

(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
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

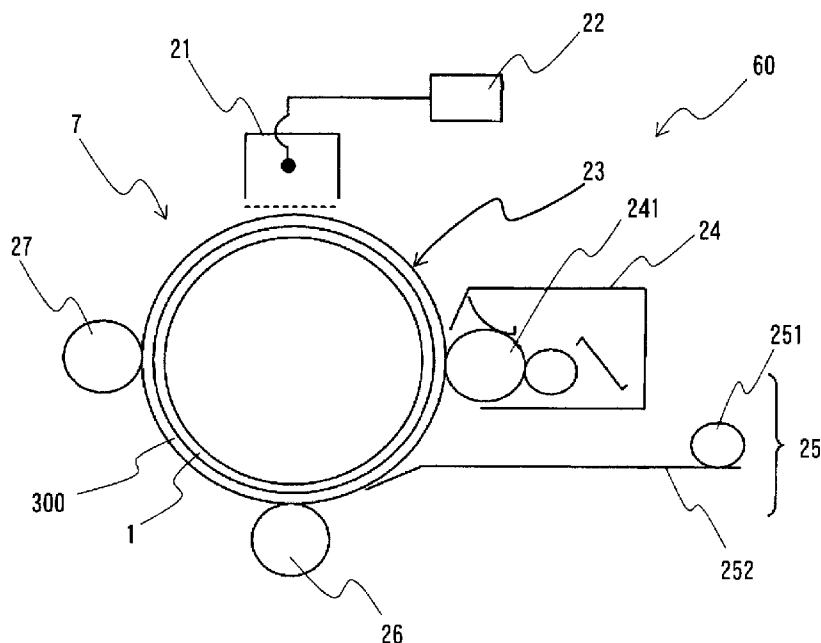
WO 2018/154739 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 5/05 (2006.01) *G03G 5/06* (2006.01)
C08G 64/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007253
- (22) 国際出願日: 2017年2月24日(24.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 北川 清三 (KITAGAWA Seizo); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル6階 本多国際特許事務所 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,

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置

【図3】



(57) Abstract: Provided are: an electrophotographic photoreceptor that makes it possible to stably obtain high image quality in all environments, while preventing the occurrence of small black dots and colored spots during initial printing in a high-temperature, high-humidity environment; a method for producing the same; and an electrophotographic device using the same. A positive charging photoreceptor comprising a conductive support body 1, and a photosensitive monolayer 3 provided on the conductive support body and containing a charge-producing material, a hole transport material, an electron transport material, and a binding resin, wherein the binding resin

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

contains a polycarbonate resin, and the moisture vapor transmission rate of the binding resin is in the range of $5\text{--}13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$. A positive charging photoreceptor comprising a conductive support body, a charge transport layer provided on the conductive support body and containing a hole transport material and a binding resin, and a charge-producing layer provided on the charge transport layer and containing a charge-producing material, a hole transport material, an electron transport material, and a binding resin, wherein the binding resin of the charge-producing layer contains a polycarbonate resin, and the moisture vapor transmission rate of the binding resin in the charge-producing layer is in the range of $5\text{--}13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$.

(57) 要約: 高温高湿環境下での初期印字の際に微小黒点や色ポチの発生がなく、あらゆる環境で安定した高画像品質が得られる電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を提供する。導電性支持体1と、電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂を含み、導電性支持体上に設けられた単層型感光層3とを備え、結着樹脂がポリカーボネート系樹脂を含み、結着樹脂の水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である正帯電型感光体である。また、導電性支持体と、正孔輸送材料および結着樹脂を含み、導電性支持体上に設けられた電荷輸送層と、電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂を含み、電荷輸送層上に設けられた電荷発生層とを備え、電荷発生層の結着樹脂がポリカーボネート系樹脂を含み、電荷発生層の結着樹脂の水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である正帯電型感光体である。

明 細 書

発明の名称：

電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置

技術分野

[0001] 本発明は電子写真用感光体（以下、単に「感光体」とも称する）およびそれを用いた電子写真装置に関し、詳しくは、電子写真方式のプリンタや複写機、ファクシミリなどに用いられる電子写真用感光体およびそれを用いた電子写真装置に関する。

背景技術

[0002] 一般に、プリンタや複写機、ファクシミリ等の電子写真方式を利用した画像形成装置は、像担持体としての感光体と、感光体の表面を均一に帯電させる帯電装置と、感光体の表面に画像に応じた電氣的な像（静電潜像）を書き込む露光装置と、この静電潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像装置と、このトナー像を転写紙に転写する転写装置とを備える。また、この転写紙上のトナーを転写紙に融着させるための定着装置も備えている。

[0003] このような画像形成装置では、その装置コンセプトにより使用される感光体が異なるが、現在では、大型機や高速機におけるS eやa-S i等の無機系感光体を除き、その優れた安定性、コストおよび使いやすさから、有機顔料を樹脂中に分散させてなる有機感光体（O P C : O r g a n i c P h o t o C o n d u c t o r）が広く用いられている。この有機感光体は、無機系感光体が正帯電型であることと対照的に、負帯電型であることが一般的である。その理由は、負帯電型有機感光体においては、良好な正孔輸送機能をもつ正孔輸送材料が古くから開発されてきたのに対し、正帯電型有機感光体においては、良好な電子輸送能をもつ電子輸送材料がなかなか開発されてこなかった点にある。

[0004] 一方で、この負帯電型有機感光体用の負帯電プロセスでは、負極性のコロナ放電によるオゾン発生量が正極性に対し圧倒的に多いことから、ローラー

帯電やブラシ帯電のような接触帯電方式を採用することで、オゾン発生量を抑制している。しかし、この接触帯電方式は、正極性の非接触帯電方式に比べてコスト的に不利であり、帯電部材の汚染が生じやすく、感光体の表面電位を均一化しにくいなど、高画質化の点でも不利な面をもっている。

[0005] これらの問題を解決するためには、正帯電型有機感光体を適用することが有効であり、高性能な正帯電型有機感光体が求められている。正帯電型有機感光体は、上述のような正帯電方式特有のメリットの他にも、一般にキャリア発生位置が感光層の表面近傍であることから、負帯電型有機感光体に比べてキャリアの横方向拡散が少なく、ドット再現性（解像性および階調性）に優れているという利点を有している。そのため、正帯電型有機感光体は、高解像度化の進む各分野で上市されるようになってきている。

[0006] この利点を生かした、低コスト・小型・高解像度の高速モノクロ機やカラー機としては正帯電重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスの装置があり、高画質な印字品質が得られることから市場を拡大している。

[0007] 正帯電型有機感光体には、以下のように、大きく分けて4種類の層構成のものがあり、従来より種々提案されてきている。一つ目は、導電性支持体上に、電荷輸送層および電荷発生層を順次積層した2層構成の機能分離型感光体である（例えば、特許文献1参照）。二つ目は、上記2層構成の上に表面保護層を積層した3層構成の機能分離型感光体である（例えば、特許文献2参照）。三つ目は、一つ目とは逆に、電荷発生層および電荷（電子）輸送層を順次積層した逆積層の2層構成の機能分離型感光体である（例えば、特許文献3参照）。四つ目は、電荷発生材料、正孔輸送材料および電子輸送材料を同一層中に分散した単層型感光体である（例えば、特許文献3参照）。なお、上記4種類の分類においては、下引き層の有無は考慮しない。

[0008] このうち、四つ目の単層型感光体については、詳細な検討がなされ、一般的に広く実用化がされている。しかし、単層型感光体において、高感度・高速化と高耐久との両立を図ることには限界があることから、新たに、電荷輸

送層と電荷発生層とを順次積層した積層型正帯電感光体についても提案されている（例えば、特許文献4参照）。この積層型正帯電感光体の層構成は、上述の一つ目の層構成に類似するものであるが、電荷発生層に含まれる電荷発生材料を少なくするとともに電子輸送材料を含有させ、下層の電荷輸送層に近い厚膜化ができる他、電荷発生層内の正孔輸送材料の添加量を少なくできるため、電荷発生層内の樹脂比率を従来の単層型より多く設定でき、高感度化と高耐久化との両立が図りやすい構成となっている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特公平05－30262号公報
特許文献2：特公平05－47822号公報
特許文献3：特開平05－45915号公報
特許文献4：特開2009－288569号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、上記単層型正帯電有機感光体および積層型正帯電有機感光体のいずれについても、先述の重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスで用いられる場合、高画像品質が得られる反面、高温高湿環境下での印字において、感光体表面にトナーと紙粉との混合物が付着すると、感光体表面に固着して取れなくなるという問題があった。
- [0011] すなわち、この場合、高温高湿環境下での初期印字において、感光体表面の固着物が大気中の水分を吸収して直下の抵抗値が低くなり、局部的な電位低下やリークが発生して、微小な画像欠陥として、モノクロ機では黒点（black spot）、カラー機では色ポチ（color spot）を発生し易い状況があった。
- [0012] トナーと紙粉との混合物は吸湿性が高い。したがって、感光層表面の固着物は、大気中から水分を継続的に吸収し、感光層内部に水分を供給する。そ

のため、固着物直下の感光層の抵抗値は他の部分に対し極端に低くなり、印字時の白紙部分（帯電部分）において、局所的な帯電電位の低下やリークによる帯電電位損失が生じ、トナーが現像されることから黒点や色ポチが発生する。ここで、黒点や色ポチの径は、約0.5 mm以下である。

[0013] そのため、従来は以下のような方法で耐圧性を上げる対策が講じられている。一つは、感光層の膜厚を従来より厚くすることであり、例えば、20～30 μm を31～40 μm に厚膜化することが行われている。また、基板（導電性支持体）の加工条件を切削加工から鏡面加工に変更することで基板の粗さを低減することや、基板と感光層との間にバリア層としての樹脂膜や陽極酸化被膜を追加することも行われている。

[0014] しかしながら、これらは感光層表面へのトナーおよび紙粉の混合物の固着を抜本的に抑制するものではないため、微小黒点発生を解消するまでには至らなかった。実際に、図4のように、感光層の耐圧性（リーク開始時間）と微小黒点発生数との相関は必ずしも明確でないことから、このことは伺える。

[0015] そこで、本発明の目的は、上記問題を解消して、重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備える高画像品質なモノクロ高速機やタンデムカラー機に搭載した場合でも、高温高湿環境下での初期印字の際に微小黒点や色ポチの発生がなく、あらゆる環境で安定した高画像品質が得られる電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、高温高湿環境下での感光体表面に対するトナーおよび紙粉の混合物の固着による微小黒点や色ポチの発生防止策について鋭意検討した結果、感光体の最外層に用いる樹脂として、所定範囲の水蒸気透過率を有する樹脂を用いることで、高温高湿環境下での初期印字時における微小黒点等の発生を抑制できることを見出した。

[0017] すなわち、本発明の第1の態様の電子写真用感光体は、導電性支持体と、

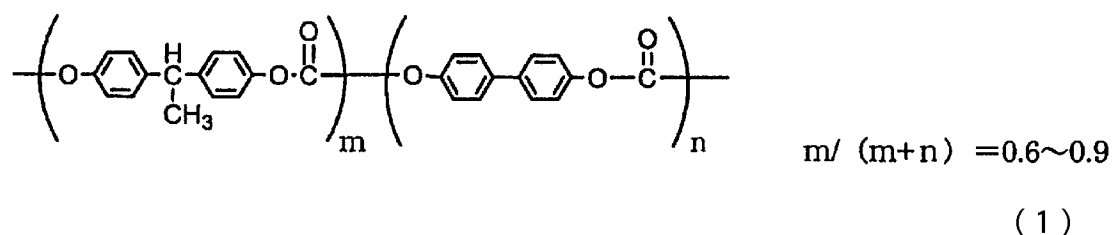
電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂を含み、前記導電性支持体上に設けられた単層型感光層と、を備える正帯電型電子写真用感光体であって、

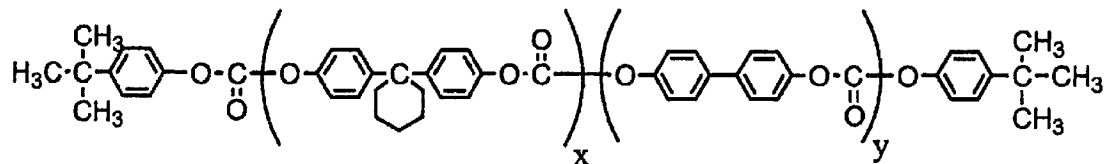
前記結着樹脂がポリカーボネート系樹脂を含むとともに、前記結着樹脂の水蒸気透過率が、 $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲であるものである。

[0018] また、本発明の第2の態様の電子写真用感光体は、導電性支持体と、少なくとも正孔輸送材料および結着樹脂を含み、前記導電性支持体上に設けられた電荷輸送層と、少なくとも電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂を含み、前記電荷輸送層上に設けられた電荷発生層と、を備える正帯電型電子写真用感光体であって、

前記電荷発生層の結着樹脂がポリカーボネート系樹脂を含むとともに、前記電荷発生層の結着樹脂の水蒸気透過率が、 $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲であるものである。

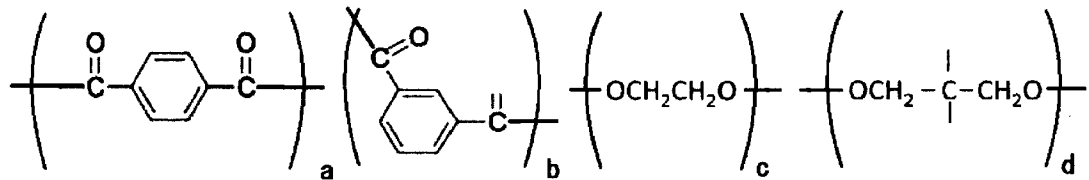
[0019] 前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含むものとしてすることができ、また、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含むものとしてすることもできる。さらに、前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂は、下記式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含むものとしてすることもできる。また、本発明の感光体においては、前記電荷発生材料が少なくともチタニルフタロシアニンを含むことが好ましい。





$$x/(x+y) = 0.6 \sim 0.9$$

(2)



$$a + b + c + d = 100 \text{ mol } \%, \quad |a + b| - |c + d| \leq 1 \text{ mol } \%$$

(3)

[0020] 本発明の第3の態様の電子写真用感光体の製造方法は、上記電子写真用感光体を製造する方法であって、前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂を含む層を、浸漬塗工法を用いて製膜するものである。

[0021] 本発明の第4の態様の電子写真装置は、上記電子写真用感光体を搭載してなるものである。

[0022] 上記電子写真装置は、重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備えるものとすることができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備える高画像品質なモノクロ高速機やタンデムカラー機に搭載した場合でも、高温高湿環境下での初期印字の際に微小黒点や色ポチの発生がなく、あらゆる環境で安定した高画像品質が得られる電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を実現することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] 本発明の単層型正帯電電子写真用感光体の一構成例を示す模式的断面図

である。

[図2]本発明の積層型正帯電電子写真用感光体の一構成例を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の電子写真装置の一例を示す概略構成図である。

[図4]リーク開始時間と微小黒点の発生数との関係を示すグラフである。

[図5]実施例におけるゴースト・かぶりの評価に用いた評価画像を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。本発明は、以下の説明により何ら限定されるものではない。

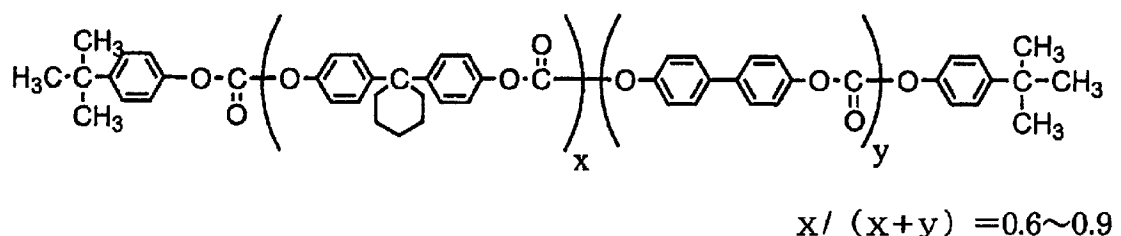
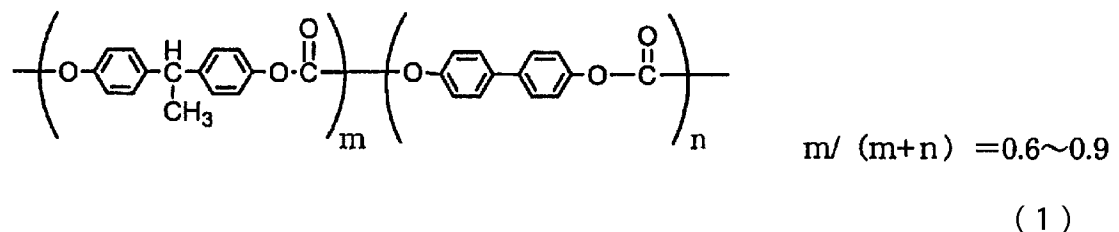
[0026] 図1および図2に、本発明の電子写真用感光体の一構成例を示す模式的断面図を示す。図1は、導電性支持体1上に下引き層2を介して単層型感光層3を備える単層型正帯電電子写真用感光体を示し、図2は、導電性支持体1上に下引き層2を介して電荷輸送層4および電荷発生層5を順次備える積層型正帯電電子写真用感光体を示す。

[0027] 本発明の電子写真用感光体においては、単層型の場合も積層型の場合も、最外層に含まれる結着樹脂の水蒸気透過率が、 $5 \sim 13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲であり、特に、 $6 \sim 12 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲であることが好ましい。最外層に含まれる樹脂が一定範囲の水蒸気透過率を有するものとするすることで、感光体表面に吸着する水分が均一になって、高温高湿環境下においてもトナーと紙粉との混合物の固着の発生を抑制することができ、初期印字時における微小黒点や色ポチの発生を抑制することができる。最外層に含まれる結着樹脂の水蒸気透過率が、 $5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 未満であると、吸着した水分が偏在しやすくなって、かえってトナーと紙粉との混合物が固着しやすくなり、 $13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ を超えると、膜密度が低下することから、含水率の上昇による抵抗値の低下や、放電生成ガスの影響による、黒点や色ポチの発生数上昇や、帯電電位低下によるカブリ画像の発生を招くことになる。ここで、本発明において、最外層に含まれる結着樹脂の水蒸気透過率とは、結着樹

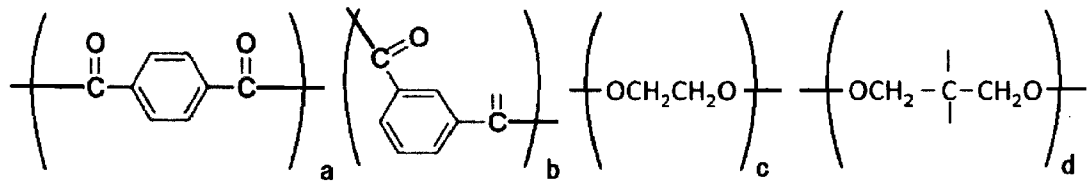
脂を２種以上含む場合には、２種以上の結着樹脂の混合物の水蒸気透過率を意味する。

[0028] 具体的に、本発明で用いられる上記結着樹脂としては、併用する電荷発生材料の分散安定性および機械強度より、ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＺ型、ビスフェノールＡ型－ビフェニル共重合体などのポリカーボネート系樹脂を必須として用い、任意樹脂としてポリカーボネート系樹脂よりも水蒸気透過率の高い樹脂、例えば、ポリスチレン系樹脂やポリエステル系樹脂、ポリアリレート系樹脂等を適量混合させることで、所望の水蒸気透過率を得ることが好ましい。

[0029] ポリカーボネート系樹脂としては、例えば、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する樹脂を好適に用いることができ、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式（２）で表される繰り返し単位を有する樹脂を併用することも好ましい。また、下記式（２）で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート系樹脂、および、下記式（３）で表される繰り返し単位を有するポリエステル樹脂を併用することも好ましい。なお、下記式で表される繰り返し単位を有する樹脂であれば、それぞれ繰り返し単位の比率 $m/(m+n) = 0.6 \sim 0.9$ 、 $x/(x+y) = 0.6 \sim 0.9$ 、 $a+b+c+d = 100 \text{ mol}\%$ および $|a+b| - |c+d| \leq 1 \text{ mol}\%$ を満足する範囲において、水蒸気透過率の値は $\pm 5\%$ 程度しか変動しない。



(2)



$$a + b + c + d = 100 \text{ mol} \%, \quad |a + b| - |c + d| \leq 1 \text{ mol} \%$$

(3)

[0030] 《単層型感光体》

[導電性支持体]

導電性支持体 1 は、感光体の一電極としての役目を担うのと同時に、感光体を構成する各層の支持体ともなっている。導電性支持体 1 は、円筒状や板状、フィルム状などのいずれの形状でもよく、材質的には、アルミニウムやステンレス鋼、ニッケルなどの金属類の他、ガラスや樹脂などの表面に導電処理を施したものでよい。

[0031] [下引き層]

下引き層 2 は、本発明において基本的には不要であるが、信頼性をさらに向上させる目的で、必要に応じ設けることができる。下引き層 2 は、樹脂を主成分とする層や、アルマイトなどの金属酸化皮膜からなり、導電性支持体と電荷輸送層との密着性を向上する目的や、感光層への電荷の注入性を制御する目的で、設けられる。下引き層に用いられる樹脂材料としては、カゼインやポリビニルアルコール、ポリアミド、メラミン、セルロースなどの絶縁性高分子、および、ポリチオフェンやポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子が挙げられ、これらの樹脂は単独、あるいは適宜組み合わせて混合して用いることができる。また、これらの樹脂に、二酸化チタンや酸化亜鉛などの金属酸化物を含有させることもできる。

[0032] [感光層]

単層型の感光層 3 は、主として、電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂よりなる。ここで、単層型の感光層 3 は、導電性支持体 1 から最も離れた、電子写真用感光体の外周に形成されてよい。また、電子

写真用感光体は、導電性支持体 1 から最も離れた、感光層 3 の表面が大気に接触し得る状態で、電子写真装置に搭載されてよい。

[0033] (電荷発生材料)

電荷発生材料としては、X型無金属フタロシアニンを単独、若しくは、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン、 γ 型チタニルフタロシアニン、 γ 型チタニルフタロシアニン、アモルファス型チタニルフタロシアニン、ガリウムフタロシアニンを単独、または適宜組合せて用いることができ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。高感度化の観点からは、量子効率の高いチタニルフタロシアニンが最適である。

[0034] (正孔輸送材料)

正孔輸送材料としては、各種ヒドラゾン化合物やスチリル化合物、スチルベン化合物、エナミン化合物、ジアミン化合物、ブタジエン化合物、インドール化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルジアミン化合物等を単独、あるいは適宜組合せて用いることができる。中でも、トリフェニルアミン骨格を含むスチリル系化合物が、コストおよび性能面で好適である。

[0035] (電子輸送材料)

電子輸送材料としては、高移動度の材料であるほど好ましく、ベンゾキノンやスチルベンキノン、ナフトキノン、ジナフトキノン、ジフェノキノン、フェナントレンキノン、アゾキノン等のキノン系材料、あるいは、テトラナフタレンカルボン酸ジイミド系材料が好ましい。これらは、電荷輸送層への注入性や結着樹脂との相溶性から、単独で用いる他、2種以上の材料を用いて、析出を抑えつつ、電子輸送材料の含有量を増加させることも好ましい。

[0036] (結着樹脂)

結着樹脂は、上述したように、各種ポリカーボネート系樹脂を必須とし、水蒸気透過率を制御するため、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂やポリアリレート系樹脂などから選択される任意樹脂を適宜組み合わせ用いることができる。

[0037] (その他の添加剤)

感光層3中には、所望に応じ、耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることができる。このような目的に用いられる化合物としては、トコフェロールなどのクロマノール誘導体およびエステル化化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体、エーテル化化合物、ジエーテル化化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、フェニレンジアミン誘導体、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、アミン化合物等が挙げられる。

[0038] また、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることもできる。さらに、膜硬度の調整や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫酸塩、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物の微粒子を含有してもよい。さらにまた、必要に応じて、電子写真特性を著しく損なわない範囲で、その他公知の添加剤を含有させることもできる。

[0039] (組成)

感光層3内の機能材料（電荷発生材料、電子輸送材料および正孔輸送材料）の和と結着樹脂との質量比率は、所望の特性を得るために45：55～55：45の範囲で設定される。機能材料の質量比率が、感光層中の55質量%より多く、すなわち、結着樹脂の量が45質量%より少ないと、膜減り量が大きくなって、耐久性が低下する他、ガラス転移点の低下によりクリープ強度が不足して、トナーフィルミングや外部添加材、紙粉のフィルミングが起きやすくなり、今回のような高温高湿環境下でのトナーおよび紙粉の混合物の固着による微小黒点等の発生量が大きくなる。加えて、接触部材汚染（クリープ変形）が生じ易くなり、グリス等の油脂による汚染性や皮脂汚染性

も悪化する。また、上記機能材料の質量比率が、感光層 3 中の 4 5 質量%より少なく、すなわち、結着樹脂の量が 5 5 質量%より多いと、所望の感度特性を得ることが困難となり、実用に適さなくなるおそれがある。一般に、耐久性を確保しつつ、部材汚染、油脂汚染および皮脂汚染を抑制する観点からは、結着樹脂比率は高くすることが望ましい。

[0040] 電荷発生材料の含有比率は、膜全体の 0. 5 ~ 3 質量%が好ましく、0. 8 ~ 1. 8 質量%であることがより好ましい。電荷発生材料が少なすぎると感度特性が不足する他、干渉縞発生の可能性が高まり、多すぎると帯電特性や疲労特性（繰り返し使用安定性）が不十分になり易い。

[0041] 電子輸送材料と正孔輸送材料との質量比率は、1 : 1 ~ 1 : 4 の範囲で変えることができるが、一般に正孔および電子の輸送バランスより、2 : 3 ~ 1 : 3 の範囲で使われることが、感度特性、帯電特性および疲労特性面でより好ましい。

[0042] (溶剤)

感光層 3 を形成する際に用いられる溶剤としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；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等が挙げられ、各種材料の溶解性、液安定性および塗工性の観点より適宜選択することができる。

[0043] (膜厚)

感光層 3 の膜厚は、実用上有効な性能を確保する観点より 1 5 ~ 4 0 μm の範囲が好適であり、より好適には 2 0 ~ 3 5 μm であり、さらに好適には 2 5 ~ 3 0 μm である。

[0044] 《積層型感光体》

[導電性支持体]

導電性支持体 1 については、単層型感光体と同様である。

[0045] [下引き層]

下引き層 2 についても、単層型感光体と同様であり、本発明において基本的には不要であるが、信頼性向上のため、必要に応じて適宜設けることが可能である。

[0046] [電荷輸送層]

電荷輸送層 4 は、主として正孔輸送材料と結着樹脂とにより構成される。

[0047] (正孔輸送材料)

電荷輸送層 4 に使用される正孔輸送材料としては、単層型感光体と同様であるが、電荷発生層 5 から電荷輸送層 4 への円滑な電荷移動の観点より、電荷発生層 5 に含まれる材料と同じものを用いることが望ましい。

[0048] (結着樹脂)

電荷輸送層 4 の結着樹脂としては、単層型と同様のものを用いることができるが、内側の層であることから機械強度があまり要求されない一方、電荷発生層 5 を塗布した際の溶出しにくさが要求される。このような観点から、電荷発生層 5 の形成用の塗布液の溶剤に溶出しにくい樹脂が好適であり、分子量も高い樹脂を用いることが好ましい。また、電荷発生層 5 の結着樹脂との関係では、電荷輸送層 4 の結着樹脂の水蒸気透過率が、電荷発生層 5 の結着樹脂の水蒸気透過率よりも低いことが好ましい。放電生成ガスが電荷輸送層 4 に浸入すると劣化が生じやすいので、電荷輸送層 4 の水蒸気透過率をより低く抑えることが、劣化防止の点で有効である。具体的には、電荷輸送層 4 の結着樹脂の水蒸気透過率は、 $4 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下とすることが好ましく、 $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下とすることがより好ましい。

[0049] (その他の添加剤)

電荷輸送層 4 中には、所望に応じ、耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることができる。このような目的に用いられる化合物としては、単層型感光層について挙げたのと同様の化合物を用いることができる。

[0050] また、電荷輸送層 4 中には、単層型感光層の場合と同様に、形成した膜の

レベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることもできる。さらに、膜硬度の調整や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、単層型感光層について挙げたのと同様の各種の金属酸化物、金属硫酸塩、金属窒化物の微粒子を含有してもよい。さらにまた、必要に応じて、電子写真特性を著しく損なわない範囲で、その他公知の添加剤を含有させることもできる。

[0051] (組成)

電荷輸送層4における正孔輸送材料と結着樹脂との質量比率は、1 : 3 ~ 3 : 1 (25 : 75 ~ 75 : 25) の範囲とすることができ、好適には、7 : 13 ~ 13 : 7 (35 : 65 ~ 65 : 35) の範囲である。正孔輸送材料の含有量が、電荷輸送層4中の25質量%より少ないと、一般に輸送機能が不足し、残留電位が高くなる他、装置内の露光部電位の環境依存性が大きくなり、画像品質の環境安定性が悪化してしまうので、使用に適さなくなるおそれがある。一方、正孔輸送材料の含有量が、電荷輸送層4中の75質量%より多くなり、すなわち、結着樹脂が電荷輸送層4中の25質量%より少なくなると、電荷発生層5を塗布した際の溶出の弊害が発生するおそれがある。

[0052] (溶剤)

電荷輸送層4を形成する際に用いられる溶剤としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；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等が挙げられ、各種材料の溶解性、液安定性および塗工性の観点より、適宜選択することができる。

[0053] (膜厚)

電荷輸送層4の膜厚は、後述する電荷発生層5との兼ね合いで決められるが、実用上有効な性能を確保する観点より、3 ~ 40 μm の範囲が好適であ

り、より好適には $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好適には $7 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0054] [電荷発生層]

電荷発生層5は、電荷発生材料の粒子を、正孔輸送材料および電子輸送材料が溶解した結着樹脂中に分散させた塗布液を塗布するなどの方法により形成される。電荷発生層5は、光を受容してキャリアを発生する機能をもつとともに、発生した電子を感光体表面に運び、正孔を上記電荷輸送層4に運ぶ機能を有する。電荷発生層5は、キャリアの発生効率が高いことと同時に、発生した正孔の電荷輸送層4への注入性が重要であり、電場依存性が少なく、低電場でも注入の良いことが望ましい。ここで、電荷発生層5は、導電性支持体1から最も離れた、電子写真用感光体の外周に形成されてよい。電荷輸送層4は、電荷発生層5と導電性支持体1との間に形成されてよい。また、電子写真用感光体は、導電性支持体1から最も離れた、電荷発生層5の表面が大气に接触し得る状態で、電子写真装置に搭載されてよい。

[0055] (電荷発生材料)

電荷発生材料としては、単層型感光体と同様のものを用いることができ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。高感度化の観点からは、量子効率の高いチタニルフタロシアニンが最適である。

[0056] (正孔輸送材料)

正孔輸送材料としては、電荷輸送層4に正孔を注入する必要上、電荷輸送層4の正孔輸送材料とのイオン化ポテンシャルの差異が小さいことが好ましく、具体的には、 0.5 eV 以内であることが好ましい。特に、本発明において、電荷発生層5は電荷輸送層4上に塗布形成されるので、電荷発生層5の塗布時に、電荷輸送層4の塗布液への溶出の影響を抑えて、電荷発生層5の液状態を安定化させるために、電荷輸送層4に含まれる正孔輸送材料が電荷発生層5にも含まれていることが好ましく、より好ましくは、電荷輸送層4および電荷発生層5に用いる正孔輸送材料として、同じものを使用する。

[0057] (電子輸送材料)

電子輸送材料としては、単層型感光体と同様のものを用いることができ、高移動度の材料であるほど好ましいが、電荷輸送層 4 への注入性や結着樹脂との相溶性から、単独で用いる他、2 種以上の材料を用いて、析出を抑えつつ、電子輸送材料の含有量を増加させることも好ましい。

[0058] (結着樹脂)

電荷発生層 5 の結着樹脂としては、単層型感光体の場合と同様に、各種ポリカーボネート系樹脂を必須とし、水蒸気透過率を制御するため、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂やポリアリレート系樹脂などから選択される任意樹脂を適宜組み合わせて用いることができる。特に、上記正孔輸送材料と同様に、電荷発生層 5 の塗布時に電荷輸送層 4 の塗布液への溶出の影響を抑えて、電荷発生層 5 の液状態を安定化するために、電荷輸送層 4 に含まれる結着樹脂が電荷発生層 5 にも含まれていることが好ましく、より好ましくは、電荷輸送層 4 および電荷発生層 5 で用いる結着樹脂として、同じものを使用する。

[0059] (その他の添加剤)

電荷発生層 5 中には、所望に応じ、耐環境性や有害な光に対する安定性を向上させる目的で、酸化防止剤や光安定剤などの劣化防止剤を含有させることができる。このような目的に用いられる化合物としては、単層型感光層について挙げたのと同様の化合物を用いることができる。

[0060] また、電荷発生層 5 中には、単層型感光層の場合と同様に、形成した膜のレベリング性の向上や潤滑性の付与を目的として、シリコンオイルやフッ素系オイル等のレベリング剤を含有させることもできる。さらに、膜硬度の調整や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、単層型感光層について挙げたのと同様の各種の金属酸化物、金属硫酸塩、金属窒化物の微粒子を含有してもよい。さらにまた、必要に応じて、電子写真特性を著しく損なわない範囲で、その他公知の添加剤を含有させることもできる。

[0061] (組成)

電荷発生層 5 における各々の機能材料（電荷発生材料、電子輸送材料およ

び正孔輸送材料)の配分量については、以下のように設定される。まず、本発明においては、電荷発生層5中の電荷発生材料の含有率が、電荷発生層5中の1～3.0質量%、特には1.5～2.5質量%であることが好ましい。また、電荷発生層5における機能材料(電荷発生材料、電子輸送材料および正孔輸送材料)の和と結着樹脂との質量比率は、単層型感光体の場合と同様に、所望の特性を得るために35:65～65:35の範囲で設定されるが、機能材料の質量比率が、電荷発生層5中の65質量%より多く、すなわち、結着樹脂の量が35質量%より少ないと、膜減り量が大きくなって、耐久性が低下する他、ガラス転移点の低下によりクリープ強度が不足して、トナーフィルミングや外部添加材、紙粉のフィルミングが起きやすくなり、今回のような高温高湿環境下でのトナーおよび紙粉の混合物の固着による微小黒点等の発生量が大きくなる。加えて、接触部材汚染(クリープ変形)が生じ易くなり、グリス等の油脂による汚染性、皮脂汚染性も悪化する。また、上記機能材料の質量比率が、電荷発生層5中の35質量%より少なく、すなわち、結着樹脂の量が65質量%より多いと、所望の感度特性を得ることが困難となり、実用に適さなくなるおそれがある。一般に、耐久性を確保しつつ、部材汚染、油脂汚染および皮脂汚染を抑制する観点からは、結着樹脂比率を高くすることが望ましい。

[0062] 電子輸送材料と正孔輸送材料との質量比率は、1:5～5:1の範囲で変えることができるが、本発明においては、電荷発生層5の下層に正孔輸送機能をもつ電荷輸送層4が存在するので、単層型有機感光体における一般的な上記質量比率の範囲である1:5～2:4の正孔輸送材料リッチの組成とは逆に、5:1～4:2の範囲が好適となり、特には、4:1～3:2の範囲が、総合的な特性面でより好ましい。このように、本発明の積層型感光体では、下層である電荷輸送層4中に正孔輸送材料を多量に配合できるので、単層型感光体とは異なり、上層である電荷発生層5において、皮脂付着によるクラック発生の一要因である正孔輸送材料の含有量を低く抑えることができる特徴がある。

[0063] (溶剤)

電荷発生層5を形成するために用いられる溶剤としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；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等が挙げられる。このうち、一般的に、沸点が高いものが好ましく、具体的には沸点が60℃以上のもの、特に沸点が80℃以上のものを用いることが好適である。中でも、高感度化のために高量子効率のチタニルフタロシアニンを電荷発生材料に用いた場合には、比重が1以上で沸点が70℃以上の1, 2-ジクロロエタンを、電荷発生層を形成する際に用いる溶媒として用いることが、分散安定性および電荷輸送層の溶出しにくさの点で好適である。

[0064] (膜厚)

電荷発生層5の膜厚は、電荷輸送層4との兼ね合いで決められるが、実用上有効な性能を確保する観点より、3 μm～40 μmの範囲が好適であり、好適には5 μm～30 μmであり、より好適には10 μm～18 μmである。

[0065] 《感光体の製造方法》

本発明の感光体を製造するに際しては、上記水蒸気透過率が5～13 g/m²・dayの範囲である結着樹脂を含む層を、浸漬塗工法を用いて製膜する。浸漬塗工法を用いることで、外観品質が良好で電気特性の安定した感光体を、低コストかつ高生産性を確保しつつ製造することができる。上記水蒸気透過率が5～13 g/m²・dayの範囲である結着樹脂を含む層とは、単層型感光体の場合には単層型の感光層3であり、積層型感光体の場合には電荷発生層5である。本発明の感光体を製造するに際して、浸漬塗工法を用いる以外の点については、特に制限はなく、常法に従い行うことができる。

[0066] 《電子写真装置》

本発明の電子写真装置は、上記感光体を搭載してなるものであり、特に、重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備える高画像品質なモノクロ高速機やタンデムカラー機に好適に適用される。

[0067] 具体的には、スコロトロンを用いた非接触帯電方式の帯電プロセス、懸濁重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式であって、高転写効率であることから、紙粉回収部では紙粉のみを回収し、未転写トナーは現像部で回収されるプロセスを用いた電子写真装置として好適である。この場合、感光層表面を更新するような摺擦部材がないため、感光層の摩耗量が少なく、特に一旦付着した電荷を持たない物質は除去されにくく、高温高湿環境でトナーおよび紙粉の混合物が感光層表面に付着した場合、固着しやすいプロセスとなっている。

[0068] 一例として、図3に、本発明の電子写真装置の一例の概略構成図を示す。図示する電子写真装置60は、導電性支持体1とその外周に被覆された感光層300とを含む、電子写真用感光体7を搭載している。より詳しくは、図示する電子写真装置60は、感光体7の外周縁部に配置された、ローラ帯電部材等の帯電器21と、この帯電器21に印加電圧を供給する高圧電源22と、像露光部材23と、現像ローラ241を備えた現像器24と、給紙ローラ251および給紙ガイド252を備えた給紙部材25と、転写帯電器（直接帯電型）26と、紙粉回収部27と、を備えており、カラープリンタとすることもできる。

実施例

[0069] 以下、本発明の具体的態様を、実施例を用いてさらに詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0070] 〈電子写真用感光体の作製実施例〉

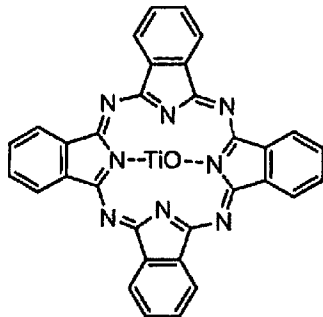
導電性支持体としては、 $\phi 30\text{ mm} \times \text{長さ} 244.5\text{ mm}$ および $\phi 30\text{ mm} \times \text{長さ} 254.4\text{ mm}$ の2種類の形状で、表面粗さ（ R_{max} ） $0.2\text{ }\mu\text{m}$

mに切削加工されたアルミニウム製の0.75mm肉厚管を用いた。

[0071]〔使用材料〕

(電荷発生材料)

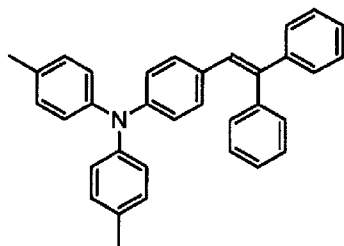
電荷発生材料としては、下記構造式で示されるチタニルフタロシアニンG1を用いた。



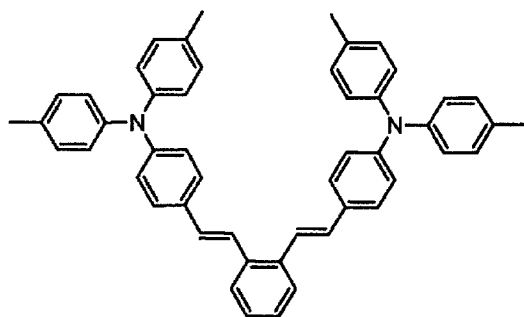
G1

[0072] (正孔輸送材料)

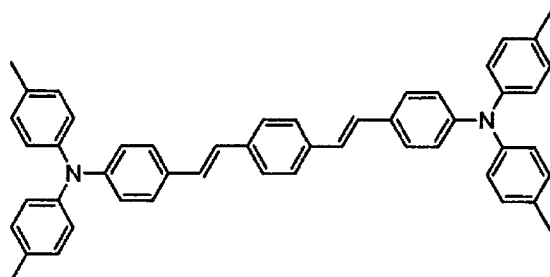
正孔輸送材料としては、下記化合物H1、H2およびH3を用いた。



H1



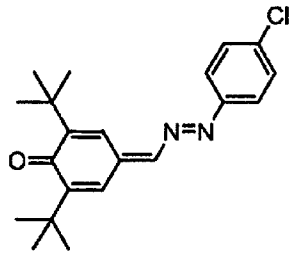
H2



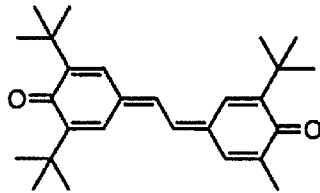
H3

[0073] (電子輸送材料)

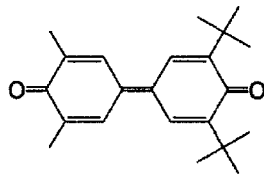
電子輸送材料としては、下記化合物 E 1、E 2 および E 3 を用いた。



E 1



E 2

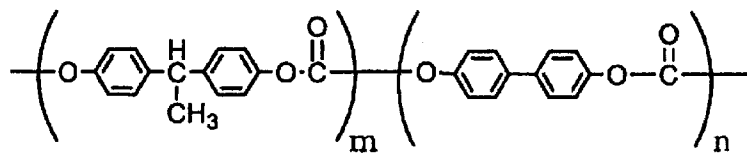


E 3

[0074] (結着樹脂)

結着樹脂としては、それぞれ下記式で表される繰り返し単位を有するポリカーボネート系樹脂 B 1 ~ B 6 を用いた。

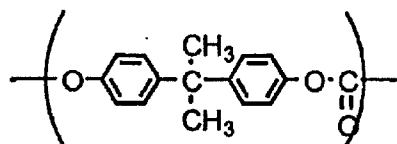
B 1 : ポリカーボネート系樹脂 (水蒸気透過率 : $9.12 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)



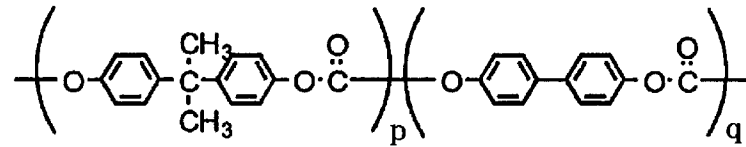
$$m / (m + n) = 0.85$$

(1)

B 2 : ポリカーボネート系樹脂 (水蒸気透過率 : $6.08 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)

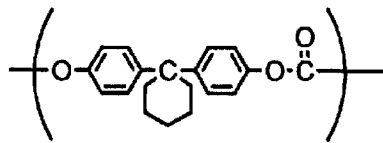


B 3 : ポリカーボネート系樹脂 (水蒸気透過率 : $6.02 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)

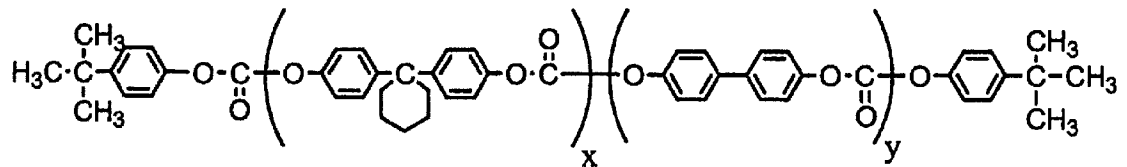


$$p / (p + q) = 0.85$$

B 4 : ポリカーボネート系樹脂 (水蒸気透過率 : $2.08 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)



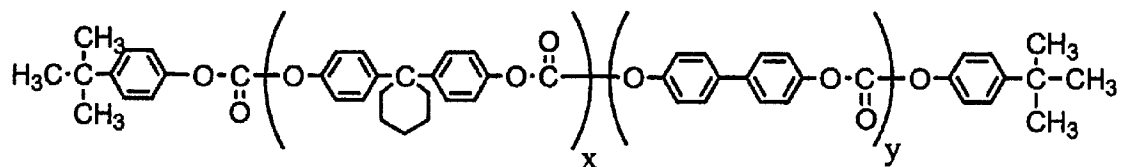
B 5 : ポリカーボネート系樹脂 (水蒸気透過率 : $2.02 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)



$$x / (x + y) = 0.85$$

(2)

B 6 : ポリカーボネート系樹脂 (水蒸気透過率 : $1.96 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)



$$x / (x + y) = 0.60$$

(2)

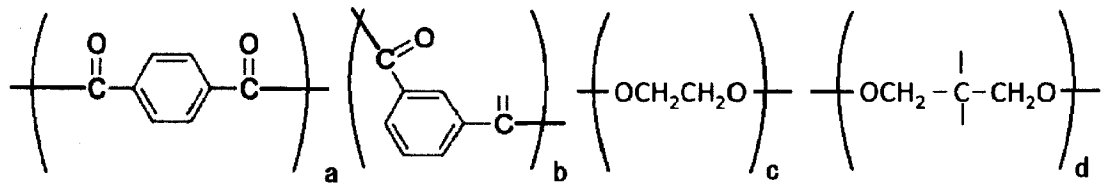
[0075] さらに、結着樹脂としては、上記ポリカーボネート系樹脂 B 1 ~ B 6 のいずれかと併用する任意樹脂として、下記樹脂 B 7 ~ B 10 も用いた。

B 7 : 汎用ポリスチレン樹脂 東洋エンジニアリング社製 G P P S (水蒸気透過率 : $30.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)

B 8 : 汎用高分子ポリエステル樹脂 東洋紡社製 バイロン 290 (水蒸気透過率 : $7.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)

B 9 : 下記繰り返し単位を有する高分子ポリエステル樹脂 (水蒸気透過率 :

7. 5 g / m² · d a y)



$a \div b \div c \div d \div 25 \text{ mol } \%$

(3)

B10：汎用ポリアリレート樹脂 ユニチカ社製Uポリマー（水蒸気透過率
12.1 g / m² · d a y)

[0076]（添加剤）

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤ジブチルヒドロキソトルエン（BHT）を用いた。

潤滑剤としては、信越化学製ジメチルシリコンオイルKF-54を用いた。

[0077]（溶剤）

溶剤としては、テトラヒドロフランを用いた。

[0078]（塗布液の作製）

《単層型感光体用塗布液》

上記正孔輸送材料、電子輸送材料、結着樹脂および添加材料を所定の混合比で溶剤とともに容器に加え、溶解させた。次に、所定の質量比になるよう秤量した上記電荷発生材料を加え、ダイノーム（シンマルエンタープライズ社のMULTILAB）で分散して、単層型感光体用塗布液を作製した。

結着樹脂以外の材料組成比を下記の表1に示す。表中の含有量は質量%を示す。

[0079]

[表1]

材料 組成名	電荷発生材料		電子輸送材料		正孔輸送材料		樹脂合計	添加剤	
	材料	含有量	材料	含有量	材料	含有量		BHT	KF54
単層GT1	G1	1.8	E3	10.8	H3	32.3	55	0.1	0.1
単層GT2	G1	0.8	E1	21.6	H1	32.4	45	0.1	0.1
単層GT3	G1	1.3	E2	15.8	H2	32.7	50	0.1	0.1

[0080] 《積層型感光体用塗布液》

「電荷輸送層用塗布液」

上記正孔輸送材料、結着樹脂および添加材料を所定の混合比で溶剤とともに容器に加え、溶解させて、積層型感光体用の電荷輸送層用塗布液を作製した。

結着樹脂以外の材料組成比を下記の表2に示す。表中の含有量は質量%を示す。また、結着樹脂としては、上記B5の樹脂を用いた。

[0081] [表2]

材料組成名	正孔輸送材料		樹脂合計	添加剤	
	材料	含有量		BHT	KF54
積層CT1	H1	64.8	35	0.1	0.1
積層CT2	H2	49.8	50	0.1	0.1
積層CT3	H3	34.8	65	0.1	0.1

[0082] 「電荷発生層用塗布液」

上記正孔輸送材料、電子輸送材料、結着樹脂および添加材料を所定の混合比で溶剤とともに容器に加え、溶解させた。次に、所定の重量比になるよう秤量した上記電荷発生材料を加え、ダイノーミル（シンマルエンタープライズ社のMULTILAB）で分散して、積層型感光体用の電荷発生層用塗布液を作製した。

結着樹脂以外の材料組成比を下記の表 3 に示す。表中の含有量は質量％を示す。

[0083] [表3]

材料 組成名	電荷発生材料		電子輸送材料		正孔輸送材料		樹脂合計	添加剤	
	材料	含有量	材料	含有量	材料	含有量		BHT	KF54
積層G1	G1	2.5	E3	19.4	H3	12.9	65	0.1	0.1
積層G2	G1	1.5	E1	42.6	H1	10.7	45	0.1	0.1
積層G3	G1	2.0	E2	35.0	H2	12.8	50	0.1	0.1

[0084] (感光体の作製)

《単層型感光体》

上記表 1 に示す材料組成 G T 1 の単層型感光体の塗布液を、結着樹脂を下記の表 4、5 に示すように変更して、上記導電性支持体上に浸漬塗工し、110℃にて60分間熱風乾燥することにより、膜厚20～35 μm の単層型感光層を形成し、単層型感光体を作製した。実施例 1～10 および比較例 1～9 は20 μm 、実施例 11～15 および比較例 10、11 は27 μm 、実施例 16～23 および比較例 12～15 は35 μm の膜厚とした。

また、上記表 1 に示す材料組成 G T 2 および G T 3 の単層型感光体の塗布液を、結着樹脂を下記の表 5 の実施例 24、25 に示すように変更して、上記導電性基体上に浸漬塗工し、110℃にて60分間熱風乾燥することにより、膜厚20 μm および35 μm の単層型感光層を形成し、単層型感光体を作製した。

[0085] 《積層型感光体》

上記表 2 に示す材料組成 C T 1 の電荷輸送層塗布液を上記導電性支持体上に浸漬塗工し、110℃にて60分間熱風乾燥することにより、膜厚7 μm 、10 μm および20 μm の3種類の電荷輸送層を製膜した。次に、上記表 3 に示す材料組成 G 1 の電荷発生層用塗布液を、結着樹脂を下記の表 6、7 に示すように変更して浸漬塗工し、110℃60分間の熱風乾燥を行って、

膜厚 $13\ \mu\text{m}$ 、 $17\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ の3種類の電荷発生層を製膜して、全層膜厚がそれぞれ $20\ \mu\text{m}$ 、 $27\ \mu\text{m}$ および $35\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

実施例26～35および比較例16～24は $20\ \mu\text{m}$ 、実施例36～40および比較例25、26は $27\ \mu\text{m}$ 、実施例41～48および比較例27～30は $35\ \mu\text{m}$ の膜厚とした。

[0086] また、上記表2に示す材料組成CT1の電荷輸送層塗布液を上記導電性支持体上に浸漬塗工し、 110°C にて60分間熱風乾燥することにより、膜厚 $7\ \mu\text{m}$ および $20\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を製膜した後、上記表3に示す材料組成G1に代えてG2およびG3の電荷発生層用塗布液を用いて、結着樹脂を下記の表7の実施例49、比較例31および実施例50、比較例32に示すように変更して浸漬塗工し、 110°C 60分間の熱風乾燥を行って、膜厚 $13\ \mu\text{m}$ および $15\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を製膜して、全層膜厚がそれぞれ $20\ \mu\text{m}$ および $35\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

[0087] さらに、上記表2に示す材料組成CT1に代えてCT2、CT3の電荷輸送層塗布液を上記導電性支持体上に浸漬塗工し、 110°C にて60分間熱風乾燥することにより、膜厚 $7\ \mu\text{m}$ および $20\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を製膜した後、上記表3に示す材料組成G1の電荷発生層用塗布液を、結着樹脂を下記の表7の実施例51、52に示すように変更して浸漬塗工し、 110°C 60分間の熱風乾燥を行って、膜厚 $13\ \mu\text{m}$ および $15\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を製膜して、全層膜厚がそれぞれ $20\ \mu\text{m}$ および $35\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

[0088] さらにまた、電荷輸送層用塗布液として、上記表2に示す材料組成CT1において結着樹脂を下記の表8の実施例53に示すように変更したものを用いて、上記導電性支持体上に浸漬塗工し、 110°C にて60分間熱風乾燥することにより、膜厚 $7\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を製膜した。次に、上記表3に示す材料組成G1の電荷発生層用塗布液を、結着樹脂を下記の表8の実施例53に示すように変更して浸漬塗工し、 110°C 60分間の熱風乾燥を行って、

膜厚 $13\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を製膜して、全層膜厚が膜厚 $20\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

[0089] さらにまた、電荷輸送層用塗布液として、上記表 2 に示す材料組成 C T 1 において結着樹脂を下記の表 8 の実施例 5 4 に示すように変更したものを用いて、上記導電性支持体上に浸漬塗工し、 110°C にて 60 分間熱風乾燥することにより、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を製膜した。次に、上記表 3 に示す材料組成 G 3 の電荷発生層用塗布液を、結着樹脂を下記の表 8 の実施例 5 4 に示すように変更して浸漬塗工し、 110°C 60 分間の熱風乾燥を行って、膜厚 $15\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を製膜して、全層膜厚が膜厚 $35\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

[0090] さらにまた、電荷輸送層用塗布液として、上記表 2 に示す材料組成 C T 2 において結着樹脂を下記の表 8 の実施例 5 5 に示すように変更したものを用いて、上記導電性支持体上に浸漬塗工し、 110°C にて 60 分間熱風乾燥することにより、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を製膜した。次に、上記表 3 に示す材料組成 G 1 の電荷発生層用塗布液を、結着樹脂を下記の表 8 の実施例 5 5 に示すように変更して浸漬塗工し、 110°C 60 分間の熱風乾燥を行って、膜厚 $17\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を製膜して、全層膜厚が膜厚 $27\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

[0091] さらにまた、電荷輸送層用塗布液として、上記表 2 に示す材料組成 C T 3 において結着樹脂を下記の表 8 の実施例 5 6, 5 7 に示すように変更したものを用いて、上記導電性支持体上に浸漬塗工し、 110°C にて 60 分間熱風乾燥することにより、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の電荷輸送層を製膜した。次に、上記表 3 に示す材料組成 G 1 の電荷発生層用塗布液を、結着樹脂を下記の表 8 の実施例 5 6, 5 7 に示すように変更して浸漬塗工し、 110°C 60 分間の熱風乾燥を行って、膜厚 $17\ \mu\text{m}$ の電荷発生層を製膜して、全層膜厚が膜厚 $27\ \mu\text{m}$ の積層型感光体を作製した。

[0092] (感光体の評価方法)

$\phi 30\text{mm} \times \text{長さ } 244.5\text{mm}$ 形状の感光体については、ブラザー工業

(株)製の市販の50枚機のモノクロ高速レーザープリンタ(HL-6400DW)で、32℃湿度80%RH環境下にて10秒間欠で印字面積率4%の画像を1日5000枚で60000枚まで間欠印字を行い、翌日の朝一番の白紙画像の微小な黒点の発生状況(トナー紙粉の固着状況)を確認した。

φ30mm×長さ254.4mm形状の感光体については、ブラザー工業(株)製の市販の22枚機のタンデムカラーLEDプリンタ(HL-3170CDW)で、32℃湿度80%RH環境下にて、10秒間欠で印字面積率4%のカラー画像を1日3000枚で15000枚まで間欠印字を行い、翌日の朝一番の白紙画像の色ポチの発生状況(トナー紙粉の固着状況)を確認した。

[0093] (感光体の評価項目)

《樹脂の水蒸気透過率評価》

JIS 7129:2008により、低湿度チャンバと高湿度チャンバとを試験片で区切り、1日放置後の透過した水蒸気絶対量をガスクロマトグラフィーにて検出した。

[0094] 《黒点または色ポチの発生状況の評価》

白紙部の微小な黒点または色ポチ(径が約0.5mm以下のもの)について、感光体周期で発生する個数を測定した。以下のように、3段階評価した。

○: 5個以下、△: 6~20個、×: 21個以上

[0095] 《固着物発生状況評価》

感光体表面上のトナーおよび紙粉の混合物の固着物個数を測定して、3段階評価した。

○: 5個以下、△: 6~20個、×: 21個以上

これらの結果を、下記の表4~7中に併せて示す。

[0096] 《ゴースト・かぶり評価》

実施例1および実施例53~57の感光体については、さらに、1日の印字開始時に、べた白3枚および図5に示す画像3枚を印字し、以下のような

ゴースト・かぶり評価を行った。図5の画像は、600dpi画像で、上部ベタ白画像中に▲のソリッド画像（塗りつぶされた三角形）を横方向に並べ、その下部に1ドット2スペースの点画画像：ハーフトーン（H／T）画像を配したゴースト評価画像である。この場合のゴースト画像とは、H／T画像上に△の形で周辺部より濃度が濃い部分が生ずることをいう。

ゴーストについては、この濃さの違いを、以下の基準に基づき目視で3段階評価した。

○：判別不可、△：僅かに判別可能、×：明確に判別可能

また、かぶりについては、ベタ白のかぶりレベルを以下の基準に基づき目視で3段階評価した。

○：かぶり観察不能、△：僅かに観察可能、×：明確に観察可能

この結果を、下記の表8中に併せて示す。

[0097]

[表4]

	第一の結着樹脂		第二の結着樹脂		水蒸気 透過度 (g/m ² ・day)	モノ加機		カラー機	
	材料	含有量 (質量%)	材料	含有量 (質量%)		紙粉トナー 固着	黒点	紙粉トナー 固着	色持ち
実施例1	B1	100.0	—	—	9.12	○	○	○	○
実施例2	B2	100.0	—	—	6.08	○	○	○	○
実施例3	B3	100.0	—	—	6.02	○	○	○	○
比較例1	B4	100.0	—	—	2.08	×	×	×	×
比較例2	B5	100.0	—	—	2.02	×	×	×	×
比較例3	B6	100.0	—	—	1.96	×	×	×	×
比較例4	B7	100.0	—	—	30	×	×	×	×
比較例5	B8	100.0	—	—	7.5	×	×	×	×
比較例6	B9	100.0	—	—	7.5	×	×	×	×
比較例7	B10	100.0	—	—	12.1	×	×	×	×
実施例4	B1	69.4	B10	30.6	10	○	○	○	○
実施例5	B1	34.7	B10	65.3	11	○	○	○	○
比較例8	B1	76.6	B7	23.4	14	△	×	△	×
実施例6	B1	63.2	B2	36.8	8	○	○	○	○
実施例7	B1	30.9	B8	69.1	8	○	○	○	○
実施例8	B1	55.7	B4	44.3	6	○	○	○	○
実施例9	B1	56.1	B5	43.9	6	○	○	○	○
実施例10	B1	42.5	B6	57.5	5	△	△	△	△
比較例9	B1	34.4	B4	65.6	4.5	×	×	×	×
比較例10	B4	91.3	B7	8.7	4.5	×	×	×	×
実施例11	B4	89.5	B7	10.5	5	△	△	△	△

[0098]

[表5]

	第一の結着樹脂		第二の結着樹脂		水蒸気 透過度 (g/m ² ・day)	モノ加機		カラー機	
	材料	含有量 (質量%)	材料	含有量 (質量%)		紙粉トナー 固着	黒点	紙粉トナー 固着	色持ち
実施例12	B4	60.9	B7	39.1	13	△	△	△	△
比較例11	B4	57.3	B7	42.7	14	×	×	×	×
実施例13	B4	46.1	B8	53.9	5	△	△	△	△
実施例14	B4	27.7	B9	72.3	6	○	○	○	○
実施例15	B4	70.6	B10	29.4	5	△	△	△	△
比較例12	B5	91.1	B7	8.9	4.5	×	×	×	×
実施例16	B5	89.3	B7	10.7	5	△	△	△	△
比較例13	B5	57.2	B7	42.8	14	△	×	△	×
実施例17	B5	45.6	B8	54.4	5	△	△	△	△
実施例18	B5	27.4	B9	72.6	6	○	○	○	○
実施例19	B5	70.1	B10	29.9	5	△	△	△	△
比較例14	B6	90.9	B7	9.1	4.5	×	×	×	×
実施例20	B6	89.2	B7	10.8	5	△	△	△	△
比較例15	B6	55.3	B7	44.7	14.5	×	×	×	×
実施例21	B6	45.1	B9	54.9	5	△	△	△	△
実施例22	B6	27.1	B9	72.9	6	○	○	○	○
実施例23	B6	69.7	B10	30.3	5	△	△	△	△
実施例24	B1	100.0	—	—	9.12	○	○	○	○
実施例25	B1	100.0	—	—	9.12	○	○	○	○

[0099]

[表6]

	第一の結着樹脂		第二の結着樹脂		水蒸気 透過度 (g/m ² ・day)	モノ加機		カラー機	
	材料	含有量 (質量%)	材料	含有量 (質量%)		紙粉トナー 固着	黒点	紙粉トナー 固着	色持ち
実施例26	B1	100.0	-	-	9.12	○	○	○	○
実施例27	B2	100.0	-	-	6.08	○	○	○	○
実施例28	B3	100.0	-	-	6.02	○	○	○	○
比較例16	B4	100.0	-	-	2.08	×	×	×	×
比較例17	B5	100.0	-	-	2.02	×	×	×	×
比較例18	B6	100.0	-	-	1.96	×	×	×	×
比較例19	B7	100.0	-	-	30	×	×	×	×
比較例20	B8	100.0	-	-	7.5	×	×	×	×
比較例21	B9	100.0	-	-	7.5	×	×	×	×
比較例22	B10	100.0	-	-	12.1	×	×	×	×
実施例29	B1	69.4	B10	30.6	10	○	○	○	○
実施例30	B1	34.7	B10	65.3	11	○	○	○	○
比較例23	B1	76.6	B7	23.4	14	△	×	△	×
実施例31	B1	63.2	B2	36.8	8	○	○	○	○
実施例32	B1	30.9	B8	69.1	8	○	○	○	○
実施例33	B1	55.7	B4	44.3	6	○	○	○	○
実施例34	B1	56.1	B5	43.9	6	○	○	○	○
実施例35	B1	42.5	B6	57.5	5	△	△	△	△
比較例24	B1	34.4	B4	65.6	4.5	×	×	×	×
比較例25	B4	91.3	B7	8.7	4.5	×	×	×	×
実施例36	B4	89.5	B7	10.5	5	△	△	△	△

[0100]

[表7]

	第一の結着樹脂		第二の結着樹脂		水蒸気 透過度 (g/m ² ・day)	モノ加機		カラー機	
	材料	含有量 (質量%)	材料	含有量 (質量%)		紙粉トナー 固着	黒点	紙粉トナー 固着	色持ち
実施例37	B4	60.9	B7	39.1	13	△	△	△	△
比較例26	B4	57.3	B7	42.7	14	×	×	×	×
実施例38	B4	46.1	B8	53.9	5	△	△	△	△
実施例39	B4	27.7	B9	72.3	6	○	○	○	○
実施例40	B4	70.6	B10	29.4	5	△	△	△	△
比較例27	B5	91.1	B7	8.9	4.5	×	×	×	×
実施例41	B5	89.3	B7	10.7	5	△	△	△	△
比較例28	B5	57.2	B7	42.8	14	△	×	△	×
実施例42	B5	45.6	B8	54.4	5	△	△	△	△
実施例43	B5	27.4	B9	72.6	6	○	○	○	○
実施例44	B5	70.1	B10	29.9	5	△	△	△	△
比較例29	B6	90.9	B7	9.1	4.5	×	×	×	×
実施例45	B6	89.2	B7	10.8	5	△	△	△	△
比較例30	B6	55.3	B7	44.7	14.5	×	×	×	×
実施例46	B6	45.1	B9	54.9	5	△	△	△	△
実施例47	B6	27.1	B9	72.9	6	○	○	○	○
実施例48	B6	69.7	B10	30.3	5	△	△	△	△
実施例49	B1	100	-	-	9.12	○	○	○	○
実施例50	B1	100	-	-	9.12	○	○	○	○
実施例51	B1	100	-	-	9.12	○	○	○	○
実施例52	B1	100	-	-	9.12	○	○	○	○
比較例31	B6	100	-	-	1.96	×	×	×	×
比較例32	B6	100	-	-	1.96	×	×	×	×

[0101]

[表8]

	電荷輸送層の結着樹脂					電荷発生層の結着樹脂					モノクロ機		カラー機		モノクロ機		カラー機	
	第一の結着樹脂		第二の結着樹脂		水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	第一の結着樹脂		第二の結着樹脂		水蒸気透過度 (g/m ² ・day)								
	材料	含有量 (質量%)	材料	含有量 (質量%)		材料	含有量 (質量%)	材料	含有量 (質量%)		紙粉トナー 固着	黒点	紙粉トナー 固着	色 ずれ	ゴースト	かぶり	ゴースト	かぶり
実施例 1	B5	100	—	—	2.02	B1	100	—	—	9.12	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 53	B6	100	—	—	1.96	B2	100	—	—	6.08	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 54	B5	76	B2	24	3	B3	100	—	—	6.02	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 55	B4	51	B3	49	4	B1	70	B10	30	10	○	○	○	○	△	○	△	○
実施例 56	B4	26	B3	74	5	B6	27.1	B9	72.9	6	○	○	○	○	×	△	×	△
実施例 57	B6	27.1	B9	72.9	6	B1	34.7	B10	65.3	11	○	○	○	○	×	×	×	×

[0102] 上記表中に示すように、単層型感光体および積層型感光体ともに、モノクロ機の場合もカラー機の場合も同様な結果が得られた。すなわち、いずれの比較例も微小な黒点や色ポチの発生レベルおよびトナー・紙粉子固着レベルが×であるのに対し、実施例ではいずれも△～○と、良好な結果が得られることが確認された。また、表8の結果から、電荷輸送層の結着樹脂の水蒸気透過率を $4 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下程度と電荷発生層の結着樹脂の水蒸気透過率よりも低く設定した実施例1、53、54および55では、ゴーストおよびかぶりについても良好な結果が得られた。

[0103] 以上の結果、本発明によれば、重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備える高画像品質なモノクロ高速機やタンデムカラー機に搭載した場合でも、高温高湿環境下での初期印字に微小な黒点や色ポチの発生がなく、あらゆる環境で安定した高画像品質が得られる電子写真用感光体、その製造方法およびそれを用いた電子写真装置を実現できることが確かめられた。

符号の説明

- [0104] 1 導電性支持体
- 2 下引き層
- 3 単層型感光層
- 4 電荷輸送層
- 5 電荷発生層
- 7 電子写真用感光体
- 2 1 帯電器
- 2 2 高圧電源
- 2 3 像露光部材
- 2 4 1 現像ローラ
- 2 4 現像器
- 2 5 1 給紙ローラ
- 2 5 2 給紙ガイド
- 2 5 給紙部材
- 2 6 転写帯電器
- 2 7 紙紛回収部
- 3 0 0 感光層
- 6 0 電子写真装置

請求の範囲

[請求項1]

導電性支持体と、

電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂を含み、前記導電性支持体上に設けられた単層型感光層と、を備える正帯電型電子写真用感光体であって、

前記結着樹脂がポリカーボネート系樹脂を含むとともに、前記結着樹脂の水蒸気透過率が、 $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲であることを特徴とする電子写真用感光体。

[請求項2]

導電性支持体と、

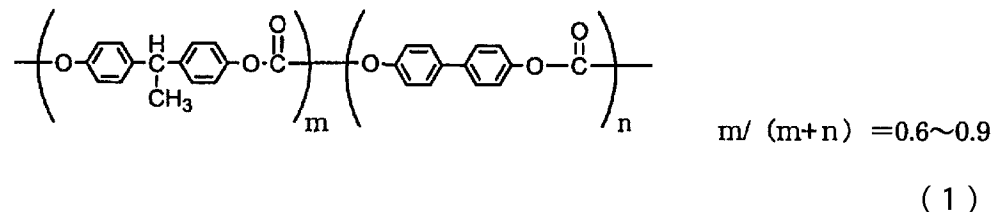
少なくとも正孔輸送材料および結着樹脂を含み、前記導電性支持体上に設けられた電荷輸送層と、

少なくとも電荷発生材料、正孔輸送材料、電子輸送材料および結着樹脂を含み、前記電荷輸送層上に設けられた電荷発生層と、を備える正帯電型電子写真用感光体であって、

前記電荷発生層の結着樹脂がポリカーボネート系樹脂を含むとともに、前記電荷発生層の結着樹脂の水蒸気透過率が、 $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲であることを特徴とする電子写真用感光体。

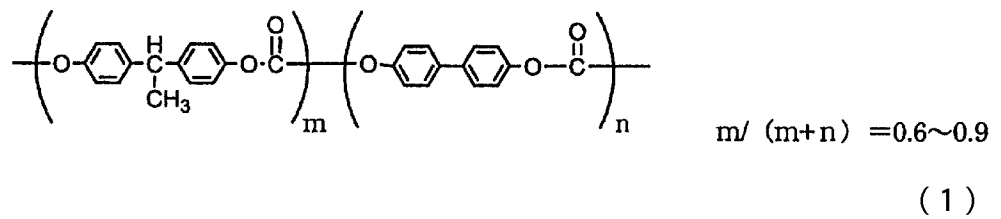
[請求項3]

前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂が、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む請求項1記載の電子写真用感光体。



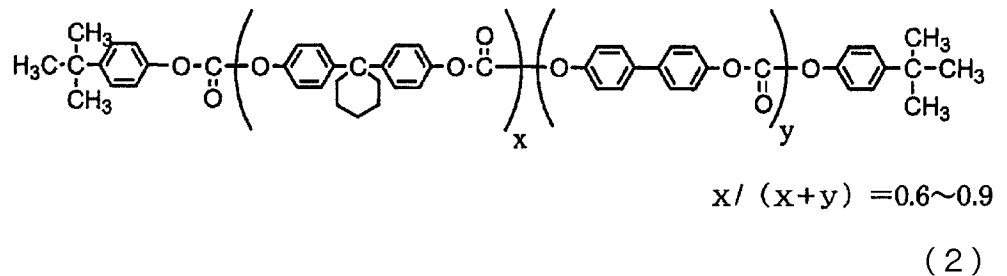
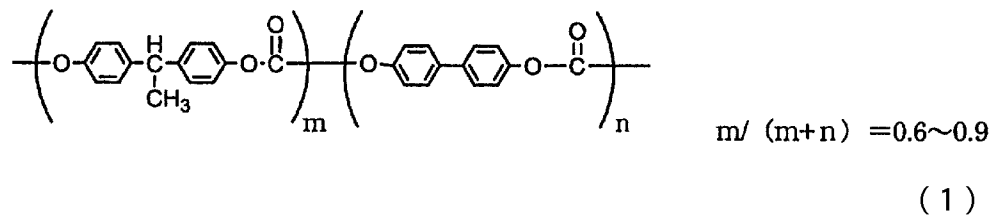
[請求項4]

前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂が、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む請求項2記載の電子写真用感光体。



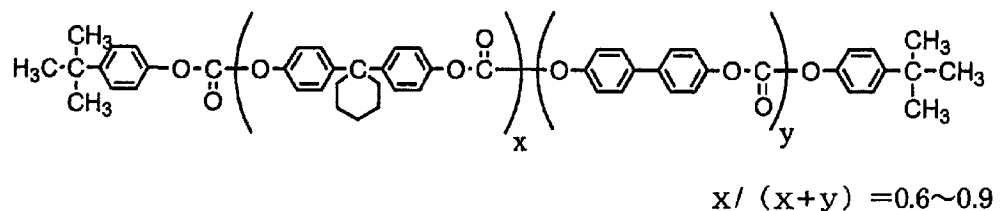
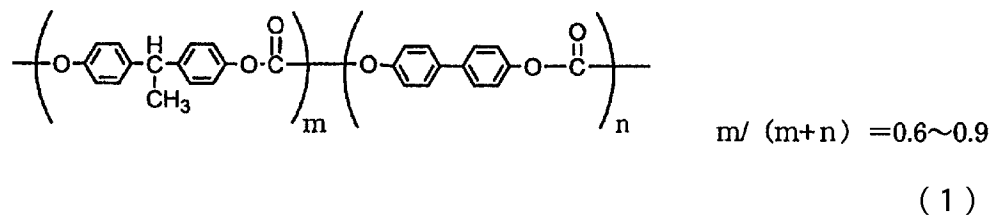
[請求項5]

前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂が、下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式 (2) で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む請求項 1 記載の電子写真用感光体。



[請求項6]

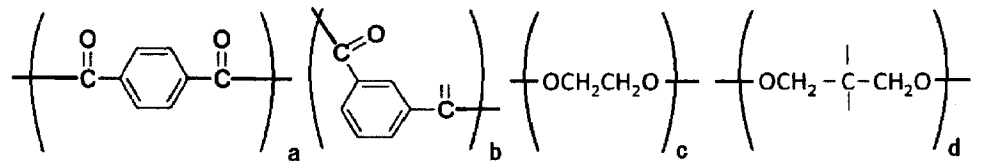
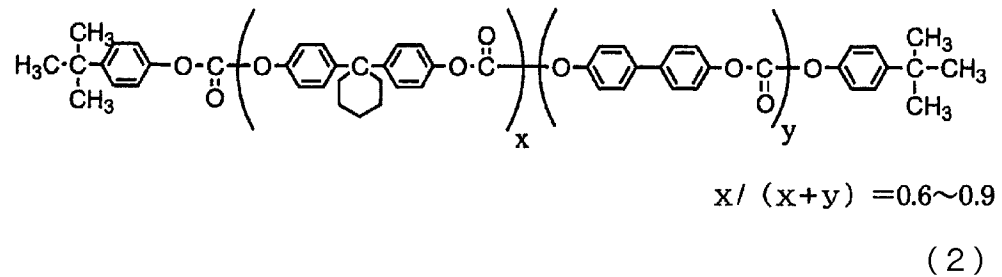
前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂が、下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式 (2) で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む請求項 2 記載の電子写真用感光体。



(2)

[請求項7]

前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂が、下記式 (2) で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式 (3) で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む請求項 1 記載の電子写真用感光体。

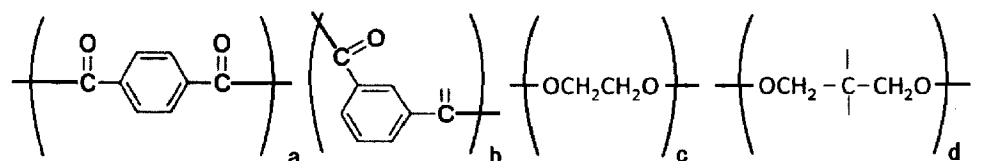
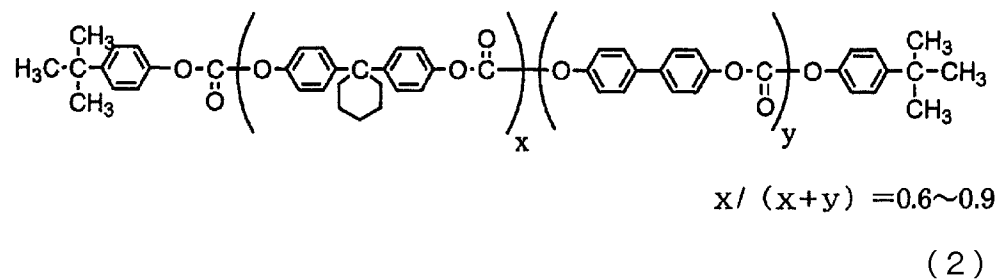


$$a + b + c + d = 100 \text{ mol} \%, \quad |a + b| - |c + d| \leq 1 \text{ mol} \%$$

(3)

[請求項8]

前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂が、下記式 (2) で表される繰り返し単位を有する樹脂、および、下記式 (3) で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む請求項 2 記載の電子写真用感光体。

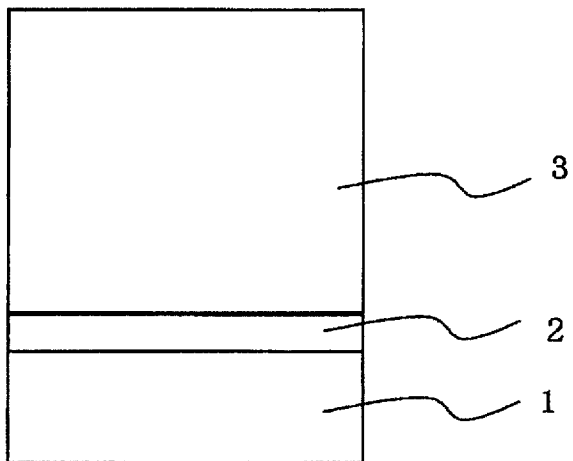


$$a + b + c + d = 100 \text{ mol} \%, \quad |a + b| - |c + d| \leq 1 \text{ mol} \%$$

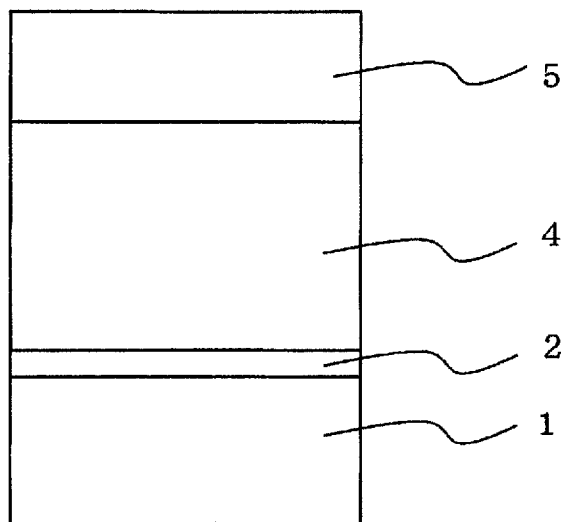
(3)

- [請求項9] 前記電荷発生材料が少なくともチタニルフタロシアニンを含む請求項1記載の電子写真用感光体。
- [請求項10] 前記電荷発生材料が少なくともチタニルフタロシアニンを含む請求項2記載の電子写真用感光体。
- [請求項11] 請求項1記載の電子写真用感光体を製造する方法であって、前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂を含む層を、浸漬塗工法を用いて製膜することを特徴とする電子写真用感光体の製造方法。
- [請求項12] 請求項2記載の電子写真用感光体を製造する方法であって、前記水蒸気透過率が $5 \sim 13 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲である結着樹脂を含む層を、浸漬塗工法を用いて製膜することを特徴とする電子写真用感光体の製造方法。
- [請求項13] 請求項1記載の電子写真用感光体を搭載してなることを特徴とする電子写真装置。
- [請求項14] 請求項2記載の電子写真用感光体を搭載してなることを特徴とする電子写真装置。
- [請求項15] 重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備える請求項13記載の電子写真装置。
- [請求項16] 重合トナーを用いた非磁性一成分接触現像方式のクリーナーレスプロセスを備える請求項14記載の電子写真装置。

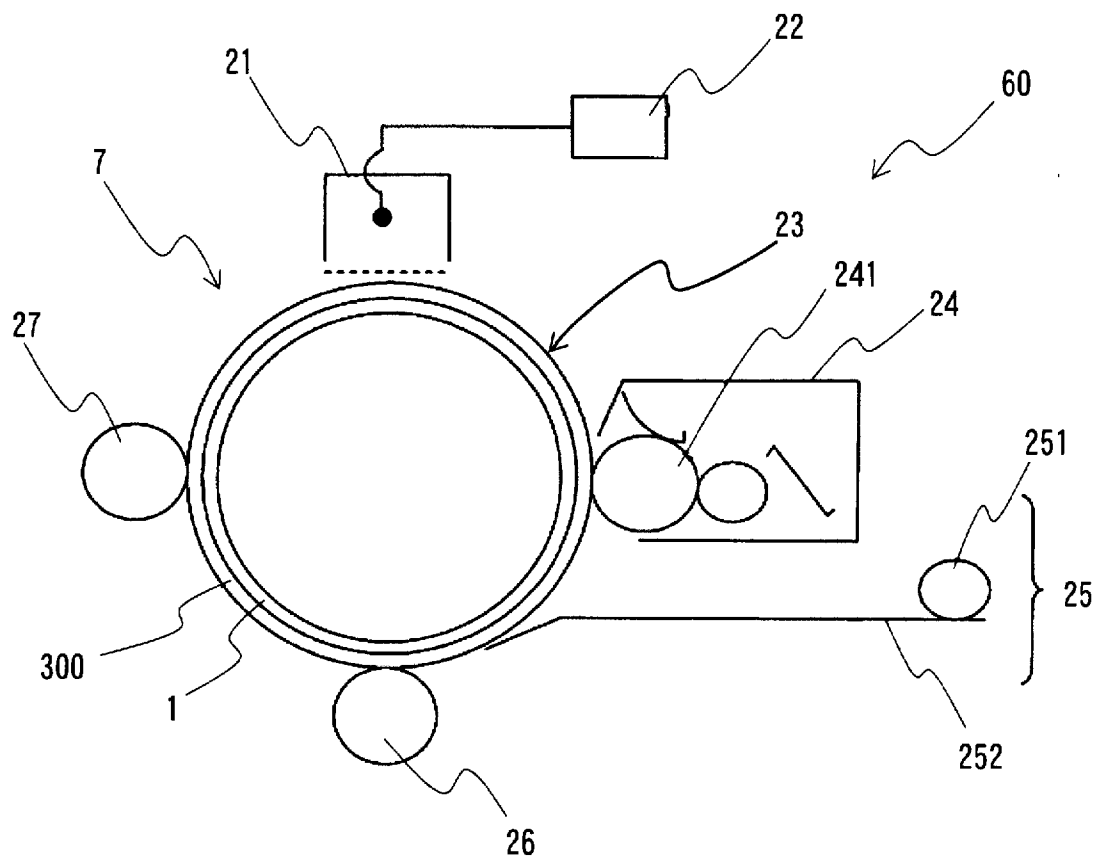
[図1]



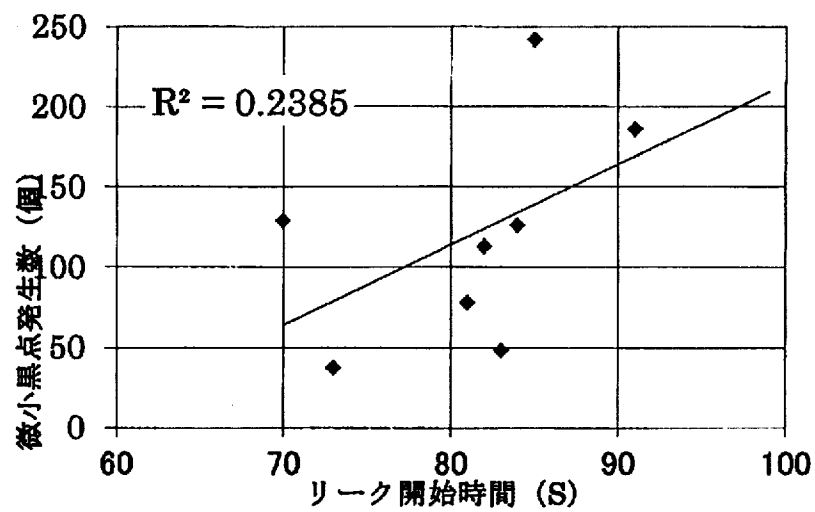
[図2]



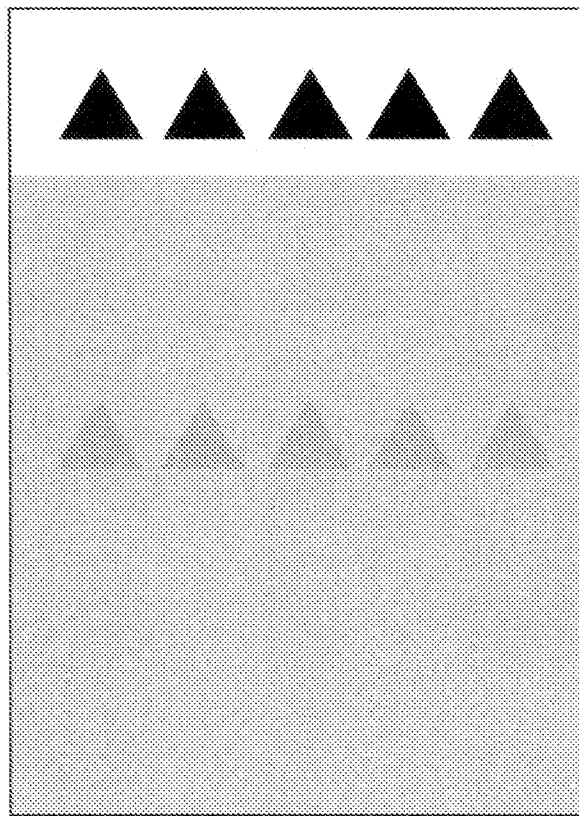
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G5/05(2006.01)i, C08G64/06(2006.01)i, G03G5/06(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, C08G64/06, G03G5/06

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-109683 A (Kyocera Document Solutions Inc.), 12 June 2014 (12.06.2014), claims; paragraphs [0012], [0019] to [0021], [0028] to [0035]; example 5 (Family: none)	1-4, 9-16 5-8
X A	JP 2014-92594 A (Kyocera Document Solutions Inc.), 19 May 2014 (19.05.2014), claims; paragraphs [0012], [0019] to [0024], [0027] to [0033]; examples 5, 7 to 13 & CN 103792802 A	1-4, 9-16 5-8



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
23 March 2017 (23.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

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/JP2017/007253

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-206130 A (Kyocera Mita Corp.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; paragraphs [0020] to [0028], [0033], [0040] to [0062], [0066], [0117]; examples 23 to 45; comparative examples 11 to 16 (Family: none)	1-4, 9-16 5-8
X A	JP 2001-142234 A (Konica Corp.), 25 May 2001 (25.05.2001), claims; paragraph [0022]; example 2 (Family: none)	2, 10, 12, 14, 16 4, 6, 8

Object to be covered by this search:

In claims 1-16, the definition of "the water vapor transmission rate ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) of binder resin" is unclear.

More specifically, although the water vapor transmission rate is the amount of water vapor transmitted through resin per unit area and unit time, unlike a melting point or a modulus of elasticity, it does not represent the characteristic of the resin itself if the thickness of the resin at the time of measurement is not specified.

Therefore, the water vapor transmission rate of arbitrarily defined polycarbonate-based resin can be $5\text{--}13 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ according to the selection of thickness.

Moreover, polycarbonate-based resin disclosed under the provisions of PCT Article 5 is only "resin having a repeating unit represented by formula (1)" or "resin including resin having a repeating unit represented by formula (2) or resin having a repeating unit represented by formula (3)", which is described in the description.

Therefore, claims 1-16 lack the requirement of clarity under PCT Article 6 regarding polycarbonate-based resin, and claims 1-2, 9-16 lack support within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, the search was not carried out since a meaningful search cannot be performed on anything other than the fact that polycarbonate-based resin is "resin having a repeating unit represented by formula (1)" or "resin including resin having a repeating unit represented by formula (2) or resin having a repeating unit represented by formula (3)".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G5/05(2006.01)i, C08G64/06(2006.01)i, G03G5/06(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（IPC））

Int.Cl. G03G5/05, C08G64/06, G03G5/06

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

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 A	JP 2014-109683 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社） 2014.06.12, 特許請求の範囲, [0012], [0019]-[0021], [0028]- [0035], 実施例5（ファミリーなし）	1-4, 9-16 5-8
X A	JP 2014-92594 A（京セラドキュメントソリューションズ株式会社） 2014.05.19, 特許請求の範囲, [0012], [0019]-[0024], [0027]- [0033], 実施例5, 7-13 & CN 103792802 A	1-4, 9-16 5-8

☒ 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

23.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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
X A	JP 2007-206130 A (京セラミタ株式会社) 2007. 08. 16, 特許請求の 範囲, [0020]-[0028], [0033], [0040]-[0062], [0066], [0117], 実施例 23-45, 比較例 11-16 (ファミリーなし)	1-4, 9-16 5-8
X A	JP 2001-142234 A (コニカ株式会社) 2001. 05. 25, 特許請求の範 囲, [0022], 実施例 2 (ファミリーなし)	2, 10, 12, 14, 16 4, 6, 8

＜調査の対象について＞

請求項1-16では、「結着樹脂の水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)」の定義が不明確である。すなわち、水蒸気透過率は、単位面積・単位時間あたりの樹脂に対する水蒸気の透過量であるところ、測定時の樹脂の厚さに関する特定がない場合、融点や弾性率等のように樹脂自体の特性を表すものではない。したがって、任意のポリカーボネート系樹脂が、厚さの選択によって、 $5 \sim 13 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ の水蒸気透過率となり得るものである。さらに、PCT 第5条の規定において開示されているポリカーボネート系樹脂は、明細書に記載された「式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂」又は「式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂及び式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む樹脂」であることのみである。

したがって、請求項1-16は、ポリカーボネート系樹脂について、PCT 第6条に規定される明確性に関する要件を欠いており、かつ、請求項1-2, 9-16は、PCT 第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、ポリカーボネート系樹脂が、「式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂」又は「式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂及び式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む樹脂」であること以外については、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。