１８と同様にして、感光体シートを作製した。

[0315] [化55]



[0316] <比較例 1 3>

P T F E 分散液を 2 0 0 質量部から 1 0 0 質量部（P T F E 1 0 質量部に該当）へ変えた以外は比較例 6 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0317] <比較例 1 4>

P T F E 分散液を 2 0 0 質量部から 1 0 0 質量部（P T F E 1 0 質量部に該当）へ変えた以外は比較例 1 0 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0318] <比較例 1 5>

P T F E 分散液を実施例 1 0 の P T F E 分散液から、比較例 3 の P T F E 分散液に変えた以外は実施例 2 2 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0319] [繰返し使用における残留電位の評価]

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、4 0 4 - 4 0 5 頁記載）を使用し、上記実施例 1 8 ~ 2 2、比較例 1 3 ~ 1 5 の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。

[0320] その際、初期表面電位を -700 V とし、露光は 780 nm 、除電は 660 nm の単色光を用い、露光光を $2.4\text{ }\mu\text{ J}/\text{cm}^2$ 照射した時点の表面電位（残留電位： V_L ）を測定した。 V_L 測定に際しては、露光から電位測定に要する時間を 139 ms とした。また、上記のプロセスを 5 0 0 0 回繰り返した後の V_L を測定し、繰返し測定前後の V_L 差を ΔV_L とした。測定環境は、温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 85% 下（H/H）で行った。 V_L の値が低いほど電気特性に優れ、 ΔV_L が小さい方が電気特性に優れる。結果を表 4 に示す。

なお、（H/H）とは、試験環境の略号であり、（High Temperature/Hig h Humidity）を意味する。

[0321]

[表4]

表-4

	結着樹脂	PTFE分散液		電気特性試験 (H/H)		
		分散液 番号	分散剤 番号	初期VL (-V)	5000回繰返し 後のVL (-V)	ΔVL
実施例18	PC-Z	実施例1	重合体1	45	161	116
実施例19	PC-Z	実施例8	重合体8	43	166	123
比較例13	PC-Z	比較例3	GF-400	61	265	204
実施例20	PE-A	実施例1	重合体1	114	200	86
実施例21	PE-A	実施例8	重合体8	115	184	69
比較例14	PE-A	比較例3	GF-400	128	233	105
実施例22	PC-ZB	実施例10	重合体10	37	152	115
比較例15	PC-ZB	比較例3	GF-400	45	226	181

[0322] 表-4から明らかなように本発明の重合体は、メタクリレート系フッ素化グラフトポリマーに比べ、H/H環境における初期の残留電位および、繰返し使用時における残留電位の変化が少なく電気特性に優れる。

[0323] <電子写真感光体ドラムの作製>

<下引き層形成用塗布液の製造>

平均一次粒子径40nmのルチル型酸化チタン（石原産業株式会社製「TTO55N」）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（東芝シリコン株式会社製「TSL8117」）とを、ヘンシェルミキサーにて混合して得られた表面処理酸化チタン50質量部と、メタノール120質量部を混合してなる原料スラリー1kgを、直径約100 μ mのジルコニアビーズ（株式会社ニッカトー製「YTZ」）を分散メディアとして、ミル容積約0.15Lの寿工業株式会社製ウルトラアベックスミル（UAM-015型）を用い、ロータ周速10m/秒、液流量10kg/時間の液循環状態で1時間分散処理し、酸化チタン分散液を作製した。

[0324] 前記酸化チタン分散液と、メタノール/1-プロパノール/トルエンの混合溶媒、及び、前記感光体シート作製時の下引き層用分散液作製時に使用した同様のポリアミド樹脂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、出力1200Wの超音波発信器による超音波分散処理を1時間行い、更に孔径5 μ mのPTFE製メンブレンフィルター

(アドバンテック社製 マイテックス LC) により濾過し、表面処理酸化チタン／重合ポリアミドを質量比が3／1であり、メタノール／1－プロパノール／トルエンの混合溶媒の質量比が7／1／2であって、含有する固形分の濃度が18.0質量%の下引き層形成用塗布液を作製した。

[0325] <電荷発生層形成用塗布液の製造>

電荷発生物質として、図2のCuK α 特性X線によるX線回折スペクトルを示すオキシチタニウムフタロシアニン20質量部と1,2-ジメトキシエタン280質量部とを混合し、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なった。

続いて、この微粒化処理液に、ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、商品名「デンカブチラール」#6000C）10質量部を、1,2-ジメトキシエタンの255質量部と4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンの85質量部との混合液に溶解させて得られた結着液、及び、230質量部の1,2-ジメトキシエタンを混合して電荷発生層形成用塗布液Aを調製した。

[0326] 電荷発生物質として、図3のCuK α 特性X線によるX線回折スペクトルを示すオキシチタニウムフタロシアニン20質量部と1,2-ジメトキシエタン280質量部とを混合し、サンドグラインドミルで4時間粉碎して微粒化分散処理を行なった。

続いて、この微粒化処理液に、ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、商品名「デンカブチラール」#6000C）10質量部を、1,2-ジメトキシエタンの255質量部と4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンの85質量部との混合液に溶解させて得られた結着液、及び、230質量部の1,2-ジメトキシエタンを混合して電荷発生層形成用塗布液Bを調製した。

[0327] 電荷発生層形成用塗布液Aと電荷発生層形成用塗布液Bを55：45の質量比で混合し、本実施例で用いる電荷発生層形成用塗布液を作製した。

[0328] <電荷輸送層形成用塗布液の製造>

[塗布液C 1]

製造例20で製造した重合体10の0.5質量部をテトラヒドロフラン90質量部で溶解させた後、PTFE粒子（一次粒径0.3 μ m）10質量部を添加し、この液を高速液衝突型分散機にて高压分散し、PTFE分散液を得た。

[0329] PC-ZB100質量部、CTM-1を60質量部、酸化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを2質量部、ジメチルポリシロキサン（信越化学社製KF96-10CS）0.05質量部及びテトラヒドロフラン430質量部／トルエン65質量部の溶解液に、上記PTFE分散液100.5質量部を加え、電荷輸送層形成用塗布液C1を調製した。

[0330] [塗布液C 2]

前記塗布液において重合体10をフッ素化グラフトポリマー（GF-400）に変更した以外は塗布液C1と同様にして塗布液C2を作製した。

[0331] <電子写真感光体感光体ドラムの製造>

表面が切削加工された外径24mm、長さ248mm、肉厚0.75mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーに、塗布液の製造例で作製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、1.5 μ m、0.4 μ m、36 μ mとなるように、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体感光体ドラムを製造した。なお、電荷輸送層の乾燥は、125℃で24分間行なった。

[0332] <実施例23、比較例16>

表-5に示す実施例23及び比較例16の電子写真感光体感光体ドラムを、Samsung社製モノクロプリンタ ML6510の感光体カートリッジに搭載して、気温25℃、相対湿度50%下において、印字率5%で、600,000枚の連続印刷を行った。印刷後の電荷輸送層の膜厚を測定し、印刷前後の電荷輸送層の膜厚比較することにより膜減り量を確認し、耐摩耗性を評価した。結果を表-5に示す。膜減り量の値が小さい方が耐摩耗性に

優れる。

[0333] [表5]

表－5

	塗布液	重合体番号	膜減り (μm)
実施例 2 3	C 1	重合体 1 0	4.4
比較例 1 6	C 2	G F－4 0 0	5.47

[0334] 表－5 から、本発明の重合体を用いた電子写真感光体は、耐摩耗性に優れることが明らかになった。

[0335] 以上から、本発明の重合体は、フッ素系樹脂を良好に分散させるだけでなく、そのフッ素系樹脂分散液を使用し得られた塗布膜は平滑であり、更に得られる電子写真感光体は、電気特性および耐摩耗性に優れていることを明らかとした。

[0336] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は 2 0 1 6 年 3 月 2 9 日出願の日本特許出願（特願 2 0 1 6－0 6 6 7 7 0）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0337]
- 1 電子写真感光体
 - 2 帯電装置（帯電ローラ）
 - 3 露光装置
 - 4 現像装置
 - 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（加圧ローラ）

7 2 下部定着部材（定着ローラ）

7 3 加熱装置

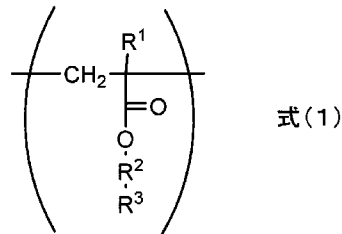
T トナー

P 記録紙

請求の範囲

[請求項1] 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、前記感光層は、フッ素系樹脂及び下記式（１）で表される構造を含む重合体を含有する、電子写真感光体。

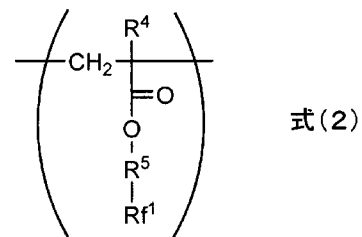
[化1]



（式（１）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、単結合、エーテル部位を有していてもよい２価の炭化水素基又は置換基を有していてもよい２価のポリエーテル基を表す。 R^3 は、ポリカーボネート残基又はポリエステル残基を表す。）

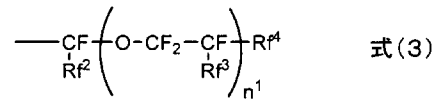
[請求項2] 前記重合体が下記式（２）で表される構造を有する、請求項１に記載の電子写真感光体。

[化2]



（式（２）中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^5 は、単結合又はエーテル部位を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。 Rf^1 は、炭素数２～６の直鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数２～６の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数２～６の脂環状のパーフルオロアルキル基及び下記式（３）で表される基の群より選ばれる少なくとも１つの基を表す。）

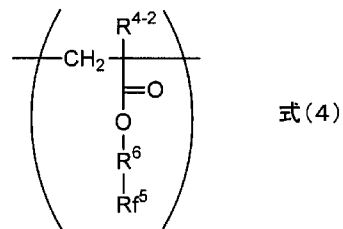
[化3]



(式(3)中、Rf²及びRf³は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。Rf⁴は、炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。n¹は、1～3の整数を表す。)

[請求項3] 前記式(2)で表される構造が下記式(4)で表される構造である、請求項2に記載の電子写真感光体。

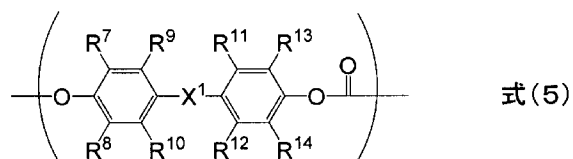
[化4]



(式(4)中、R⁴⁻²は、水素原子又はメチル基を表す。R⁶は、(CH₂)_{n⁴}で表される2価の基を表す。n⁴は、1～4の整数を表す。Rf⁵は、炭素数2～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。)

[請求項4] 前記式(1)で表される構造中のR³が下記式(5)で表される構造を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

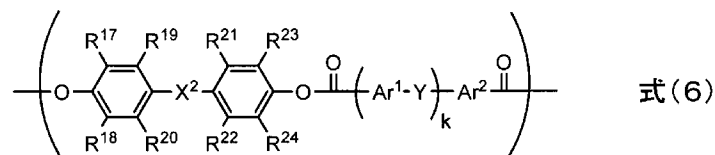
[化5]



(式(5)中、R⁷～R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、置換

されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^1 は、単結合、 $-C(R^{15}R^{16})-$ 、酸素原子、 CO 又は硫黄原子を表す。また R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、又は、 R^{15} 及び R^{16} は、 R^{15} と R^{16} とが結合して形成される炭素数5～10の置換基を有していてもよいシクロアルキリデン基を表す。)

[請求項5] 前記式(1)で表される構造中の R^3 が下記式(6)で表される構造を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。
[化6]

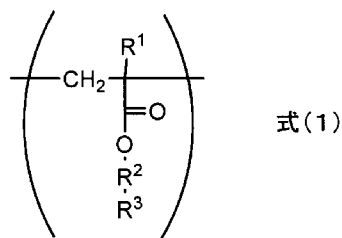


(式(6)中、 $R^{17} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基又はハロゲン基を表す。 X^2 は、単結合、 $-C(R^{25}R^{26})-$ 、酸素原子、 CO 又は硫黄原子を表す。また R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、又は、 R^{25} 及び R^{26} は、 R^{25} と R^{26} とが結合して形成される炭素数5～10の置換基を有していてもよいシクロアルキリデン基を表す。 Ar^1 及び Ar^2 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又はシクロヘキシレン基を表す。 Y は、単結合、酸素原子又は硫黄原子を表す。 k は0～1の整数を表す。)

[請求項6] 前記式(1)で表される構造及び前記式(2)で表される構造を含む重合体において、前記式(1)で表される構造の含有量が20質量%以上70質量%以下である、請求項2～5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

- [請求項7] 前記式（１）で表される構造及び前記式（２）で表される構造を含む重合体の重量平均分子量が５，０００以上１００，０００以下である、請求項２～６のいずれか１項に記載の電子写真感光体。
- [請求項8] 前記式（１）で表される構造を含む重合体の含有量が、前記フッ素系樹脂１００質量部に対して、０．５質量部以上２０質量部以下である、請求項１～７のいずれか１項に記載の電子写真感光体。
- [請求項9] 前記感光層が、前記式（１）で表される構造及び前記式（２）で表される構造を含む重合体並びに前記フッ素系樹脂に加え、更に結着樹脂を含有し、前記フッ素系樹脂の含有量が、前記結着樹脂１００質量部に対して、１質量部以上３０質量部以下である、請求項２～８のいずれか１項に記載の電子写真感光体。
- [請求項10] 前記フッ素系樹脂の平均一次粒径が０．１μm以上１．０μm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。
- [請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の電子写真感光体を含む、電子写真感光体カートリッジ。
- [請求項12] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の電子写真感光体を含む、画像形成装置。
- [請求項13] 下記式（１）で表される繰返し構造単位を含む重合体を含有する、フッ素系樹脂用分散剤。

[化7]

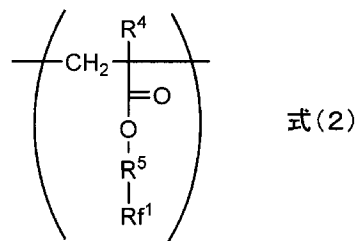


（式（１）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、単結合、エーテル部位を有していてもよい２価の炭化水素基又は置換基を有していてもよい２価のポリエーテル基を表す。 R^3 は、ポリカーボネー

ト残基又はポリエステル残基を表す。)

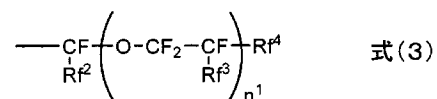
[請求項14] 前記重合体が下記式(2)で表される構造単位を有する、請求項13に記載のフッ素系樹脂用分散剤。

[化8]



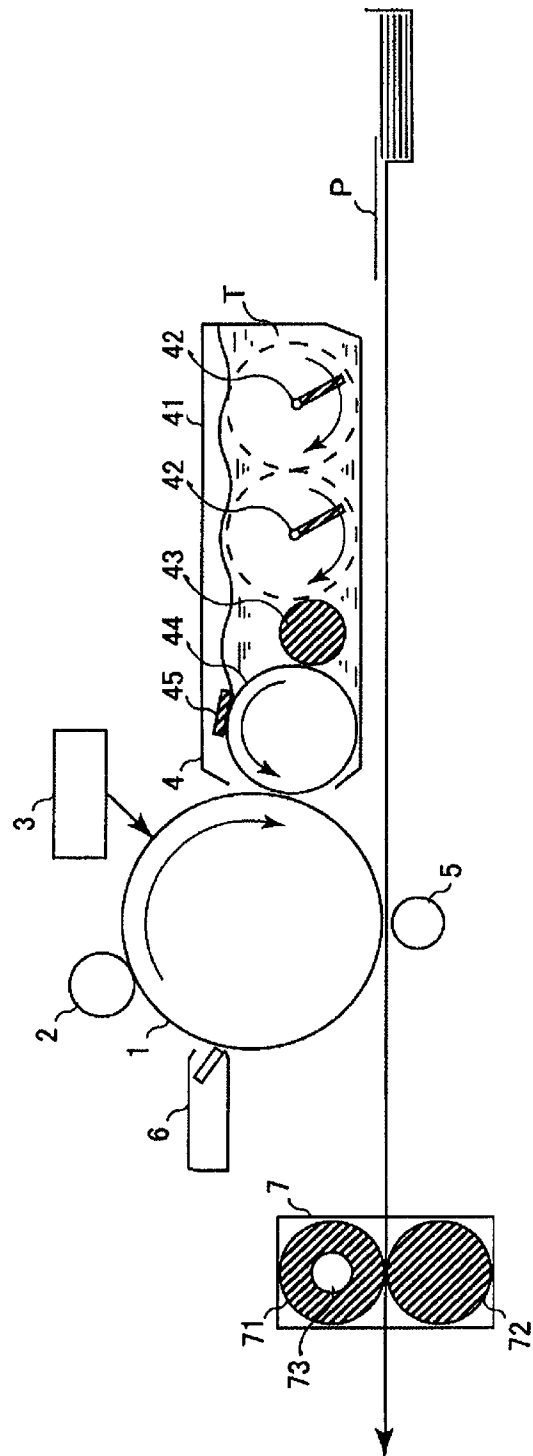
(式(2)中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^5 は、単結合又はエーテル部位を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。 Rf^1 は、炭素数2～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数2～6の脂環状のパーフルオロアルキル基及び下記式(3)で表される基の群より選ばれる少なくとも1つの基を表す。)

[化9]

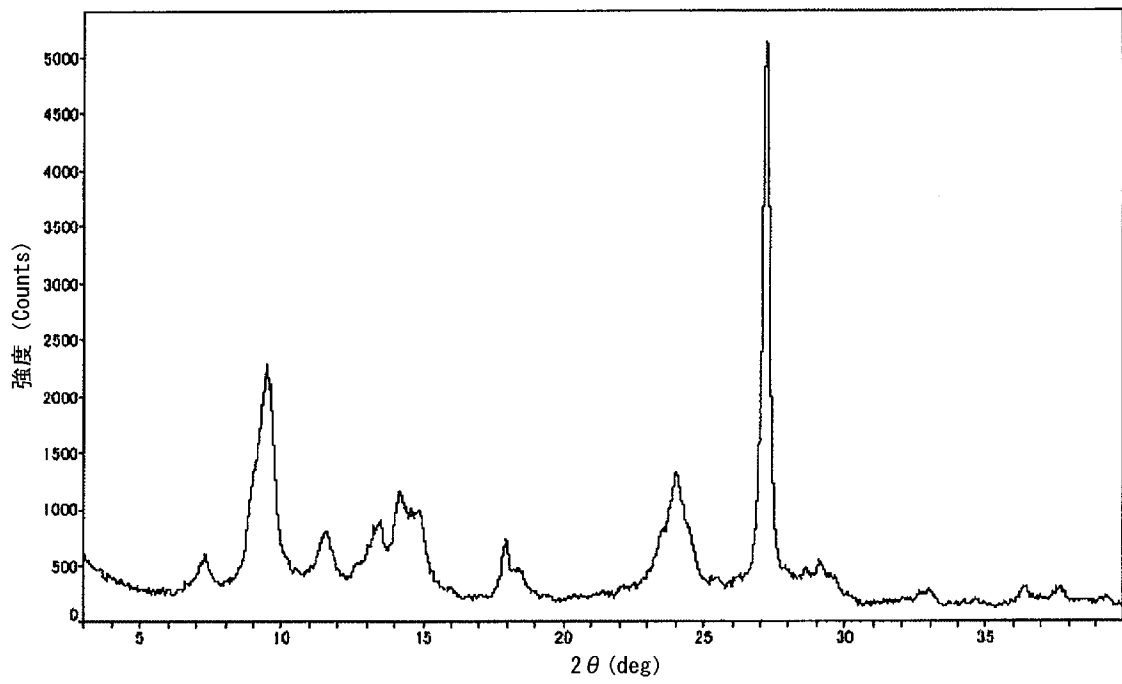


(式(3)中、 Rf^2 及び Rf^3 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。 Rf^4 は、炭素数1～6の直鎖状のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～6の分岐鎖状のパーフルオロアルキル基を表す。 n^1 は、1～3の整数を表す。)

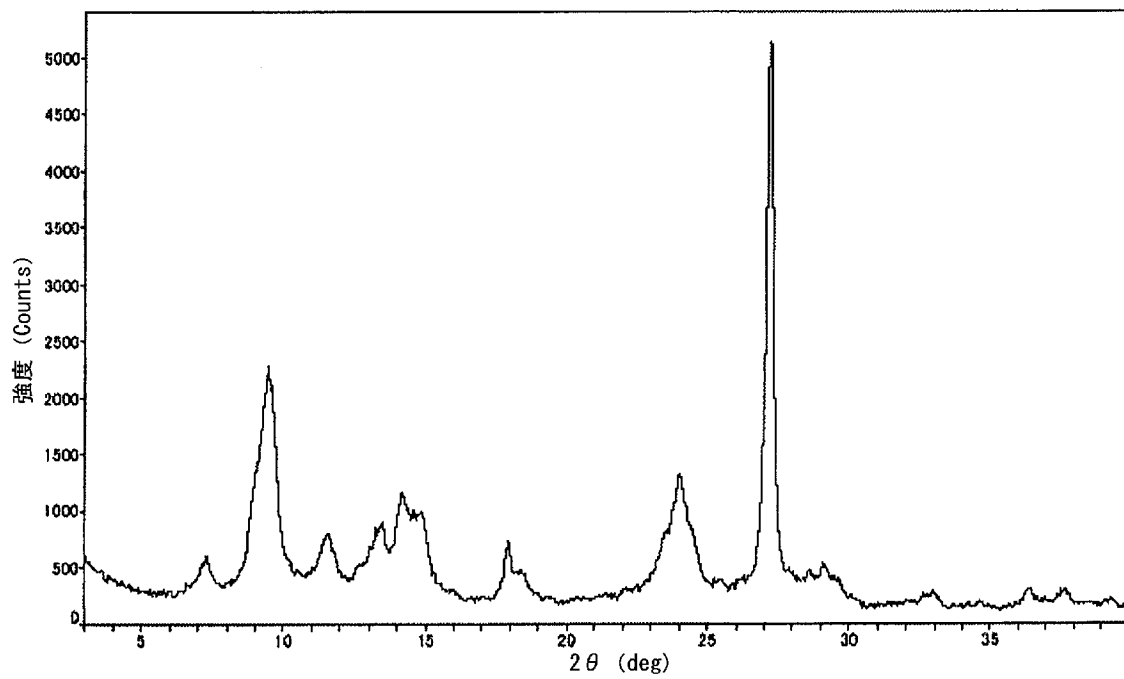
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G5/05(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G63/91(2006.01)i, C08G64/42(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G5/05, C08F290/06, C08G63/91, C08G64/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-104145 A (Canon Inc.), 14 May 2009 (14.05.2009), claim 1; paragraphs [0071] to [0072], [0082] to [0083], [0171] to [0177]; examples & US 2008/0199795 A1 claim 1; paragraphs [0090] to [0091], [0101] to [0102], [0214] to [0220]; examples & US 2009/0130576 A1 & WO 2008/053904 A1 & EP 2071403 A1 & EP 2397907 A1	1-14
X	JP 2010-97816 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claim 4; paragraphs [0014], [0116] to [0120], [0294] to [0296] (Family: none)	13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June 2017 (06.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012765

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-237568 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claim 1 & US 2009/0226208 A1 claim 1 & CN 101526763 A	1-14
A	JP 2-238458 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 September 1990 (20.09.1990), claims & US 5063130 A claims	1-14
A	JP 2012-184400 A (Toagosei Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; examples (Family: none)	13-14
A	JP 2004-10871 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), paragraphs [0019] to [0037]; examples (Family: none)	13-14
A	JP 2-160877 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 June 1990 (20.06.1990), claims; examples & JP 1-182633 A	13-14

Object to be covered by this search:

Claim 1 involves various modes of the electrophotographic photoreceptor in which the fluoro-resin is contained in any form (the form of particles or the form of a binder resin) or in which the polymer may contain no structure represented by formula (2) so long as the structure represented by formula (1) is contained therein.

However, the modes specifically described in the description are limited to electrophotographic photoreceptors each equipped with a photosensitive layer in which a fluoro-resin in the form of particles is contained in a binder resin, such as a polycarbonate resin or a polyester resin, and which contains a polymer including both a structure represented by formula (1) and a structure represented by formula (2). Any other modes are not described therein.

The present invention is intended to satisfactorily disperse a fluoro-resin in the form of particles in a binder resin, such as a polycarbonate resin or a polyester resin, by using a dispersant having both a "structure represented by formula (1), which includes a polycarbonate resin or a polyester resin" and a "structure represented by formula (2), which includes a perfluoroalkyl group that is akin to fluoro-resins". No grounds are found for that the contents disclosed in the description may be extended or generalized to a range including the case where the specific dispersant contains no "structure represented by formula (2)" or the case where the fluoro-resin itself is in the form of a binder resin.

Consequently, the invention of claim 1 exceeds the range set forth in the description, and does not comply with the requirement of the support prescribed under PCT Article 6.

Further, also the inventions of claims 2-13 other than both of "the inventions of claim 2 and claim 10 referring to claim 9" and "the invention of claim 14" do not comply with the requirement prescribed under PCT Article 6 on account of a similar reason.

Therefore, a search was made for the range supported by and disclosed in the description, that is, the following which are specifically described in the description: "the electrophotographic photoreceptors each equipped with a photosensitive layer in which a fluoro-resin in the form of particles is contained in a binder resin, such as a polycarbonate resin or a polyester resin, and which contains a polymer including both a structure represented by formula (1) and a structure represented by formula (2)"; and the "dispersant for fluoro-resins which comprises a polymer including a structure represented by formula (1) and a structure represented by formula (2)". No search was made for the claimed subject matters other than those, because a meaningful search is impossible.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G5/05(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G63/91(2006.01)i, C08G64/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03G5/05, C08F290/06, C08G63/91, C08G64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-104145 A (キヤノン株式会社) 2009.05.14, [請求項1]、 [0071] - [0072]、[0082] - [0083]、[0171] - [0177]、実施例 & US 2008/0199795 A1, claim 1, [0090] - [0091], [0101] - [0102], [0214] - [0220], examples & US 2009/0130576 A1 & WO 2008/053904 A1 & EP 2071403 A1 & EP 2397907 A1	1 - 1 4
X	JP 2010-97816 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.04.30, [請求項 4]、[0014]、[0116] - [0120]、[0294] - [0296] (ファミリー なし)	1 3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 6 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 6 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2 H

9 1 1 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-237568 A (富士ゼロックス株式会社) 2009. 10. 15, [請求 項 1] & US 2009/0226208 A1, claim 1 & CN 101526763 A	1 - 1 4
A	JP 2-238458 A (富士写真フイルム株式会社) 1990. 09. 20, 特許請求 の範囲 & US 5063130 A, claims	1 - 1 4
A	JP 2012-184400 A (東亜合成株式会社) 2012. 09. 27, 特許請求の範 囲、実施例 (ファミリーなし)	1 3 - 1 4
A	JP 2004-10871 A (三菱化学株式会社) 2004. 01. 15, [0019] - [0037]、 実施例 (ファミリーなし)	1 3 - 1 4
A	JP 2-160877 A (三菱レイヨン株式会社) 1990. 06. 20, 特許請求の範 囲、実施例 & JP 1-182633 A	1 3 - 1 4

<調査の対象について>

請求項1には、フッ素系樹脂があらゆる形態（粒子の形態や結着樹脂の形態）で含有される場合や、式（1）で表される構造さえ含めば、式（2）で表される構造を含まない重合体でも良い場合が包括的に記載されている。

しかし、明細書には、具体例として、フッ素系樹脂が粒子形態で、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂などの結着樹脂中に含有され、式（1）で表される構造と式（2）で表される構造を含む重合体を含有する感光層を備えた電子写真感光体が記載されているのみであり、それ以外のものは記載されていない。

本願では、「ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を有する式（1）で表される構造」と「フッ素系樹脂と類似するパーフルオロアルキル基を有する式（2）で表される構造」の両方を有する分散剤を用いることで、粒子形態のフッ素系樹脂を、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂などの結着樹脂中に良好に分散させることを目的としており、特定の分散剤が「式（2）で表される構造」を有さない場合や、フッ素系樹脂自体が結着樹脂の形態である場合を含む範囲まで、明細書に開示された内容を拡張ないし一般化するための根拠も見いだせない。

したがって、請求項1に係る発明は、明細書に記載した範囲を超えるものであり、PCT第6条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。

また、「請求項2と請求項9を引用する請求項10に係る発明」と「請求項14に係る発明」の両者以外の請求項2－13に係る発明に関しても、同様の理由により、PCT第6条に規定される要件を満たしていない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている「フッ素系樹脂が粒子形態で、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂などの結着樹脂中に含有され、式（1）で表される構造と式（2）で表される構造を含む重合体を含有する感光層を備えた電子写真感光体」および「式（1）で表される構造と式（2）で表される構造を含む重合体を含有するフッ素系樹脂用分散剤」について行い、それ以外については、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。