

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4463961号  
(P4463961)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日 (2010.2.26)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 5/05 (2006.01)

G 0 3 G 5/05 1 0 1

G 0 3 G 5/00 (2006.01)

G 0 3 G 5/00 1 0 1

G 0 3 G 15/02 (2006.01)

G 0 3 G 15/02 1 0 2

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-297340 (P2000-297340)  
 (22) 出願日 平成12年9月28日 (2000.9.28)  
 (65) 公開番号 特開2002-107967 (P2002-107967A)  
 (43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)  
 審査請求日 平成19年9月25日 (2007.9.25)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096965  
 弁理士 内尾 裕一  
 (72) 発明者 吉田 晃  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 大垣 晴信  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 穴山 秀樹  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

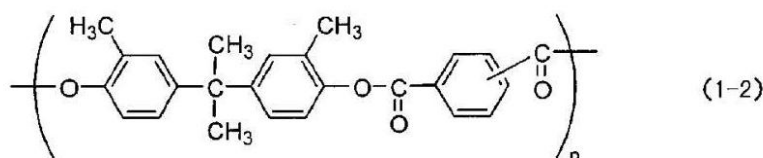
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体並びに該導電性支持体上の電荷発生層及び電荷輸送層を有し、該電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造する方法において、

( i ) ビスフェノール C 型モノマー、p - t - ブチルフェノールおよび水酸化ナトリウムをイオン交換水に溶解させた後にトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して溶解させて得られた水相に、テレフタル酸クロライドおよびイソフタル酸クロライドをジクロロメタンに溶解させて得られた有機相を添加して、界面重合を行い、反応後の有機相をメタノールに滴下して、下記一般式 ( 1 - 2 )

【化 1】

(式 ( 1 - 2 ) 中、n は重合度を示す。)

で示される構造を含むポリアリレート樹脂を沈殿させて単離する工程と、

( i i ) 工程 ( i ) で単離された該ポリアリレート樹脂を乾燥させて、含水分率を 0 . 2 w t % 以下にする工程と、

10

20

( i i i ) 工程 ( i i ) で含水分率を 0 . 2 w t % 以下にされた該ポリアリレート樹脂に、1 3 0 以上 1 7 0 以下で加熱処理を施す工程と、

( i v ) 工程 ( i i i ) で加熱処理が施された該ポリアリレート樹脂を用いて該電荷輸送層を形成する工程と  
を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 ( i i i ) における加熱処理の温度が 1 4 0 以上である請求項 1 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記工程 ( i i i ) における加熱処理の時間が 0 . 5 時間から 4 8 時間である請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 ( i i i ) における加熱処理の時間が 2 時間から 2 4 時間である請求項 3 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

像保持部材の代表的なもののひとつとして電子写真感光体が挙げられる。電子写真技術は即時性、高品質の画像が得られることなどから、近年では複写機分野にとどまらず、各種プリンターの分野でも広く使われ応用されてきている。その中核となる感光体については、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛に代表される無機系材料があるが、近年では無公害性、高生産性、材料設計の容易性および将来性などの点から有機系材料の開発がさかんに行われている。これらの電子写真感光体には、当然ながら適用される電子写真プロセスに応じた電氣的、機械的、さらには光学的特性など様々な特性が要求される。特に繰り返し使用される感光体にあつては、帯電、露光、現像、転写、クリーニングといった電氣的、機械的な力が直接的または間接的に繰り返し加えられるため、それらに対する耐久性が要求される。特に現在から将来に向けて電子写真システムを用いた装置において、高速化、高画質化、高安定化がさらに要求されてくるため、高い特性を繰り返して使用できる耐久性が必要となってくる。

【0003】

有機系感光体においては、通常、有機光導電物質をバインダー樹脂に溶解または分散して、塗膜を形成して用いる。その塗膜は有機光導電物質とバインダー樹脂を溶媒に溶解または分散後、塗布乾燥して形成される。バインダー樹脂としては、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、およびその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、等の材料が用いられている。

【0004】

各々の材料に特徴があるが、特にポリカーボネートは感光体として適度の特性さらに良好な生産性などの面から広く用いられているが、上述した電子写真プロセスにおける摩耗等による耐久性は十分とはいえない。

【0005】

一方、強度面に優れる材料としてポリアリレート樹脂が挙げられるが、強度と特性が両立しているとは限らない。すなわちポリアリレート樹脂はエンジニアリングプラスチックとしてよく知られているが、その用途は電気部品、自動車部品などの成形品として用いられているのが大部分であり、電子写真感光体の材料としての使用は限られている。その理由としては従来広く使用されているポリカーボネート樹脂を用いた場合と比較して感度の低下や残留電位の上昇が生じてしまうことが挙げられる。その要因としては十分にはわか

10

20

30

40

50

っていないが、樹脂そのものの構造による差（例えばキャリア移動度の差など）や有機光導電物質との相性や樹脂中に混入している不純物の影響などと推測される。一般的な成形品用樹脂と比較して電子写真感光体用樹脂は、高い純度のものが要求されていることから、樹脂中の不純物、重合時の残留物の影響を考慮する必要があると言える。特に、現在から将来に向けて電子写真システムを用いた装置において、高速化、高画質化、高安定化がさらに要求されてくるため、これらの用途に向けてポリアリレート樹脂の機械的強度の良さを活用して電子写真感光体のバインダー樹脂として適性に使用されることが望まれている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

このように機械的強度が良好であるポリアリレート樹脂の感度、残留電位などの特性を向上させることにより、耐摩耗性に優れ、且つ感度、残留電位などの特性も良好であり、電子写真システムにおいて高速化、高画質化、高安定化された感光体を得ることが課題である。

【 0 0 0 7 】

すなわち、高速化、高画質化、高安定化を要求される電子写真システムでは、繰り返しの使用において生じる、感光体表面層の摩耗の抑制や感度や残留電位などの電気的特性の低下を抑えなければならない。さらに高速化されたシステムでは、電気的特性の変化に影響が出やすく、特に感光層内に不純物などが混入している際にはその影響が顕著になる。また表面層が摩耗されることにより諸特性の変化も生じやすくなる。

【 0 0 0 8 】

また、耐摩耗性や潤滑性を向上するために滑材等を感光層に添加する手法があるが、滑材を添加することにより電気特性の低下が生じやすく、特に感光層内の不純物等の影響を受けやすいため、バインダー樹脂等の高い純度のものを使用することが好まれる。このように、本発明では、感光層の良好な強度、電気特性を達成させ、高速化、高画質化、高安定化された感光体を提供することを目的とした。

【 0 0 0 9 】

なお、高速化、高画質化された電子写真システムに適用できる感光体は、当然ではあるが、従来の速度および画質のシステムにも利用でき、そのレベルアップもできる。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

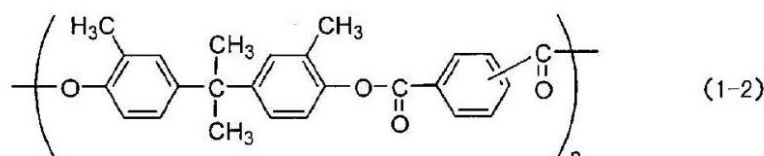
本発明者らは、上記課題の改善を鋭意検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、導電性支持体並びに該導電性支持体上の電荷発生層及び電荷輸送層を有し、該電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を製造する方法において、

( i ) ビスフェノールC型モノマー、p - t - ブチルフェノールおよび水酸化ナトリウムをイオン交換水に溶解させた後にトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して溶解させて得られた水相に、テレフタル酸クロライドおよびイソフタル酸クロライドをジクロロメタンに溶解させて得られた有機相を添加して、界面重合を行い、反応後の有機相をメタノールに滴下して、下記一般式( 1 - 2 )

【 0 0 1 1 】

【化 2】



【 0 0 1 2 】

(式(1-2)中、nは重合度を示す。)

で示される構造を含むポリアリレート樹脂を沈殿させて単離する工程と、

10

20

30

40

50

( i i ) 工程 ( i ) で単離された該ポリアリレート樹脂を乾燥させて、含水分率を 0 . 2 w t % 以下にする工程と、

( i i i ) 工程 ( i i ) で含水分率を 0 . 2 w t % 以下にされた該ポリアリレート樹脂に、130 以上170 以下で加熱処理を施す工程と、

( i v ) 工程 ( i i i ) で加熱処理が施された該ポリアリレート樹脂を用いて該電荷輸送層を形成する工程と

を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【0013】

こうすることにより、電子写真システムにおいて要求される高速化、高画質化、高安定化の特性を繰り返して発現できるものとなる。

【0014】

すなわち、電子写真感光体用の樹脂としてポリアリレート樹脂は強度的に適した材料のひとつであり、繰り返し使用においてより安定した特性を提供するためには、より良好な感度、残留電位などの特性の良好さが要求される。

【0015】

そこで、本発明者らは、感光体作製前にポリアリレート樹脂に120 以上の加熱処理を施したものをを用いることにより強度等の劣化なしに感度、残留電位等の特性が向上することを見いだした。

【0016】

特性向上のメカニズムは十分に解明できていないが、単なる含水分の乾燥による除去ではなく、加熱処理によりポリマー中の不純物が分解等を起こし特性劣化を生じさせにくくなっていることや、加熱により結晶性の変化等が生じ感光体とした際の有機光導電物質の配置等が改善されていると推測される。

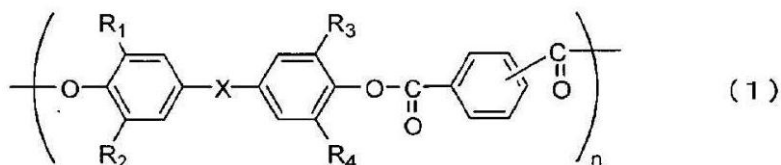
【0017】

【発明の実施の形態】

本発明における式 ( 1 ) は、

【0018】

【化3】



【0019】

( 式 ( 1 ) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アリール基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン基を示し、X は、単結合、 $-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-$  を示し、 $R^5$ 、 $R^6$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基および  $R^5$  と  $R^6$  が結合することによって形成させるアルキリデン基を示し、n は重合度を示す。 )

で示される。

【0020】

また、本発明にかかるポリアリレート樹脂に用いるフタル酸は樹脂の強度や望む特性により変更が可能であり、特に溶媒への溶解性を高めるときには、テレフタル酸 / イソフタル酸を 30 / 70 ~ 70 / 30 で用いることが好ましい。

【0021】

また、強度や溶解性などの他特性を付加するために他構造のビスフェノールとの共重合体とすることも可能である。さらに生産性の向上などのために他構造のポリアリレートやポリカーボネートとブレンドすることも可能である。

【0022】

ポリマーの分子量としては、重量平均分子量  $M_w = 2 \text{ 万} \sim 20 \text{ 万}$  が好ましく、特に 5 万

10

20

30

40

50

～ 15 万が好ましい。

【0023】

本発明において示している加熱方法は、ポリマー全体が加熱されれば限定はなく、例えば、ステンレスパン上にポリマー粉体を広げ、熱風乾燥機内に静置することにより処理できる。また、より効率的に処理する手段としては、乾燥機内に振動や回転運動可能な装置を設置し、それを稼働させポリマーをより均一に加熱されるようにすることにより処理時間の短縮と乾燥機内での温度分布差による処理程度の差を少なくすることができる。処理時間は、乾燥機の特長、容量、試料の量などにより異なるが、0.5 時間から 48 時間の間で効果の発現が見られる。好ましくは 2 時間から 24 時間である。処理温度は、120

以上で処理することにより効果の発現が見られ、好ましくは 140 以上である。処理温度の上限はポリマーの分解温度以下なら可能であるが、好ましくはガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下が好ましい。

【0024】

さらに、処理の効率向上、加熱によるポリマーの酸化反応等の副次的作用を抑制するために、加熱装置内を減圧することにより、より良好となり、減圧度は  $1.333 \times 10^{-4}$  Pa (= 100 Torr) 以下にすることが好ましい。

【0025】

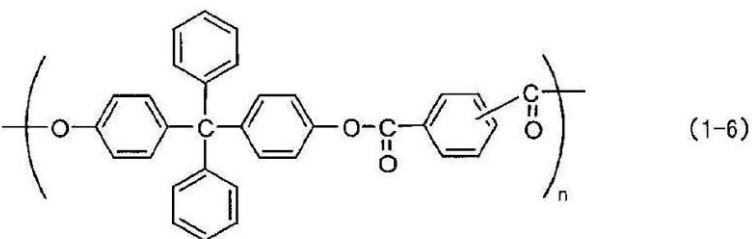
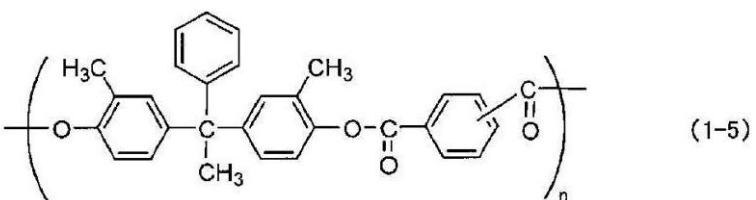
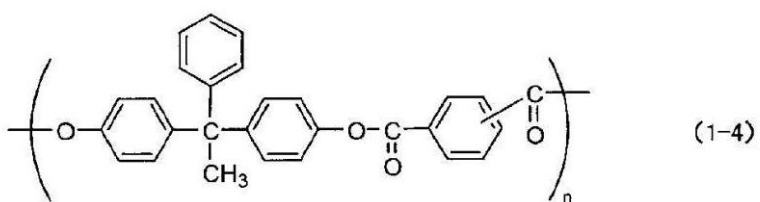
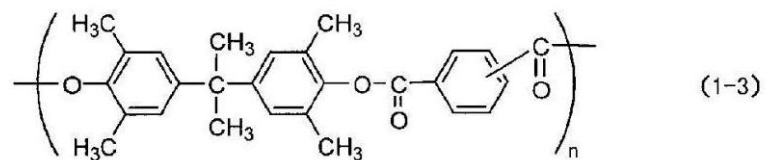
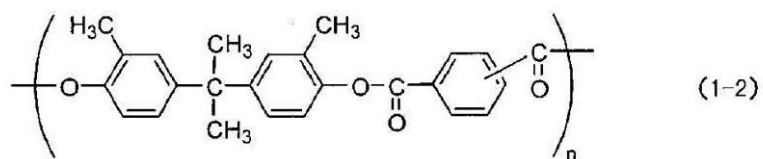
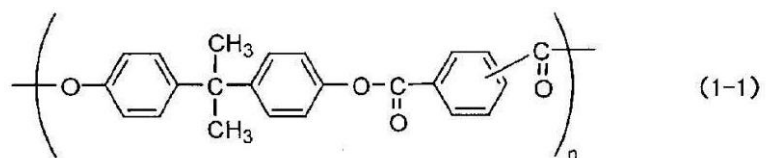
ポリアリレートの構造を次に示す。

【0026】

【化 4】

10

20



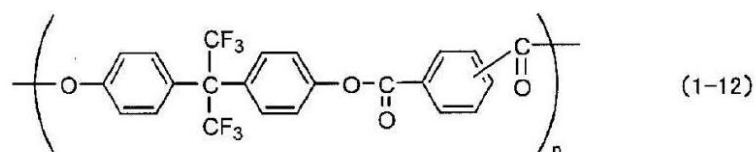
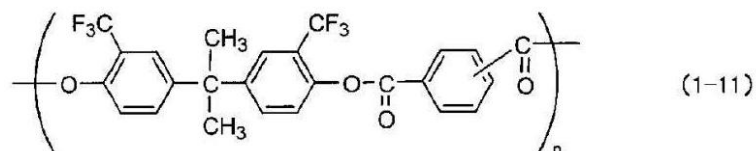
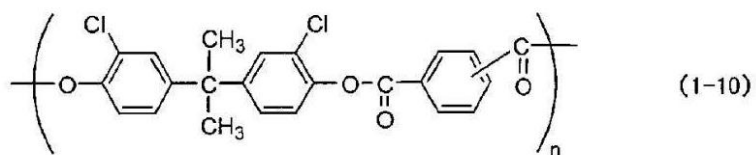
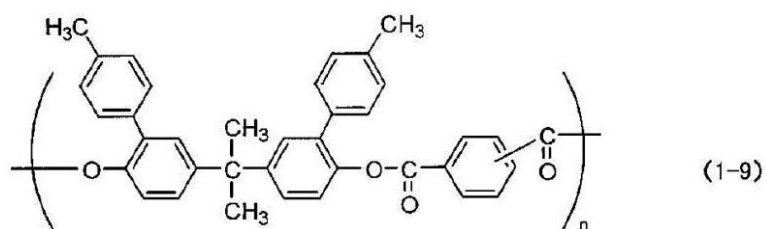
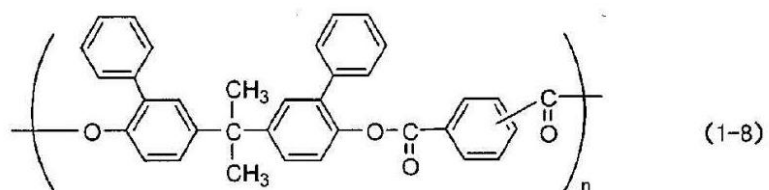
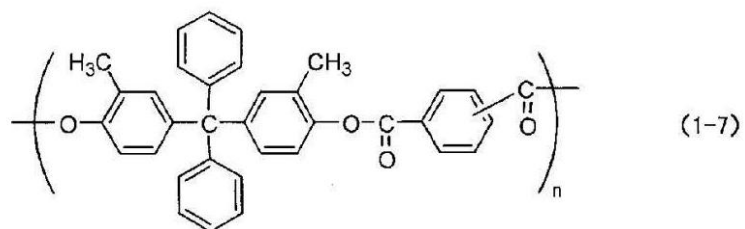
10

20

30

【 0 0 2 7 】

【 化 5 】



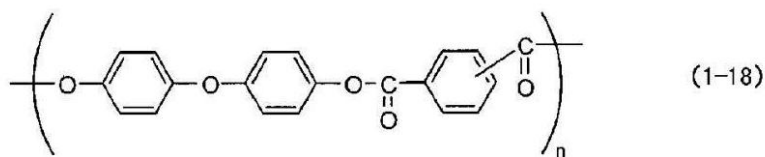
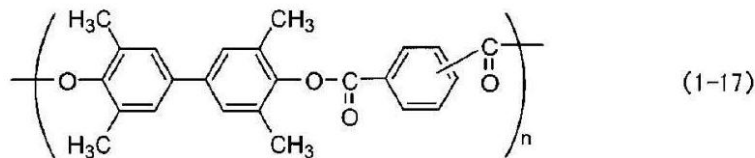
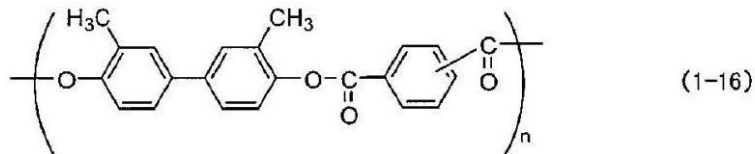
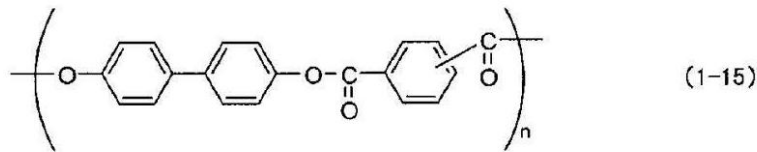
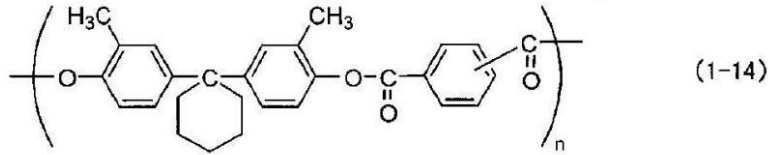
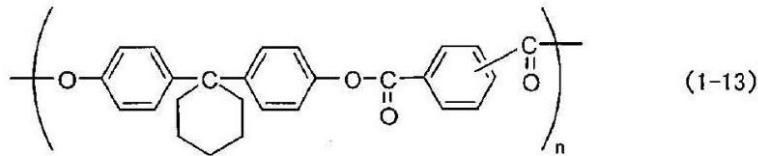
【 0 0 2 8 】

【 化 6 】

10

20

30



## 【 0 0 2 9 】

また、上記した具体例に限定されずに、2種以上の芳香族ジオールを共重合して用いることもできる。その例の化合物としては、特に限定はないが、式(1-2)と式(1)で示される構造のうち式(1-2)以外のものとの共重合体が好ましく、さらには、式(1-2)と式(1-17)との共重合体や式(1-1)と式(1-2)との共重合体が好ましい。その共重合の比率は、式(1-2)/式(1-1)、式(1-2)/式(1-17) = 95/5から5/95において各々の特性の効果を出すことができるが、80/20から20/80とすることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

また、本発明にかかる化合物は、他のポリマーと混合して用いることもでき、ポリエステル、ポリアリレート、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の材料が挙げられ、特にポリカーボネートと混合して用いることも可能であり、耐摩耗性および感光体生産時の生産性や溶液の安定性などが向上される。ポリカーボネートは使用する溶媒に溶解すれば特に限定はなく、ポリカーボネートA型、Z型、C型、AP型、AF型、DP型、シロキサン変性型などがある。その混合比率は本発明にかかるポリマー/ポリカーボネート = 5/95 ~ 95/5で可能であり、効果を効率よく発現させるた

10

20

30

40

50



めには、20/80～80/20が好ましい。

【0031】

(合成例)

本発明にかかる化合物(1-2)の合成例を以下に示す。

【0032】

式(1)において $R_1, R_3 = CH_3$ 、 $R_2, R_4 = H$ であるビスフェノールC型モノマー0.6モル、分子量調整剤としてp-t-ブチルフェノール0.015モル、水酸化ナトリウム65gをイオン交換水2リットルに溶解した後、相間移動触媒であるトリブチルベンジルアンモニウムクロライド(TBBAC)0.004モルを添加し溶解させた(水相)。別にテレフタル酸クロライドとイソフタル酸クロライドの1:1混合物0.64モルを1リットルのジクロロメタンに溶解した(有機相)。反応容器を20に保ち、強撹拌において水相に有機相を添加し、4時間の界面重合を行った。反応後の有機相をメタノールに滴下して、ポリマーを沈殿させて単離した。このポリマーを50、 $1.333 \times 10^4$  Paの減圧下で24時間乾燥させた。含水分率は0.2wt%以下とした。

10

【0033】

(加熱処理例)

前記にて合成したポリアリレート樹脂100gをステンレス製容器皿(約40cm×30cm)にできるだけ均一に広げた。この容器皿を熱風乾燥器内に静置した。乾燥器を130に設定し6時間の加熱処理を行った。処理の途中30分に1回の割合で容器皿内のポリアリレート樹脂を撹拌して均一に加熱されるようにした。加熱処理後、回収して感光体用の樹脂として用いた。

20

【0034】

以下、本発明の製造方法で得られる電子写真感光体の構成について説明する。

【0035】

本発明の製造方法は、感光層が、電荷輸送材料を含有する電荷輸送層と電荷発生材料を含有する電荷発生層とを有する積層型の場合に適用される。

【0036】

本発明にかかる感光層を形成するためのバインダー樹脂および溶媒は、用いる感光層における限定はなく、バインダー樹脂に感光体を形成させるための材料(例えば電荷発生材料や電荷輸送材料)を溶解および分散させて用いる層、積層型感光体においては、電荷発生層、電荷輸送層に使用可能である。

30

【0037】

本発明における電荷発生材料としては、通常知られているものが使用可能であり、たとえばセレン-テルル、ピリリウム、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクドリンなどの各顔料が挙げられる。これらの顔料は0.3～4倍の重量のバインダー樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ミル、サンドミルアトライター、ロールミル、液衝突型高速分散機等を使用して、良く分散した分散液とする。積層型感光体の場合、この液を塗布し、乾燥することによって電荷発生層が得られる。膜厚は5μm以下であることが好ましく、特に0.1～2μmであることが好ましい。

40

【0038】

電荷輸送材料は、通常用いられるものが使用でき、例えばトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物、チアゾール系化合物などが挙げられる。これらの化合物はバインダー樹脂とともに溶剤に溶解し溶液とする。積層型感光体の場合、この液を塗布し、乾燥することによって電荷輸送層が得られる。膜厚は5～40μmであることが好ましく、特に15～30μmであることが好ましい。

【0039】

また、感光体の表面層の耐摩耗性や潤滑性の向上のために滑材としてフッ素樹脂粉体や

50

ポリテトラフルオロエチレン粉末を添加することで、より良好な特性が得られ、本発明にかかるポリアリレート樹脂ともに用いることで、さらに良好な耐摩耗性や潤滑性が発現され、電気特性の低下を小さくすることができることにより、優れた強度と諸特性が得られやすくなる。

#### 【0040】

また、本発明においては、導電性支持体と感光層、あるいは導電層と感光層の間に必要に応じて接着機能および電荷バリアー機能を有する中間層を設けることができる。中間層の材料としてはポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタンおよびポリエーテルウレタン等が挙げられる。これらは溶剤に溶解して塗布し乾燥される。中間層の膜厚は0.05～5μmであることが好ましく、特に0.2～1μmであることが好ましい。

10

#### 【0041】

これらの感光体の塗布方法としての限定はなく、浸漬塗布法、スプレー塗布法、バーコート法など通常知られている手段で利用できる。

#### 【0042】

図1に本発明の製造方法で得られる電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。

#### 【0043】

図1において、1はドラム状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周囲に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）からの露光光4を受ける。こうして感光体1の周囲に静電潜像が順次形成されていく。

20

#### 【0044】

形成された静電画像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取り出しされて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。像転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光10により除電処理された後、繰返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。そして、本発明の製造方法で得られる感光体は、用いる電子写真システムの帯電手段にかかわらず効果を発現するが、該感光体に接触配置された帯電部材から直流電圧のみを印加して該感光体を帯電するプロセスに用いることにより良好な効果を示す。

30

#### 【0045】

本発明においては、前述の電子写真感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくともひとつを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のルール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。また、露光光3は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、又は、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

40

#### 【0046】

本発明の製造方法で得られる電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及

50

びレーザー製版等電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【 0 0 4 7 】

【実施例】

以下実施例に従って、本発明をより詳細に説明する。実施例中「部」は質量部を表す。

【 0 0 4 8 】

(実施例 1)

30 mm × 357 mm のアルミシリンダー上に、以下の材料より構成される塗料を浸漬塗布法にて塗布し、140 で30分熱硬化することにより、膜厚が15 μm の導電層を形成した。

導電性顔料：SnO <sub>2</sub> コート処理硫酸バリウム	10部	10
抵抗調整用顔料：酸化チタン	2部	
バインダー樹脂：フェノール樹脂	6部	
レベリング材：シリコンオイル	0.001部	
溶剤：メタノール/メトキシプロパノール = 2/8	20部	

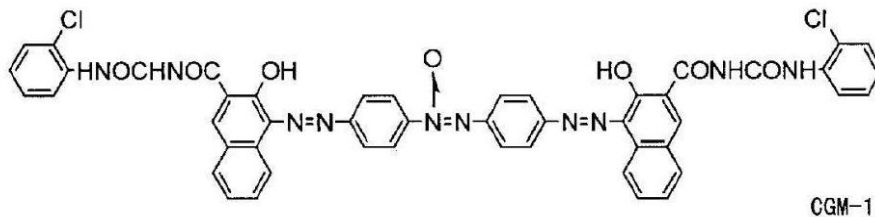
【 0 0 4 9 】

次に、この導電層上に、N-メトキシメチル化ナイロン3部及び共重合ナイロン3部をメタノール65部及びn-ブタノール30部の混合溶剤に溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布し、90 で10分間乾燥することによって、膜厚が0.5 μm の中間層を形成した。

次に、下記構造のアゾ顔料を3部、ポリビニルブチラル（商品名：エスレックBM2、積水化学製）2部及びシクロヘキサノン60部を1mm ガラスビーズ入りサンドミル装置で4時間分散した後、テトラヒドロフラン100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。この分散液を中間層上に浸漬塗布法で塗布し、80、10分間乾燥することによって、膜厚が0.1 μm の電荷発生層を形成した。

【 0 0 5 0 】

【化7】

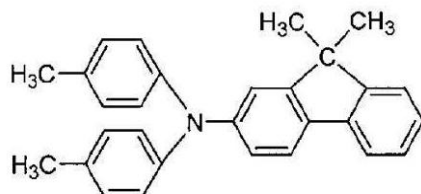


【 0 0 5 1 】

次に下記構造式のアミン化合物 8 部

【 0 0 5 2 】

【化8】

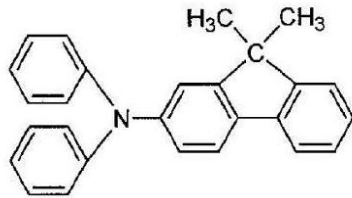


【 0 0 5 3 】

下記構造式のアミン化合物 1 部

【 0 0 5 4 】

【化9】



CTM-2

## 【0055】

バインダー樹脂として上の（合成例）／（加熱処理例）で示した式（1-2）で示されるポリマー（ $M_w = 100000$ ）10部をモノクロロベンゼン50部、ジクロロメタン50部に溶解し、さらに酸化防止材としてチバガイギー製イルガノックスIR1330を0.01部溶解し、電荷輸送層用の塗布液を得た。該塗布液を浸漬塗布法で塗布し、110で1時間乾燥し、膜厚22  $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

10

## 【0056】

次に評価について説明する。装置はキヤノン（株）製複写機NP6035（電子写真感光体に接触配置された帯電部材から直流電圧のみを印加して該感光体を帯電するプロセスおよび正現像方式：プロセススピード200 mm/sec）を用いた。まず、初期電位を測定した。暗部電位  $V_d = -700\text{V}$  として、感光体面露光量を  $1.0\text{lux} \cdot \text{sec}$  として明部電位  $V_l$  を測定した。A4サイズの普通紙を1枚複写するごとに1度停止する間欠モードにて、3000枚の複写を行い、感光体膜厚の摩耗量を測定し、10000枚あたりの摩耗量を求めた。

20

## 【0057】

## （実施例2）

前述した（加熱処理例）の項における加熱処理温度を150とした以外は同様に加熱処理を行いポリマーを得た。このポリマーを用いて実施例1と同様に感光体を作製した。

## 【0058】

## （実施例3）

前述した（加熱処理例）の項における加熱処理温度を170とした以外は同様に加熱処理を行いポリマーを得た。このポリマーを用いて実施例1と同様に感光体を作製した。

30

## 【0059】

## （比較例1）

電荷輸送層用のバインダー樹脂として合成例に示した式（1-2）で示されるポリマーを加熱処理無しでそのまま用いた以外は実施例1と同様に感光体を作製した。

## 【0060】

## （比較例2）

前述した（加熱処理例）の項における加熱処理温度を90とした以外は同様に加熱処理を行いポリマーを得た。このポリマーを用いて実施例1と同様に感光体を作製した。

## 【0061】

結果を表1に示した。

40

## 【0062】

## 【表1】

	ポリマー	加熱処理 温度 $^{\circ}\text{C}$	処理時 圧 力	明部電位 (V)	残留電位 (V)	摩 耗 量 $\mu\text{m}/1\text{万枚}$
実施例1	(1-2)	130	常 圧	200	20	1.7
実施例2	(1-2)	150	常 圧	200	20	1.7
実施例3	(1-2)	170	常 圧	200	20	1.7
比較例1	(1-2)	処理なし	処理なし	230	35	1.7
比較例2	(1-2)	90	常 圧	225	30	1.7

50

## 【 0 0 6 3 】

本発明の製造方法で得られる感光体は、表 1 の実施例 1 ～ 3 に示すように、加熱処理を行うことにより感度の良化（明部電位の良化）や残留電位の減少が見られた。さらに減圧で処理することによりさらに良化している。また、この加熱処理により摩耗量の変化が無いことから良好な強度が保たれている。また、加熱処理を行ったものは 3 0 0 0 0 枚の複写後にも良好な画像が得られたのに対し、加熱処理の無い物は 3 0 0 0 0 枚の複写後に明部電位および残留電位の上昇が生じ、画像上で白地にもトナーが薄くのってしまうカブリ画像となってしまった。

## 【 0 0 6 4 】

（実施例 7）

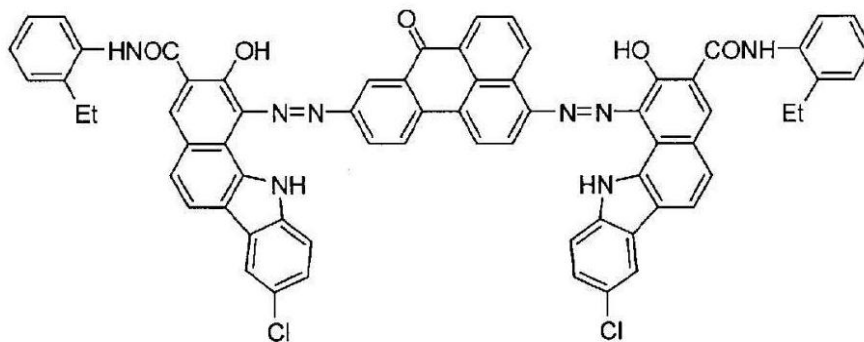
実施例 1 で示したものと同様に導電層、中間層を設けた。

## 【 0 0 6 5 】

次いで電荷発生材料を下記構造式で示されるアゾ顔料 3 部

## 【 0 0 6 6 】

## 【 化 1 0 】



## 【 0 0 6 7 】

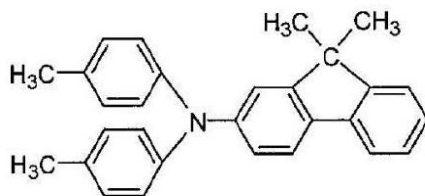
ポリビニルブチラール（商品名：エスレック B L S、積水化学製）2 部及びテトラヒドロフラン 8 0 部を 1 m m ガラスビーズ入りサンドミル装置で 4 時間分散した後、シクロヘキサノン 8 0 部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。この分散液を中間層上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥することによって、膜厚が 0 . 1 μ m の電荷発生層を形成した。

## 【 0 0 6 8 】

次にバインダー樹脂として実施例 1 に用いた物 1 0 部をモノクロロベンゼン 5 0 部、ジクロロメタン 5 0 部に溶解し、さらに下記構造式のアミン化合物 7 部

## 【 0 0 6 9 】

## 【 化 1 1 】



CTM-1

## 【 0 0 7 0 】

下記構造式のアミン化合物 1 部

## 【 0 0 7 1 】

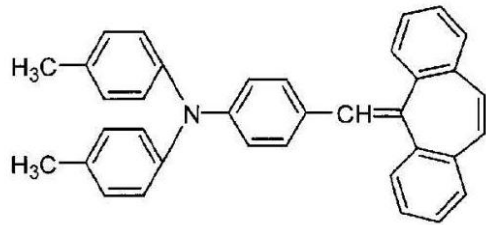
## 【 化 1 2 】

10

20

30

40



CTM-2

## 【0072】

を溶解し電荷輸送層用の塗布液を得た。

10

## 【0073】

該塗布液を浸漬塗布法で塗布し、110 で1時間乾燥し、膜厚27 μmの電荷輸送層を形成した。

評価する装置として、キヤノン（株）製複写機GP-40（電子写真感光体に接触配置された帯電部材から直流及び交流電圧を印加して該感光体を帯電するプロセス：反転現象：プロセススピード210 mm/sec）を用いて、暗部電位を-700 Vとしてレーザー露光量を1.4 μJ/cm<sup>2</sup>として明部電位を測定した。

## 【0074】

（実施例9）

実施例7において電荷輸送層用塗布液にさらにポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂粉末（ルプロンL2：ダイキン工業製）0.5部、クロロベンゼン10部に分散させた液を加え、電荷輸送層用の塗布液を得た。該塗布液を浸漬塗布法で塗布し、120 で1時間乾燥し、膜厚27 μmの電荷輸送層を形成した。

20

## 【0075】

（比較例4）

式（1-2）を加熱処理なしで使用した以外は実施例7と同様に感光体を作製した。

## 【0076】

（比較例6）

電荷輸送層用のバインダー樹脂として合成例に示した式（1-2）で示されるポリマーを加熱処理なしでそのまま用いた以外は実施例9と同様に感光体を作製した。

30

## 【0077】

（比較例7）

前述した（加熱処理例）の項における加熱処理温度を90 とした以外は同様に加熱処理を行いポリマーを得た。このポリマーを用いて実施例9と同様に感光体を作製した。

## 【0078】

## 【表2】

	ポリマー	加熱処理 温度℃	処理時 圧力	明部電位 (V)	残留電位 (V)	摩耗量 μm/1万枚
実施例7	(1-2)	130	常圧	180	20	3.5
実施例9	(1-2) / PTFE粉末	130	常圧	190	30	2.5
比較例4	(1-2)	処理なし	処理なし	195	30	3.5
比較例6	(1-2) / PTFE粉末	処理なし	処理なし	225	45	2.5
比較例7	(1-2) / PTFE粉末	90	常圧	215	40	2.5

40

## 【0079】

本発明の製造方法で得られる感光体は、表2の実施例7及び9に示すように、加熱処理を行うことにより感度の良化（明部電位の良化）や残留電位の減少が見られた。さらに減圧で処理することによりさらに良化している。また、この加熱処理により摩耗量の変化が無いことから良好な強度が保たれている。特にポリテトラフルオロエチレン粉末を添加し

50

た系では諸特性の影響が出やすいが、その変化が低く抑えられている。また、加熱処理を行ったものは30000枚の複写後にも良好な画像が得られたのに対し、加熱処理の無い物は30000枚の複写後に明部電位および残留電位の上昇が生じ、画像上で画像濃度の低下が生じてしまった。

#### 【0080】

(実施例16)

30mm × 260mmのアルミシリンダーに実施例1で示した導電層と中間層を同様に形成した。次にCuK特性X線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン4部、ポリビニルブチラール(商品名:エスレックB X 1、積水化学製)2部及びシクロヘキサノン60部を1mmガラスビーズ入りサンドミル装置で4時間分散した後、酢酸エチル100部を加えて電荷発生層用分散液を調整した。この分散液を中間層上に浸漬塗布法で塗布し、90℃で10分間乾燥することによって、膜厚が0.1μmの電荷発生層を形成した。

#### 【0081】

次に実施例1で示した電荷輸送層塗布液を用いて電荷輸送層23μmを設けた。

評価する装置として、ヒュレットパッカー製レーザービームプリンターLaser Jet 4000(電子写真感光体に接触配置された帯電部材から直流および交流電圧を印加して該感光体を帯電するプロセス:反転現像94mm/sec)を用いて、1枚間欠で10000枚の耐久をした。

#### 【0082】

(比較例10)

電荷輸送層用のバインダー樹脂として式(1-2)で示されるポリマーを加熱処理なしでそのまま用いた以外は実施例16と同様に感光体を作製した。

#### 【0083】

(比較例13)

比較例10において、製造できた感光体をさらに130℃で6時間乾燥した。

#### 【0083】

結果を表3に示した。

#### 【0085】

【表3】

	ポリマー	加熱処理 温度℃	処理時 圧力	明部電位 (V)	残留電位 (V)	摩 耗 量 μm/1000枚
実施例16	(1-2)	130	常 圧	180	20	1.1
比較例10	(1-2)	処理なし	処理なし	200	35	1.1
比較例13	(1-2)	製 造 後 130	常 圧	225	50	1.0

#### 【0086】

本発明の製造方法で得られる感光体は、表3の実施例16に示すように、加熱処理を行うことにより感度の良化(明部電位の良化)や残留電位の減少が見られた。また、加熱により摩耗量の変化が無いことから良好な強度が保たれている。一方、感光体作製後に、加熱処理を行ったものは、作製前にバインダー樹脂に加熱処理を行ったものはもとより、加熱処理を行わなかったものより諸特性の低下が大きくなってしまった。これは、感光体製造後の加熱は、加熱によりバインダー樹脂の特性は良化していると推測されるが、同時に電荷発生材料や電荷輸送材料も高温で長時間加熱されてしまうためこれらの材料の熱変性がより大きく生じたと推測され、感度等の特性低下を引き起こしたのと考えられる。また、加熱処理を行ったものは10000枚の複写後にも良好な画像が得られたのに対し、加熱処理の無い物は10000枚の複写後に明部電位および残留電位の上昇が生じ、画像濃度の低下が生じてしまい、プロセススピードに寄らず本発明の効果が得られることもわかった。

## 【 0 0 8 7 】

## 【 発明の効果 】

本発明によれば、電子写真感光体において、電荷輸送層を形成するための樹脂は少なくとも一般式（ 1 - 2 ）で示すポリアリレート樹脂であり、該樹脂自体を感光体作製の使用前に 1 3 0 以上 1 7 0 以下で加熱処理を施したものであることとすることにより、高速や高画質および高耐久を必要とする電子写真プロセスにおいて繰り返し使用においてより安定した特性を提供することができた。また、前記電子写真感光体を用いてプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供できた。

## 【 0 0 8 8 】

特に、一般式（ 1 - 2 ）で示す構造を含むポリアリレート樹脂では、その効果がより大きく見られ、フッ素系樹脂粉体を添加した系では特性の劣化を抑えつつ、耐摩耗性の向上が見られている。さらに本発明は感光体を帯電するプロセスによらずその効果が発現されたが、特に帯電部材に直流電圧のみを印加して帯電するプロセスでは、繰り返し使用における摩耗量そのものを小さくでき、本発明の効果をより発現されやすい系であることがわかった。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の製造方法で得られる電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

## 【 符号の説明 】

- 1 感光体
- 2 軸
- 3 一次帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 1 0 前露光光
- 1 1 プロセスカートリッジ
- 1 2 レール

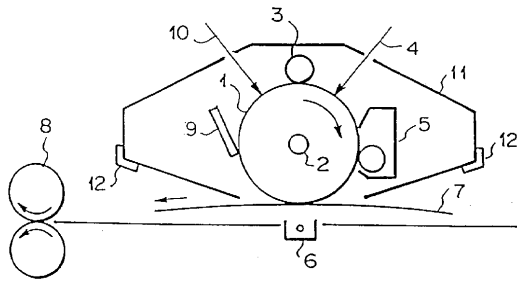
10

20

30



【図 1】



---

フロントページの続き

審査官 鈴木 雅雄

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 0 8 8 1 5 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 7 1 1 3 3 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 3 0 4 9 5 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 5/05

G03G 5/00

G03G 15/02