

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

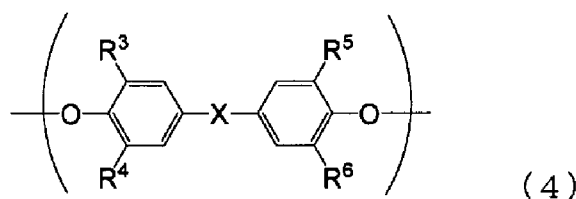
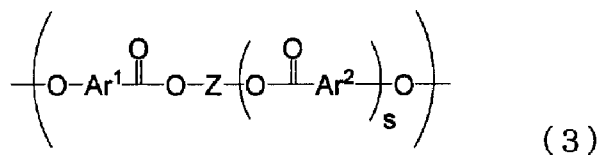
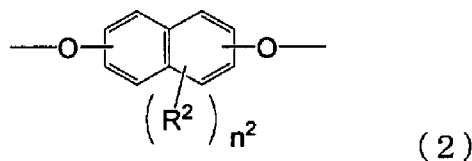
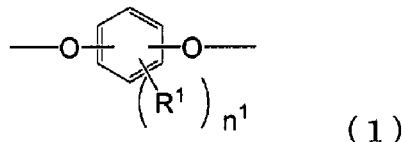
WO 2016/152937 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/12 (2006.01) G03G 5/05 (2006.01)
C08G 64/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059263
- (22) 国際出願日: 2016年3月23日(23.03.2016)
- (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 2015-060011 2015年3月23日(23.03.2015) JP
特願 2015-064865 2015年3月26日(26.03.2015) JP
特願 2015-212163 2015年10月28日(28.10.2015) JP
特願 2015-233304 2015年11月30日(30.11.2015) 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1060番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 和田 光央(WADA Mitsuo); 〒2500862 神奈川県小田原市成田
- 1060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13号 虎ノ門イーストビルディング10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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING DEVICE

(54) 発明の名称: 電子写真感光体、及び画像形成装置



(57) Abstract: The present invention provides an electrophotographic photoreceptor having excellent wear resistance against practical loads and excellent electrical characteristics. The present invention relates to an electrophotographic photoreceptor having a photosensitive layer on an electroconductive substrate, wherein the electrophotographic photoreceptor is characterized in that: the photosensitive layer includes a polyester resin comprising dihydric phenol residues and dicarboxylic acid residues; and the dihydric phenol residues include at least one dihydric phenol residue selected from the group of dihydric phenol residues represented by formulas (1)-(3) and a dihydric phenol residue represented by formula (4).

(57) 要約: 本発明は、実用上の負荷に対する耐摩耗性及び電気特性に優れた電子写真感光体を提供する。本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層は、2価フェノール残基および2価カルボン酸残基からなるポリエステル樹脂を含有し、前記2価フェノール残基が、下記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び下記式(4)で表される2価フェノール残基を含むことを特徴とする電子写真感光体に関する。



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電子写真感光体、及び画像形成装置

技術分野

[0001] 本発明は電子写真感光体に関し、より詳しくは、耐摩耗性及び電気特性が良好な電子写真感光体、及び画像形成装置に関する。さらに本発明は、その電子写真感光体に用いられる樹脂、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 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るため、その間の様々なストレスを受けて劣化する。このような劣化としては、例えば、帯電器として普通用いられるコロナ帯電器から発生する強酸化性のオゾンや NO_x が感光層に与える化学的なダメージ、像露光で生成したキャリアー（電流）が感光層内を流れること、又は除電光及び外部からの光に起因する感光層組成物の分解等の化学的、電氣的劣化がある。さらに、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劣化がある。このような機械的劣化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。

[0003] 表面保護層等の機能層を設けない一般的な感光体の場合、特に感光層がこのような負荷を受け易い。感光層は、通常、バインダー樹脂と光導電性物質とからなり、実質的に強度を決めるのはバインダー樹脂であるが、光導電性物質のドーピング量が相当多いため十分な機械強度を持たせるには至っていない。近年、感光層のバインダー樹脂として、感度や耐摩耗性に優れているポリエステル樹脂が使用されている（特許文献1～特許文献8参照）。

[0004] 一方で、ポリエステル樹脂の製造方法は種々知られているが、分子量が高く、且つ着色が少なく、純度の高いポリエステル樹脂が得られる界面重合が広く利用されている。しかしながら、例えば、ヒドロキノンのような酸化さ

れやすいモノマーを用いて界面重合法によりポリエステル樹脂を製造しよう
とすると、アルカリ水溶液中で簡単に酸化されキノン等の酸化体になってしま
う。この酸化体は、ジカルボン酸クロライドと反応しないため想定量を樹脂
中に組み込みことは難しく、また樹脂中に残存する酸化体により樹脂が着
色する。このような重合中のモノマー酸化を防ぐ方法は検討されており、過
剰量の酸化防止剤を入れる重合方法等が知られている（特許文献 9 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開平 3－6 5 6 7 号公報
特許文献2：日本国特開平 9－2 2 1 2 6 号公報
特許文献3：日本国特開平 1 0－2 0 5 1 4 号公報
特許文献4：日本国特開 2 0 0 1－2 6 5 0 2 1 号公報
特許文献5：日本国特開 2 0 0 4－2 4 9 7 5 0 号公報
特許文献6：日本国特開 2 0 0 5－2 4 8 5 2 号公報
特許文献7：日本国特開 2 0 0 6－5 3 5 4 9 号公報
特許文献8：日本国特開 2 0 0 8－2 9 3 0 0 6 号公報
特許文献9：日本国特開 2 0 1 0－8 3 9 8 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、本発明者らの検討によると、前記特許文献 1～8 に記載の
技術のポリエステル樹脂を使用した感光体では、1 0 0, 0 0 0 枚以上印刷
するような高寿命・高速ハイエンド機種においては、機械強度は十分なも
ではなかった。また、特許文献 6 に記載の技術ではポリエステル樹脂の溶解
性が十分ではなく、塗布液に溶解しない、または、塗布液が数日でゲル化す
るなど溶解性が十分なものではなかった。さらに、前記特許文献 9 に記載の
技術により、酸化しやすいモノマーを使用しポリエステル樹脂の製造が可能
になるが、酸化防止剤を多量に使用するため重合された樹脂中に不純物とし

て残存し、電気特性が悪化することがある。また、重合中に厳密に水溶液中の酸素を除く必要があり、実際に製造する上では困難が伴う。

[0007] 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、溶解性、耐摩耗性、電気特性に優れたポリエステル樹脂を感光層に含むことにより、実用上の負荷に対する耐摩耗性及び電気特性に優れた電子写真感光体を提供することである。あわせて、上記溶解性、耐摩耗性、電気特性に優れたポリエステル樹脂、及びその製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決しうる電子写真感光体について鋭意検討を行なった結果、感光層に特定の化学構造を有するポリエステル樹脂を含有させることにより、優れた機械的特性を有し、感光層形成用塗布液に用いる溶媒に対して高い溶解性及び優れた塗布液安定性を有し、且つ、電気特性に優れた電子写真感光体を得ることができることを見出し、かかる知見に基づき本発明を完成させるに至った。

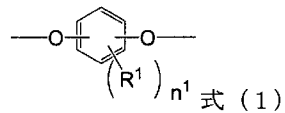
また、本発明者らは、上記の課題を解決しうるポリエステル樹脂の製造方法について鋭意検討を行なった結果、ポリエステル樹脂の製造において、エステルオリゴマーを経由し、該エステルオリゴマー中の残存カルボン酸時クロライドモノマー量を制御することにより、電子写真感光体に含有した場合の電気特性、溶解性及び耐摩耗性に優れたポリエステル樹脂を簡易に製造できることを見出し、かかる知見に基づき本発明を完成させた。

即ち、発明の要旨は、以下<1>～<8>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において、前記感光層は、2価フェノール残基および2価カルボン酸残基からなるポリエステル樹脂を含有し、前記2価フェノール残基が、下記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び下記式(4)で表される2価フェノール残基を含むことを特徴とする電子写真感光体。

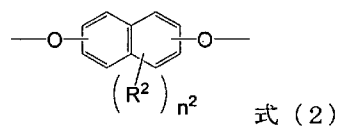
[0009]

[化1]



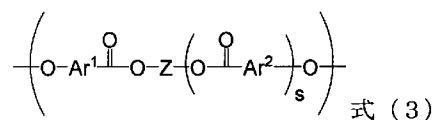
[0010] (式(1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、 n^1 は0～4の整数である。)

[0011] [化2]



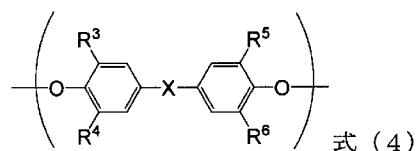
[0012] (式(2)中、 R^2 は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、 n^2 は0～6の整数である。)

[0013] [化3]



[0014] (式(3)中、 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ独立に炭素数6～16の置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Zは、置換基を有してもよいアリーレン基であり、sは0又は1の整数である。)

[0015] [化4]



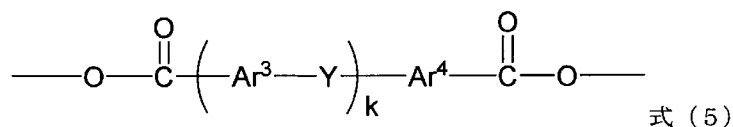
[0016] (式(4)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表す。Xは、単結合、 $\text{—CR}^7\text{R}^8\text{—}$ 、O、C

O、又はSを表す。また R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は、 R^7 及び R^8 は、 R^7 と R^8 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を表す。)

<2>前記ポリエステル樹脂の全2価フェノール残基に対して、上記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基が5～80モル%である、前記<1>に記載の電子写真感光体。

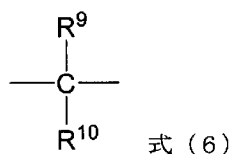
<3>前記ポリエステル樹脂の2価カルボン酸残基が、下記式(5)で表される2価カルボン酸残基である、前記<1>又は<2>に記載の電子写真感光体。

[0017] [化5]



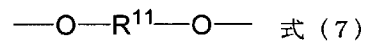
[0018] (式(5)中、 Ar^3 、 Ar^4 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Yは、単結合、酸素原子、硫黄原子、式(6)で表される構造、又は式(7)で表される構造を有する2価の有機残基を表す。式(6)中の R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、若しくはアリール基、又は R^9 と R^{10} とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を表す。さらに、式(7)中、 R^{11} は、アルキレン基、アリーレン基、又は式(8)で表される基であり、式(8)中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、 Ar^5 はアリーレン基を表す。kは0～5の整数を表す。)

[0019] [化6]

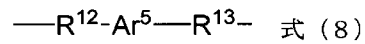


[0020]

[化7]

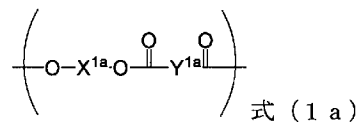


[0021] [化8]

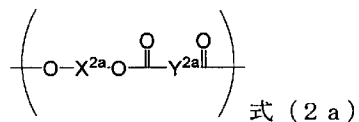


[0022] <4>下記式(1a)で表される繰返し単位および下記式(2a)で表される繰返し単位を含むポリエステル樹脂の製造方法であって、該ポリエステル樹脂は下記式(4a₁)で表される2価フェノールおよび下記式(5a)で表されるジカルボン酸クロライドから得られるエステルオリゴマーを重合させて得られ、該エステルオリゴマー中の下記式(5a)で表されるジカルボン酸クロライドモノマー残存量が下記式(6a)を満たすことを特徴としたポリエステル樹脂の製造方法。

[0023] [化9]

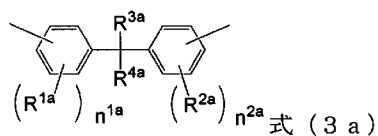


[0024] [化10]



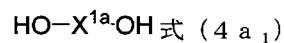
[0025] (式(1a)中、X^{1a}は、下記式(3a)で表される2価の基であり、Y^{1a}は、2価の基である。式(2a)中、X^{2a}は、X^{1a}とは同一ではない2価の芳香族を有する基である。Y^{2a}は、2価の基である。)

[0026] [化11]

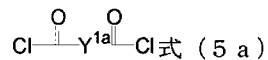


[0027] (式(3a)中、 R^{1a} 、 R^{2a} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基のいずれかを表し、 n^{1a} 、 n^{2a} はそれぞれ0～4の整数である。 R^{3a} 、 R^{4a} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基、または R^{3a} と R^{4a} が互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成する基のいずれかを表す。)

[0028] [化12]



[0029] [化13]



[0030] [数1]

$$\frac{\text{残存ジカルボン酸クロライドモノマー(モル)}}{\text{仕込みジカルボン酸クロライドモノマー(モル)}} \leq 0.20 \quad \text{式 (6a)}$$

[0031] <5>ポリエステル樹脂の製造方法であって、少なくとも1種類のエステルオリゴマーを原料とし、界面重合法により重合することを特徴とする、ポリエステル樹脂の製造方法。

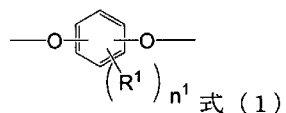
<6>前記エステルオリゴマーが、溶液重合法又は熔融重合法により得られることを特徴とする、前記<5>に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

<7>前記ポリエステル樹脂は、2価フェノール残基および2価カルボン酸残基を重合することにより得られ、前記2価フェノール残基が、上記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び上記式(4)で表される2価フェノール残基を含む前記<4>～<6>のいずれか1に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

<8>2価フェノール残基および2価カルボン酸残基からなるポリエステル樹脂であって、前記2価フェノール残基が、下記式(1)～式(3)で表さ

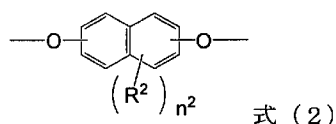
れる2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び下記式(4)で表される2価フェノール残基を含むことを特徴とするポリエステル樹脂。

[0032] [化14]



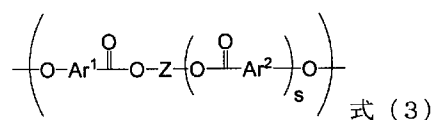
[0033] (式(1)中、R¹は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、n¹は0～4の整数である。)

[0034] [化15]



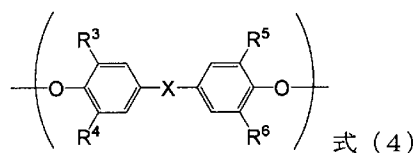
[0035] (式(2)中、R²は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、n²は0～6の整数である。)

[0036] [化16]



[0037] (式(3)中、Ar¹、Ar²は、それぞれ独立に炭素数6～16の置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Zは、置換基を有してもよいアリーレン基であり、sは0又は1の整数である。)

[0038] [化17]



[0039] (式(4)中、R³～R⁶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、ハロゲン基のいずれかを表す。Xは、単結合、 $-CR^7R^8-$ 、O、C O、又はSを表す。また R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は、 R^7 及び R^8 は、 R^7 と R^8 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を表す。)

発明の効果

[0040] 本発明によれば、耐摩耗性に特に優れ、且つ、電気特性に優れた電子写真感光体が得られる。また、溶解性、耐摩耗性に特に優れたポリエステル樹脂が得られる。

図面の簡単な説明

[0041] [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。

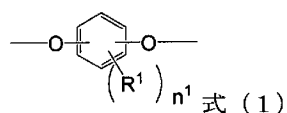
発明を実施するための形態

[0042] 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。

[0043] ≪第1の実施形態のポリエステル樹脂≫

本実施の形態が適用される電子写真感光体の感光層は、下記式(1)～(3)で表される2価フェノール残基より選ばれる少なくとも1つの2価フェノール残基を含むポリエステル樹脂を含有する。

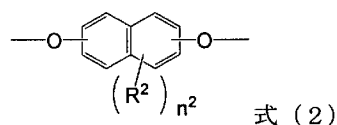
[0044] [化18]



[0045] 式(1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルコキシ基、炭素数1～20の置換基を有していてもよい芳香族基、又はハロゲン基のいずれかを表し、 n^1 は0～4の整数である。

- [0046] 炭素数は、置換基を含めた基全体の炭素数である。R¹の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられ、置換基を有さないことが好ましい。
- [0047] 炭素数1～20の置換基を有してい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、イソブチル基、シクロヘキシル基、クロロメチル基、フッ化アルキル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロアルキル基等が挙げられる。
- [0048] 炭素数1～20の置換基を有していてもよい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。炭素数1～20の置換基を有してい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、ナフチル基等が挙げられる。
- [0049] 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。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のアルコキシ基、無置換の芳香族基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。n¹は各々独立に、0～4の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、n¹=0、1である。
- [0050] 式(1)で表される2価フェノール残基を誘導する2価フェノール化合物の具体例としては、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、ブロモヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノントリメチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、レスルシノール、2-メチルレスルシノール、5-メチルレスルシノール、5-ブロモレスルシノール、カテコール、4-メチルカテコール等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性及び耐摩耗性の観点から、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、レスルシノールが特に好ましい。

[0051] [化19]

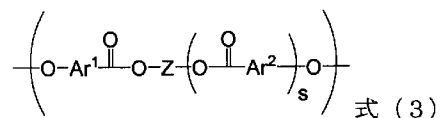


[0052] 式 (2) 中、 R^2 は水素原子、炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよいアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよい芳香族基、又はハロゲン基のいずれかを表し、 n^2 は 0 ～ 6 の整数である。

[0053] 炭素数は、置換基を含めた基全体の炭素数である。 R^2 の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられ、置換基を有さないことが好ましい。それぞれの基の具体例は R^1 で挙げたものが適用できる。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 のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。 n^2 は各々独立に、0 ～ 4 の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、 $n^2 = 0$ である。

[0054] 式 (2) で表される 2 価フェノール残基を誘導する 2 価フェノール化合物の具体例としては、例えば、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性、溶解性の観点から、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンが好ましく、耐摩耗性の観点から、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンが特に好ましい。

[0055] [化20]



[0056] 式(3)中、 Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれ独立に、炭素数6～16の置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。 Z は、置換基を有していてもよいアリーレン基であり、 s は0又は1の整数である。

[0057] 式(3)中、 Ar^1 、 Ar^2 の置換基を有していてもよいアリーレン基の具体例としては、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、ビフェニレン基が挙げられる。製造上の簡便性から、フェニレン基が好ましい。

[0058] 置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、ベンジル基等が挙げられる。

[0059] 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、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

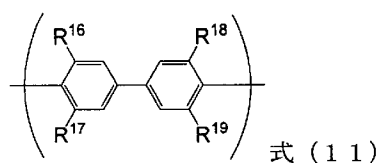
[0060] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキソキシ基等が挙げられる。

[0061] ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、フッ化アルキル基等が挙げられる。

[0062] ハロゲン基としては、フッ素基、クロロ基、ブロモ基等が挙げられる。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のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

[0063] 式(3)中、 Z の置換基を有していてもよいアリーレン基の具体例としては、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、又は下記式(11)で表される構造が挙げられる。製造上の簡便性から、*p*-フェニレン基、又は下記式(11)で表される構造が好ましい。

[0064] [化21]



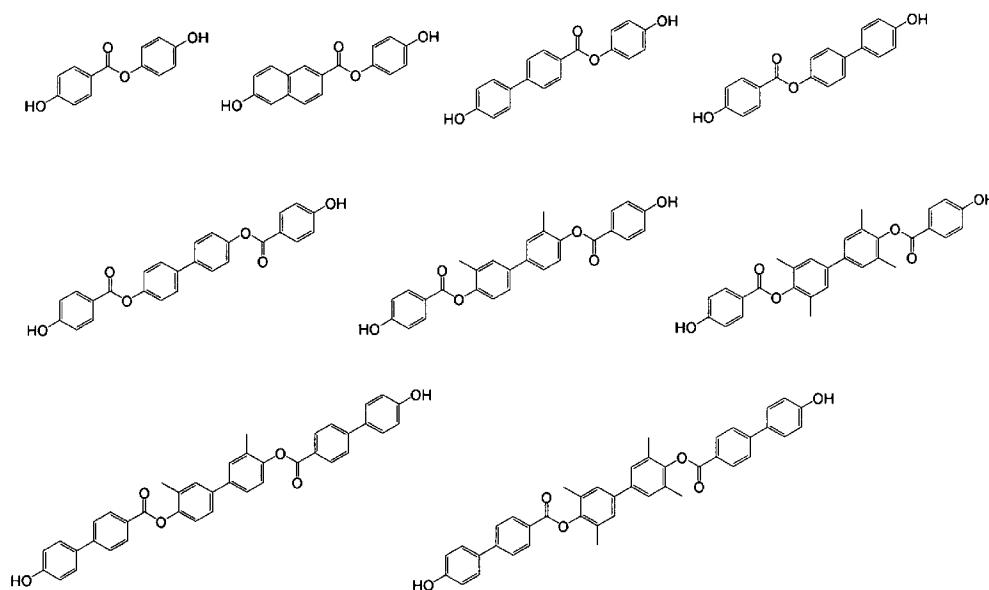
[0065] (式(11)中、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～

10のアルキル基である。)

[0066] 式(11)中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、tert-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシ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、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、水素原子又はメチル基が好ましい。

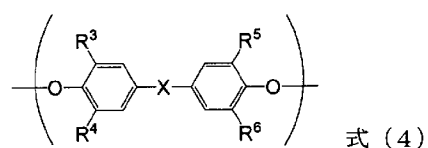
[0067] sは、耐摩耗性の観点から0又は1の整数が好ましく、溶解性の観点から0がさらに好ましい。式(3)で表される2価フェノール残基を誘導する2価フェノール化合物の具体例として以下に表す。

[0068] [化22]



[0069] さらに、本発明におけるポリエステル樹脂には下記式(4)で表される2価フェノール残基を含有する。

[0070] [化23]



[0071] 式(4)中、 $R^3 \sim R^6$ 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、炭素数1～20の置換基を有して

もよいアルコキシ基、炭素数1～20の置換基を有していてもよい芳香族基、又はハロゲン基のいずれかを表す。Xは、単結合、 $-CR^7R^8-$ 、O、CO、又はSを表す。R⁷、R⁸は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は、R⁷とR⁸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を表す。

[0072] R³～R⁶のそれぞれの基の具体例はR¹で挙げたものが適用できる。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のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0073] R⁷、R⁸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。また、R⁷とR⁸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。

[0074] 式(4)で表されるビスフェノール残基として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-ビスー(3,5-ジメチル-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。

[0075] この中でも、二価フェノール成分の製造の簡便性及び溶解性、電気特性を考慮すれば、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、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、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。

[0076] さらに機械物性を考慮すれば、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、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、２，２－ビスー（４－ヒドロキ－３－メチルフェニル）プロパン、４，４´－ビフェノール、１，１－ビスー（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンがより好ましい。

[0077] 前記式（１）～（３）で表される２価フェノール残基の含有量は、ポリエステル樹脂中の全２価フェノール残基の合計量に対し、５モル％以上８０モル％以下が好ましい。さらに、溶解性の観点から、より好ましくは６０モル％以下、さらに好ましくは５０モル％以下、特に好ましくは４０モル％以下

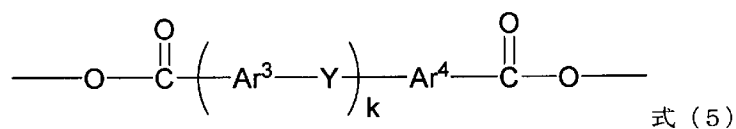
である。また、耐摩耗性の観点から、より好ましくは8モル%以上であり、さらに好ましくは10モル%以上である。

[0078] また、式(4)で表される2価フェノール残基の含有量は、全2価フェノール残基の合計量に対し、20モル%以上が好ましく、溶解性の観点から、40モル%以上がより好ましく、50モル%以上がさらに好ましく、60モル%以上が特に好ましい。また、95モル%以下が好ましく、耐摩耗性の観点から、92モル%以下がより好ましく、90モル%以下がさらに好ましい。

[0079] 式(1)～(4)として例示した2価フェノール残基は、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。また、式(1)～(4)以外の、2価アルコールと組み合わせることも可能である。式(1)～(4)以外の、2価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,8-オクタンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリシロキサン含有ジオール等が挙げられる。

[0080] 前記ポリエステル樹脂の2価カルボン酸残基は、下記式(5)で表される2価カルボン酸残基であることが好ましい。

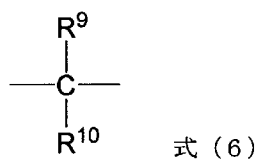
[0081] [化24]



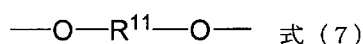
[0082] 式(5)中、 Ar^3 、 Ar^4 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Yは、単結合、酸素原子、硫黄原子、式(6)で表される構造、又は式(7)で表される構造を有する2価の有機残基を表す。式(6)中の R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、若しくはアリール基、又は R^9 と R^{10} とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を表す。さらに、式(7)中、 R^{11} は、アルキレン基、アリーレン基、又は式(8)で表される基であり、式(8)中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立

にアルキレン基を表し、 Ar^5 はアリーレン基を表す。 k は0～5の整数を表す。

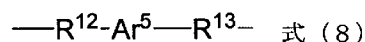
[0083] [化25]



[0084] [化26]



[0085] [化27]



[0086] 式(5)中、 Ar^3 、 Ar^4 は、炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、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、又はビフェニレン基がより好ましい。

[0087] 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。感光層用バインダー樹脂としての機械的特性と感光層形成用塗布液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基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましく、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のアルキル基がさらに好ましく、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。

[0088] Ar^3 、 Ar^4 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。電気特性、溶解性の観点から、 Ar^3 と Ar^4 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く、無置換のフェニレン基で

あることがより好ましい。

[0089] 式(5)中、Yは、単結合、酸素原子、硫黄原子、式(6)で表される構造、又は式(7)で表される構造を有する2価の有機残基を表す。式(6)中、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、若しくはアリール基、又はR⁹とR¹⁰とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を表す。

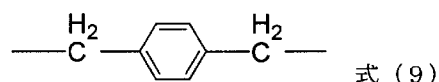
[0090] R⁹及びR¹⁰のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、式(6)中のR⁹とR¹⁰とが結合して形成されるシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基等が挙げられる。

[0091] 式(7)中、R¹¹は、アルキレン基、アリーレン基、又は式(8)で表される基であって、式(8)中、R¹²及びR¹³は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、Ar⁵はアリーレン基を表す。

[0092] 式(7)中のR¹¹のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられ、式(7)中のR¹¹のアリーレン基としては、フェニレン基、テルフェニレン基等が挙げられる。式(8)で表される基としては、具体的には下記式(9)で表される基等が挙げられる。

Yは、耐摩耗性の観点から、酸素原子であることが好ましい。

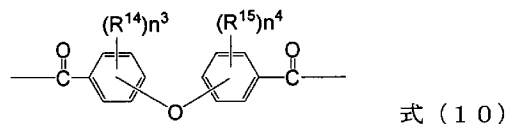
[0093] [化28]



[0094] 式(5)中、kは0～5の整数であるが、好ましくは0、1の整数であり、耐摩耗性の観点から1であることが特に好ましい。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、式(5)は、下記一般式(10)であることが特に好ましい。

[0095]

[化29]



[0096] 式 (10) 中、 R^{14} 、 R^{15} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、又はアルコキシ基を表し、 n^3 、 n^4 は、それぞれ独立に0～4の整数である。式 (10) 中、 R^{14} 、 R^{15} としては、例えば、水素原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基等が挙げられる。

[0097] 式 (10) で表される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製造上の簡便性を考慮すれば、 R^{14} 、 R^{15} は、水素原子、メチル基が特に好ましい。 n^3 、 n^4 は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、特に好ましくは、 $n^3 = n^4 = 0$ である。

[0098] 式 (10) で表される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。

[0099] 式 (5) 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。組み合わせてよい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-

ージカルボン酸、ナフタレンー１，４ージカルボン酸、ナフタレンー２，３ージカルボン酸、ナフタレンー２，６ージカルボン酸、ビフェニルー２，２´ージカルボン酸、ビフェニルー４，４´ージカルボン酸、ジフェニルエーテルー２，２´ージカルボン酸、ジフェニルエーテルー２，３´ージカルボン酸、ジフェニルエーテルー２，４´ージカルボン酸、ジフェニルエーテルー３，３´ージカルボン酸、ジフェニルエーテルー３，４´ージカルボン酸、ジフェニルエーテルー４，４´ー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ー４，４´ージカルボン酸が特に好ましい。

[0100] 前記ポリエステル樹脂において、式（５）で表される２価カルボン酸残基の合計含有量は全２価カルボン酸成分に対し７０モル％以上であることが好ましい。耐摩耗性の観点から、好ましくは９０モル％以上であり、特に好ましくは１００モル％である。

[0101] 前記ポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は、通常、１０，０００以上、機械的強度の観点から、好ましくは２５，０００以上、さらに好ましくは３５，０００以上である。また、通常、２００，０００以下、塗布性の観点から、好ましくは、１５０，０００以下である。

[0102] 前記ポリエステル樹脂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。末端カルボン酸クロライド基量が上記範囲を超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体用塗布液とした際の保存安定性が低下する傾向がある。

[0103] 前記ポリエステル樹脂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。カルボキシル酸価が１５０ μ 当量／ｇを超えると、感光体の電気的特性が悪化する傾向があり、さらに、樹脂を溶媒に溶解して塗工液としたときの保存安定性が低下する傾向がある。

[0104] 前記ポリエステル樹脂の末端に存在する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。末端ＯＨ基量が上記範囲を

超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体とした際の電気特性が悪化する可能性がある。

[0105] 前記ポリエステル樹脂に含まれる全窒素量（T-N量）は、3000ppm以下が好ましく、1500ppm以下がより好ましく、1000ppm以下がさらに好ましく、500ppm以下であることが特に好ましく、300ppm以下であることが最も好ましい。全窒素量が3000ppmを超えると電気特性が悪化する場合がある。

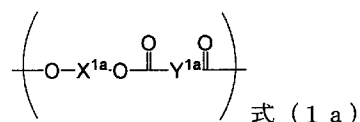
[0106] 前記ポリエステル樹脂に含まれる遊離の2価カルボン酸量は、その量は特に限定されないが、50ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましい。遊離の2価カルボン酸含有量が50ppmを超える場合、感光体の電気特性が悪化したり、画像評価に現れる異物となったりする場合がある。感光体の電気特性・画像特性の観点からは、遊離の2価カルボン酸量は少ないほどよいが、ポリエステルの安定性の観点からは、0.01ppm以上であることが好ましく、0.1ppm以上であることが特に好ましい。

[0107] 前記ポリエステル樹脂に含有される遊離の2価フェノールについては、その量は特に限定されないが、100ppm以下が好ましい、50ppm以下が更に好ましい。100ppmを超えると電気特性の悪化や着色、使用する溶媒によっては異物が生じる場合がある。感光体の電気特性の観点からは、遊離の2価フェノールは少ないほどよいが、製造の簡便性からは、0.001ppm以上であることが好ましく、0.01ppm以上であることが特に好ましい。

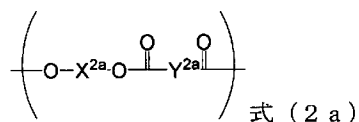
[0108] ≪第2の実施形態のポリエステル樹脂≫

本発明の製造方法が適用されるポリエステル樹脂は、下記式（1a）で表される繰返し単位及び下記式（2a）で表される繰返し単位を有している。

[0109] [化30]

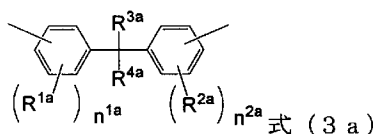


[0110] [化31]



[0111] 式(1a)中、 X^{1a} は、下記式(3a)で表される2価の基であり、 Y^{1a} は、2価の基である。式(2a)中、 X^{2a} は、2価の芳香族を含む基である。 Y^{2a} は、2価の基である。但し、 X^{2a} は X^{1a} とは同一ではない。

[0112] [化32]



[0113] 式(3a)中、 R^{1a} 、 R^{2a} 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、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は炭素数1～20の置換基を有していてもよい芳香族基を表す。炭素数は、置換基を含めた基全体の炭素数である。 R^{1a} 、 R^{2a} の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられ、置換基を有さないことが好ましい。

[0114] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*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、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等が挙げられる。置換基を有していてもよい芳香族基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、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。

[0115] n^{1a} 、 n^{2a} は、それぞれ0～4の整数である。耐摩耗性の観点から、好ましくは、0～2の整数であり、特に好ましくは0又は1である。

[0116] R^{3a} 、 R^{4a} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数1～20の置換基を有していてもよい芳香族基を表す。但し、 R^{3a}

^aとR^{4a}が互いに結合して環を形成してもよい。炭素数は、置換基を含めた基全体の炭素数である。

[0117] R^{3a}、R^{4a}の置換基としては、R^{1a}、R^{2a}の置換基として挙げたものが適用できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。置換基を有していてもよい芳香族基の具体例として、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。R^{3a}とR^{4a}が互いに結合して環を形成する場合の具体例として、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、1～3個のメチル基で置換されたシクロヘキシリデン基等が挙げられる。R^{3a}、R^{4a}は、溶解性、耐摩耗性、製造上の簡便性から、水素原子、メチル基、エチル基、又はシクロヘキシリデン基が好ましい。

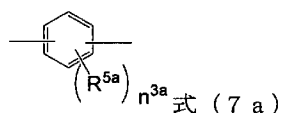
[0118] 式(3a)で表される2価の基の元となるビスフェノールとして具体的に例示すると、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1,1-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-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-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、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン等が挙げられる。

[0119] この中でも、製造の簡便性及び溶解性、電気特性を考慮すれば、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)シクロヘキサンが好ましい。更に機械物性を考慮すれば、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、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、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがより好ましい。

[0120] 前記式(2a)中の X^{2a} は、 X^{1a} とは同一ではない2価の芳香族を含む基である。2価の芳香族を含む基としては、前記式(3a)のような2価の基や下記式(7a)~(10a)の2価の基等が挙げられる。耐刷性の観点から、下記式(7a)~(10a)から選ばれる少なくとも1種の2価の芳香族を含む基が好ましい。

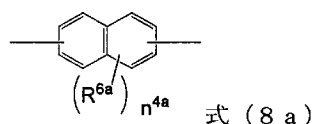
[0121] [化33]



[0122] 式(7a)中、 R^{5a} は水素原子、炭素数1~20の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数1~20の置換基を有していてもよいアルコキシ基、炭素数1~20の置換基を有していてもよい芳香族基、又はハロゲン基を表す。炭素数は、置換基を含めた基全体の炭素数である。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0123] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が挙げられる。置換基を有していてもよい芳香族基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、メチル置換されたフェニル基等が挙げられる。ハロゲン基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基が挙げられる。溶解性、耐摩耗性、製造上の簡便性から、メチル基、フェニル基、フルオロ基、クロロ基が好ましい。 n^{3a} は0～4の整数である。耐刷性の観点から、好ましくは、0～2の整数であり、特に好ましくは0である。式(7a)で表される2価の基の元となる2価フェノールとして具体的に例表すると、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、クロロハイドロキノン、フルオロハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール等が挙げられる。耐刷性の観点から、ハイドロキノンが好ましい。

[0124] [化34]



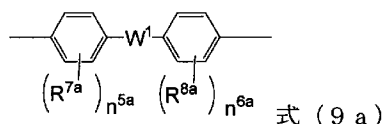
[0125] 式(8a)中、 R^{6a} は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルコキシ基、炭素数1～20の置換基を有していてもよい芳香族基、又はハロゲン基を表す。 R^{6a} の具体例としては、前記 R^{5a} と同等のものが挙げられる。

[0126] n^{4a} は0～6の整数である。耐刷性の観点から、好ましくは、0～2の整数、特に好ましくは0である。

[0127] 式(8a)で表される2価の基の元となる2価フェノールとして具体的に例表すると、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。耐刷性の観点から、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンが好ましい。

[0128]

[化35]



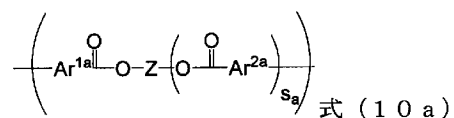
[0129] 式 (9 a) 中、 R^{7a} 、 R^{8a} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよいアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよい芳香族基、又はハロゲン基を表す。 R^{7a} 、 R^{8a} の具体例としては、前記 R^{5a} と同等のものが挙げられる。

[0130] n^{5a} 、 n^{6a} は 0 ～ 4 の整数である。耐刷性の観点から、好ましくは、0 ～ 2 の整数であり、特に好ましくは 0 又は 1 である。 W^1 は、単結合、酸素、又は硫黄を表す。

[0131] 式 (9 a) で表される 2 価の基の元となる 2 価フェノールとして具体的に例示すると、4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルフィド等が挙げられる。耐刷性及び入手容易性の観点から、4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルが好ましい。

[0132]

[化36]



[0133] 式(10a)中、 Ar^{1a} 、 Ar^{2a} は、それぞれ独立に炭素数6～16の置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Zは、置換基を有していてもよいアリーレン基、又は置換基を有していてもよいアルキレン基を表し、 s_a は0又は1の整数である。

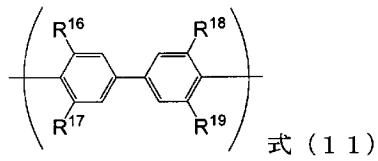
[0134] 式(10a)中、 Ar^{1a} 、 Ar^{2a} におけるアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基、ピフェニレン基等が挙げられる。製造上の簡便性から、フェニレン基が好ましい。

[0135] アリーレン基の置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、ベンジル基等が挙げられる。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、イソブチル基、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。ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、フッ化アルキ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、ブロモ基等が挙げられる。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のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

[0136] 式(10a)中、Zにおける置換基を有していてもよいアリーレン基の具体例としては、p-フェニレン基、m-フェニレン基、又は下記式(11)で表される構造等が挙げられる。置換基を有していてもよいアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、シクロヘキシレン基、1,4-ジメチルシクロヘキサン基等が挙げられる。製造上の簡便性から、p-フェニレン基、又は、第1の実施形態でも記した、下記式(11)で表される

構造、エチリデンが好ましい。

[0137] [化37]



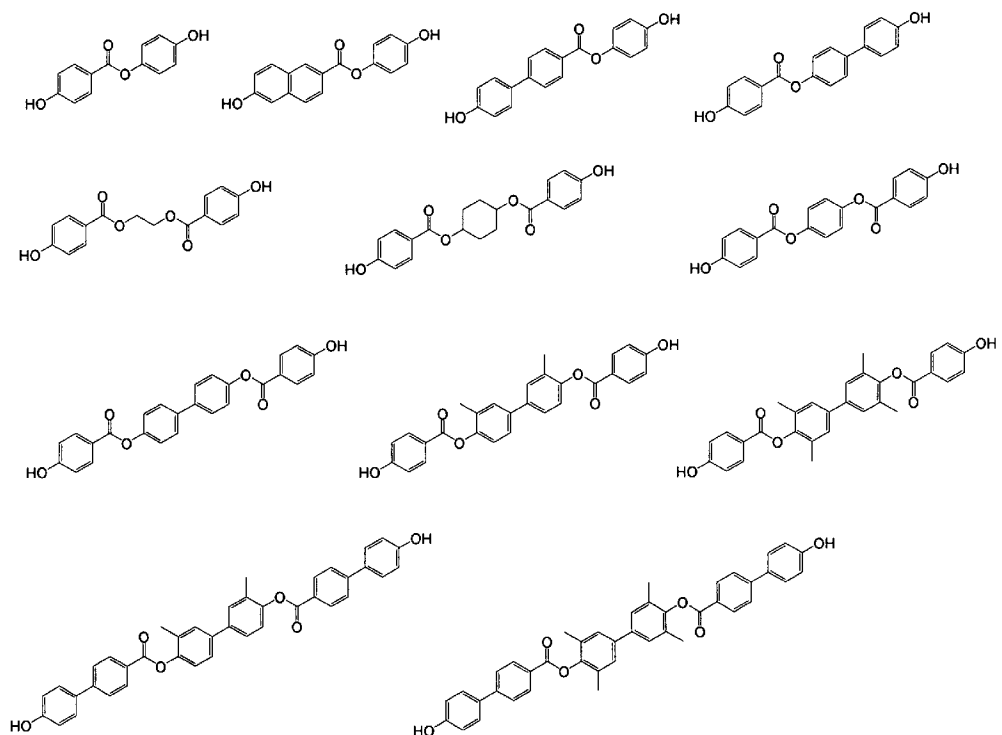
[0138] 式 (1 1) 中、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

式 (1 1) 中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、*tert*-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシ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、 $R^{16} \sim R^{19}$ は、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0139] 式 (1 0 a) 中、 s_a は、耐摩耗性の観点から 0 又は 1 の整数が好ましく、溶解性の観点から 0 が更に好ましい。

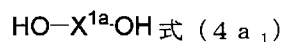
式 (1 0 a) で表される 2 価の基の元となる 2 価フェノールの具体例として以下に表す。

[0140] [化38]

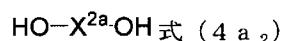


[0141] また、下記式 (4 a₁) 及び式 (4 a₂) は、式 (1 a) 及び式 (2 a) に対応する 2 価フェノールであり X^{1a} 及び X^{2a} は前述の通りである。

[0142] [化39]

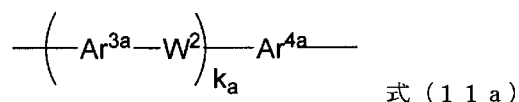


[0143] [化40]



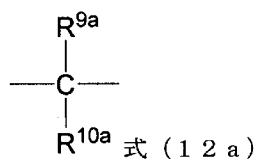
[0144] 前記式 (1 a) 及び (2 a) 中の Y^{1a}、Y^{2a} は、下記式 (1 1 a) で表される 2 価の基であることが好ましい。Y^{1a}、Y^{2a} は同一であることが好ましい。

[0145] [化41]



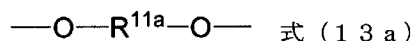
[0146] Ar^{3a}、Ar^{4a} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。W² は、単結合、酸素原子、硫黄原子、式 (1 2 a) で表される構造を有する 2 価の有機残基、又は式 (1 3 a) で表される構造を有する 2 価の有機残基を表す。式 (1 2 a) 中の R^{9a} 及び R^{10a} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、若しくはアリール基、又は R^{9a} と R^{10a} とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を表す。更に、式 (1 3 a) 中、R^{11a} は、アルキレン基、アリーレン基、又は式 (1 4 a) で表される基を表す。式 (1 4 a) 中、R^{12a} 及び R^{13a} は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、Ar^{5a} はアリーレン基を表す。k_a は 0～5 の整数を表す。

[0147] [化42]

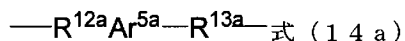


[0148]

[化43]



[0149] [化44]



[0150] 式 (11a) 中、 Ar^{3a} 、 Ar^{4a} は、炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、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、又はビフェニレン基がより好ましい。

[0151] 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、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。感光層用バインダー樹脂としての機械的特性と感光層形成用塗布液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基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましく、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。

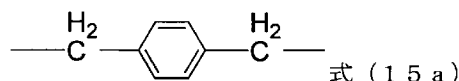
[0152] Ar^{3a} 、 Ar^{4a} それぞれの置換基の数に特に制限は無いが、3個以下であることが好ましく、2個以下であることがより好ましく、1個以下であることが特に好ましい。耐摩耗性、製造の簡便性の観点から、 Ar^{3a} と Ar^{4a} は同じ置換基を有する同じアリーレン基であることが好ましく、無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

[0153] 式 (12a) 中、 R^{9a} 及び R^{10a} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、若しくはアリール基、又は R^{9a} と R^{10a} とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を表す。 R^{9a} 及び R^{10a} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル基

、ナフチル基等が挙げられる。

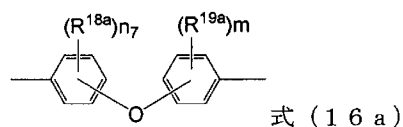
[0154] また、式(12a)中の R^{9a} と R^{10a} とが結合して形成されるシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基等が挙げられる。式(13a)中、 R^{11a} は、アルキレン基、アリーレン基、又は式(14a)で表される基であって、式(14a)中、 R^{12a} 及び R^{13a} は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、 Ar^{5a} はアリーレン基を表す。式(13a)中の R^{11a} のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられ、 R^{11a} のアリーレン基としては、フェニレン基、テルフェニレン基等が挙げられる。式(14a)で表される基としては、具体的には下記式(15a)で表される基等が挙げられる。 W^2 は、耐摩耗性の観点から、酸素原子であることが好ましい。

[0155] [化45]



[0156] 式(11a)中、 k_a は0～5の整数である。耐摩耗性の観点から、好ましくは0又は1の整数であり、1であることが特に好ましい。 k_a が0の場合、式(11a)で表される2価の基の元となる2価カルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。 k_a が1である場合、式(11a)は、下記一般式(16a)であることが特に好ましい。

[0157] [化46]



[0158] 式(16a)中、 R^{18a} 、 R^{19a} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、又はアルコキシ基を表し、 n_7 、 m は、それぞれ独立に0～4の整数である。式(16a)中、 R^{18a} 、 R^{19a} としては、例えば、水素原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；フッ素原子、塩素原子

、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基等が挙げられる。

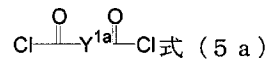
[0159] 式(16a)で表される2価の基を誘導する2価カルボン酸化合物の製造上の簡便性を考慮すれば、 R^{18a} 、 R^{19a} は、水素原子、メチル基が特に好ましい。 n_7 、 m はそれぞれ独立に、0～4の整数であり、特に好ましくは、 $n_7 = m = 0$ である。式(16a)で表される2価の基を誘導する2価カルボン酸化合物の具体例としては、例えば、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性を考慮すれば、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸が特に好ましい。

[0160] ジカルボン酸残基は、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。

[0161] また、下記式(5a)は、 Y^{1a} に対応する2価カルボン酸化合物であり、

Y^{1a}は前述の通りである。

[0162] [化47]



[0163] ポリエステル樹脂中の前記式(2a)で表される繰返し単位の含有量は、前記式(1a)で表される繰返し単位とのモル比率で $0.45 \geq (2a) / ((1a) + (2a)) \geq 0.05$ であることが好ましい。更に、ポリエステル樹脂の溶解性の観点及び耐摩耗性の観点から、好ましくは $0.40 \geq (2a) / ((1a) + (2a)) \geq 0.08$ であり、更に好ましくは、 $0.35 \geq (2a) / ((1a) + (2a)) \geq 0.10$ である。

[0164] ポリエステル樹脂の粘度平均分子量(M_v)は、通常、10,000以上、機械的強度の観点から、好ましくは20,000以上である。また、通常、200,000以下、塗布性の観点から、好ましくは、150,000以下である。

[0165] 前記ポリエステル樹脂の末端に存在するカルボン酸クロライド基量は、通常0.1μ当量/g以下、好ましくは0.05μ当量/g以下である。末端カルボン酸クロライド基量が前記範囲を超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体用塗布液とした際の保存安定性が低下する傾向がある。

[0166] 前記ポリエステル樹脂のカルボキシル酸価は、300μ当量/g以下とすることが好ましく、より好ましくは150μ当量/g以下である。カルボキシル酸価が300μ当量/gを超えると、感光体の電気的特性が悪化する傾向があり、更に、樹脂を溶媒に溶解して塗工液としたときの保存安定性が低下する傾向がある。

[0167] 前記ポリエステル樹脂の末端に存在するOH基量は、通常200μ当量/g以下、好ましくは100μ当量/g以下である。末端OH基量が前記範囲を超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体とした際の電気特性が悪化する可能性がある。

[0168] 前記ポリエステル樹脂に含まれる全窒素量(T-N量)は、500ppm

以下が好ましく、300 ppm以下であることが更に好ましく、150 ppm以下であることが特に好ましい。全窒素量が500 ppmを超えると電気特性が悪化する場合がある。

[0169] 前記ポリエステル樹脂に含まれる遊離の2価カルボン酸量は、その量は特に限定されないが、50 ppm以下であることが好ましく、10 ppm以下であることがより好ましい。遊離の2価カルボン酸含有量が50 ppmを超える場合、感光体の電気特性が悪化したり、画像評価に現れる異物となったりする場合がある。感光体の電気特性・画像特性の観点からは、遊離の2価カルボン酸量は少ないほどよいが、ポリエステル樹脂の安定性の観点からは、0.01 ppm以上であることが好ましく、0.1 ppm以上であることが特に好ましい。

[0170] 前記ポリエステル樹脂に含有される遊離の2価フェノールについては、その量は特に限定されないが、100 ppm以下が好ましく、50 ppm以下が更に好ましい。100 ppmを超えると電気特性の悪化や着色、使用する溶媒によっては異物が生じる場合がある。感光体の電気特性の観点からは、遊離の2価フェノールは少ないほどよいが、製造の簡便性からは、0.001 ppm以上であることが好ましく、0.01 ppm以上であることが特に好ましい。

[0171] 《第3の実施形態のポリエステル樹脂》

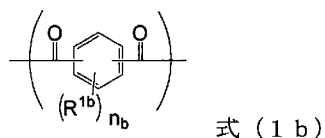
本発明により製造されるポリエステル樹脂の構造は、特に限定されないが、溶解性、機械物性、電気特性等の観点から以下に示す構造を有するポリエステル樹脂が好ましい。少なくとも2種類のジカルボン酸クロライドを使用するか、少なくとも2種類の2価フェノール又は2価アルコールを使用する場合に、上記ポリエステル樹脂の製造方法が有効である。ここで言う種類とは、分子構造で区別するものであり、位置異性体、立体異性体等も区別して1種類とする。

[0172] (2価カルボン酸残基)

ポリエステル樹脂として下記式(1b)～(4b)で表される2価カルボ

ン酸残基を少なくとも1つ有することが好ましい。

[0173] [化48]



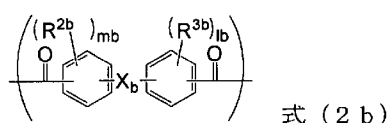
[0174] 式 (1 b) 中、R^{1b}はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、又はベンジル基を表し、n_bは、0～4の整数である。

[0175] 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、イソブチル基、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。

[0176] ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、フッ化アルキ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、ブロモ基等が挙げられる。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のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

[0177] n_bは各々独立に、0～4の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、n_b=0である。式 (1 b) で表される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、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。これらの中でも、耐摩耗性の観点から、イソフタル酸、テレフタル酸が特に好ましい。

[0178] [化49]



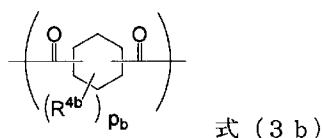
[0179] 式 (2 b) 中、R^{2b}、R^{3b}はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、

又はベンジル基を表し、 m_b 、 l_b は、0～4の整数であり、 X_b は単結合又は酸素原子を表す。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、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0180] 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。ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、フッ化アルキ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。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のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。 m_b 、 l_b は各々独立に、0～4の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、 $m_b = l_b = 0$ である。

[0181] 式(2b)で表される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、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸、2,4'-ジフェニルジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性及び耐摩耗性の観点から、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸が特に好ましい。

[0182] [化50]

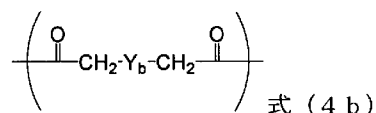


[0183] 式(3b)中、 R^{4b} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。耐摩耗性の観点から、好ましくは、炭素数1～6のアル

ルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。 p_b は各々独立に、0～10の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、 $p_b = 0$ である。

[0184] 式(3b)で表される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、*trans*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、*cis*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、*trans*-1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、*cis*-1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性及び耐摩耗性の観点から、*trans*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、*cis*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が特に好ましい。

[0185] [化51]



[0186] 式(4b)中、 Y_b は単結合、炭素数1～14のアルキレン基、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、又は4,4'-ビフェニル基を表す。アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサンジメチル基等が挙げられる。式(4b)で表される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、マロン酸、こはく酸、2,2-ジメチルこはく酸、グルタン酸、アゼライン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,4-フェニレンジ酢酸等が挙げられる。

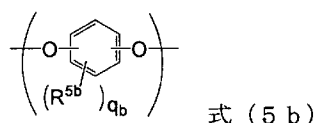
[0187] 必要に応じて上記ジカルボン酸残基を組み合わせることも可能である。特に、式(3b)、式(4b)のジカルボン酸残基をポリエステル樹脂に含む場合は、耐摩耗性、溶解性等の観点から、上記式(1b)、(2b)のジカルボン酸残基と共重合することが好ましい。

[0188] (2価フェノール残基、2価脂肪族アルコール残基)

ポリエステル樹脂として下記式(5b)～(12b)で表される2価フェ

ノール及び／又は2価アルコールを少なくとも1つ有することが好ましい。

[0189] [化52]



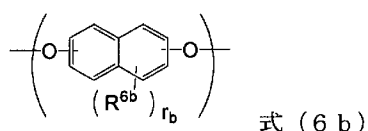
[0190] 式 (5 b) 中、 R^{5b} はそれぞれ独立に、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、又はベンジル基を表し、 q_b は、0 ～ 4 の整数である。

[0191] 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、イソブチル基、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。ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、フッ化アルキ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。

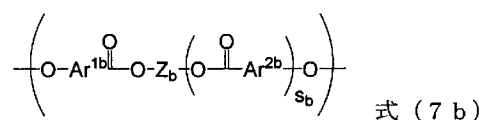
[0192] 耐摩耗性の観点から、好ましくは、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。 q_b は各々独立に、0 ～ 4 の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、 $q_b = 0, 1$ である。

[0193] 式 (5 b) で表される 2 価フェノール残基を誘導する 2 価フェノール化合物の具体例としては、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ブロモヒドロキノン、2, 3-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、レソルシノール、2-メチルレソルシノール、5-メチルレソルシノール、5-ブロモレソルシノール、カテコール、4-メチルカテコール等が挙げられる。これらの中でも、製造上の簡便性及び耐摩耗性の観点から、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、レソルシノールが特に好ましい。

[0194] [化53]



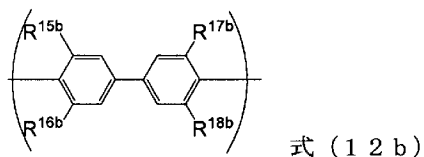
- [0195] 式(6b)中、 R^{6b} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン基、又はベンジル基を表し、 r_b は、0～6の整数である。
- [0196] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、シクロヘキソキシ基等が挙げられる。
- [0197] ハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、フッ化アルキル基等が挙げられる。ハロゲン基としては、フッ素基、クロロ基、ブロモ基が挙げられる。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のアルコキシ基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。 r_b は各々独立に、0～4の整数であり、製造上の簡便性の観点から、好ましくは、 $r_b=0$ である。
- [0198] 式(6b)で表される2価フェノール残基を誘導する2価フェノール化合物の具体例としては、例えば、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。
- [0199] これらの中でも、製造上の簡便性、溶解性及び耐摩耗性の観点から、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンが特に好ましい。
- [0200] [化54]



- [0201] 式(7b)中、 Ar^{1b} 、 Ar^{2b} はそれぞれ独立に、p-フェニレン基、m-フェニレン基、2価のナフタレン基、又は2価のビフェニル基、 Z_b は炭素

数 1 ～ 10 のアルキレン基、p-フェニレン基、又は下記式 (12b) を表し、 s_b は 0 又は 1 の整数である。

[0202] [化55]



[0203] 式 (12b) 中、 $R^{15b} \sim R^{18b}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

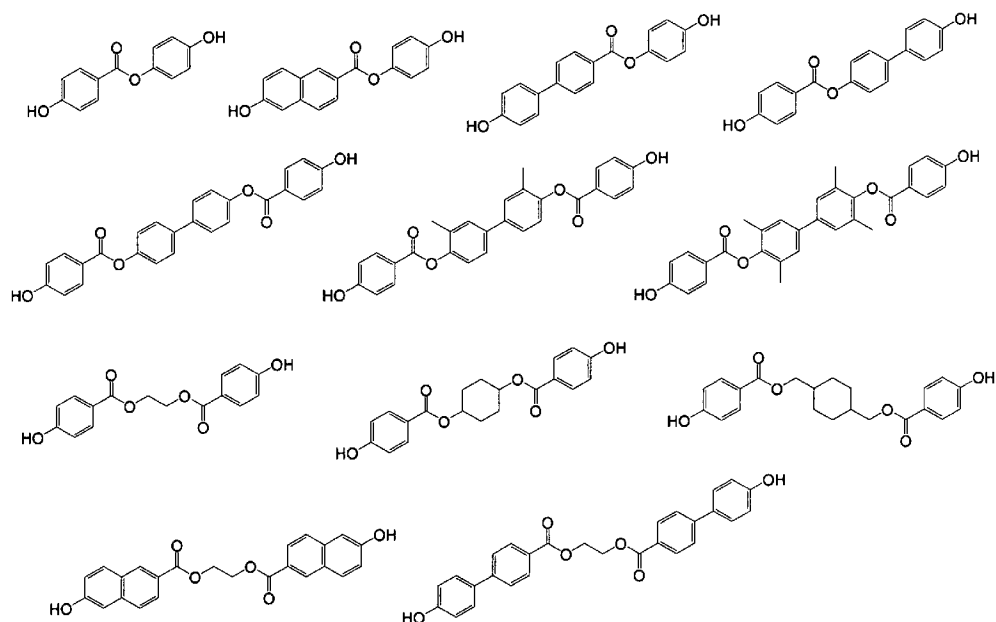
[0204] 式 (7b) 中のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサンジメチル基等が挙げられる。溶解性、耐摩耗性の観点から、好ましくは、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、特に好ましくはエチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサンジメチル基である。

[0205] 式 (12b) 中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、tert-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシ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、メチル基が好ましい。

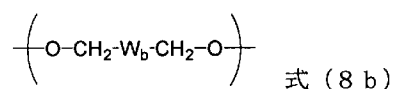
式 (7b) で表される 2 価フェノール残基を誘導する 2 価フェノール化合物の具体例として以下に示す。

[0206]

[化56]



[0207] [化57]



式 (8 b) 中、 W_b は、単結合、炭素数 1 ～ 16 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 10 のパーフルオロアルキレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、2 価のビフェニル基、又は 2 価のナフタレン基を表す。

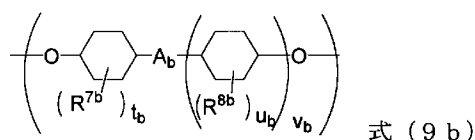
[0208] アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基等が挙げられる。パーフルオロアルキレン基の具体例としては、ヘキサフルオロ-1, 3-プロピレン基、オクタフルオロ-1, 4-ブチレン基、ドデカフルオロ-1, 6-ヘキシレン基、ヘキサデカフルオロ-1, 8-オクチレン基等が挙げられる。溶解性耐摩耗性の観点から、好ましくは、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 8 のパーフルオロアルキレン基である。

[0209] 式 (8 b) で表される 2 価アルコール残基を誘導する 2 価アルコール化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 3-

シクロペンタンジメタノール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、1, 4-ベンゼンジメタノール、4, 4'-ビフェニルジメタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロ-1, 8-オクタンジオール、1H, 1H, 1OH, 1OH-ヘキサデカフルオロ-1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

[0210] これらの中でも、製造上の簡便性、溶解性及び耐摩耗性の観点から、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 8-オクタンジオール、1, 4-ベンゼンジメタノール、4, 4'-ビフェニルジメタノールが特に好ましい。

[0211] [化58]



[0212] 式(9b)中、 R^{7b} 、 R^{8b} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 t_b 、 u_b は、それぞれ0～10の整数である。

[0213] A_b は、単結合、 $-\text{CR}^{9b}\text{R}^{10b}-$ を示す。 R^{9b} 、 R^{10b} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は R^{9b} と R^{10b} が互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成する基を表す。 v_b は、0又は1の整数である。

[0214] 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、イソブチル基、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。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のアルコキシ基

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、1, 1-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス- (4-ヒドロキ-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、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-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-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、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。

- [0221] この中でも、2価フェノール成分の製造の簡便性及び溶解性、電気特性を考慮すれば、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-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、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。

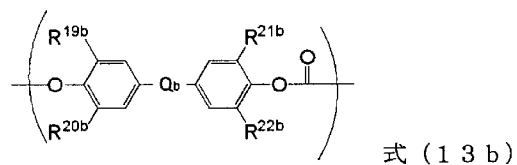
[0222] さらに機械物性を考慮すれば、ビスー（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビスー（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）メタン、１，１－ビスー（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビスー（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）エタン、２，２－ビスー（４－ヒドロキ－３－メチルフェニル）プロパン、４，４´－ビフェノール、３，３´－ジメチル－４，４´－ビフェノール、３，３´，５，５´－テトラメチル－４，４´－ビフェノールがより好ましい。

[0223] 本発明のポリエステル樹脂を製造する場合において、上記式（５ｂ）～（１０ｂ）の２価フェノール又は２価アルコールを１つでも使用する場合、溶解性、樹脂の分子量、機械物性の観点から、式（１１ｂ）の２価フェノールと共重合することが好ましい。式（１１ｂ）の含有量は特に規定しないが、全２価フェノール及び２価アルコールの５モル％以上であることが好ましく、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは５０モル％以上である。

[0224] ≪第３の実施形態のポリエステルポリカーボネート樹脂≫

ポリエステルポリカーボネート樹脂に含まれるポリエステル部位については、ジカルボン酸、２価フェノール及び／又は２価アルコールについては、上記ポリエステル樹脂と同等のものが好ましい。カーボネートオリゴマー及びポリカーボネート樹脂については式（１３ｂ）が好ましい。

[0225] [化61]



[0226] 式（１３ｂ）中、 $R^{19b} \sim R^{22b}$ は、各々独立に、水素原子、メチル基を表す。 Q_b は、単結合、 $-CR^{23b}R^{24b}-$ 、 O 、 CO 、 S を表す。また R^{23b} 、 R^{24b} は各々独立に、水素原子、メチル基、もしくはエチル基を示し、又は、 R^{23b} 及び R^{24b} は、 R^{23b} と R^{24b} とが結合して形成されるシクロペンチル基又はシクロヘキシリデン基を示す。耐摩耗性、製造上の簡便性から、 R^{19b}

$=R^{21b}$ ＝水素原子、メチル基、 $R^{20b}=R^{22b}$ ＝水素原子であることが好ましい。また、 R^{23b} 、 R^{24b} は、それぞれ水素原子、メチル基が好ましい。

[0227] 《第3の実施形態の樹脂の物性》

本発明の製造方法により製造されるポリエステル樹脂、ポリエステルポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は、機械的強度の観点から、通常15,000以上であり、好ましくは20,000以上である。また、塗布性の観点から通常150,000以下であり、好ましくは100,000以下である。

[0228] また、本発明におけるポリエステル樹脂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。末端カルボン酸クロライド基量が上記範囲を超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体用塗布液とした際の保存安定性が低下する傾向がある。

[0229] 本発明におけるポリエステル樹脂の末端に存在する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。末端OH基量が上記範囲を超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体とした際の電気特性が悪化する可能性がある。

[0230] 発明におけるポリエステル樹脂の末端に存在するカルボン酸基量は、通常200 μ 当量/g以下、好ましくは100 μ 当量/g以下である。末端カルボン酸基量が上記範囲を超えると、ポリエステル樹脂を電子写真感光体とした際の電気特性が悪化する可能性がある。

[0231] 前記ポリエステル樹脂に含まれる全窒素量 (T-N量) は、3000 ppm以下が好ましく、1500 ppm以下であることがさらに好ましく、1000 ppm以下であることが特に好ましい。全窒素量が3000 ppmを超えると電気特性が悪化する場合がある。

[0232] 《第1の実施形態のポリエステル樹脂の製造方法》

次に、本実施の形態が適用される電子写真感光体に使用するポリエステル樹脂の製造方法について説明する。電子写真感光体用ポリエステルを製造す

る場合一般的には界面重合法で製造される。

[0233] しかしながら、本発明のポリエステル樹脂を製造する場合、ハイドロキノンのように容易にアルカリ水溶液中で酸化されてしまうモノマーであるため、界面重合法では、前記モノマーが水溶液中でアルカリ塩となった際に、キノンに速やかに酸化する。そこで酸化を防ぐ観点から本発明中のポリエステル樹脂の製造方法は、溶液重合法又は溶液重合法と界面重合法を組み合わせた重合方法であることが好ましい。

[0234] あるいは、本発明のポリエステル樹脂を製造する場合、芳香族エステル結合を有する2価フェノールを使用するため、界面重合法では、アルカリ塩となった2価フェノールが水層に溶解した際に、水酸化物イオン等の求核剤により速やかに加水分解され、重合が進行しない。そのため、本発明中のポリエステル樹脂の製造方法は、溶液重合法又は溶液重合法と界面重合法を組み合わせた重合方法であることが好ましい。

ポリエステル樹脂の製造法の一例を以下説明する。

[0235] <溶液重合法による製造方法>

溶液重合法による製造の場合は、例えば、2価フェノール化合物及び2価カルボン酸クロライド化合物を溶媒に溶解させ、トリエチルアミン等の塩基を添加することで重合することができる。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で好ましい。重合終了後、有機相中に溶解しているポリエステル樹脂を、洗浄、回収することにより、目的とするポリエステル樹脂が得られる。

[0236] 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。

[0237] また、フォスファゼン塩基、無機塩基等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、エステル化反応の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、酸クロライ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。塩基の使用量としては、反応系中に含まれるカルボン酸クロライド基の1. 01倍当量～2倍当量の範囲が好ましい。

[0238] 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-ジオキソ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。

[0239] 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、モノマーや生成するオリゴマーの溶解性及びエステル化反応の反応性の観点から、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。さらに洗浄効率及び電気特性の観点からジクロロメタンが特に好ましい。

[0240] 溶液重合法においてポリエステル樹脂を製造する場合、2価フェノールと2価カルボン酸クロライドの比率は特に決まりがないが、高分子量のポリエステル樹脂の製造及び末端基の制御の観点から、2価フェノール：2価カルボン酸クロライドはモル比率で1：0. 95～1：1. 05が好ましく、さらには1：0. 99～1：1. 01、特に好ましくは1：0. 995～1：1. 005である。

[0241] また、2価フェノールが溶媒に対する溶解性が悪い場合、2価のカルボン酸クロライドと反応した際に析出し、製造されるポリエステル樹脂に不溶分の残留及び電気特性等の悪化となる可能性がある。あるいは、2価フェノールが溶媒に対する溶解性が悪い場合、2価のカルボン酸クロライドと反応した際に析出し、反応溶液の白濁、オリゴマー化の阻害となる場合がある。そのため、溶解性の悪い2価フェノールをポリエステル樹脂に導入する場合は、溶解性の良い2価フェノールとの共重合させることが好ましい。また、溶解性を向上させるため、あらかじめ溶解性の良い2価フェノール及び2価カルボン酸クロライドを反応させ反応系中にオリゴマーを生成させた後に、溶解性の悪い2価フェノールを添加、反応させポリエステル樹脂を製造することがより好ましい。

[0242] 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、ベンゼンスルホンクロライド、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、ベンゼンホスホン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。

[0243] 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。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。

[0244] また、2価フェノールを酸化させないために、重合反応中や洗浄液中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。さらに好ましくは0.1質量%以上、5質量%以下である。

[0245] ポリエステル樹脂の重合後の洗浄方法は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意の方法を用いることができるが、例えば、ポリエステル樹脂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。

[0246] 洗浄後のポリエステル樹脂溶液は、ポリエステル樹脂が不溶の水、アルコールその他有機溶媒中に析出させるか、ポリエステル樹脂の溶液を温水又はポリエステル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、濾過器とうにより固体を取り出すこともできる。

[0247] ポリエステル樹脂の乾燥は、通常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、ポリエステル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 1 0 0 0 p p m 以下、好ましくは 3 0 0 p p m 以下、さらに好ましくは 1 0 0 p p m 以下になる時間以上乾燥する。

[0248] <溶液重合法及び界面重合法の組合せによる製造方法>

本発明中のポリエステル樹脂は、1 段階目に芳香族エステル結合を有する 2 価フェノールを使用し溶液重合法によりエステルオリゴマーを製造し、または溶融重合法によりカーボネートオリゴマーもしくはポリカーボネート樹脂を製造し、2 段階目にエステルオリゴマー、カーボネートオリゴマー又はポリカーボネート樹脂を使用した界面重合法により製造することができる。

1 段階目で製造されるオリゴマー中に芳香族エステル結合を有する 2 価フェノール残基を導入することにより、2 段階目の界面重合の際には、オリゴマーは水層に溶解することがないため、芳香族エステル結合が加水分解せずポリエステル樹脂を得ることができる。

[0249] (1 段階目：(1) エステルオリゴマーの製造方法)

エステルオリゴマーを製造する方法としては、溶液重合、溶融重合、界面重合が挙げられる。これらの中で、ビスフェノールの酸化防止、2 価アルコールの反応性、モノマー中のエステル結合の安定性などの観点から、溶液重合及び溶融重合が好ましい。さらに、製造の簡便さから、溶液重合が特に好ましい。

[0250] エステル結合を有する 2 価フェノールを用いる場合、エステルオリゴマー製造時に用いることが好ましい。電子写真感光体用ポリエステルを製造する場合に一般的な界面重合法では、アルカリ塩となった 2 価フェノールが水層に溶解した際に、水酸化物イオン等の求核剤により速やかにエステル結合が加水分解され、重合が進行しない。そこで、溶液重合法や溶融重合法によりエステルオリゴマー中にエステル結合を有する 2 価フェノールを導入することにより、水溶液に溶解しづらく加水分解されることなく、下記のポリエステル製造に使用することが可能となる。

[0251] 酸化されやすい 2 価フェノールを用いる場合、エステルオリゴマー製造時

に用いることが好ましい。酸化されやすい2価フェノールは、アニオンになった際に、特に酸化されやすくなる。そのため、界面重合法では、強アルカリ水溶液によりアニオンとなり速やかに酸化され重合が進行しなくなる。そこで、アニオンを形成しない溶液重合法や溶融重合法により、エステルオリゴマー中に酸化されやすい2価フェノールをあらかじめ導入することにより、下記のポリエステル製造に使用することが可能となる。

[0252] 溶液重合法によるエステルオリゴマーの製造では、例えば、2価フェノール化合物及び又は2価アルコール化合物、ジカルボン酸クロライド化合物を溶媒に溶解させ、トリエチルアミン等の塩基を添加することで重合することができる。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で好ましい。重合終了後、有機相中に溶解しているオリゴマーを、洗浄、回収することにより、目的とするオリゴマーが得られる。また、回収せずに洗浄したオリゴマー溶液を次のポリエステル重合にそのまま使用してもよい。エステルオリゴマー製造の際、溶液重合法で用いられる塩基、溶媒、停止剤、酸化防止剤は上記溶液重合によるポリエステル樹脂と同等の条件が好ましい。

[0253] 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]オクタンなどの3級アミンや、ピリジン、4-メチルピリジンなどのピリジン類及び1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの有機塩基が挙げられる。

[0254] また、フォスファゼン塩基、無機塩基など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、エステル化反応の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、酸クロライ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。塩基の使用量としては、反応系中に含まれるカルボン酸クロライド基の1.01倍当量～2倍当量の範囲が好ましい。

[0255] 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－ジオキソ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、などが挙げられる。また、ピリジンを塩基かつ溶媒として使用してもよい。

[0256] これらの中で、モノマーや生成するオリゴマーの溶解性及びエステル化反応の反応性の観点から、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。さらに洗浄効率及び電気特性の観点からジクロロメタンが特に好ましい。

[0257] 溶液重合法においてオリゴマーを製造する場合、2価フェノール及び／又は2価アルコールとジカルボン酸クロライドの比率は特に決まりがないが、以下に示すポリエステルの製造に使用するためにどちらかを過剰にする必要がある。カルボン酸クロライド末端よりもフェノール末端の方が、空气中及び溶液中の保存安定性が高いため、2価フェノール及び／又は2価アルコールがジカルボン酸クロライドよりも過剰にすることが好ましい。2価フェノール及び／又は2価アルコールがジカルボン酸クロライドよりも過剰とする場合は、2価フェノール及び／又は2価アルコール：ジカルボン酸クロライドの比率は、モル比率で、10：1～1.1：1であることが好ましい。

[0258] エステルオリゴマーの製造に2価アルコールを用いる場合、アルコールが

オリゴマーの末端になると、その水酸基反応性は低いため、以下に示すポリエステルの製造方法には使用することができない場合がある。そのため、2価のアルコール残基をエステルオリゴマーの構造に導入するためには、2価フェノールと共重合する必要がある。本共重合方法としては、あらかじめ2価アルコールとジカルボン酸クロライドを反応させた後に、2価フェノールを添加、反応させることで、末端がフェノール水酸基である共重合体オリゴマーを得ることができる。2価アルコールとジカルボン酸クロライドの比率は、モル比率で1 : 10 ~ 1 : 1、1とジカルボン酸クロライドを過剰に使用することが好ましい。

[0259] また、エステルオリゴマーの製造において、溶媒に対する溶解性の悪い2価フェノールを使用する場合、2価のカルボン酸クロライドと反応した際に析出し、反応溶液の白濁、オリゴマー化の阻害となる場合がある。そのため、溶解性の悪い2価フェノールをエステルオリゴマーに導入する場合は、溶解性の良い2価フェノール及び／又は2価アルコールとの共重合体とすることが好ましい。さらに溶解性を向上させるため、あらかじめ溶解性の良い2価フェノール及び／又は2価アルコールと2価ジカルボン酸クロライドを反応させた後に、溶解性の悪い2価フェノールを添加、反応させることがより好ましい。上記溶解性の悪いモノマーとしては、例えば、ヒドロキノン、4, 4'-ビフェノール、4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニルなど剛直性の芳香族化合物等が挙げられる。

[0260] エステルオリゴマーの製造には、分子量調節剤を使用することができる。以下に示すポリエステル製造時に使用することも可能である。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。

[0261] 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。

[0262] これら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。

[0263] エステルオリゴマーの粘度平均分子量(M_v)は、通常800以上である。また、通常20,000以下であり、好ましくは15,000以下である。粘度平均分子量が800未満であると以下に示す界面重合によるポリエステル製造時にアルカリ水溶液中に溶解してしまいエステル結合が分解してしまう場合がある。20,000を超えると製造効率の低下や、以下に示すポリエステル製造時に粘度平均分子量を狙い通りに調整することが困難となる場合がある。

[0264] また、2価フェノールを酸化させないために、重合反応中や洗浄液中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、通常0.01質量%以上、酸化防止の観点から、好ましくは0.1質量%以上である。通常10.0質量%以下であり、電気特性の観点から、5質量%以下が好ましい。

[0265] エステルオリゴマーの重合後の洗浄方法は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意の方法を用いることができるが、例えば、エステルオリゴマー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。

[0266] 洗浄後のエステルオリゴマーは、エステルオリゴマーが不溶の水、アルコールその他有機溶媒中に析出させるか、エステルオリゴマーの溶液を温水又はポリエステル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、濾過器とうにより固体を取り出すこともできる。また、エステルオリゴマーは洗浄後に取り出さず、溶液として以下のポリエステル樹脂製造にそのまま使用してもよい。

[0267] エステルオリゴマーを取り出した場合は、通常エステルオリゴマーの分解温度以下の温度で乾燥するが、好ましくは20℃以上、エステルオリゴマー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、さらに好ましくは100ppm以下になる時間以上乾燥する。

[0268] エステルオリゴマー製造時に使用した塩基は、以下に示すポリエステル製造に反応の阻害や、ジカルボン酸クロライドの分解などの悪影響を与える可能性があるため、塩基の残存量は通常50,000ppm以下、好ましくは10,000ppm以下、更に好ましくは5,000ppm以下である。

[0269] (1段階目：(2)カーボネートオリゴマー、ポリカーボネート樹脂の製造

方法)

本発明で使用するカーボネートオリゴマー又はポリカーボネート樹脂は、溶融重合による製造のものである。溶融重合で製造されるカーボネートオリゴマー又はポリカーボネートは、多くのフェノール末端を有しているため、下記に示すポリエステルの製造時にカルボン酸クロライドと反応し、簡便に共重合体を得ることが可能である。カーボネートオリゴマー及びポリカーボネートの末端に存在するOH基量は、通常30 μ 当量/g以上、好ましくは50 μ 当量/g以上である。末端OH基量が上記範囲を超えないと、下記ポリエステル樹脂の製造時に十分反応せず、共重合体を得られない可能性がある。

[0270] (2段階目: ポリエステルの製造方法)

前記エステルオリゴマー、カーボネートオリゴマー、ポリカーボネート樹脂の少なくとも1つを使用し、ポリエステル樹脂を製造する際、溶液重合法又は界面重合法が好ましい。特に、製造されるポリエステル樹脂の分子量調整の簡便さ及び電気特性の観点から、界面重合法が特に好ましい。

[0271] 界面重合法による製造の場合は、例えば、アルカリ水溶液と、前記エステルオリゴマーと芳香族ジカルボン酸クロライド化合物を溶解したハロゲン化炭化水素又は芳香族炭化水素の溶液とを混合する。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。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。界面重合による製造の際、必要によっては、アルカリ水溶液に別途2価フェノールを添加することも可能である。

[0272] 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。アルカリ成分の使用量としては、反応系中に含まれるフェノール性水酸基の1.01倍当量～3倍当量の範囲が好ましい。

- [0273] 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。
- [0274] 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。
- [0275] また、界面重合法では、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。
- [0276] これら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。

[0277] 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。

[0278] 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。さらに好ましくは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の可能性があり、多すぎるとポリエステル中に残存してしまい電気特性に悪影響する場合がある。

[0279] ポリエステル樹脂の重合後の精製方法は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意の方法を用いることができるが、例えば、ポリエステル樹脂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。

[0280] また、他の精製方法としては、例えば、生成したポリエステル樹脂の溶液を、ポリエステル樹脂が不溶の溶媒中に析出させる方法、ポリエステル樹脂の溶液を温水中に分散させ溶媒を留去する方法、又はポリエステル樹脂溶液を吸着カラム等に流通させる方法等により精製してもよい。

[0281] 精製後のポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂が不溶の水、アルコールその他有機溶媒中に析出させるか、ポリエステル樹脂の溶液を温水又はポリエステル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、濾過器とうにより固体を取り出すこともできる。得られたポリエステル樹脂は、通常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。

[0282] 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、さらに好ましくは100ppm以下になる時間以上乾燥する。

[0283] なお、本発明中のポリエステルポリカーボネート樹脂の製造は、上記ポリエステル製造と同等の条件を適用できる。

[0284] ≪第2の実施形態のポリエステル樹脂の製造方法≫

次に、第2の実施形態のポリエステル樹脂の製造方法について説明する。製造方法としては、前記式(4a₁)で表される2価フェノールと前記式(5a)で表されるジカルボン酸クロライドとを反応させてエステルオリゴマーを得る工程、及び前記エステルオリゴマーと前記式(4a₂)で表される2価フェノールと前記エステルオリゴマーとを反応させてポリエステル樹脂を得る工程を含むものである。ポリエステル樹脂の製造方法としては、溶液重合法、溶液重合法と界面重合法を組み合わせた重合法又は界面重合法が挙げられる。

[0285] 電子写真感光体用ポリエステルを製造する場合、一般的には界面重合法で製造される。しかしながら、ハイドロキノンのように容易にアルカリ水溶液中で酸化されてしまうモノマーや、エステル結合を有し加水分解されやすい2価フェノールをモノマーとして使用する場合、界面重合法では、前記モノマーが水溶液中でアルカリ塩となった際に、キノンに速やかに酸化したり、エステル結合が水酸化物イオン等の求核剤により速やかに加水分解されたりすることを防ぐ観点から、溶液重合法又は、溶液重合法と界面重合法とを組み合わせた重合法であることが好ましい。製造の簡便性から、特に溶液重合法が好ましい。以下に溶液重合法によるポリエステル樹脂の製造方法の一例を説明する。

[0286] <溶液重合法による製造方法>

[0287] 溶液重合法による製造の場合は、例えば、前記式(1a)のX^{1a}で表され

る2価の基を誘導する2価フェノール化合物及び2価カルボン酸クロライド化合物を溶媒に溶解させ、トリエチルアミン等の塩基を添加し、反応系中にエステルオリゴマーを形成した後、同一反応容器内へ前記式(2a)の X^{2a} で表される2価の基を誘導する2価フェノール化合物を添加、更に塩基を添加することによりワンポットでポリエステル樹脂が得られる。

[0288] 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ポリエステル樹脂を、洗浄、回収することにより、目的とするポリエステル樹脂が得られる。 Y^{1a} と Y^{2a} が異なる場合には、 Y^{1a} と Y^{2a} がエステルオリゴマーに含有されていてもよいし、 Y^{1a} を含むエステルオリゴマー製造後に、更に Y^{2a} に対応するジカルボン酸クロライドモノマーと前記式(2a)の X^{2a} で表される2価の基を誘導する2価フェノール化合物とを添加することでポリエステル樹脂に含んでいてもよい。

[0289] <溶液重合法と界面重合法を組み合わせた製造方法>

溶液重合法と界面重合法を組み合わせた重合法の場合には、例えば、前記式(1a)の X^{1a} で表される2価の基を誘導する2価フェノール化合物及び2価カルボン酸クロライド化合物を溶媒に溶解させ、トリエチルアミン等の塩基を添加し、エステルオリゴマーを得た後(溶液重合)、前記式(2a)の X^{2a} で表される2価の基を誘導する2価フェノール化合物をアルカリ水溶液に溶解した溶液と、エステルオリゴマー及びジカルボン酸クロライド化合物を溶解したハロゲン化炭化水素及び芳香族炭化水素の溶液とを混合する。

[0290] 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。重合温度は 0°C ～ 40°C 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。

[0291] 前記式(1a)の X^{1a} で表される2価の基を誘導する2価フェノール化合物は溶解性に優れるためそれから成るエステルオリゴマーを経由することに

より、溶解性の悪い２価フェノールと組み合わせた場合でも溶解性が高く透明性に優れたポリエステル樹脂が製造され、得られたポリエステル樹脂は塗膜への適用が可能となる。

[0292] 一方で、エステルオリゴマーを経由せず溶解性の悪い２価フェノールと前記（１ a）の X^{1a} で表される２価の基を誘導する２価フェノールを最初から同一反応容器内でジカルボン酸クロライドと反応させた場合、溶解性の悪い２価フェノールとジカルボン酸クロライド反応物が反応溶液中で析出するため、得られるポリエステル樹脂中に不溶物が残る。そのため、そのポリエステル樹脂の塗布液は白濁し、得られる塗布膜も白濁したり、塗膜表面が不均一となったりする可能性がある。また、前記不溶物中には酸クロライド末端やフェノール末端が残るため、得られる塗布膜の電気特性が悪化する可能性もある。特に溶液重合では、この析出は顕著となる。界面重合では、溶解性の悪い２価フェノールでもアルカリ塩となり水溶液中に溶解するため、途中析出する可能性は低くなるが、溶液重合では２価フェノールのアルカリ塩を経由しないため析出する。

[0293] エステルオリゴマー中の残存ジカルボン酸クロライドモノマー量は、下記式（６ a）の条件を満たす。

[0294] [数2]

$$\frac{\text{残存ジカルボン酸クロライドモノマー(モル)}}{\text{仕込みジカルボン酸クロライドモノマー(モル)}} \leq 0.20 \quad \text{式(6 a)}$$

[0295] 残存ジカルボン酸クロライドモノマーとは、エステルオリゴマー中に残存するジカルボン酸クロライドモノマー量を表す。仕込みジカルボン酸クロライドモノマーとは、エステルオリゴマーを製造するために、最初に仕込むジカルボン酸クロライドモノマー量を表す。尚、エステルオリゴマーを製造した後に、ジカルボン酸クロライドモノマーを添加する場合においても、前記式（６ a）を満たせば本発明の範囲内である。即ち、前記残存ジカルボン酸クロライドモノマー、仕込みジカルボン酸クロライドモノマーにそのエステルオリゴマーを製造した後に更に添加した量を加えて計算する。

[0296] エステルオリゴマー中の残存ジカルボン酸クロライドモノマー量は、前記式(6a)の条件を満たすが、製造されるポリエステル樹脂の溶解性の観点から、残存ジカルボン酸クロライドモノマー量は前記式(6a)において0.18以下が好ましく、0.16以下がより好ましい。これらの値は、実施例「エステルオリゴマー中の残存酸クロライドモノマー測定」に記載の方法により測定できる。また、エステルオリゴマー中の残存ジカルボン酸クロライドモノマー量は、例えば塩基の使用量を後述する範囲に調節することにより特定の範囲とすることができる。

[0297] 前記エステルオリゴマーを製造する場合、前記(1a)のX^{1a}で表される2価の基を誘導する2価フェノール化合物と2価カルボン酸クロライドの仕込み比率は、前記式(4a₁)で表される2価フェノール及び前記式(5a)で表されるジカルボン酸クロライドの仕込みモル比率が、下記式を満たすことが好ましい。

[0298] [数3]

$$1.8 \geq \frac{\text{式(5a)ジカルボン酸クロライド(モル)}}{\text{式(4a}_1\text{)2価フェノール(モル)}} \geq 1.05$$

[0299] モル比率で2価カルボン酸クロライド：2価フェノールが1.05：1～1.8：1であること示す。感光体に含有した際の耐摩耗性の観点から、1.08以上がより好ましく、1.1以上が更に好ましい。樹脂の溶解性の観点から、1.6以下がより好ましく、1.55以下が更に好ましい。

[0300] 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。

[0301] また、フォスファゼン塩基、無機塩基等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、エステル化反応の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、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。

[0302] 塩基の使用量としては、エステルオリゴマーを製造する場合は、エステルオリゴマー製造に使用するカルボン酸クロライド基に対して通常0. 50倍当量以上、好ましくは0. 60倍当量以上である。一方、通常0. 95倍当量以下、好ましくは0. 90倍当量以下である。また、酸クロライドの不要な分解を防ぐため、使用するフェノール性水酸基に対して1. 1倍当量以下が好ましい。

[0303] 一方、ポリエステル樹脂を製造する場合は、反応に使用するカルボン酸クロライド基に対して、通常1. 01倍当量以上、重合反応を速やかに進行させるため、1. 05倍当量以上が更に好ましい。また、通常2倍当量以下、形成したエステル結合の分解を防いだり、残存塩基を少なくしたりするため、1. 8倍当量以下が好ましい。

[0304] 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。

- [0305] 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、モノマーや生成するオリゴマーの溶解性及びエステル化反応の反応性の観点から、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。更に洗浄効率及び電気特性の観点からジクロロメタンが特に好ましい。
- [0306] 溶液重合法においてポリエステル樹脂を製造する場合、全2価フェノールと全2価カルボン酸クロライドの比率は、高分子量のポリエステル樹脂の製造及び末端基の制御の観点から、全2価フェノール：全2価カルボン酸クロライドはモル比率で1：0.95～1：1.05が好ましく、更には1：0.99～1：1.01、特に好ましくは1：0.992～1：1.008である。
- [0307] 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、ベンゼンスルホンクロライド、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、ベンゼンホスホン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。
- [0308] 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。

[0309] 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。

[0310] また、2価フェノールを酸化させないために、重合反応中や洗浄液中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。

[0311] ポリエステル樹脂の重合後の洗浄方法は、例えば、ポリエステル樹脂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。洗浄後のポリエステル樹脂溶液は、ポリエステル樹脂が不溶の水、アルコールその他有機溶媒中に析出させるか、ポリエステル樹脂の溶液を温水又はポリエステル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、濾過器とうにより固体を取り出すこともできる。

[0312] ポリエステル樹脂の乾燥は、通常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、ポリエステル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3

00 ppm以下、更に好ましくは100 ppm以下になる時間以上乾燥する。

[0313] 溶液重合法以外の製造方法においても、エステルオリゴマー中の残存ジカルボン酸クロライドモノマー量が、前記式(6a)の条件を満たせばよく、溶液重合法と界面重合法を組み合わせた重合法又は界面重合法も本発明の範囲内である。

[0314] ≪電子写真感光体≫

本実施の形態が適用される電子写真感光体は、導電性支持体上に設けた感光層を有し、感光層が、前記ポリエステル樹脂を含有するものである。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バインダー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、電荷輸送物質及びバインダー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。前記ポリエステル樹脂は、通常、電荷輸送物質を含有する層に用いられ、好ましくは積層型感光体の電荷輸送層に用いられる。

[0315] 本実施の形態が適用される電子写真感光体に使用される感光層の具体的な構成としては、例えば、積層型感光体の場合は電荷輸送物質及びバインダー樹脂を含有し、静電荷を保持して露光により発生した電荷を輸送する電荷輸送層と、電荷発生物質を含有し、露光により電荷対を発生する電荷発生層と、を有する。また、その他にも必要に応じて、例えば、導電性支持体からの電荷注入を阻止する電荷阻止層、レーザー光等の光を拡散させて干渉縞の発生を防止する光拡散層等を有する場合がある。分散型(単層型)感光体の場合は、感光層は、電荷移動物質及び電荷発生物質がバインダー樹脂中に分散されている。

[0316] <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。

[0317] 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。

[0318] 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のが好ましい。

[0319] 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。

[0320] <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。

[0321] 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。

[0322] 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。これらは一種類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。

[0323] 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。

[0324] 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写真等から得ることができる。

[0325] 下引き層は、金属酸化物粒子をバインダー樹脂に分散した形で形成するのが好ましい。下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、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、塩化ビニルー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

剤等の公知のバインダー樹脂が挙げられる。

[0326] 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バインダー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、バインダー樹脂に対して、通常は10質量%以上、500質量%以下の範囲で使用するが好ましい。

[0327] <感光層>

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、バインダー樹脂中に分散された単層型と、電荷発生物質がバインダー樹脂中に分散された電荷発生層及び電荷輸送物質がバインダー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。

[0328] 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。

[0329] [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、電荷発生物質をバインダー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。

[0330] 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

、スクアレニ（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。

[0331] 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、各種のバインダー樹脂で結着した分散層の形で使用する。

[0332] 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。

[0333] 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。

[0334] 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。

[0335] 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

、ⅠⅠ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、Ⅲ型、Ⅰ型等の μ -オキソーガリウムフタロシアニン二量体、ⅠⅠ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。

[0336] また、これらフタロシアニンの中でも、Ⅲ型（別称 β 型）、Ⅳ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Ⅲ型（Ⅳ型）チタニルフタロシアニン、ⅠⅠ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、Ⅲ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、Ⅲ型（Ⅳ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。

[0337] 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。

[0338] 電荷発生層に用いるバインダー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、カゼインや、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。これらのバインダ樹脂は、何れか1種を単独で用いても良く、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。

[0339] 電荷発生層において、バインダー樹脂と電荷発生物質との配合比（質量）は、バインダー樹脂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。

[0340] [電荷輸送層-積層型]

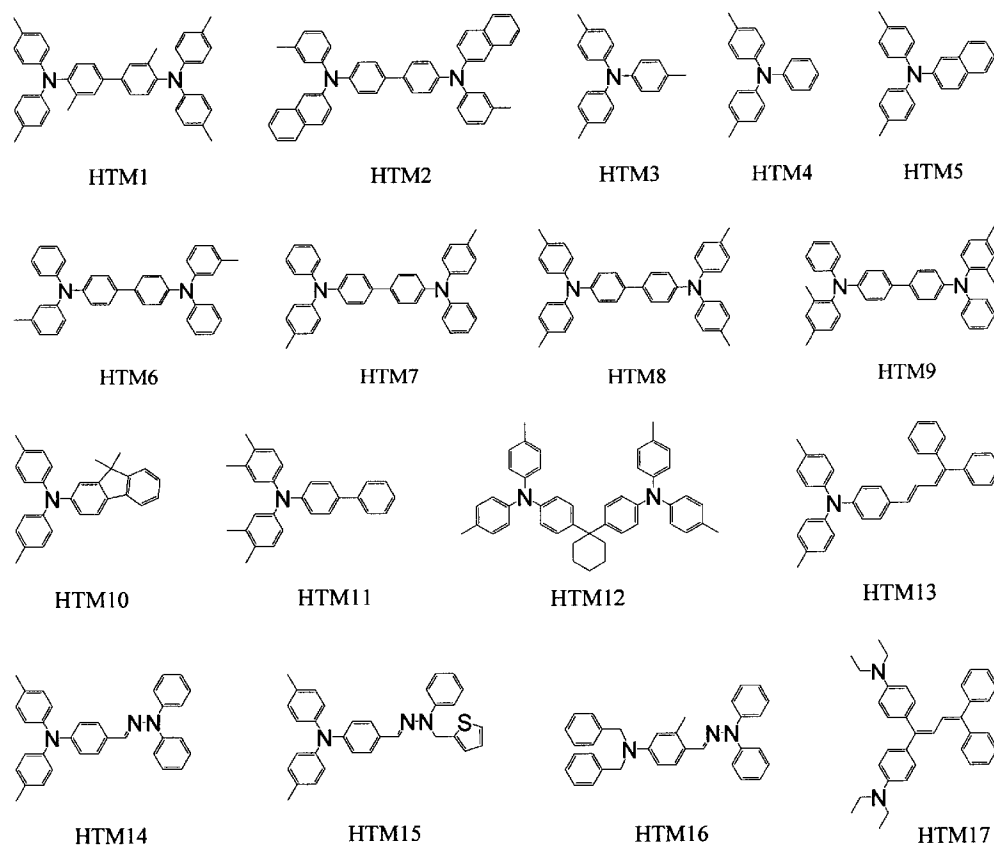
積層型感光体の電荷輸送層は、電荷輸送物質を含有するとともに、通常はバインダー樹脂と、必要に応じて使用されるその他の成分とを含有する。電荷輸送層は、単一の層から成ってもよいし、構成成分あるいは組成比の異なる複数の層を重ねたものでもよい。その膜厚は、通常、5 μm ~ 50 μm 、好ましくは10 μm ~ 45 μm である。

[0341] 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。

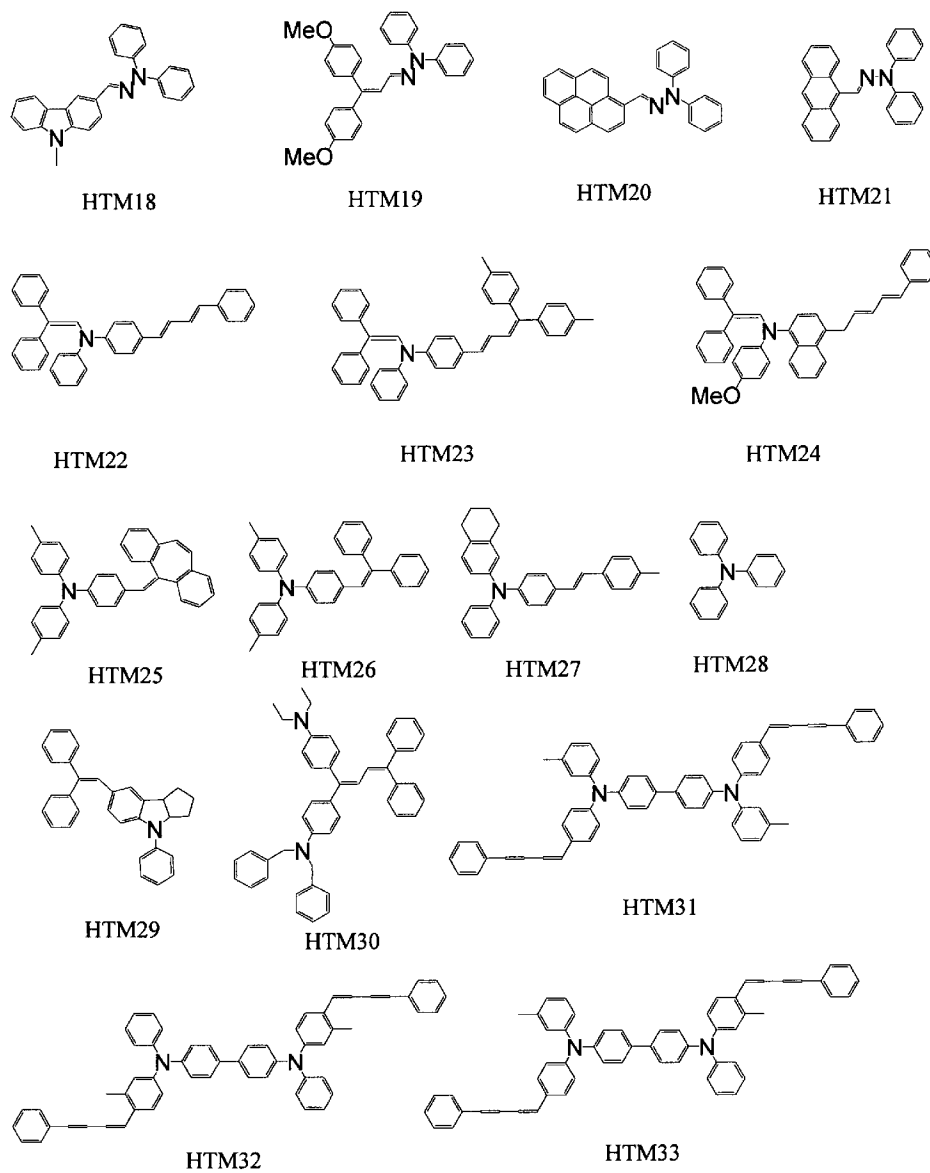
[0342] これらの中でも、カルバゾール誘導体、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、エナミン誘導体、及びこれらの化合物の複数種が結合したものが好ましい。これらの電荷輸送物質は単独で用いてもよいし、いくつかを混合してもよい。電荷輸送物質の好適な構造の具体例を以下に表す。

[0343] [化62]



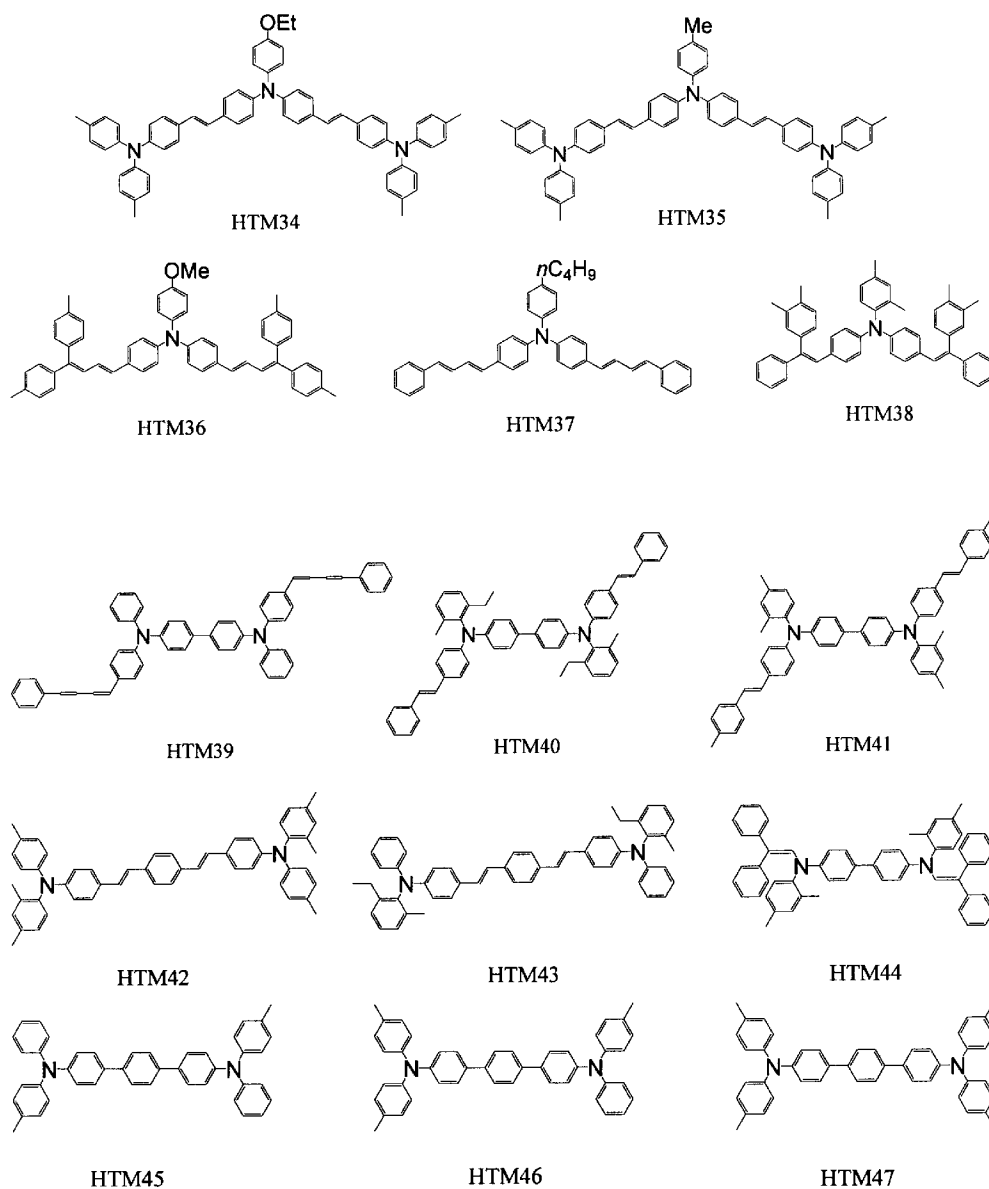
[0344]

[化63]



[0345]

[化64]



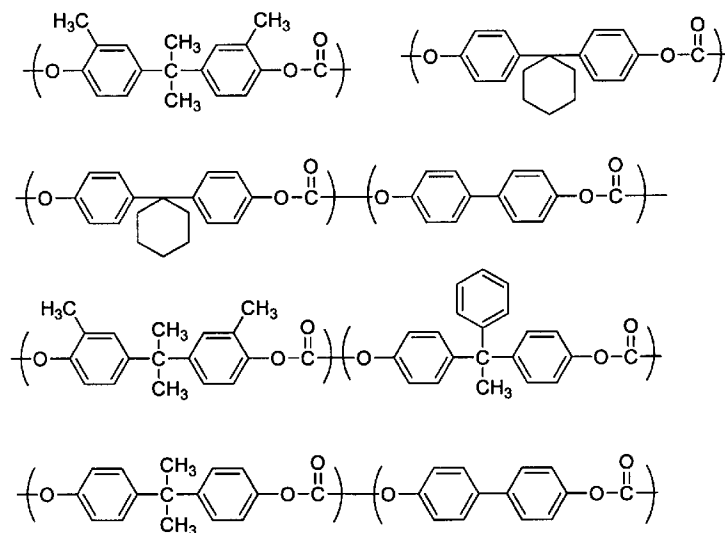
[0346] 前記ポリエステル樹脂は、電荷輸送層のバインダー樹脂として用いられることが好ましい。前記ポリエステル樹脂と他の樹脂とを混合して用いることも可能である。ここで混合される他の構造を有する樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体及びその共重合体；ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性樹脂及び種々の熱硬化性樹脂等及びこれらの共重合体が挙げられる。

[0347] これら樹脂のなかでもポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とシリコン樹脂の共重合体及びポリエステル樹脂とシリコン樹脂の共重合体が好ましい。また、混合される他の構造を有する樹脂の混合割合は、特に限定されないが、通常、前記ポリエステル樹脂の割合を超えない範囲で併用することが好ましく、具体的には前記ポリエステル樹脂に対する他の構造を有する樹脂の含有量は、通常50質量部以下、耐摩耗性の観点から、30質量部以下が好ましい。

[0348] 前記ポリエステル樹脂と電荷輸送物質との割合は、ポリエステル樹脂100質量部に対して電荷輸送物質を30質量部以上の比率で使用する。電気特性の観点から、好ましくは40質量部以上である。耐摩耗性の観点から、200質量部以下、好ましくは150質量部以下である。

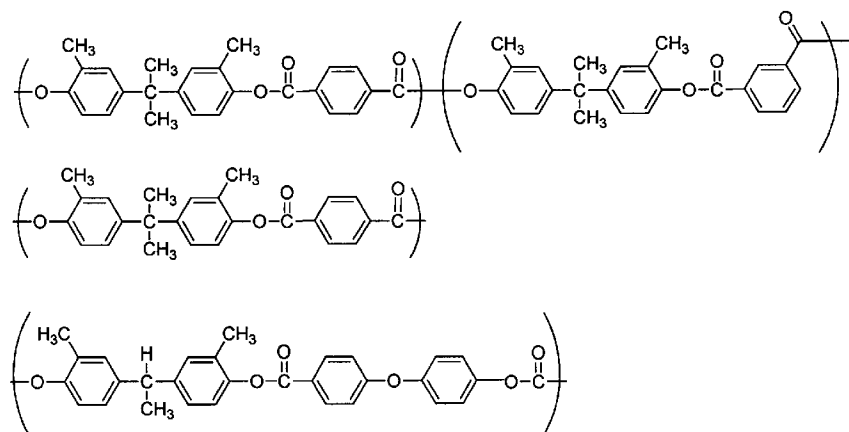
[0349] 前記他の構造を有する樹脂の好適な構造の具体例を以下に表す。これら具体例は例示のために示したものであり、本発明の趣旨に反しない限りはいかなるバインダー樹脂を混合して用いてもよい。

[0350] [化65]



[0351]

[化66]



[0352] バインダー樹脂全体と電荷輸送物質との割合としては、通常同一層中のバインダー樹脂 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く、40 質量部以上が更に好ましい。

[0353] 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、電荷輸送物質とバインダー樹脂との相溶性の観点から、110 質量部以下が好ましく、100 質量部以下がより好ましく、耐摩耗性の観点から 80 質量部以下がさらに好ましく、耐傷性の観点から 70 質量部以下が特に好ましい。

[0354] 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。

[0355] <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バインダー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バインダー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。

[0356] 電荷輸送物質及びバインダー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したものと同様である。これらの電荷輸送物質及びバインダー樹脂からなる電荷輸送媒体中に、さらに電荷発生物質が分散される。

[0357] 電荷発生物質は、積層型感光体の電荷発生層について説明したものと同様のものが使用できる。但し、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 $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲とする。

[0358] 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。

[0359] また、単層型感光層におけるバインダー樹脂と電荷発生物質との使用比率は、バインダー樹脂 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。

[0360] 単層型感光層の膜厚は、通常 $5\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $100\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲である。この場合にも成膜性、可とう性、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。

[0361] <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、レベルリング剤、可視光遮光剤等の添加物を含有させてもよい。

[0362] 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、表面層にフッ素系樹脂、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。さらに必要に応じて、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。

[0363] <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。

[0364] 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。

- [0365] 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。
- [0366] 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。
- [0367] 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500cps以下、好ましくは400cps以下の範囲とする。
- [0368] 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0.01cps以上、好ましくは0.1cps以上、また、通常20cps以下、好ましくは10cps以下の範囲とする。
- [0369] 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。
- [0370] 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。
- [0371] <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。

[0372] 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。

[0373] 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。

[0374] 帯電装置2は、電子写真感光体1を帯電させるもので、電子写真感光体1の表面を所定電位に均一帯電させる。帯電装置としては、コロトロンやスコロトロン等のコロナ帯電装置、電圧印加された直接帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる直接帯電装置(接触型帯電装置)帯電ブラシ等の接触型帯電装置などがよく用いられる。

[0375] 直接帯電手段の例としては、帯電ローラ、帯電ブラシ等の接触帯電器などが挙げられる。なお、図1では、帯電装置2の一例としてローラ型の帯電装置(帯電ローラ)を示している。直接帯電手段として、気中放電を伴う帯電、あるいは気中放電を伴わない注入帯電いずれも可能である。また、帯電時に印可する電圧としては、直流電圧だけの場合、及び直流に交流を重ねさせて用いることもできる。

[0376] 露光装置3は、電子写真感光体1に露光を行なって電子写真感光体1の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。具体例としては、ハロゲンランプ、蛍光灯、半導体レーザーやHe-Neレーザー等のレーザー、LEDなどが挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行なうようにしてもよい。

[0377] 露光を行なう際の光は任意であるが、例えば波長が780nmの単色光、

波長600nm～700nmのやや短波長寄りの単色光、波長380nm～500nmの短波長の単色光などで露光を行えばよい。これらの中で380～500nmの短波長光を用いると解像度が高くなり好ましい。中でも405nmの単色光が好適である。

[0378] 現像装置4は、その種類に特に制限はなく、カスケード現像、一成分絶縁トナー現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像などの乾式現像方式や、湿式現像方式などの任意の装置を用いることができる。図1では、現像装置4は、現像槽41、アジテータ42、供給ローラ43、現像ローラ44、及び、規制部材45からなり、現像槽41の内部にトナーTを貯留している構成となっている。

[0379] また、必要に応じ、トナーTを補給する補給装置（図示せず）を現像装置4に付帯させてもよい。この補給装置は、ボトル、カートリッジなどの容器からトナーTを補給することが可能に構成される。

[0380] 転写装置5は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写などの静電転写法、圧力転写法、粘着転写法など、任意の方式を用いた装置を使用することができる。ここでは、転写装置5が電子写真感光体1に対向して配置された転写チャージャー、転写ローラ、転写ベルト等から構成されるものとする。この転写装置5は、トナーTの帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、電子写真感光体1に形成されたトナー像を記録紙（用紙、媒体）Pに転写するものである。

[0381] クリーニング装置6について特に制限はなく、ブラシクリーナー、磁気ブラシクリーナー、静電ブラシクリーナー、磁気ローラクリーナー、ブレードクリーナーなど、任意のクリーニング装置を用いることができる。クリーニング装置6は、電子写真感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。但し、感光体表面に残留するトナーが少ないか、殆ど無い場合には、クリーニング装置6は無くても構わない。

[0382] 記録紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材7

1 と下部定着部材 7 2 との間を通過する際、トナーが溶融状態まで熱加熱され、通過後冷却されて記録紙 P 上にトナーが定着される。

[0383] 以上のように構成された電子写真装置では、次のようにして画像の記録が行なわれる。即ち、まず電子写真感光体 1 の表面（感光面）が、帯電装置 2 によって所定の電位（例えば -600 V ）に帯電される。この際、直流電圧により帯電させてもよく、直流電圧に交流電圧を重ねさせて帯電させてもよい。

[0384] 続いて、帯電された電子写真感光体 1 の感光面を、記録すべき画像に応じて露光装置 3 により露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その電子写真感光体 1 の感光面に形成された静電潜像の現像を、現像装置 4 で行なう。

[0385] 現像装置 4 は、供給ローラ 4 3 により供給されるトナー T を、規制部材（現像ブレード）4 5 により薄層化するとともに、所定の極性（ここでは電子写真感光体 1 の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電させ、現像ローラ 4 4 に担持しながら搬送して、電子写真感光体 1 の表面に接触させる。

[0386] 現像ローラ 4 4 に担持された帯電トナー T が電子写真感光体 1 の表面に接触すると、静電潜像に対応するトナー像が電子写真感光体 1 の感光面に形成される。そしてこのトナー像は、転写装置 5 によって記録紙 P に転写される。この後、転写されずに電子写真感光体 1 の感光面に残留しているトナーが、クリーニング装置 6 で除去される。

[0387] トナー像の記録紙 P 上への転写後、定着装置 7 を通過させてトナー像を記録紙 P 上へ熱定着することで、最終的な画像が得られる。

[0388] なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行なうことができる構成としてもよい。除電工程は、電子写真感光体に露光を行なうことで電子写真感光体の除電を行なう工程であり、除電装置としては、蛍光灯、LED 等が使用される。また除電工程で用いる光は、強度としては露光光の 3 倍以上の露光エネルギーを有する光である場合が多い。

[0389] また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程

、補助帯電工程などの工程を行なうことができる構成としたり、オフセット印刷を行なう構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

[0390] 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、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。

[0391] 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

[0392] 以下に、本発明の具体的態様を実施例によりさら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。

[0393] （試験例 1）

〔エステルオリゴマーの製造〕

製造例 1-1（エステルオリゴマー（1）の合成）

窒素置換した 300 mL 4 つ口反応容器にレゾルシノール（3.00 g）、1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3,メチルフェニル）エタン（13.20 g）（以下、BP-a）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（16.08 g）を秤取り、ジクロロメタン（90 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（11.58 g）とジクロロメタン（45 mL）との混合溶液を 0～5℃へ冷却した反応容器内へ 30 分かけて滴下した。1 時間撹拌を続けた後、脱塩水（100 mL）を添加し、10 分撹拌した。撹拌後、有機層を分離し、この有機層を 0.1 規定塩酸（100 mL

）にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水（100 mL）にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（1）を得た。

[0394] 製造例1-2（エステルオリゴマー（2）の合成）

窒素置換した300 mL 4つ口反応容器にメチルヒドロキノン（3.00 g）、BP-a（11.71 g）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（14.26 g）を秤取り、ジクロロメタン（90 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（10.28 g）とジクロロメタン（30 mL）との混合溶液を0～5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水（100 mL）を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸（100 mL）にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水（100 mL）にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（2）を得た。

[0395] 製造例1-3（エステルオリゴマー（3）の合成）

窒素置換した300 mL 4つ口反応容器にBP-a（5.86 g）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（14.29 g）を秤取り、ジクロロメタン（60 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（5.14 g）とジクロロメタン（40 mL）との混合溶液を0～5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。30分攪拌を続けた後、BP-a（9.10 g）とヒドロキノン（1.20 g）を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン（5.14 g）とジクロロメタン（20 mL）との混合溶液を反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水（100 mL）を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸（100 mL）にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水（100 mL）にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（3）を得た。

[0396] 製造例1-4（エステルオリゴマー（4）の合成）

窒素置換した300 mL 4つ口反応容器に1, 6-ジヒドロキシナフタレン (4.00 g)、BP-a (12.10 g) とジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (14.74 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (10.62 g) とジクロロメタン (45 mL) との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水 (100 mL) を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸 (100 mL) にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水 (100 mL) にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (4) を得た。

[0397] 製造例1-5 (エステルオリゴマー (5) の合成)

窒素置換した300 mL 4つ口反応容器に1, 5-ジヒドロキシナフタレン (1.50 g)、BP-a (12.86 g) とジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (12.28 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (8.84 g) とジクロロメタン (40 mL) との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水 (100 mL) を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸 (100 mL) にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水 (100 mL) にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (5) を得た。

[0398] 製造例1-6 (エステルオリゴマー (6) の合成)

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-a (7.00 g) とジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (17.05 g) を秤取り、ジクロロメタン (160 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (6.14 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。5分攪拌を続けた後、BP-a (11.90 g) と4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニル (

2.00 g) を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン (6.14 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を反応容器内へ20分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、0.1規定塩酸 (170 mL) を添加し、30分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸 (170 mL) にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水 (170 mL) にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (6) を得た。

[0399] 製造例1-7 (エステルオリゴマー (7) の合成)

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-a (18.54 g) と *trans*-1,4-シクロヘキサジカルボン酸クロライド (イハラニッケイ化学工業製) (8.00 g) を秤取り、ジクロロメタン (160 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (8.52 g) とジクロロメタン (30 mL) との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水 (150 mL) を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸 (150 mL) にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水 (150 mL) にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (7) を得た。

[0400] 製造例1-8 (エステルオリゴマー (8) の合成)

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-a (17.31 g) と1,4-フェニレン二酢酸ジクロライド (イハラニッケイ化学工業製) (10.00 g) を秤取り、ジクロロメタン (150 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (9.19 g) とジクロロメタン (65 mL) との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ1時間かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水 (150 mL) を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸 (150 mL) にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水 (150 mL) にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (8) を得

た。

[0401] 製造例 1-9 (エステルオリゴマー (9) の合成)

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に 1, 4-ベンゼンジメタノール (3.00 g) とジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (12.81 g) を秤取り、ジクロロメタン (130 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (4.61 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を 0~5℃へ冷却した反応容器内へ 30 分かけて滴下した。2 時間攪拌を続けた後、BP-a (10.52 g) を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン (4.61 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を反応容器内へ 30 分かけて滴下した。1 時間攪拌を続けた後、脱塩水 (150 mL) を添加し、10 分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を 0.1 規定塩酸 (150 mL) にて洗浄を 2 回行い、さらに、脱塩水 (150 mL) にて洗浄を 2 回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (9) を得た。

[0402] 製造例 1-10 (エステルオリゴマー (10) の合成)

窒素置換した 300 mL 4 口反応容器にイソソルビド (4.00 g) とテレフタル酸クロライド (11.11 g) を秤取り、ジクロロメタン (90 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (5.82 g) とジクロロメタン (26 mL) との混合溶液を 0~5℃へ冷却した反応容器内へ 30 分かけて滴下した。3 時間攪拌を続けた後、BP-a (13.26 g) を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン (5.82 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を反応容器内へ 30 分かけて滴下した。1 時間攪拌を続けた後、脱塩水 (100 mL) を添加し、10 分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を 0.1 規定塩酸 (100 mL) にて洗浄を 2 回行い、さらに、脱塩水 (100 mL) にて洗浄を 2 回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー (10) を得た。

[0403] 製造例 1-11 (エステルオリゴマー (11) の合成)

窒素置換した300 mL 4つ口反応容器に4, 4'-ビフェニルジメタノール(4.50 g)とジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド(12.04 g)を秤取り、ジクロロメタン(120 mL)に溶解させた。続いて、トリエチルアミン(4.67 g)とジクロロメタン(30 mL)との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応容器を20℃へと昇温し、1時間攪拌を続けた後、BP-a(10.18 g)を反応容器へ加えた。反応容器を0~5℃へ冷却した後、トリエチルアミン(4.67 g)とジクロロメタン(30 mL)との混合溶液を反応容器内へ20分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、0.1規定塩酸(150 mL)を添加し、30分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸(150 mL)にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水(150 mL)にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー(11)を得た。

[0404] 実施例1-1 (ポリエステル樹脂(1)の製造)

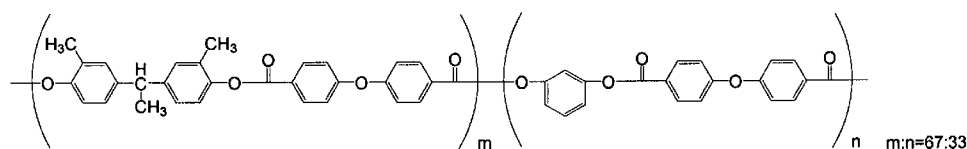
500 mLビーカーに水酸化ナトリウム(1.57 g)とH₂O(188 mL)を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2, 3, 5-トリメチルフェノール(0.21 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド(0.11 g)を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L反応槽に移した。

別途、製造例1-1で合成したエステルオリゴマー(1)(16.13 g)及びジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド(4.87 g)とジクロロメタン(107 mL)との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン(166 mL)を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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(205 mL)にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩

水（205 mL）にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は44,200であった。ポリエステル樹脂（1）の構造式を以下に示す。

[0405] [化67]



[0406] [粘度平均分子量（ M_v ）の測定]

ポリエステル樹脂をジクロロメタンに溶解し濃度 C が6.00 g/Lの溶液を調製した。溶媒（ジクロロメタン）の流下時間 t_0 が136.16秒のウベローデ型毛細管粘度計を用いて、20.0℃に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間 t を測定した。以下の式に従って粘度平均分子量（ M_v ）を算出した。

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

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

$$\eta = b / a$$

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

[0407] 実施例1-2（ポリエステル樹脂（2）の製造）

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム（1.55 g）と H_2O （188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2,3,5-トリメチルフェノール（0.21 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.11 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L反応槽に移した。

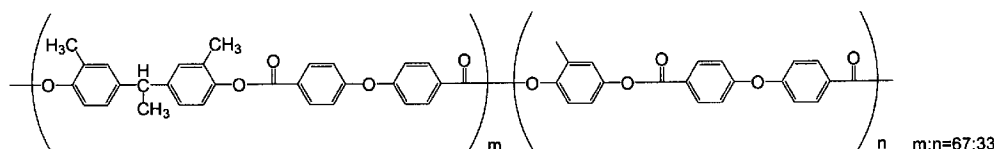
別途、製造例1-2で合成したエステルオリゴマー（2）（16.18 g）及びジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（4.81 g）とジクロロメタン（107 mL）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン(166 mL)を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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(205 mL)にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水(205 mL)にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン(100 mL)を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂(2)を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量(M_v)は54,200であった。ポリエステル樹脂(2)の構造式を以下に示す。

[0408] [化68]



[0409] 実施例1-3 (ポリエステル樹脂(3)の製造)

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム(1.87 g)とH₂O(235 mL)を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2,3,5-トリメチルフェノール(0.32 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド(0.14 g)を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L反応槽に移した。

別途、製造例1-3で合成したエステルオリゴマー(3)(20.33 g)及びジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド(5.78 g)とジクロロメタン(134 mL)との混合溶液を滴下ロート内に移した。

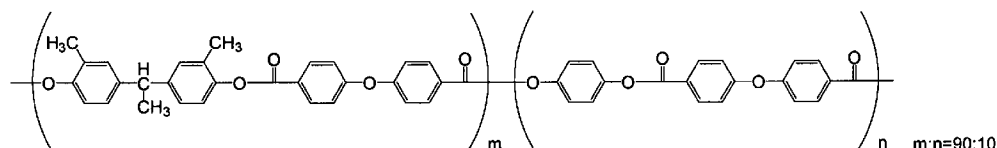
。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時

間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（200 mL）を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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（250 mL）にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（250 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（150 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（3）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は43,500であった。ポリエステル樹脂（3）の構造式を以下に示す。

[0410] [化69]



[0411] 実施例1-4（ポリエステル樹脂（4）の製造）

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム（1.52 g）と H_2O （188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2,3,5-トリメチルフェノール（0.24 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.11 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L反応槽に移した。

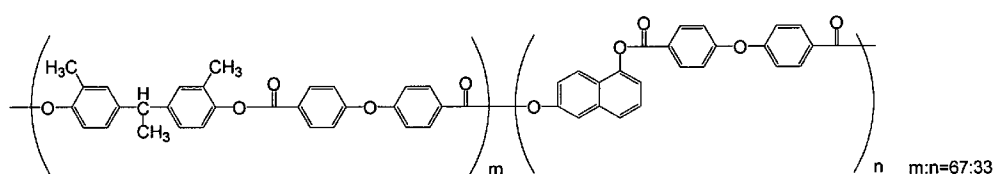
別途、製造例1-4で合成したエステルオリゴマー（4）（16.22 g）及びジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（4.70 g）とジクロロメタン（107 mL）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（176 mL）を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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（210 mL）にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩

水（210 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（4）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は39,000であった。ポリエステル樹脂（4）の構造式を以下に示す。

[0412] [化70]



[0413] 実施例1－5（ポリエステル樹脂（5）の製造）

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム（1.47 g）と H_2O （188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2, 3, 5-トリメチルフェノール（0.25 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.11 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L 反応槽に移した。

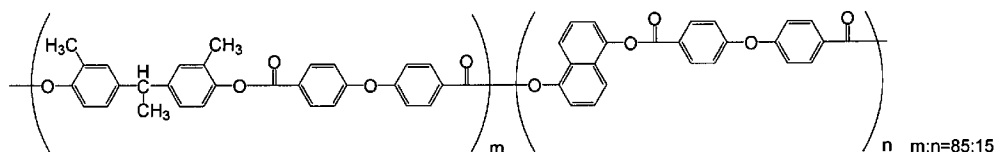
別途、製造例1－5で合成したエステルオリゴマー（5）（16.32 g）及びジフェニルエーテル－4, 4'-ジカルボン酸クロライド（4.56 g）とジクロロメタン（107 mL）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（176 mL）を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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（210 mL）にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（210 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（５）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は４１，３００であった。ポリエステル樹脂（５）の構造式を以下に示す。

[0414] [化71]



[0415] 実施例１－６（ポリエステル樹脂（６）の製造）

５００ｍＬビーカーに水酸化ナトリウム（１．７８ｇ）と H_2O （１８８ｍｌ）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに２，３，５－トリメチルフエノール（０．２６ｇ）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（０．０８ｇ）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を１Ｌ反応槽に移した。

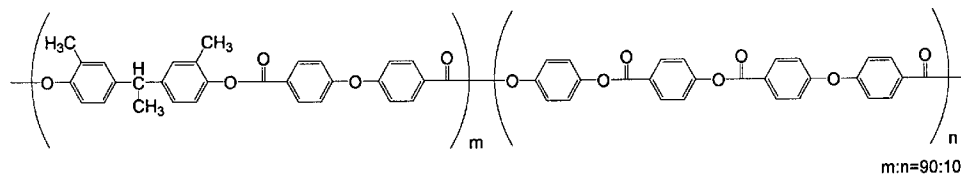
別途、製造例１－６で合成したエステルオリゴマー（６）（２０．５７ｇ）及びジフェニルエーテル－４，４´－ジカルボン酸クロライド（５．５３ｇ）とジクロロメタン（１３５ｍＬ）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を２０℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を１時間かけて滴下した。さらに１時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（１７９ｍＬ）を加え、攪拌を９時間続けた。その後、攪拌を停止し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（２３５ｍＬ）にて洗浄を３回行い、さらに、脱塩水（２３５ｍＬ）にて洗浄を２回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（１８０ｍｌ）を加えて希釈し、メタノール（２０００ｍｌ）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エステル樹脂（６）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は５１，０００であった。ポリエステル樹脂（６）の構造式を以下に示す。

造式を以下に示す。

[0416] [化72]



[0417] 実施例 1－7（ポリエステル樹脂（7）の製造）

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム（2.31 g）と H₂O（188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフエノール（0.25 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.17 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

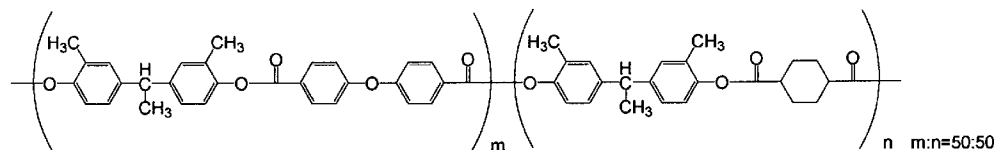
別途、製造例 1－7 で合成したエステルオリゴマー（7）（14.37 g）及びジフェニルエーテル－4, 4'-ジカルボン酸クロライド（7.16 g）とジクロロメタン（107 mL）との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20℃ に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（160 mL）を加え、攪拌を 9 時間続けた。その後、攪拌を停止し 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（200 mL）にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩水（200 mL）にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（7）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（M_v）は 35,300 であった。ポリエステル樹脂（7）の構造式を以下に示す。

[0418]

[化73]



[0419] 実施例 1-8 (ポリエステル樹脂 (8) の製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (2.26 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.25 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.17 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

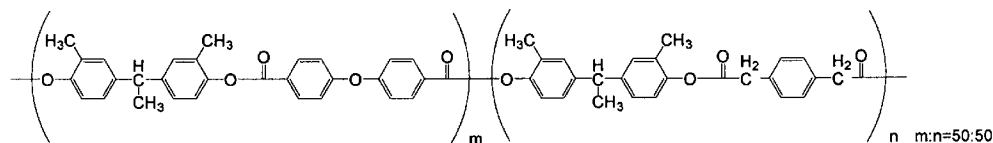
別途、製造例 1-8 で合成したエステルオリゴマー (8) (14.50 g) 及びジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド (6.99 g) とジクロロメタン (107 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン(160 mL)を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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(200 mL)にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水(200 mL)にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（１００ｍｌ）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（８）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は２０，２００であった。ポリエステル樹脂（８）の構造式を以下に示す。

[0420]

[化74]



[0421] 実施例 1－9（ポリエステル樹脂（9）の製造）

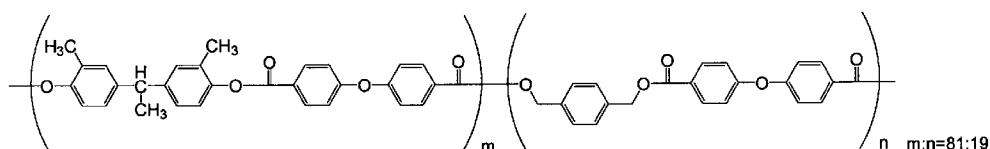
500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム（2.72 g）と H_2O （188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに BP-a（4.64 g）、2,3,5-トリメチルフェノール（0.26 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.20 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

別途、製造例 1－9 で合成したエステルオリゴマー（9）（8.76 g）及びジフェニルエーテル－4,4'-ジカルボン酸クロライド（8.43 g）とジクロロメタン（107 mL）との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20℃ に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（160 mL）を加え、攪拌を 9 時間続けた。その後、攪拌を停止し 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（200 mL）にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩水（200 mL）にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（9）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は 33,200 であった。ポリエステル樹脂（9）の構造式を以下に示す。

[0422] [化75]



[0423] 実施例 1-10 (ポリエステル樹脂 (10) の製造)

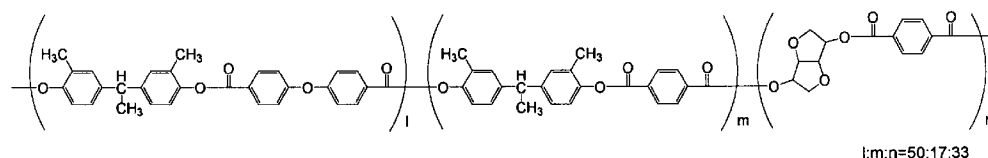
500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (1.77 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.25 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.13 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

別途、製造例 1-10 で合成したエステルオリゴマー (10) (15.62 g) 及びジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (5.50 g) とジクロロメタン (107 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20°C に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (143 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。その後、攪拌を停止し 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 (190 mL) にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩水 (190 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (100 mL) を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (10) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 22,500 であった。ポリエステル樹脂 (10) の構造式を以下に示す。

[0424] [化76]



[0425] 実施例 1-11 (ポリエステル樹脂 (11) の製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (1.45 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェ

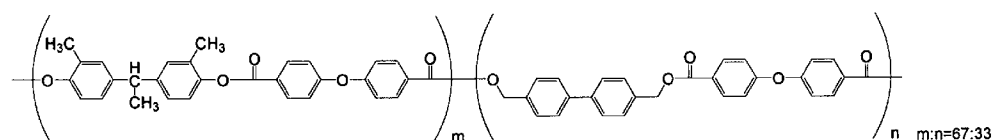
エノール（０．２０ｇ）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（０．０７ｇ）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を１Ｌ反応槽に移した。

別途、製造例１－１１で合成したエステルオリゴマー（１１）（１６．４２ｇ）及びジフェニルエーテル－４，４´－ジカルボン酸クロライド（４．６２ｇ）とジクロロメタン（９４ｍＬ）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を２０℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を１時間かけて滴下した。さらに１時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（１５６ｍＬ）を加え、攪拌を９時間続けた。その後、攪拌を停止し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（１９０ｍＬ）にて洗浄を３回行い、さらに、脱塩水（１９０ｍＬ）にて洗浄を２回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（１００ｍＬ）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（１１）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は４０，２００であった。ポリエステル樹脂（１１）の構造式を以下に示す。

[0426] [化77]



[0427] 実施例１－１２（ポリエステルポリカーボネート樹脂（１２）の製造）

５００ｍＬビーカーに水酸化ナトリウム（４．１６ｇ）と H_2O （２３４ｍＬ）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに２，３，５－トリメチルフェノール（０．３４ｇ）、ＢＰ－ａ（１０．１５ｇ）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（０．１１ｇ）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を１Ｌ反応槽に移した。

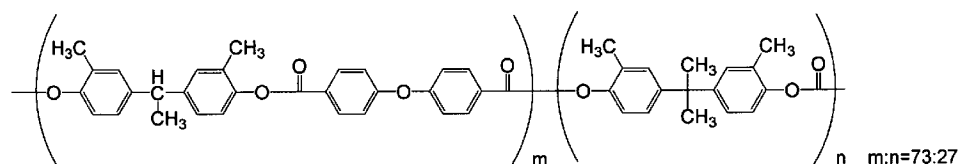
別途、日本国特開 2012-185206 号公報の製造例 1-1 に記載の
 熔融重合法で製造した下記式 (13) のポリカーボネート樹脂 (Mv 26,
 000、末端 OH 量 63.8 μ 当量/g) (4.81 g) 及びジフェニルエ
 ーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド (12.86 g) とジクロロメ
 タン (117 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20℃ に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、
 滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時
 間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (195 mL) を加え、攪拌を 9 時間続
 けた。その後、攪拌を停止し 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 (235 mL) にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩
 水 (235 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (150 mL) を加えて希釈し、メタノ
 ール (2300 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥し
 て目的のポリエステルポリカーボネート樹脂 (12) を得た。得られたポリ
 エステル樹脂の粘度平均分子量 (Mv) は 40,100 であった。ポリエス
 テル樹脂 (12) の構造式を以下に示す。

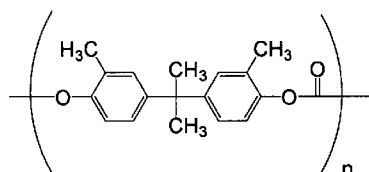
[0428] ポリエステルポリカーボネート樹脂 (12)

[0429] [化78]



[0430] ポリカーボネート樹脂 (13)

[0431] [化79]



[0432] 比較例 1-1 (ポリエステル樹脂 (3) の界面重合による製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (4.23 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.26 g)、BP-a (10.15 g)、ヒドロキノン (0.47 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.12 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

別途、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (13.08 g) とジクロロメタン (94 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20°C に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (156 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。しかしながら、重合中にヒドロキノンが酸化され水層が茶色に変色し、2 価のフェノールが足りなくなったため、十分に伸長した重合体を得られなかった。

[0433] 比較例 1-2 (ポリエステル樹脂 (6) の界面重合による製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (4.13 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.26 g)、BP-a (9.16 g)、4-ヒドロキシ安息香酸 4-ヒドロキシフェニルエーテル (0.97 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.12 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

別途、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (12.75 g) とジクロロメタン (94 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20°C に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (156 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。しかしながら、重合中に 4-ヒドロキシ安息香酸 4-ヒドロキシフェ

ニルエーテルが加水分解され、ヒドロキノンとなり酸化され水層が茶色に変色し、2価のフェノールが足りなくなったため、十分に伸長した重合体を得られなかった。

[0434] 比較例 1 - 3 (ポリエステル樹脂 (11) の界面重合による製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (4.14 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.26 g)、BP-a (6.93 g)、4, 4'-ビフェニルジメタノール (3.02 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.12 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

別途、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (12.97 g) とジクロロメタン (94 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20°C に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (156 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。しかしながら、4, 4'-ビフェニルジメタノールの水酸基は、反応性が悪いため、十分に伸長した重合体を得られなかった。

[0435] <感光体シートの作製>

[実施例 1 - 13]

10 質量部のオキシチタニウムフタロシアニンと、150 質量部の 4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンとを混合し、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理を行い顔料分散液を製造した。尚、オキシチタニウムフタロシアニンは、Cu K α 線による X 線回折においてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$) 9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1° に強い回折ピークを示す。

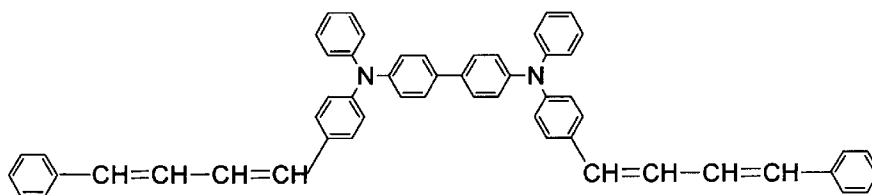
この顔料分散液に、ポリビニルブチラール (電気化学工業株式会社製、商

品名デンカブチラル#6000C)の5質量%1,2-ジメトキシエタン溶液を50質量部、フェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド株式会社製、商品名PKHH)の5質量%1,2-ジメトキシエタン溶液を50質量部混合し、更に、適量の1,2-ジメトキシエタンを加え、固形分濃度4.0%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を、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、乾燥後の膜厚が0.4 μ mになるように塗布、乾燥して電荷発生層を設けた。

次に、電荷輸送物質として、下記に示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1-1に記載の方法で製造した混合物(CTM-1)を50質量部、実施例1-1で製造したポリエステル樹脂(1)を100質量部、酸化防止剤(イルガノックス1076)8質量部、レベリング剤としてシリコンオイル0.05質量部を、テトラヒドロフランとトルエンとの混合溶媒(テトラヒドロフラン80質量%、トルエン20質量%)640質量部に混合し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

[0436] 電荷輸送材(CTM-1)

[0437] [化80]



[0438] この電荷輸送層形成用塗布液を上述の電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が25 μ mとなるようにアプリケーションャーを用いて塗布し、125℃で20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。

[0439] [実施例1-14]

ポリエステル樹脂(1)をポリエステル樹脂(2)に変えた以外は実施例1-1と同様にして、感光体シートを作製した。

[0440] [実施例1-15]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（３）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0441] [実施例 1－16]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（４）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0442] [実施例 1－17]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（５）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0443] [実施例 1－18]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（６）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0444] [実施例 1－19]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（７）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0445] [実施例 1－20]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（８）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0446] [実施例 1－21]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（９）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0447] [実施例 1－22]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（１０）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0448] [実施例 1－23]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（１１）に変えた以外は実施例 1－1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0449] [実施例 1－24]

ポリエステル樹脂（１）をポリエステル樹脂（１２）に変えた以外は実施

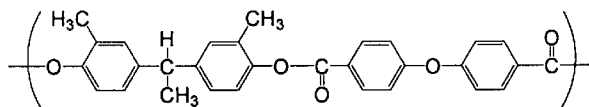
例 1 - 1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0450] [参考例 1 - 1]

ポリエステル樹脂 (1) を日本国特開 2006-53549 号公報の実施例 6 に記載の方法により製造した下記に示す構造を有するポリエステル樹脂 (14) (粘度平均分子量 36,200) に変えた以外は実施例 1-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0451] ポリエステル樹脂 (14)

[0452] [化81]



[表1-1]

	ポリエステ ル樹脂番号	電気特性試験 (N/N)	
		$E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$)	VL (-V)
実施例1-13	1	0.346	61
実施例1-14	2	0.375	105
実施例1-15	3	0.329	46
実施例1-16	4	0.316	59
実施例1-17	5	0.307	46
実施例1-18	6	0.382	63
実施例1-19	7	0.338	54
実施例1-20	8	0.336	64
実施例1-21	9	0.333	51
実施例1-22	10	0.327	42
実施例1-23	11	0.350	55
実施例1-24	12	0.306	47
参考例1-1	14	0.340	59

[0455] [摩耗試験]

感光体フィルムを直径10cmの円状に切断しテーパー摩耗試験機（東洋精機社製）により、摩耗評価を行った。試験条件は、25℃、50%RHの雰囲気下、摩耗輪CS-10Fを用いて、荷重500gで1000回回転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。結果を表1-2に示す。

[0456]

[表1-2]

	ポリエステル樹脂 番号	摩耗試験 (-m g)
実施例 1-25	6	1. 14
参考例 1-2	14	1. 95

[0457] 以上から、本発明により酸化されやすい、加水分解されやすいといった問題があった2価フェノールや、反応性の悪い2価アルコールを導入したポリエステル樹脂を製造できることを明らかとした。本方法により、感光体に求められる高分子量のポリエステル樹脂が製造できることも明らかとした。また、ポリエステルポリカーボネート樹脂においても簡便に製造できることを明らかとした。さらに、本発明により製造されたポリエステル樹脂から提供される感光体は、電気特性が良好であり、耐摩耗性等の特性も良好であることを明らかとした。

[0458] (試験例2)

[エステルオリゴマー中の残存酸クロライドモノマー測定]

[エステルオリゴマーの製造]

製造例2-1 (エステルオリゴマー (2-1) の製造)

窒素置換した500mL 4つ口反応容器に1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) エタン (以下、BP-1) (8. 32 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0. 085 g) 及び以下、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (以下、AC-1) (12. 83 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (6. 92 g : 東京化成製) とジクロロメタン (15 mL) との混合溶液を5~15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分撹拌を続けることにより、反応容器内にエステルオリゴマー (2-1) を生成させた。

続いて、生成したエステルオリゴマー溶液に以下の酸クロライドモノマー測定用の内部標準として安息香酸メチル (6. 41 g) を添加した。

[0459] [残存酸クロライドモノマー測定]

酸クロライドの分析は、酸クロライドをアミド化により安定化合物とした後に、HPLC分析により実施した。本特許ではアミド化物のHPLCピークを、酸クロライドモノマーのピークとして記載する。以下に実施方法を記載する。

[0460] モルホリン（0.3 ml：東京化成製）及びアセトニトリル（50 ml：純正化学製、高速液クロ用）を入れた100 mlサンプル瓶に、前記エステルオリゴマー（2-1）溶液（1.25 g）を量りとり、混合させた。室温下で30分間放置し酸クロライド部位をアミド化した後、この溶液を1 ml量りとり、下記HPLC分析で使用する移動相9 mlと混合した。この混合溶液をGLクロマトディスク13P（ジーエルサイエンス（株）、孔径0.45 μ m）でろ過することにより固形分を除去し、サンプル溶液を調製した。

続いて、前記サンプル溶液を用いて下記の条件でHPLC分析を行い、酸クロライドモノマーピーク面積／安息香酸メチルピーク面積比を求め、下記検量線から酸クロライドモノマー量を求めた。エステルオリゴマー（2-1）に含まれる残存酸クロモノマー量を以下の表2-1に示す。

[0461] (HPLC測定条件)

カラム：Inertsil ODS-3 5 μ m 4.6 mm X 150 mm
(GLサイエンス製)

カラム温度：40℃

移動相：メタノール：純水：酢酸＝60：40：0.05 (vol%)

流速：1.0 ml/min

測定時間：20 min

検出波長：254 nm

サンプル溶液注入量：10 μ l

[0462] (検量線の作成)

酸クロライドモノマーと安息香酸メチル比率を各100：50、50：5

0、20 : 50、10 : 50、5 : 50、3 : 50、1 : 50、0.5 : 50、0.1 : 50 (mg) としたサンプルをそれぞれ前記のエステルオリゴマー溶液 (2-1) と変更した以外は、前記残存酸クロライドモノマー測定と同様に、アミド化し、HPLC分析することにより、酸クロライドモノマーピーク面積／安息香酸メチルピーク面積比の検量線を作成した。

[0463] 製造例 2-2 (エステルオリゴマー (2-2) の製造)

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に BP-1 (7.27 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.090 g) 及び以下、AC-1 (12.88 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (6.12 g) とジクロロメタン (15 mL) との混合溶液を 5 ~ 15 °C へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下し、その後 10 分撹拌を続けることにより、反応容器内にエステルオリゴマー (2-2) を生成させた。続いて、生成したエステルオリゴマー溶液に安息香酸メチル (6.44 g) を添加した。

製造例 2-1 と同様にエステルオリゴマー (2-2) に含まれる残存酸クロモノマー量の測定を行った。結果を以下の表 2-1 に示す。

[0464] 製造例 2-3 (エステルオリゴマー (2-3) の製造)

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に BP-1 (6.27 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.090 g) 及び以下、AC-1 (12.88 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (5.26 g) とジクロロメタン (15 mL) との混合溶液を 5 ~ 15 °C へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下し、その後 10 分撹拌を続けることにより、反応容器内にエステルオリゴマー (2-3) を生成させた。続いて、生成したエステルオリゴマー溶液に安息香酸メチル (6.44 g) を添加した。

製造例 2-1 と同様にエステルオリゴマー (2-3) に含まれる残存酸クロモノマー量の測定を行った。結果を以下の表 2-1 に示す。

[0465] 製造例 2-4 (エステルオリゴマー (2-4) の製造)

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-1 (8.32 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.085 g) 及び以下、AC-1 (12.83 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (4.35 g) とジクロロメタン (15 mL) との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分撹拌を続けることにより、反応容器内にエステルオリゴマー (2-4) を生成させた。続いて、生成したエステルオリゴマー溶液に安息香酸メチル (6.41 g) を添加した。

製造例2-1と同様にエステルオリゴマー (2-4) に含まれる残存酸クロモノマー量の測定を行った。結果を以下の表2-1に示す。

[0466] 製造例2-5 (エステルオリゴマー (2-5) の製造)

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-1 (5.21 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.090 g) 及び以下、AC-1 (12.93 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (4.61 g) とジクロロメタン (15 mL) との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分撹拌を続けることにより、反応容器内にエステルオリゴマー (2-5) を生成させた。続いて、生成したエステルオリゴマー溶液に安息香酸メチル (6.47 g) を添加した。

製造例2-1と同様にエステルオリゴマー (2-5) に含まれる残存酸クロモノマー量の測定を行った。結果を以下の表2-1に示す。

[0467] [表2-1]

	エステル オリゴマー 番号	オリゴマー仕込み (モル比)			残存ジカルボン酸モノマー ／仕込みジカルボン酸
		ジカルボン酸 クロライド	ビスフェノ ール	トリエチル アミン	
製造例2-1	2-1	100	80	160	0.025
製造例2-2	2-2	100	70	140	0.084
製造例2-3	2-3	100	60	120	0.153
製造例2-4	2-4	100	80	100	0.307
製造例2-5	2-5	100	50	105	0.249

[0468] [ポリエステル樹脂の製造]

実施例 2-1 (ポリエステル樹脂 (1-1) の合成 1 : エステルオリゴマー (2-1) 処方)

前記製造例 2-1 と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂 (1-1) の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した 1000 mL 4 口反応容器に BP-1 (14.57 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.102 g) 及び AC-1 (22.44 g) を秤取り、ジクロロメタン (140 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (12.17 g) とジクロロメタン (35 mL) との混合溶液を 5~15℃へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下し、その後 10 分撹拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

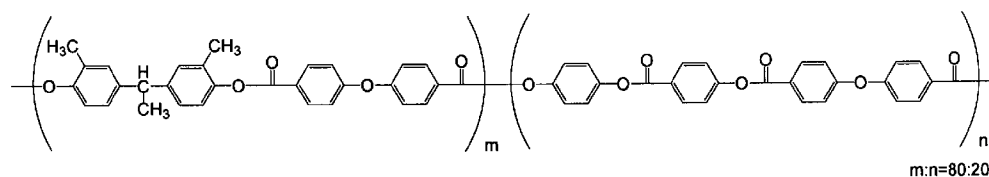
続いて前記反応容器内へ、4-ヒドロキシ安息香酸 4-ヒドロキシフェニル (以下、BP-2) (3.46 g) を加えた。その後、トリエチルアミン (3.22 g) とジクロロメタン (35 mL) との混合溶液を反応容器内へ 5~15℃へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下した。反応内温を 15~23℃に保ちながら、0.5 時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン (230 mL) で希釈した後、更に 0.5 時間撹拌を行った。続いてジクロロメタン (230 mL) で更に希釈した後、4 時間撹拌を行った。その後、脱塩水 (490 mL) にて洗浄を行い、続いて 0.2 規定塩酸 (490 mL) にて洗浄を 3 回行い、更に、脱塩水 (490 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (300 mL) を加えて希釈し、メタノール (4000 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (1-1) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 61,000 であった。ポリエステル樹脂 (1-1) 群の構造式を以下に表す。

[0469] ポリエステル樹脂 (1-1)

[0470]

[化82]

[0471] [粘度平均分子量 (M_v) の測定]

ポリエステル樹脂をジクロロメタンに溶解し濃度 C が 6.00 g/L の溶液を調製した。溶媒 (ジクロロメタン) の流下時間 t_0 が 136.16 秒のウベローデ型毛細管粘度計を用いて、 20.0°C に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間 t を測定した。以下の式に従って粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

$$[0472] \quad a = 0.438 \times \eta_{sp} + 1 \quad \eta_{sp} = t / t_0 - 1$$

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

$$\eta = b / a$$

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

[0473] 比較例 2-1 (ポリエステル樹脂 (1-2) の合成 2 : エステルオリゴマー経由無)

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に BP-1 (8.33 g)、BP-2 (1.98 g)、2,3,5-トリメチルフェノール (0.059 g) 及び AC-1 (12.83 g) を秤取り、ジクロロメタン (100 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (9.37 g) とジクロロメタン (35 mL) との混合溶液を $5 \sim 15^\circ\text{C}$ へ冷却した反応容器内へ 40 分かけて滴下した。反応内温を $15 \sim 23^\circ\text{C}$ に保ちながら、 0.1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (120 mL) で希釈し、 0.5 時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン (120 mL) で更に希釈した後、 4 時間攪拌を行った。その後、脱塩水 (280 mL) にて洗浄を行い、続いて 0.2 規定塩酸 (280 mL) にて洗浄を 3 回行い、更に、脱塩水 (280 mL) にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層にジクロロメタン (100 mL) を加えて希釈し、メタノール (2000 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出

し、乾燥してポリエステル樹脂（１－２）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は３６，８００であった。

[0474] 比較例２－２（ポリエステル樹脂（１－３）の合成３：エステルオリゴマー（２－４）処方）

前記製造例２－４と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（１－３）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した５００ｍＬ４つ口反応容器にＢＰ－１（８．３３ｇ）、２，３，５－トリメチルフェノール（０．０５９ｇ）及びＡＣ－１（１２．８３ｇ）を秤取り、ジクロロメタン（８０ｍＬ）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（４．３５ｇ）とジクロロメタン（２０ｍＬ）との混合溶液を５～１５℃へ冷却した反応容器内へ２０分かけて滴下し、その後１０分撹拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて前記反応容器内へ、ＢＰ－２（１．９８ｇ）を加えた。その後、トリエチルアミン（５．０３ｇ）とジクロロメタン（３５ｍＬ）との混合溶液を反応容器内へ５～１５℃へ冷却した反応容器内へ２０分かけて滴下した。反応内温を１５～２３℃に保ちながら、０．２時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン（１２０ｍＬ）で希釈した後、更に０．５時間撹拌を行った。続いてジクロロメタン（１２０ｍＬ）で更に希釈した後、４時間撹拌を行った。その後、脱塩水（２８０ｍＬ）にて洗浄を行い、続いて０．２規定塩酸（２８０ｍＬ）にて洗浄を３回行い、更に、脱塩水（２８０ｍＬ）にて洗浄を２回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（１００ｍＬ）を加えて希釈し、メタノール（２０００ｍＬ）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥してポリエステル樹脂（１－３）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は４５，０００であった。

[0475] 比較例２－３（ポリエステル樹脂（１－４）の合成４：エステルオリゴマー（２－５）処方）

前記製造例 2-5 と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（1-4）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に BP-1（5.21 g）、2, 3, 5-トリメチルフェノール（0.059 g）及び AC-1（12.83 g）を秤取り、ジクロロメタン（80 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（4.46 g）とジクロロメタン（20 mL）との混合溶液を 5～15℃へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下し、その後 10 分撹拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて前記反応容器内へ、BP-1（3.12 g）及び BP-2（1.98 g）を加えた。その後、トリエチルアミン（4.92 g）とジクロロメタン（35 mL）との混合溶液を反応容器内へ 5～15℃へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下した。反応内温を 15～23℃に保ちながら、0.2 時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン（120 mL）で希釈した後、更に 0.5 時間撹拌を行った。続いてジクロロメタン（120 mL）で更に希釈した後、4 時間撹拌を行った。その後、脱塩水（280 mL）にて洗浄を行い、続いて 0.2 規定塩酸（280 mL）にて洗浄を 3 回行い、更に、脱塩水（280 mL）にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥してポリエステル樹脂（1-4）を得た。得られたポリエステルの粘度平均分子量（ M_v ）は 46,500 であった。

[0476] 実施例 2-2（ポリエステル樹脂（2-1）の合成：エステルオリゴマー（2-2）処方）

前記製造例 2-2 と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（2-1）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に BP-1（7.92 g）、2,

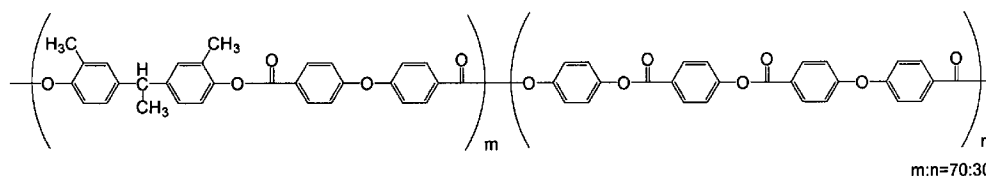
3, 5-トリメチルフェノール (0.064 g) 及び AC-1 (13.86 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (6.64 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を 5 ~ 15 °C へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下し、その後 10 分撹拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて前記反応容器内へ、BP-2 (2.96 g) を加えた。その後、トリエチルアミン (3.20 g) とジクロロメタン (30 mL) との混合溶液を反応容器内へ 5 ~ 15 °C へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下した。反応内温を 15 ~ 23 °C に保ちながら、0.5 時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン (120 mL) で希釈した後、更に 0.5 時間撹拌を行った。続いてジクロロメタン (120 mL) で更に希釈した後、4 時間撹拌を行った。その後、脱塩水 (280 mL) にて洗浄を行い、続いて 0.2 規定塩酸 (280 mL) にて洗浄を 3 回行い、更に、脱塩水 (280 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (150 mL) を加えて希釈し、メタノール (2000 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (2-1) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 75,000 であった。ポリエステル樹脂 (2-1) 群の構造式を以下に表す。

[0477] ポリエステル樹脂 (2-1)

[0478] [化83]



[0479] 実施例 2-3 (ポリエステル樹脂 (3-1) の合成 1 : エステルオリゴマー (2-2) 処方)

前記製造例 2-2 と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂 (3-1) の製造を実施した。以下に製法を

示す。

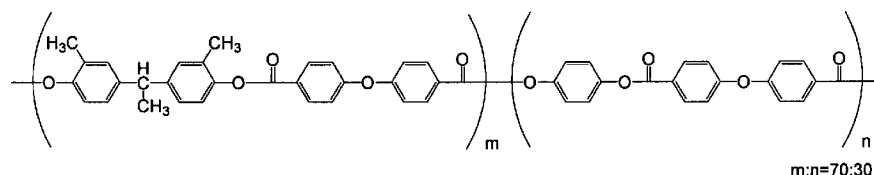
窒素置換した1000 mL 4つ口反応容器にBP-1 (13.89 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.067 g) 及びAC-1 (24.33 g) を秤取り、ジクロロメタン (120 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (11.60 g) とジクロロメタン (30 mL) との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分撹拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて前記反応容器内へ、ハイドロキノン (以下、BP-3) (2.71 g) を加えた。その後、トリエチルアミン (6.13 g) とジクロロメタン (50 mL) との混合溶液を反応容器内へ5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応内温を15～23℃に保ちながら、0.5時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン (230 mL) で希釈した後、更に0.5時間撹拌を行った。続いてジクロロメタン (230 mL) で更に希釈した後、4時間撹拌を行った。その後、脱塩水 (490 mL) にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸 (490 mL) にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水 (490 mL) にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (300 mL) を加えて希釈し、メタノール (4000 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (3-1) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は55,000であった。ポリエステル樹脂 (3-1) 群の構造式を以下に表す。

[0480] ポリエステル樹脂 (3-1)

[0481] [化84]



[0482] 比較例2-4 (ポリエステル樹脂 (3-2) の合成2: エステルオリゴマー 経由無)

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-1 (6.95 g)、BP-3 (1.35 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.034 g) 及びAC-1 (12.17 g) を秤取り、ジクロロメタン (100 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (8.87 g) とジクロロメタン (35 mL) との混合溶液を5~15℃へ冷却した反応容器内へ40分かけて滴下した。反応内温を15~23℃に保ちながら、0.1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (120 mL) で希釈し、0.5時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン (120 mL) で更に希釈した後、4時間攪拌を行った。その後、脱塩水 (280 mL) にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸 (280 mL) にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水 (280 mL) にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層にジクロロメタン (150 mL) を加えて希釈し、メタノール (2000 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥してポリエステル樹脂 (3-2) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は39,000であった。

[0483] 実施例2-4 (ポリエステル樹脂 (4-1) の合成: エステルオリゴマー (2-3) 処方)

前記製造例2-3と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂 (4-1) の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-1 (7.00 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.065 g) 及びAC-1 (14.34 g) を秤取り、ジクロロメタン (80 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (5.87 g) とジクロロメタン (20 mL) との混合溶液を5~15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分攪拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

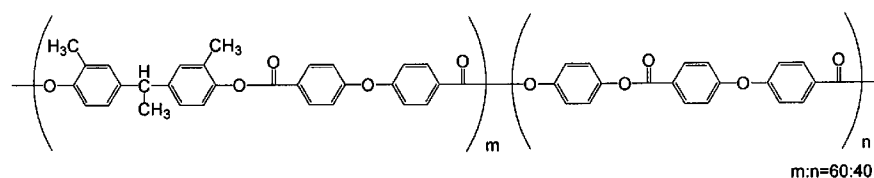
続いて前記反応容器内へ、BP-3 (2.12 g) を加えた。その後、トリエチルアミン (4.56 g) とジクロロメタン (30 mL) との混合溶液を反応容器内へ5~15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。

反応内温を15～23℃に保ちながら、0.5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（120mL）で希釈した後、更に0.5時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン（120mL）で更に希釈した後、4時間攪拌を行った。その後、脱塩水（280mL）にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸（280mL）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（280mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（150mL）を加えて希釈し、メタノール（2000mL）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エステル樹脂（4-1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は57,500であった。ポリエステル樹脂（4-1）群の構造式を以下に表す。

[0484] ポリエステル樹脂（4-1）

[0485] [化85]



[0486] 実施例2-5（ポリエステル樹脂（5-1）の合成1：エステルオリゴマー（2-1）処方）

前記製造例2-1と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（5-1）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した500mL4つ口反応容器にBP-1（8.44g）、2,3,5-トリメチルフェノール（0.119g）及びAC-1（13.02g）を秤取り、ジクロロメタン（80mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（7.07g）とジクロロメタン（20mL）との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分攪拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

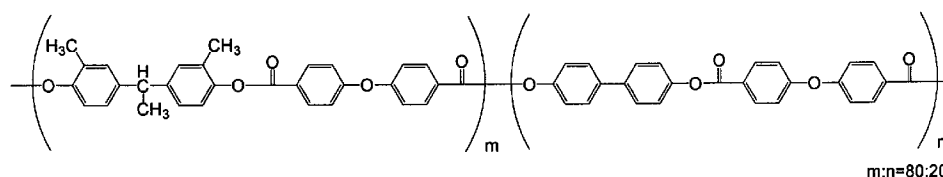
続いて前記反応容器内へ、4,4'-ビフェノール（以下、BP-4）（

1. 62 g) を加えた。その後、トリエチルアミン (2.42 g) とジクロロメタン (30 mL) との混合溶液を反応容器内へ 5 ~ 15 °C へ冷却した反応容器内へ 20 分かけて滴下した。反応内温を 15 ~ 23 °C に保ちながら、0.5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (90 mL) で希釈した後、更に 0.5 時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン (80 mL) で更に希釈した後、4 時間攪拌を行った。その後、脱塩水 (230 mL) にて洗浄を行い、続いて 0.2 規定塩酸 (230 mL) にて洗浄を 3 回行い、更に、脱塩水 (230 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (150 mL) を加えて希釈し、メタノール (2000 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (5-1) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 38,200 であった。ポリエステル樹脂 (5-1) の構造式を以下に表す。

[0487] ポリエステル樹脂 (5-1)

[0488] [化86]



[0489] 比較例 2-5 (ポリエステル樹脂 (5-2) の合成 2 : エステルオリゴマー經由無)

窒素置換した 500 mL 4 口反応容器に BP-1 (8.44 g)、BP-4 (1.62 g)、2,3,5-トリメチルフェノール (0.119 g) 及び AC-1 (13.02 g) を秤取り、ジクロロメタン (100 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (9.49 g) とジクロロメタン (35 mL) との混合溶液を 5 ~ 15 °C へ冷却した反応容器内へ 40 分かけて滴下した。反応内温を 15 ~ 23 °C に保ちながら、0.1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (85 mL) で希釈し、0.5 時間攪拌を行った。続き

てジクロロメタン（80 mL）で更に希釈した後、4時間攪拌を行った。その後、脱塩水（230 mL）にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸（230 mL）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（230 mL）にて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層にジクロロメタン（150 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥してポリエステル樹脂（5-2）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は25,000であった。

[0490] 実施例2-6（ポリエステル樹脂（6-1）の合成：エステルオリゴマー（2-3）処方）

前記製造例2-3と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（6-1）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-1（6.36 g）、2,3,5-トリメチルフェノール（0.060 g）及びAC-1（13.07 g）を秤取り、ジクロロメタン（80 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（5.42 g）とジクロロメタン（20 mL）との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分攪拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

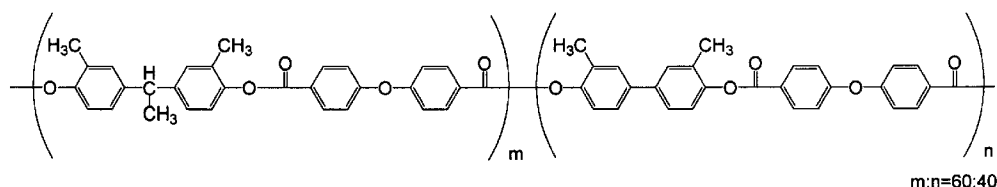
続いて前記反応容器内へ、4,4'-ジヒドロキシー-3,3'-ジメチルビフェニル（以下、BP-5）（3.75 g）を加えた。その後、トリエチルアミン（4.16 g）とジクロロメタン（50 mL）との混合溶液を反応容器内へ5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応内温を15～23℃に保ちながら、0.5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（75 mL）で希釈した後、更に0.5時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン（75 mL）で更に希釈した後、4時間攪拌を行った。その後、脱塩水（230 mL）にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸（230 mL）にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水（230 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（150 mL）を加えて希釈し、メタノ

ール（2000ml）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エステル樹脂（6-1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は55,200であった。ポリエステル樹脂（6-1）の構造式を以下に表す。

[0491] ポリエステル樹脂（6-1）

[0492] [化87]



[0493] 実施例2-7（ポリエステル樹脂（7-1）の合成）

前記製造例2-2と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（7-1）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した500mL 4つ口反応容器にBP-1（7.63g）、2,3,5-トリメチルフェノール（0.092g）及びAC-1（13.42g）を秤取り、ジクロロメタン（80mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（6.42g）とジクロロメタン（20mL）との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分搅拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

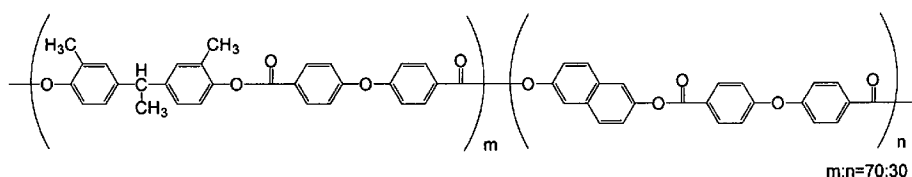
続いて前記反応容器内へ、2,6-ジヒドロキシナフタレン（以下、BP-6）（2.16g）を加えた。その後、トリエチルアミン（3.41g）とジクロロメタン（30mL）との混合溶液を反応容器内へ5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応内温を15～23℃に保ちながら、0.5時間搅拌を続けた後、ジクロロメタン（90mL）で希釈した後、更に0.5時間搅拌を行った。続いてジクロロメタン（80mL）で更に希釈した後、4時間搅拌を行った。その後、脱塩水（200mL）にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸（200mL）にて洗浄を3回行い、更

に、脱塩水（200 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（150 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（7-1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は40,700であった。ポリエステル樹脂（7-1）の構造式を以下に表す。

[0494] ポリエステル樹脂（7-1）

[0495] [化88]

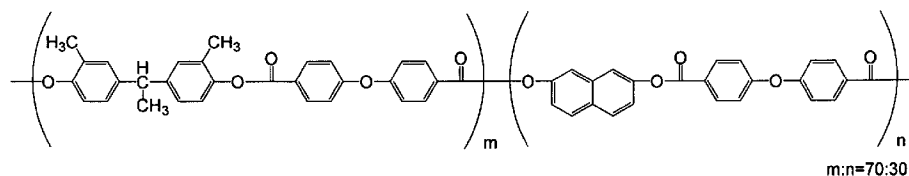


[0496] 実施例2-8（ポリエステル樹脂（8-1）の合成）

実施例2-7における2,6-ジヒドロキシナフタレンを2,7-ジヒドロキシナフタレン（以下、BP-7）に代えた以外は実施例2-7と同様に実施し、ポリエステル樹脂（8-1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は35,500であった。ポリエステル樹脂（8-1）の構造式を以下に表す。

[0497] ポリエステル樹脂（8-1）

[0498] [化89]



[0499] 実施例2-9（ポリエステル樹脂（9-1）の合成）

前記製造例2-1と同様の処方でエステルオリゴマーを製造した後、同一反応容器内でポリエステル樹脂（9-1）の製造を実施した。以下に製法を示す。

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にビス（4-ヒドロキシ-3-メ

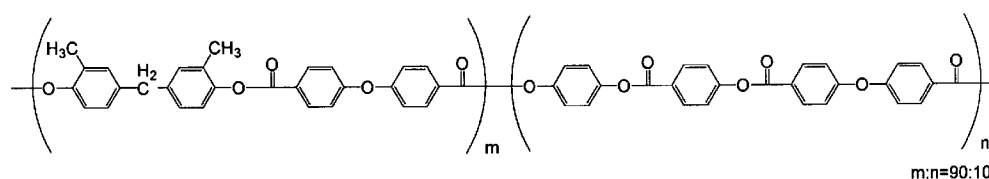
チルフェニル)メタン(以下、BP-8)(9.03g)、2,3,5-トリメチルフェノール(0.060g)及びAC-1(13.13g)を秤取り、ジクロロメタン(75mL)に溶解させた。続いて、トリエチルアミン(7.20g)とジクロロメタン(20mL)との混合溶液を5~15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分撹拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて前記反応容器内へ、BP-1(1.01g)を加えた。その後、トリエチルアミン(2.41g)とジクロロメタン(80mL)との混合溶液を反応容器内へ5~15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応内温を15~23℃に保ちながら、0.2時間撹拌を続けた後、ジクロロメタン(50mL)で希釈した後、更に0.5時間撹拌を行った。続いてジクロロメタン(70mL)で更に希釈した後、4時間撹拌を行った。その後、脱塩水(210mL)にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸(210mL)にて洗浄を3回行い、更に、脱塩水(210mL)にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン(150mL)を加えて希釈し、メタノール(2000mL)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エステル樹脂(9-1)を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量(M_v)は60,100であった。ポリエステル樹脂(9-1)の構造式を以下に表す。

[0500] ポリエステル樹脂(9-1)

[0501] [化90]



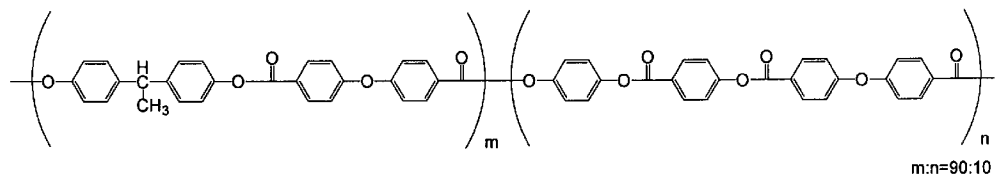
[0502] 実施例2-10(ポリエステル樹脂(10-1)の合成)

実施例2-10におけるビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メ

タンを1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(以下、BP-9)に代えた以外は実施例2-10と同様に実施し、ポリエステル樹脂(10-1)を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量(M_v)は56,200であった。ポリエステル樹脂(10-1)の構造式を以下に表す。

[0503] ポリエステル樹脂(10-1)

[0504] [化91]



[0505] <ポリエステルTHF溶液の外観>

実施例2-1～2-10、比較例2-1～2-5で製造したポリエステル樹脂100質量部を透明サンプル瓶に入れた後、テトラヒドロフラン溶媒660質量部で溶解させ、溶液の外観を確認した。○は透明な溶液を表し、×は白濁した溶液を表す。結果を以下の表2-2に示す。

[0506] [表2-2]

	ポリエステル樹脂番号	エステルオリゴマー製造処方	クロライドモノマー残存割合	テトラヒドロフラン溶液の外観
実施例2-1	1-1	製造例2-1	0.025	○
実施例2-2	2-1	製造例2-2	0.084	○
実施例2-3	3-1	製造例2-2	0.084	○
実施例2-4	4-1	製造例2-3	0.153	○
実施例2-5	5-1	製造例2-1	0.025	○
実施例2-6	6-1	製造例2-3	0.153	○
実施例2-7	7-1	製造例2-2	0.084	○
実施例2-8	8-1	製造例2-2	0.084	○
実施例2-9	9-1	製造例2-1	0.025	○
実施例2-10	10-1	製造例2-1	0.025	○
比較例2-1	1-2	—	オリゴマー無	×
比較例2-2	1-3	製造例2-4	0.307	×
比較例2-3	1-4	製造例2-5	0.249	×
比較例2-4	3-2	—	オリゴマー無	×
比較例2-5	5-2	—	オリゴマー無	×

*比較例2-2及び比較例2-3は請求項4に対応する比較例である。

[0507] 表2-2の結果より、エステルオリゴマーを経由し、更にエステルオリゴマー中の残存酸クロライドモノマー量を本特許の範囲内にすることにより、溶解性に優れたポリエステル樹脂が得られることが分かる。一方で、エステルオリゴマーを経由しない場合又は、本発明中の範囲よりもエステルオリゴマー中の残存酸クロライドモノマー量が多い場合は不溶性のオリゴマーが形成されるため溶液が白濁する。

[0508] <感光体シートの作製>

[実施例2-11]

10質量部のオキシチタニウムフタロシアニンと、150質量部の4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンとを混合し、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理を行い顔料分散液を製造した。尚、オキシチタニウムフタロシアニンは、CuK α 線によるX線回折においてブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 、 27.1° に強い回折ピークを表す。

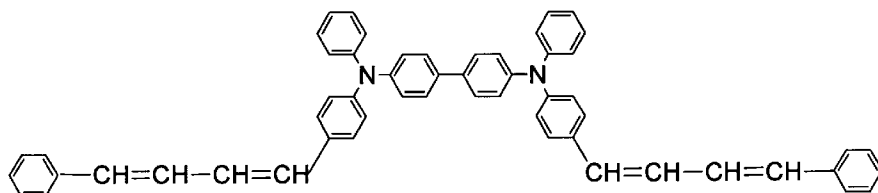
この顔料分散液に、ポリビニルブチラール（電気化学工業株式会社製、商品名デンカブチラール#6000C）の5質量%1,2-ジメトキシエタン溶液を50質量部、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド株式会社製、商品名PKHH）の5質量%1,2-ジメトキシエタン溶液を50質量部混合し、更に、適量の1,2-ジメトキシエタンを加え、固形分濃度4.0%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を、表面にアルミ蒸着したポリエチレンテレフタレートシート上に、乾燥後の膜厚が0.4 μm になるように塗布、乾燥して電荷発生層を設けた。

次に、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（CTM-1）を50質量部、実施例2-1で製造したポリエステル樹脂（1-1）を100質量部、酸化防止剤（イルガノックス1076）8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とトルエンとの混合溶媒（テトラヒドロフラン80質量%、トルエン20質量%）640質量部に混合し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

[0509] 電荷輸送材（CTM-1）

[0510] [化92]



[0511] この電荷輸送層形成用塗布液を上述の電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が25 μm となるようにアプリケーターを用いて塗布し、125℃で20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。

[0512] [実施例2-12]

ポリエステル樹脂（1-1）を実施例2-3で製造したポリエステル樹脂（3-1）に変えた以外は実施例2-11と同様にして、感光体シートを作製した。

[0513] [実施例2-13]

ポリエステル樹脂（1-1）を実施例2-5で製造したポリエステル樹脂（5-1）に変えた以外は実施例2-11と同様にして、感光体シートを作製した。

[0514] [実施例2-14]

ポリエステル樹脂（1-1）を実施例2-6で製造したポリエステル樹脂（6-1）に変えた以外は実施例2-11と同様にして、感光体シートを作製した。

[0515] [実施例2-15]

ポリエステル樹脂（1-1）を実施例2-7で製造したポリエステル樹脂（7-1）に変えた以外は実施例2-11と同様にして、感光体シートを作製した。

[0516] [実施例 2-16]

ポリエステル樹脂 (1-1) を実施例 2-8 で製造したポリエステル樹脂 (8-1) に変えた以外は実施例 2-11 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0517] [実施例 2-17]

ポリエステル樹脂 (1-1) を実施例 2-9 で製造したポリエステル樹脂 (9-1) に変えた以外は実施例 2-11 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0518] [比較例 2-6]

ポリエステル樹脂 (1-1) を比較例 2-1 で製造したポリエステル樹脂 (1-2) に変えた以外は実施例 2-11 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0519] [比較例 2-7]

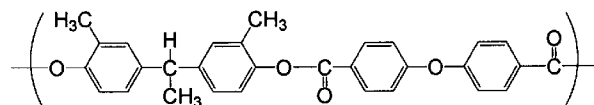
ポリエステル樹脂 (1-1) を比較例 2-2 で製造したポリエステル樹脂 (1-3) に変えた以外は実施例 2-11 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0520] [参考例 2-1]

ポリエステル樹脂 (1-1) を日本国特開 2006-53549 号公報の実施例 6 に記載の方法により製造した以下に表す構造を有するポリエステル樹脂 (11) (粘度平均分子量 36, 200) に変えた以外は実施例 2-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0521] ポリエステル樹脂 (11)

[0522] [化 93]



[0523] [電荷輸送層の表面状態]

実施例 2-11 ~ 2-17、比較例 2-6 ~ 2-7、参考例 2-1 で作製した感光体シートの表面状態を目視で確認した。目視で表面に凹凸がない場

合を○、表面に凹凸がある場合を×とした。目視で分かる凹凸がある場合、印刷した際に画像欠陥となる。

[0524] [電気特性評価]

実施例 2-11～2-17、比較例 2-6～2-7、参考例 2-1 で作製した感光体シートを用いて測定を行った。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（1996 年））を使用し、前記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実施した。なお本評価装置は、ドラムを一定回転数で回転させ、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルができる。電気特性評価として-700V に帯電して 5 秒放置後の電位保持率（DDR）を測定した（%）。電位保持率は高い方が感光体として安定であり、かぶり等の画像欠陥が発生しづらい。測定環境は、温度 25℃、相対湿度 50% 下（N/N）で行った。結果を表 2-3 に表す。

[0525] [表2-3]

	ポリエ ステル 樹脂番 号	エステルオリゴマ ー製造処方	電荷輸送層の 表面状態	DDR (%)
実施例 2-11	1-1	製造例 2-1	○	90.7
実施例 2-12	3-1	製造例 2-2	○	91.9
実施例 2-13	5-1	製造例 2-1	○	90.7
実施例 2-14	6-1	製造例 2-3	○	91.6
実施例 2-15	7-1	製造例 2-2	○	89.5
実施例 2-16	8-1	製造例 2-2	○	89.5
実施例 2-17	9-1	製造例 2-2	○	91.6
比較例 2-6	1-2	—	×	83.1
比較例 2-7	1-3	製造例 2-4	×	85.7
参考例 2-1	11	—	○	90.6

* 比較例 2-7 は請求項 4 に対応する比較例である。

[0526] [摩耗試験]

感光体フィルムを直径 10cm の円状に切断しテーパー摩耗試験機（東洋

精機社製)により、摩耗評価を行った。試験条件は、25℃、50%RHの雰囲気下、摩耗輪CS-10Fを用いて、荷重500gで1000回回転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2-4に表す。

[0527] [表2-4]

	ポリエステル樹脂番号	エステルオリゴマー製造処方	摩耗試験 (-mg)
実施例2-11	1-1	製造例2-1	1.01
実施例2-12	3-1	製造例2-2	1.39
実施例2-13	5-1	製造例2-1	1.91
実施例2-14	6-1	製造例2-3	0.74
実施例2-15	7-1	製造例2-2	1.63
実施例2-16	8-1	製造例2-2	1.64
実施例2-17	9-1	製造例2-2	0.81
参考例2-1	11	—	2.60

[0528] 以上から、本発明により製造されたポリエステル樹脂を用いることにより、欠陥がないきれいな塗布膜が得られ、電気特性及び耐摩耗性に優れた電子写真感光体が提供できることを明らかとした。

[0529] (試験例3)

[エステルオリゴマーの製造]

製造例3-1 (エステルオリゴマー (3-1) の合成)

窒素置換した500mL 4つ口反応容器に、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン(7.00g)とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド(17.05g)を秤取り、ジクロロメタン(160mL)に溶解させた。続いて、トリエチルアミン(6.14g)とジクロロメタン(20mL)との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。5分攪拌を続けた後、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン(11.90g)と4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニル(2.00g)を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン(6.14g)とジクロロメタン(20mL)との混合溶

液を反応容器内へ20分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、0.1規定塩酸（170 mL）を添加し、30分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸（170 mL）にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水（170 mL）にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（3-1）を得た。

[0530] 実施例3-1（エステルオリゴマー（3-1）を使用したポリエステル樹脂（3-1）の製造）

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム（1.78 g）とH₂O（188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2, 3, 5-トリメチルフエノール（0.26 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.08 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L反応槽に移した。

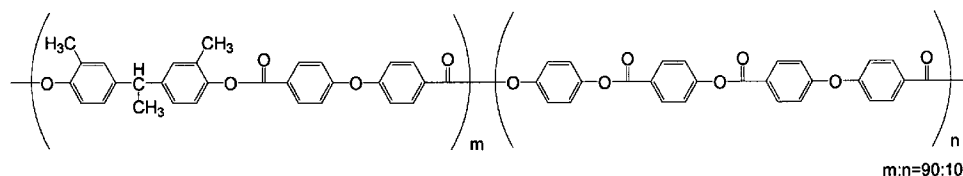
別途、製造例3-1で合成したエステルオリゴマー（3-1）（20.57 g）及びジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド（5.53 g）とジクロロメタン（135 mL）との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（179 mL）を加え、攪拌を9時間続けた。その後、攪拌を停止し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（235 mL）にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（235 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（180 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（3-1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（M_v）は51,000であった。ポリエステル樹脂（3-1）の構造式を以下に表す。

[0531] ポリエステル樹脂（3-1）

[0532] [化94]

[0533] [粘度平均分子量 (M_v) の測定]

ポリエステル樹脂をジクロロメタンに溶解し濃度 C が 6.00 g/L の溶液を調製した。溶媒（ジクロロメタン）の流下時間 t_0 が 136.16 秒のウベローデ型毛細管粘度計を用いて、 20.0°C に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間 t を測定した。以下の式に従って粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

$$[0534] \quad a = 0.438 \times \eta_{sp} + 1 \quad \eta_{sp} = t / t_0 - 1$$

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

$$\eta = b / a$$

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

[0535] 実施例 3-2（溶液重合法によるポリエステル樹脂（3-1）の製造）

窒素置換した 500 mL 4つ口反応容器に、1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン（ 3.43 g ）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（ 8.35 g ）を秤取り、ジクロロメタン（ 80 mL ）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（ 3.01 g ）とジクロロメタン（ 15 mL ）との混合溶液を $5 \sim 15^\circ\text{C}$ へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。5分攪拌を続けた後、1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン（ 5.83 g ）と4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニル（ 0.98 g ）を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン（ 3.29 g ）とジクロロメタン（ 15 mL ）との混合溶液を $10 \sim 20^\circ\text{C}$ へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。10分攪拌を続けた後、2,3,5-トリメチルフェノール（ 0.10 g ）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（ 4.40 g ）を反応容器へ

加えた。その後、トリエチルアミン（3.72 g）とジクロロメタン（50 mL）との混合溶液を0～10℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。室温へと昇温し30分攪拌を続けた後、ジクロロメタン（179 mL）を加え、攪拌を3時間続けた。

その後、0.1規定水酸化ナトリウム水溶液（280 mL）でアルカリ洗浄し、続いて、0.1規定塩酸水溶液（280 mL）にて酸洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（280 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（100 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（3-1）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は36,800であった。

[0536] 実施例3-3（溶液重合法によるポリエステル樹脂（3-2）の製造）

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器に1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン（3.46 g）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（8.43 g）を秤取り、ジクロロメタン（80 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（3.03 g）とジクロロメタン（15 mL）との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。5分攪拌を続けた後、1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エタン（3.29 g）、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（2.14 g）と4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニル（0.99 g）を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン（3.32 g）とジクロロメタン（15 mL）との混合溶液を10～20℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。10分攪拌を続けた後、2,3,5-トリメチルフェノール（0.03 g）とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（4.35 g）を反応容器へ加えた。その後、トリエチルアミン（3.76 g）とジクロロメタン（50 mL）との混合溶液を0～10℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。室温へと昇温し30分攪拌を続けた後、ジクロロメタン（220 mL）を加え

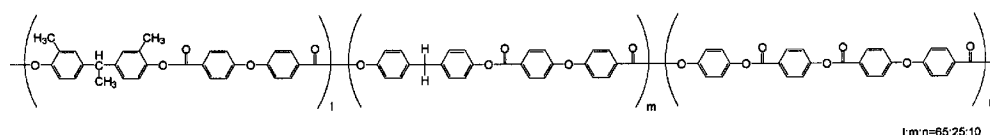
、攪拌を3時間続けた。

その後、0.1規定水酸化ナトリウム水溶液（280 mL）でアルカリ洗浄し、続いて、0.1規定塩酸水溶液（280 mL）にて酸洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（280 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（150 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（3-2）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は79,700であった。

[0537] ポリエステル樹脂（3-2）

[0538] [化95]



[0539] 比較例3-1（界面重合法によるポリエステル樹脂（3-1）の製造）

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム（4.13 g）と H_2O （188 mL）を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2,3,5-トリメチルフェノール（0.26 g）、BP-a（9.16 g）、4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニルエーテル（0.97 g）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.12 g）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L 反応槽に移した。

別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（12.75 g）とジクロロメタン（94 mL）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を20℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（156 mL）を加え、攪拌を9時間続けた。しかしながら、重合中に4-ヒドロキシ安息香酸4-ヒドロキシフェニルエーテルが加水分解され、ヒドロキノンとなり酸化され水層が茶色に変

色し、2価のフェノールが足りなくなったため、十分に伸長した重合体が得られなかった。

[0540] <感光体シートの作製>

[実施例3-4]

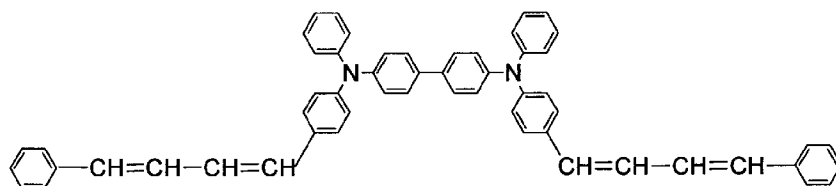
10質量部のオキシチタニウムフタロシアニンと、150質量部の4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノンとを混合し、サンドグラインドミルにて粉碎分散処理を行い顔料分散液を製造した。尚、オキシチタニウムフタロシアニンは、CuK α 線によるX線回折においてブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 、 27.1° に強い回折ピークを表す。この顔料分散液に、ポリビニルブチラル（電気化学工業株式会社製、商品名デンカブチラル#6000C）の5質量%1,2-ジメトキシエタン溶液を50質量部、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド株式会社製、商品名PKHH）の5質量%1,2-ジメトキシエタン溶液を50質量部混合し、更に、適量の1,2-ジメトキシエタンを加え、固形分濃度4.0%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を、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、乾燥後の膜厚が $0.4\mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥して電荷発生層を設けた。

[0541] 次に、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（CTM-1）を50質量部、実施例3-1で製造したポリエステル樹脂（3-1）を100質量部、酸化防止剤（イルガノックス1076）8質量部、レベリング剤としてシリコンオイル0.05質量部を、テトラヒドロフランとトルエンとの混合溶媒（テトラヒドロフラン80質量%、トルエン20質量%）640質量部に混合し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

[0542] 電荷輸送材（CTM-1）

[0543]

[化96]



[0544] この電荷輸送層形成用塗布液を上述の電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が $25\ \mu\text{m}$ となるようにアプリケーターを用いて塗布し、 125°C で 20 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。

[0545] [実施例 3-5]

ポリエステル樹脂 (3-1) を実施例 3-2 で製造したポリエステル樹脂 (3-1) に変えた以外は実施例 3-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0546] [実施例 3-6]

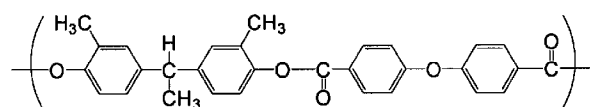
ポリエステル樹脂 (3-1) をポリエステル樹脂 (3-2) に変えた以外は実施例 3-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0547] [比較例 3-1]

ポリエステル樹脂 (3-1) を日本国特開 $2006-53549$ 号公報の実施例 6 に記載の方法により製造した以下に表す構造を有するポリエステル樹脂 (3-3) (粘度平均分子量 $36,200$) に変えた以外は実施例 3-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0548] ポリエステル樹脂 (3-3)

[0549] [化97]



[0550] [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 (1996 年)) 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。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表す。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3-1に表す。

[0551] [摩耗試験]

感光体フィルムを直径 10 cm の円状に切断しテーパー摩耗試験機 (東洋精機社製) 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、摩耗輪 $\text{CS}-10\text{ F}$ を用いて、荷重 500 g で 1000 回回転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3-1に表す。

[0552] [表3-1]

	ポリエステル樹脂 番号	重合方法	電気特性試験 (N/N)		摩耗試験 ($-mg$)
			$E_{1/2}$ ($\mu\text{ J}/\text{cm}^2$)	V_L ($-V$)	
実施例3-4	3-1	溶液重合 +界面重合	0.378	68	0.95
実施例3-5	3-1	溶液重合	0.372	63	0.89
実施例3-6	3-2	溶液重合	0.368	70	0.28
比較例3-2	3-3	界面重合	0.374	68	1.53

[0553] 以上から、本発明の特定のポリエステル樹脂を含有する電子写真感光体は

、電気特性に優れるだけでなく、耐摩耗性に非常に優れることを明らかとした。また、本発明のポリエステル樹脂は原料にエステル結合を有する低分子量の2価フェノールを使用しているが、溶液重合法や溶液重合法と界面重合法とを組み合わせることにより、簡便に製造可能かつ電子写真感光体の特性を満たすことができることを明らかとした。

[0554] (試験例4)

[エステルオリゴマーの製造]

オリゴマー製造例4-1 (エステルオリゴマー(4-1)の製造)

窒素置換した300mL 4つ口反応容器にレゾルシノール(3.00g)(以下、BP-1)、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,メチルフェニル)エタン(13.20g)(以下、BP-2)とジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド(以下、AC-1)(16.08g)を秤取り、ジクロロメタン(90mL)に溶解させた。続いて、トリエチルアミン(11.58g)とジクロロメタン(45mL)との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水(100mL)を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸(100mL)にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水(100mL)にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー(4-1)を得た。

[0555] オリゴマー製造例4-2 (エステルオリゴマー(4-2)の製造)

窒素置換した300mL 4つ口反応容器にメチルヒドロキノン(3.00g)(以下、BP-3)、BP-2(11.71g)とAC-1(14.26g)を秤取り、ジクロロメタン(90mL)に溶解させた。続いて、トリエチルアミン(10.28g)とジクロロメタン(30mL)との混合溶液を0~5℃へ冷却した反応容器内へ30分かけて滴下した。1時間攪拌を続けた後、脱塩水(100mL)を添加し、10分攪拌した。攪拌後、有機層を分離し、この有機層を0.1規定塩酸(100mL)にて洗浄を2回行い、さらに、脱塩水(100mL)にて洗浄を2回行った。その後、濃縮、乾

燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（４－２）を得た。

[0556] オリゴマー製造例４－３（エステルオリゴマー（４－３）の合成）

窒素置換した３００ｍＬ４つ口反応容器に１，６－ジヒドロキシナフタレン（４．００ｇ）（以下、ＢＰ－４）、ＢＰ－２（１２．１０ｇ）とＡＣ－１（１４．７４ｇ）を秤取り、ジクロロメタン（８０ｍＬ）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（１０．６２ｇ）とジクロロメタン（４５ｍＬ）との混合溶液を０～５℃へ冷却した反応容器内へ３０分かけて滴下した。１時間撹拌を続けた後、脱塩水（１００ｍＬ）を添加し、１０分撹拌した。撹拌後、有機層を分離し、この有機層を０．１規定塩酸（１００ｍＬ）にて洗浄を２回行い、さらに、脱塩水（１００ｍＬ）にて洗浄を２回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（４－３）を得た。

[0557] オリゴマー製造例４－４（エステルオリゴマー（４－４）の製造）

窒素置換した３００ｍＬ４つ口反応容器に１，５－ジヒドロキシナフタレン（１．５０ｇ）（以下、ＢＰ－５）、ＢＰ－２（１２．８６ｇ）とＡＣ－１（１２．２８ｇ）を秤取り、ジクロロメタン（８０ｍＬ）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（８．８４ｇ）とジクロロメタン（４０ｍＬ）との混合溶液を０～５℃へ冷却した反応容器内へ３０分かけて滴下した。１時間撹拌を続けた後、脱塩水（１００ｍＬ）を添加し、１０分撹拌した。撹拌後、有機層を分離し、この有機層を０．１規定塩酸（１００ｍＬ）にて洗浄を２回行い、さらに、脱塩水（１００ｍＬ）にて洗浄を２回行った。その後、濃縮、乾燥して分子末端にフェノール基を有するエステルオリゴマー（４－４）を得た。

[0558] [ポリエステル樹脂の製造]

ポリエステル製造例４－１（ポリエステル樹脂（４－１）の製造）

５００ｍＬビーカーに水酸化ナトリウム（１．５７ｇ）と H_2O （１８８ｍｌ）を秤取り、撹拌しながら溶解させた。そこに２，３，５－トリメチルフ

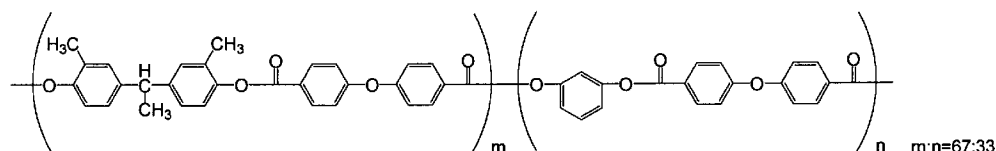
エノール（０．２１ｇ）、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（０．１１ｇ）を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を１Ｌ反応槽に移した。

別途、オリゴマー製造例４－１で合成したエステルオリゴマー（４－１）（１６．１３ｇ）及びＡＣ－１（４．８７ｇ）とジクロロメタン（１０７ｍＬ）との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を２０℃に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を１時間かけて滴下した。さらに１時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（１６６ｍＬ）を加え、攪拌を９時間続けた。その後、攪拌を停止し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（２０５ｍＬ）にて洗浄を３回行い、さらに、脱塩水（２０５ｍＬ）にて洗浄を２回行った。洗浄後の有機層にジクロロメタン（１００ｍＬ）を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂（４－１）を得た。得られたポリエステルの粘度平均分子量（ M_v ）は４４，２００であった。ポリエステル樹脂（４－１）の構造式を以下に示す。

[0559] ポリエステル樹脂（４－１）

[0560] [化98]



[0561] [粘度平均分子量（ M_v ）の測定]

ポリエステル樹脂をジクロロメタンに溶解し濃度 C が６．００ｇ／Ｌの溶液を調製した。溶媒（ジクロロメタン）の流下時間 t_0 が１３６．１６秒のウベローデ型毛細管粘度計を用いて、２０．０℃に設定した恒温水槽中で試料溶液の流下時間 t を測定した。以下の式に従って粘度平均分子量（ M_v ）を算出した。

[0562] $a = 0.438 \times \eta_{sp} + 1$ $\eta_{sp} = t / t_0 - 1$

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

$$\eta = b / a$$

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

[0563] ポリエステル製造例 4-2 (ポリエステル樹脂 (4-2) の製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (1.55 g) と H₂O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.21 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.11 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

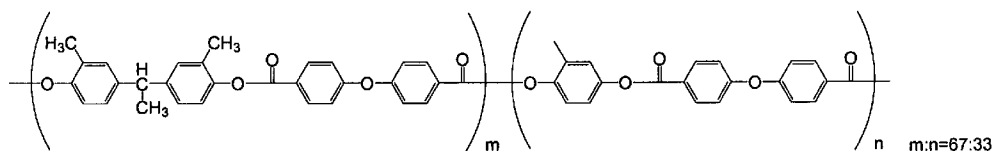
別途、オリゴマー製造例 4-2 で合成したエステルオリゴマー (4-2) (16.18 g) 及び AC-1 (4.81 g) とジクロロメタン (107 mL) との混合溶液を滴下ポート内に移した。

反応槽の外温を 20℃ に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (166 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。その後、攪拌を停止し 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 (205 mL) にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩水 (205 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (100 mL) を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (4-2) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 54,200 であった。ポリエステル樹脂 (4-2) の構造式を以下に示す。

[0564] ポリエステル樹脂 (4-2)

[0565] [化99]



[0566] ポリエステル製造例 4-3 (ポリエステル樹脂 (4-3) の製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (1.52 g) と H_2O (188 mL) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.24 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.11 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

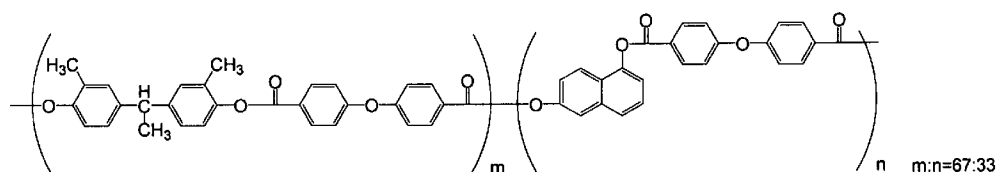
別途、オリゴマー製造例 4-3 で合成したエステルオリゴマー (4-3) (16.22 g) 及び AC-1 (4.70 g) とジクロロメタン (107 mL) との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を 20°C に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (176 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。その後、攪拌を停止し 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 (210 mL) にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩水 (210 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (100 mL) を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (4-3) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 39,000 であった。ポリエステル樹脂 (4-3) の構造式を以下に示す。

[0567] ポリエステル樹脂 (4-3)

[0568] [化100]



[0569] ポリエステル製造例 4-4 (ポリエステル樹脂 (4-4) の製造)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (1.47 g) と H_2O (188 mL)

1) を秤取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.25 g)、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.11 g) を添加し、攪拌溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。

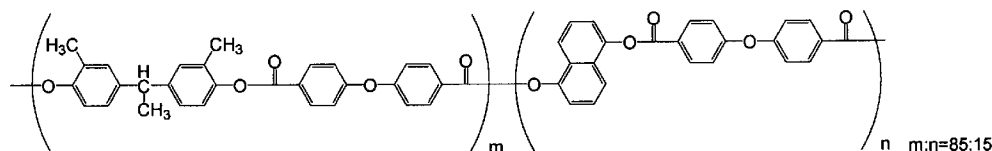
別途、オリゴマー製造例 4-4 で合成したエステルオリゴマー (4-4) (16.32 g) 及び AC-1 (4.56 g) とジクロロメタン (107 mL) との混合溶液を滴下ロート内に移した。

反応槽の外温を 20℃ に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 1 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (176 mL) を加え、攪拌を 9 時間続けた。その後、攪拌を停止し 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 (210 mL) にて洗浄を 3 回行い、さらに、脱塩水 (210 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン (100 mL) を加えて希釈し、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、乾燥して目的のポリエステル樹脂 (4-4) を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は 41,300 であった。ポリエステル樹脂 (4-4) の構造式を以下に示す。

[0570] ポリエステル樹脂 (4-4)

[0571] [化101]



[0572] ポリエステル製造例 4-5 (ポリエステル樹脂 (4-5) の製造)

窒素置換した 1000 mL 4 つ口反応容器に BP-2 (13.89 g)、2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.067 g) 及び AC-1 (24.33 g) を秤取り、ジクロロメタン (120 mL) に溶解させた。続いて、トリエチルアミン (11.60 g) とジクロロメタン (30 mL) との混合

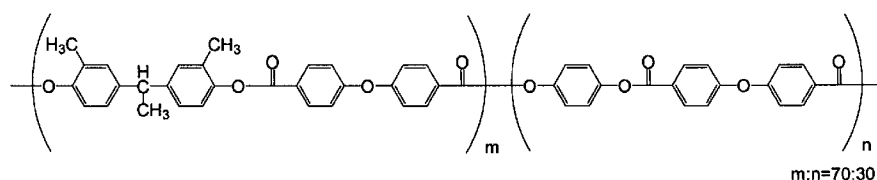
溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分攪拌を続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて上記反応容器内へ、ハイドロキノン（以下、BP-6）（2.71 g）を加えた。その後、トリエチルアミン（6.13 g）とジクロロメタン（50 mL）との混合溶液を反応容器内へ5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応内温を15～23℃に保ちながら、0.5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（230 mL）で希釈した後、さらに0.5時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン（230 mL）でさらに希釈した後、4時間攪拌を行った。その後、脱塩水（490 mL）にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸（490 mL）にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（490 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（300 mL）を加えて希釈し、メタノール（4000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（4-5）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は55,000であった。ポリエステル樹脂（4-5）の構造式を以下に表す。

[0573] ポリエステル樹脂（4-5）

[0574] [化102]



[0575] ポリエステル製造例4-6（ポリエステル樹脂（4-6）の合成）

窒素置換した500 mL 4つ口反応容器にBP-2（7.63 g）、2,3,5-トリメチルフェノール（0.092 g）及びAC-1（13.42 g）を秤取り、ジクロロメタン（80 mL）に溶解させた。続いて、トリエチルアミン（6.42 g）とジクロロメタン（20 mL）との混合溶液を5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下し、その後10分攪拌を

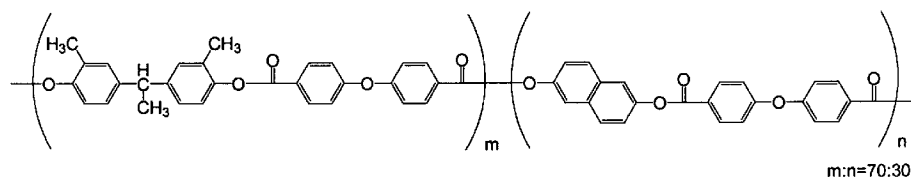
続けることによりエステルオリゴマーを生成させた。

続いて上記反応容器内へ、2, 6-ジヒドロキシナフタレン（以下、BP-7）（2.16 g）を加えた。その後、トリエチルアミン（3.41 g）とジクロロメタン（30 mL）との混合溶液を反応容器内へ5～15℃へ冷却した反応容器内へ20分かけて滴下した。反応内温を15～23℃に保ちながら、0.5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（90 mL）で希釈した後、さらに0.5時間攪拌を行った。続いてジクロロメタン（80 mL）でさらに希釈した後、4時間攪拌を行った。その後、脱塩水（200 mL）にて洗浄を行い、続いて0.2規定塩酸（200 mL）にて洗浄を3回行い、さらに、脱塩水（200 mL）にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層にジクロロメタン（150 mL）を加えて希釈し、メタノール（2000 mL）に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的のポリエステル樹脂（4-6）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は40,700であった。ポリエステル樹脂（4-6）の構造式を以下に表す。

[0576] ポリエステル樹脂（4-6）

[0577] [化103]



[0578] ポリエステル製造例4-7（ポリエステル樹脂（4-7）の合成）

ポリエステル製造例4-6における2, 6-ジヒドロキシナフタレン（BP-7）を2, 7-ジヒドロキシナフタレン（以下、BP-8）に代えた以外はポリエステル製造例4-6と同様に実施し、ポリエステル樹脂（4-7）を得た。得られたポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は35,500であった。ポリエステル樹脂（4-7）の構造式を以下に表す。

[0579] ポリエステル樹脂（4-7）

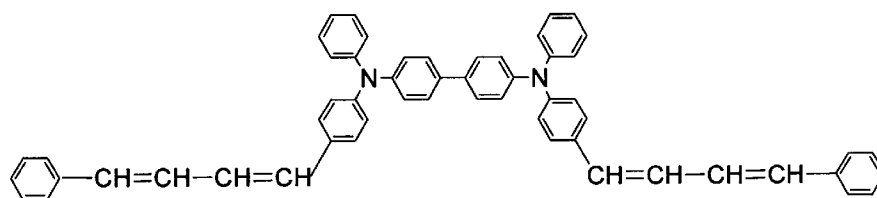
[0580]

この顔料分散液に、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）の5質量%1, 2-ジメトキシエタン溶液を50質量部、フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド株式会社製、商品名PKHH）の5質量%1, 2-ジメトキシエタン溶液を50質量部混合し、更に、適量の1, 2-ジメトキシエタンを加え、固形分濃度4.0%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を、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、乾燥後の膜厚が0.4 μm になるように塗布、乾燥して電荷発生層を設けた。

次に、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（CTM-1）を50質量部、ポリエステル樹脂（4-1）を100質量部、酸化防止剤（イルガノックス1076）8質量部、レベリング剤としてシリコンオイル0.05質量部を、テトラヒドロフランとトルエンとの混合溶媒（テトラヒドロフラン80質量%、トルエン20質量%）640質量部に混合し、電荷輸送層形成用塗布液を調製した。

[0583] 電荷輸送材（CTM-1）

[0584] [化105]



[0585] この電荷輸送層形成用塗布液を上述の電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が25 μm となるようにアプリケーションナーを用いて塗布し、125℃で20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。

[0586] [実施例4-2]

ポリエステル樹脂（4-1）をポリエステル樹脂（4-2）に変えた以外は実施例4-1と同様にして、感光体シートを作製した。

[0587] [実施例 4-3]

ポリエステル樹脂 (4-1) をポリエステル樹脂 (4-3) に変えた以外は実施例 4-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0588] [実施例 4-4]

ポリエステル樹脂 (4-1) をポリエステル樹脂 (4-4) に変えた以外は実施例 4-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0589] [実施例 4-5]

ポリエステル樹脂 (4-1) をポリエステル樹脂 (4-5) に変えた以外は実施例 4-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0590] [実施例 4-6]

ポリエステル樹脂 (4-1) をポリエステル樹脂 (4-6) に変えた以外は実施例 4-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0591] [実施例 4-7]

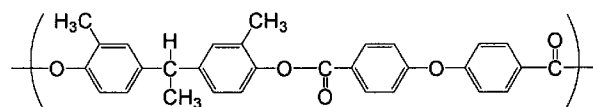
ポリエステル樹脂 (4-1) をポリエステル樹脂 (4-7) に変えた以外は実施例 4-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0592] [比較例 4-1]

ポリエステル樹脂 (4-1) を日本国特開 2006-53549 号公報の実施例 6 に記載の方法により製造した以下に表す構造を有するポリエステル樹脂 (4-9) (粘度平均分子量 36,200) に変えた以外は実施例 4-1 と同様にして、感光体シートを作製した。

[0593] ポリエステル樹脂 (4-9)

[0594] [化106]



[0595] [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 (1996 年)) 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。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4-1に示す。

[0596] [表4-1]

	ポリエステル樹脂			電気特性試験 (N/N)	
	番号	重合方法	使用ビスフェノール (モル比)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{ J}/\text{cm}^2$)	V_L ($-V$)
実施例4-1	4-1	溶液重合 +界面重合	BP-2:BP-1= 67:33	0.351	61
実施例4-2	4-2	溶液重合 +界面重合	BP-2:BP-3= 67:33	0.375	105
実施例4-3	4-3	溶液重合 +界面重合	BP-2:BP-4= 67:33	0.350	59
実施例4-4	4-4	溶液重合 +界面重合	BP-2:BP-5= 85:15	0.358	46
実施例4-5	4-5	溶液重合	BP-2:BP-6= 70:30	0.351	46
実施例4-6	4-6	溶液重合	BP-2:BP-7= 70:30	0.398	90
実施例4-7	4-7	溶液重合	BP-2:BP-8= 70:30	0.383	74
比較例4-1	4-9	界面重合	BP-2=100	0.383	70

[0597] [摩耗試験]

感光体フィルムを直径 10 cm の円状に切断しテーパー摩耗試験機（東洋精機社製）により、摩耗評価を行った。試験条件は、25℃、50%RHの雰囲気下、摩耗輪CS-10Fを用いて、荷重500gで1000回転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4-2に表す。

[0598] [表4-2]

	ポリエステル 樹脂番号	摩耗試験 (-mg)
実施例4-2	4-2	2.41
実施例4-3	4-3	2.42
実施例4-5	4-5	1.39
実施例4-6	4-6	1.63
実施例4-7	4-7	1.64
比較例4-1	4-9	2.60

[0599] 以上から、本発明の特定のポリエステル樹脂を含有する電子写真感光体は、電気特性に優れるだけでなく、耐摩耗性に非常に優れることを明らかとした。また、本発明のポリエステル樹脂は酸化しやすい2価フェノールを使用し製造しているが、溶液重合法または溶液重合法と界面重合法とを組み合わせることにより、簡便に製造可能かつ電子写真感光体の特性を満たすことができることを明らかとした。

[0600] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015年3月23日付で出願された日本特許出願（特願2015-060011）、2015年3月26日付で出願された日本特許出願（特願2015-064865）、2015年10月28日付で出願された日本特許出願（特願2015-212163）、および2015年11月30日付で出願された日本特許出願（特願2015-2333

０４）に基づいており、その全体が引用により援用される。

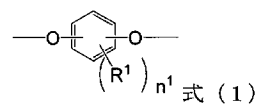
符号の説明

- [0601] 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

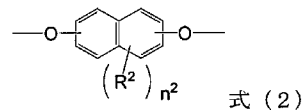
[請求項1] 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層は、2価フェノール残基および2価カルボン酸残基からなるポリエステル樹脂を含有し、前記2価フェノール残基が、下記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び下記式(4)で表される2価フェノール残基を含むことを特徴とする電子写真感光体。

[化1]



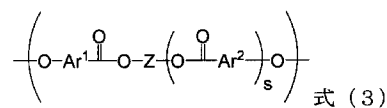
(式(1)中、R¹は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、n¹は0～4の整数である。)

[化2]



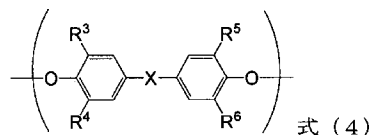
(式(2)中、R²は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、n²は0～6の整数である。)

[化3]



(式(3)中、Ar¹、Ar²は、それぞれ独立に炭素数6～16の置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Zは、置換基を有してもよいアリーレン基であり、sは0又は1の整数である。)

[化4]

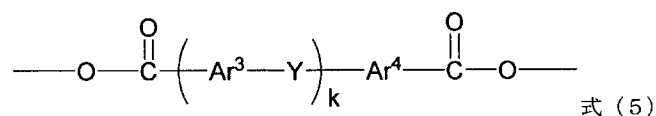


(式(4)中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表す。 X は、単結合、 $-\text{C}(\text{R}^7)(\text{R}^8)-$ 、 O 、 CO 、又は S を表す。また R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は、 R^7 及び R^8 は、 R^7 と R^8 とが結合して形成される炭素数5～10のシクロアルキリデン基を表す。)

[請求項2] 前記ポリエステル樹脂の全2価フェノール残基に対して、前記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基が5～80モル%である、請求項1に記載の電子写真感光体。

[請求項3] 前記ポリエステル樹脂の2価カルボン酸残基が、下記式(5)で表される2価カルボン酸残基である、請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

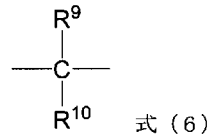
[化5]



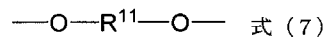
(式(5)中、 Ar^3 、 Ar^4 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。 Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、式(6)で表される構造、又は式(7)で表される構造を有する2価の有機残基を表す。式(6)中の R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、若しくはアリール基、又は R^9 と R^{10} とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を表す。さらに、式(7)中、 R^{11} は、アルキレン基、アリーレン基、又は式(8)で表される

基であり、式（８）中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、 Ar^5 はアリーレン基を表す。 k は０～５の整数を表す。）

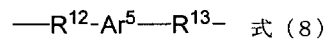
[化6]



[化7]



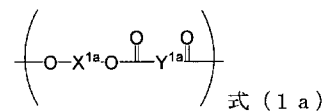
[化8]



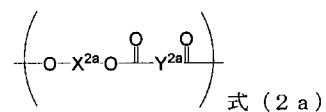
[請求項4]

下記式（１ a）で表される繰返し単位および下記式（２ a）で表される繰返し単位を含むポリエステル樹脂の製造方法であって、該ポリエステル樹脂は下記式（４ a₁）で表される２価フェノールおよび下記式（５ a）で表されるジカルボン酸クロライドから得られるエステルオリゴマーを重合させて得られ、該エステルオリゴマー中の下記式（５ a）で表されるジカルボン酸クロライドモノマー残存量が下記式（６ a）を満たすことを特徴としたポリエステル樹脂の製造方法。

[化9]



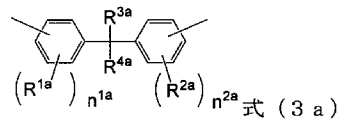
[化10]



（式（１ a）中、 X^{1a} は、下記式（３ a）で表される２価の基であり、 Y^{1a} は、２価の基である。式（２ a）中、 X^{2a} は、 X^{1a} とは同

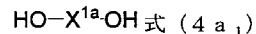
一ではない 2 価の芳香族を有する基である。Y^{2a}は、2 価の基である。)

[化11]

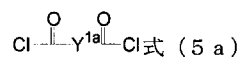


(式 (3 a) 中、R^{1a}、R^{2a}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシル基、置換されても良い芳香族基のいずれかを表し、n^{1a}、n^{2a}はそれぞれ 0 ~ 4 の整数である。R^{3a}、R^{4a}はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族基、または R^{3a}と R^{4a}が互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成する基のいずれかを表す。)

[化12]



[化13]



[数1]

$$\frac{\text{残存ジカルボン酸クロライドモノマー(モル)}}{\text{仕込みジカルボン酸クロライドモノマー(モル)}} \leq 0.20 \quad \text{式 (6 a)}$$

[請求項5] ポリエステル樹脂の製造方法であって、少なくとも 1 種類のエステルオリゴマーを原料とし、界面重合法により重合することを特徴とする、ポリエステル樹脂の製造方法。

[請求項6] 前記エステルオリゴマーが、溶液重合法又は熔融重合法により得られることを特徴とする、請求項 5 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

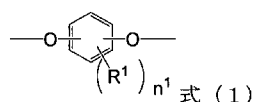
[請求項7] 前記ポリエステル樹脂は、2 価フェノール残基および 2 価カルボン

酸残基を重合することにより得られ、前記2価フェノール残基が、前記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び前記式(4)で表される2価フェノール残基を含む請求項4～6のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

[請求項8]

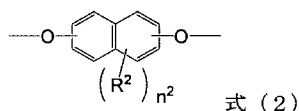
2価フェノール残基および2価カルボン酸残基からなるポリエステル樹脂であって、前記2価フェノール残基が、下記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び下記式(4)で表される2価フェノール残基を含むことを特徴とするポリエステル樹脂。

[化14]



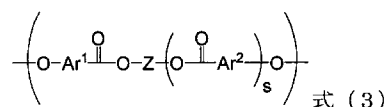
(式(1)中、R¹は水素原子、炭素数1～20の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、置換されてもよい芳香族基、ハロゲン基のいずれかを表し、n¹は0～4の整数である。)

[化15]



(式(2)中、R²は水素原子、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、ハロゲン基のいずれかを表し、n²は0～6の整数である。)

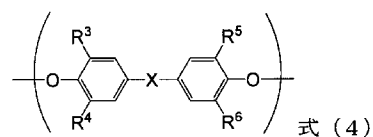
[化16]



(式(3)中、Ar¹、Ar²は、それぞれ独立に炭素数6～16の置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Zは、置換基を有し

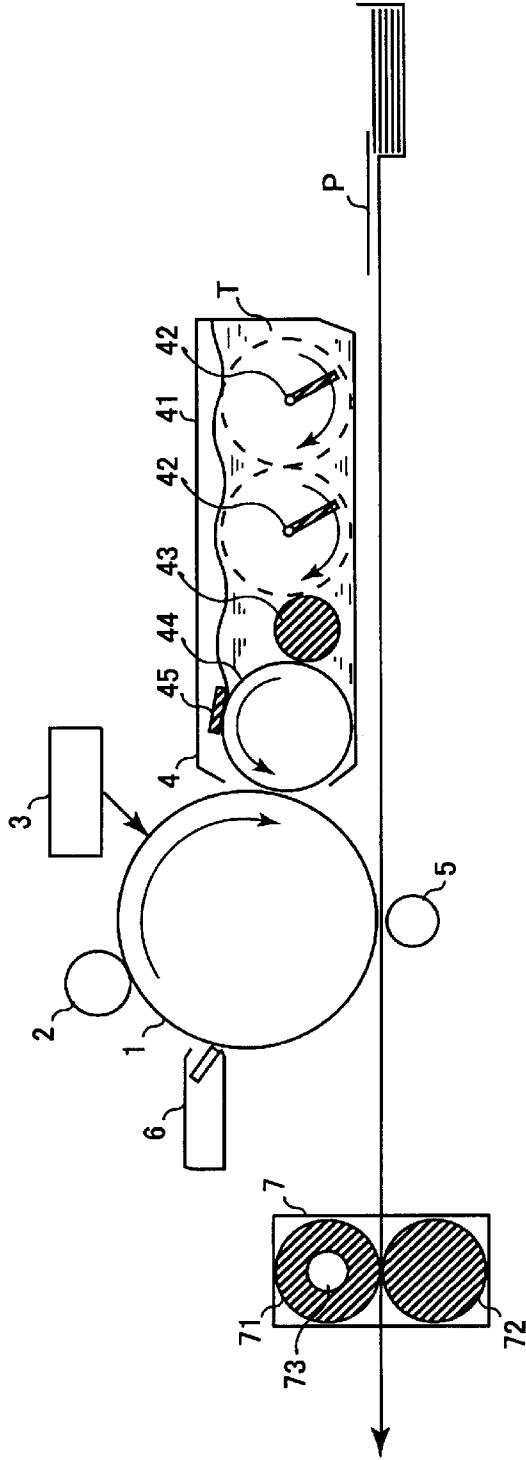
てもよいアリーレン基であり、 s は 0 又は 1 の整数である。)

[化17]



(式 (4) 中、 $R^3 \sim R^6$ 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、ハロゲン基のいずれかを表す。 X は、単結合、 $-CR^7R^8-$ 、 O 、 CO 、又は S を表す。また R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は、 R^7 及び R^8 は、 R^7 と R^8 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を表す。)

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/12(2006.01)i, C08G64/00(2006.01)i, G03G5/05(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)

C08G63/12, C08G64/00, G03G5/05

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2002-311608 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 October 2002 (23.10.2002), claim 1; paragraphs [0022] to [0025], [0057] to [0081] (Family: none)	1-3, 8 4, 7
X Y A	JP 2003-119262 A (Bayer AG.), 23 April 2003 (23.04.2003), claim 1; paragraphs [0012], [0066] to [0067] & US 2003/0139564 A1 paragraphs [0051], [0107] to [0108]; claim 1 & EP 1300431 A2	5-6 4, 7 1-3, 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
09 June 2016 (09.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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/JP2016/059263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2009/128325 A1 (Nitto Denko Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0016] to [0041], [0075] to [0090] & US 2011/0013278 A1 paragraphs [0033] to [0073], [0144] to [0169] & JP 2009-256456 A	8 4, 7 1-3, 5-6
X Y A	JP 2010-83986 A (Unitika Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0007], [0031] to [0032] (Family: none)	8 4, 7 1-3, 5-6
Y	JP 2007-84650 A (Fujifilm Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraph [0071] (Family: none)	4, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059263

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059263

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-3

Document 1 sets forth a electrophotographic photosensitive body which is provided with a photosensitive layer containing a polyester resin that satisfies the conditions set forth in claims 1-3 of the present application with respect to the material composition. Consequently, the invention of claims 1-3 is not novel over document 1, and thus does not have a special technical feature.

Consequently, the inventions of claims 1-3 are classified into Invention 1.

(Invention 2) claims 4 and 7

It is not considered that the inventions of claims 4 and 7 have a technical feature same as or corresponding to claim 1 classified into Invention 1.

Further, the inventions of claims 4 and 7 are not considered to have a technical relationship with the invention of claim 1, and claims 4 and 7 are not considered to have an inventive relationship with claim 1.

In addition, claims 4 and 7 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claims 4 and 7 cannot be classified into Invention 1.

In addition, since claims 4 and 7 have a special technical feature that is "a method for producing a polyester resin that contains a repeating unit represented by formula (1a) and a repeating unit represented by formula (2a), which is characterized in that: the polyester resin is obtained by polymerizing an ester oligomer that is obtained from a divalent phenol represented by formula (4a1) and a dicarboxylic acid chloride represented by formula (5a); and the residual amount of the dicarboxylic acid chloride monomer represented by formula (5a) in the ester oligomer satisfies formula (6a)", claims 4 and 7 are placed in Invention 2.

(Invention 3) claims 5 and 6

(1) The inventions of claims 5 and 6 are not considered to have a technical feature which is same as or corresponding to claim 1 classified into Invention 1.

Further, the inventions of claims 5 and 6 are not considered to have a technical relationship with the invention of claim 1, and claims 5 and 6 are not considered to have an inventive relationship with claim 1.

In addition, claims 5 and 6 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claims 5 and 6 cannot be classified into Invention 1.

(2) The inventions of claims 5 and 6 are not considered to have a technical feature which is same as or corresponding to claim 4 classified into Invention 2.

Further, the inventions of claims 5 and 6 are not considered to have a technical relationship with the invention of claim 4, and claims 5 and 6 are not considered to have an inventive relationship with claim 4.

In addition, claims 5 and 6 have no relationship such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 2.

Consequently, claims 5 and 6 cannot be classified into Invention 2.

(Continued to next extra sheet)

(3) In addition, since claims 5 and 6 have a special technical feature that is "a method for producing a polyester resin, which is characterized by using at least one ester oligomer as a starting material and by being polymerized by an interfacial polymerization method", claims 5 and 6 are placed in Invention 3.

(Invention 4) claim 8

(1) Claim 8 and claim 1 in Invention 1 have a common technical feature that is "a polyester resin which is composed of a divalent phenol residue and a divalent carboxylic acid residue, and which is characterized in that the divalent phenol residue contains at least one divalent phenol residue selected from the group of divalent phenol residues represented by formulae (1)-(3) and a divalent phenol residue represented by formula (4)".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1, 3 and 4.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Further, claim 8 is not dependent on claim 1.

In addition, claim 8 has no relationship such that said claim 8 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 8 cannot be classified into Invention 1.

(2) It is not considered that claim 8 has a technical feature same as or corresponding to claim 4 classified into Invention 2.

Further, the invention of claim 8 is not considered to have a technical relationship with the invention of claim 4, and claim 8 is not considered to have an inventive relationship with claim 4.

In addition, claim 8 has no relationship such that said claim 8 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 2.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Consequently, claim 8 cannot be classified into Invention 2.

(3) It is not considered that claim 8 has a technical feature which is same as or corresponding to claim 5 classified into Invention 3.

Further, the invention of claim 8 is not considered to have a technical relationship with the invention of claim 5, and claim 8 is not considered to have an inventive relationship with claim 5.

In addition, claim 8 has no relationship such that said claim 8 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 3.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Consequently, claim 8 cannot be classified into Invention 3.

(4) Claim 8 cannot be classified into Inventions 1-3 as said above, and is therefore classified into Invention 4.

The invention of claim 7 is unclear.

Although claim 7 sets forth "the group of divalent phenol residues represented by formulae (1)-(3)", "a group of divalent phenol residues represented by formulae (1)-(3)" is not set forth in advance in claims 4-6 on which claim 7 is dependent.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059263

Consequently, it is not clear what kind of structure "the group of divalent phenol residues represented by formulae (1)-(3)" has in claim 7.

Therefore, since a meaningful search cannot be carried out with respect to any optional compound of which the structure is not specified, it has been decided not to carry out a search on said compound.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G63/12(2006.01)i, C08G64/00(2006.01)i, G03G5/05(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. C08G63/12, C08G64/00, G03G5/05

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	JP 2002-311608 A（三菱化学株式会社）2002.10.23, [請求項1], [0022]-[0025], [0057]-[0081]（ファミリーなし）	1-3, 8 4, 7
X Y A	JP 2003-119262 A（バイエル アクチュエンゲゼルシャフト） 2003.04.23, [請求項1], [0012], [0066]-[0067] & US 2003/0139564 A1（[0051], [0107]-[0108], Claim 1） & EP 1300431 A2	5-6 4, 7 1-3, 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

09.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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）

高松 大

2H

3310

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 Y A	WO 2009/128325 A1 (日東電工株式会社) 2009. 10. 22, [0016]-[0041], [0075]-[0090] & US 2011/0013278 A1 ([0033]-[0073], [0144]-[0169]) & JP 2009-256456 A	8 4, 7 1-3, 5-6
X Y A	JP 2010-83986 A (ユニチカ株式会社) 2010. 04. 15, [0007], [0031]-[0032] (ファミリーなし)	8 4, 7 1-3, 5-6
Y	JP 2007-84650 A (富士フイルム株式会社) 2007. 04. 05, [0071] (ファミリーなし)	4, 7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（特別ページ参照）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(発明 1) 請求項 1 乃至 3

文献 1 には、材料組成について本願請求項 1 乃至 3 に記載の条件を満足するポリエステル樹脂を含有する感光層を具備する電子写真感光体が記載されており、請求項 1 乃至 3 に係る発明は、文献 1 により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項 1 乃至 3 に係る発明を発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 4 及び 7

請求項 4 及び 7 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項 1 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。また、請求項 4 及び 7 に係る発明は、請求項 1 に係る発明と技術的関連性があるとは認められず、請求項 4 及び 7 が請求項 1 に対して発明の連関性を有しているとは認められない。さらに、請求項 4 及び 7 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項 4 及び 7 は発明 1 に区分できない。そして、請求項 4 及び 7 は、「式 (1 a) で表される繰返し単位および下記式 (2 a) で表される繰返し単位を含むポリエステル樹脂の製造方法であって、該ポリエステル樹脂は下記式 (4 a 1) で表される 2 価フェノールおよび下記式 (5 a) で表されるジカルボン酸クロライドから得られるエステルオリゴマーを重合させて得られ、該エステルオリゴマー中の下記式 (5 a) で表されるジカルボン酸クロライドモノマー残存量が下記式 (6 a) を満たすことを特徴としたポリエステル樹脂の製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 5 及び 6

(1) 請求項 5 及び 6 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項 1 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。また、請求項 5 及び 6 に係る発明は、請求項 1 に係る発明と技術的関連性があるとは認められず、請求項 5 及び 6 が請求項 1 に対して発明の連関性を有しているとは認められない。さらに、請求項 5 及び 6 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項 5 及び 6 は発明 1 に区分できない。

(2) 請求項 5 及び 6 に係る発明は、発明 2 に区分された請求項 4 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。また、請求項 5 及び 6 に係る発明は、請求項 4 に係る発明と技術的関連性があるとは認められず、請求項 5 及び 6 が請求項 4 に対して発明の連関性を有しているとは認められない。さらに、請求項 5 及び 6 は、発明 2 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項 5 及び 6 は発明 2 に区分できない。

(3) そして、請求項 5 及び 6 は、「ポリエステル樹脂の製造方法であって、少なくとも 1 種類のエステルオリゴマーを原料とし、界面重合法により重合することを特徴とする、ポリエステル樹脂の製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 3 に区分する。

(続く)

(発明4) 請求項8

(1) 請求項8は、発明1に区分された請求項1と、「2価フェノール残基および2価カルボン酸残基からなるポリエステル樹脂であって、前記2価フェノール残基が、下記式(1)～式(3)で表される2価フェノール残基群より選ばれる少なくとも一つの2価フェノール残基、及び下記式(4)で表される2価フェノール残基を含むことを特徴とするポリエステル樹脂」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1、3、4の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。さらに、請求項8は、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項8は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項8は発明1に区分できない。

(2) 請求項8は、発明2に区分された請求項4と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。また、請求項8に係る発明は、請求項4に係る発明と技術的関連性があるとは認められず、請求項8が請求項4に対して発明の連関性を有しているとは認められない。さらに、請求項8は、発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。したがって、請求項8は発明2に区分できない。

(3) 請求項8は、発明3に区分された請求項5と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。また、請求項8に係る発明は、請求項5に係る発明と技術的関連性があるとは認められず、請求項8が請求項5に対して発明の連関性を有しているとは認められない。さらに、請求項8は、発明3に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。したがって、請求項8は発明3に区分できない。

(4) 以上より、請求項8は発明1～3に区分できないから、発明4に区分する。

請求項7に係る発明は明瞭でない。請求項7には、「式(1)～(3)で表される2価フェノール残基群」と記載されているが、請求項7が引用する請求項4乃至6において、当該記載以前に「式(1)～(3)で表される2価フェノール残基群」についての記載はない。したがって、請求項7において、「式(1)～(3)で表される2価フェノール残基群」とはどのような構造を有するものであるのか、不明確である。よって、構造が特定されない任意の化合物については、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。