

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5534796号
(P5534796)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 5/05 (2006.01)

G 0 3 G 5/05 1 0 2

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-284574 (P2009-284574)
 (22) 出願日 平成21年12月15日(2009.12.15)
 (65) 公開番号 特開2011-128234 (P2011-128234A)
 (43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)
 審査請求日 平成24年11月29日(2012.11.29)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 田中 大介
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 志賀 祐介
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ダイヤフラム弁を有するダイヤフラムポンプ、塗布槽および回収タンクを有する浸漬塗布装置を用いて、電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法において、該製造方法が、該ダイヤフラムポンプを用いて、該塗布槽と該回収タンクとの間で塗布液を連続的に循環させながら、該塗布液を被塗布体上に浸漬塗布することにより塗膜を形成する工程を有し、

該塗布液が、沸点が70 以下の溶剤を含有し、

該ダイヤフラム弁のポンプストロークが14.7mmの80～100%であり、

該ダイヤフラム弁の最高加速度を30mm/s²以下に制御することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項 2】

前記塗膜を形成する工程において、前記ダイヤフラムポンプの液流入口へ加圧して前記塗布液を送液する請求項1に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記塗布液の粘度が、200mPa・s以上1500mPa・s以下である請求項1または2に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記塗布液の粘度が、800mPa・s以上1500mPa・s以下である請求項3に記載の電子写真感光体の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真感光体の製造において、支持体上に中間層、感光層、保護層などの塗膜を形成する方法として、ロールコーター法、スプレー法、静電塗装法、浸漬塗布法などが挙げられる。このうち、浸漬塗布法は、円筒状、シームレスベルト状などの立体形状を有する電子写真感光体を製造するうえで有利な方法であるため、広く実施されている。この方法は、塗布液の入っている塗布槽および被塗布体の保持と昇降をさせる装置を用い、被塗布体を塗布槽内の塗布液に浸漬し、次いで適当な速さで引き上げることにより、被塗布体上に塗膜を形成するものである。

10

【0003】

この浸漬塗布法では、塗布液の粘度、固形分、引き上げ速度などの塗布条件を被塗布体に応じて適宜設定することによって所望の膜厚の塗膜が得られる。しかしながら、被塗布体を塗布槽内の塗布液に単に浸漬し、引き上げるだけでは、被塗布体の排除体積によって塗布液の液面が低下してしまい、形成される塗膜の上端の寸法精度が低下する場合がある。また、塗布液の液面は空気と接触しているため、塗布槽上部の内部に塗布液が被膜として付着し、やがてそれが剥がれて塗布液中に再混入することで塗布液が汚染されてしまう場合もある。さらに、塗布槽内の塗布液の液面近傍では、塗布液中の溶剤の揮発による塗布液の濃度変化が著しく、塗布槽の上下方向に塗布液の濃度勾配が生じ、塗膜のムラが生じる場合もある。このように、静置した塗布液を用いる浸漬塗布法では、上述のような不都合が生じることがあり、さらに大量生産の際には、この不都合がより顕著に現れることがある。

20

【0004】

そこで、塗布槽とは別に設けられた回収タンクとの間で塗布液を連続的に循環させた状態で浸漬塗布を行う方法が考案され、用いられてきた（特許文献1参照）。この方法は、図1に示すように、送液手段103を用いて塗布液を回収タンク102から塗布槽101の下部へ送液し、塗布槽の容量を越える塗布液はオーバーフローさせて回収タンクに戻る仕組みになっている。これによって塗布槽内の塗布液の液面の高さが一定に保たれ、さらに塗布槽内の塗布液の濃度が均一となる。送液手段としては、フィルター104による圧力抵抗の影響を受けることなく、安定した塗布液の流速を維持するため、通常、ダイヤフラムポンプなどの送液圧力の強いポンプ105が用いられる。ダイヤフラムポンプとは、ダイヤフラム弁を有するポンプである。

30

【0005】

浸漬塗布によって形成される塗膜の膜厚は、塗布液の粘度と塗布液に対する被塗布体の引き上げ速度によって決定される。近年の電子写真装置には、低ランニングコスト、高速化、高画質化が市場から求められており、それに用いられる電子写真感光体の感光層などの塗膜（特に熱可塑性樹脂を用いて形成された表面層（電荷輸送層など））に関しては、用いられる樹脂の高強度化、厚膜化が図られている。そのため、塗膜の塗布液は、高粘度化の一途を辿っている。また、電子写真装置の高画質化に伴い、わずかな塗布欠陥も出力画像の画像欠陥として現れやすくなっている。

40

【0006】

上述のように、従来、所望の膜厚の塗膜を形成するために、被塗布体の引き上げ速度を決定し、塗布槽における塗布液が常にオーバーフローできる吐出能力を持つポンプを選択し、塗布液を循環しながら浸漬塗布を行っていた。

【0007】

しかしながら、電子写真装置の高画質化が進んでいる近年、塗布液に巻き込まれたわずかな気泡が引き起こすわずかな画像欠陥が問題視されるようになってきた。特に、ポンプ

50

として定量的な送液が可能なダイヤフラムポンプを用いた場合、その機構上、ダイヤフラム弁でのキャピテーションが発生しやすいという課題がある。また、粘度が高い塗布液を用いた場合、一度塗布液に入り込んだ気泡が抜けず、画像欠陥を引き起こしてしまうという課題があった。また、長時間の生産を続けた場合、画像欠陥を引き起こす不良の発生率が高くなっていく傾向にある。

【0008】

これらを回避するために、ポンプを停止し、塗布液を静置するとすれば、生産性の低下が否めない。

【0009】

また、これらの課題を解決するために、塗布槽への送液にはポンプを用いない方法も考案されている。塗布槽への送液に用いないポンプであれば定量型のポンプでなくてもよい

10

ため、ダイヤフラムポンプを用いる必要性もなくなる。

【0010】

特許文献2には、図5に示すように、塗布槽501より高い位置に第三の槽である貯留槽508を設け、送液手段による脈動が塗布槽内にまで伝播しないよう、塗布液が貯留槽508内に送られる際に一度大気圧下に開放し、加圧状態を解除する方法が開示されている。この方法では、貯留槽508から塗布槽501への送液にはポンプを用いず、サイホンの原理に基づいた塗布液の重力のみを利用した送液方法とすることで、塗布槽501における塗布液の脈動を抑えている。この方法は、ポンプ503による脈動が塗布槽501内には及ばないという長所があるが、反面、次の欠点がある。第一に、塗布槽501内の塗布液の流速を一定に維持することが困難である。すなわち、塗布槽501内の塗布液の流速は、塗布槽501と貯留槽508との液面の高さの差の影響を受ける。そのため、塗布槽501内の塗布液が常時オーバーフローして塗布液の液面506が一定である場合、貯留槽508内の塗布液の液面の高さ507を安定させることが、塗布槽501内の塗布液の流速を安定させる必要条件となる。しかしながら、特許文献2に開示された方法の場合、被塗布体505を浸漬した際の被塗布体505による排除体積分の塗布液が一時に回収タンク502に送り込まれる。そのため、被塗布体505を引き上げた直後、貯留槽508内の塗布液の液面507は、被塗布体を浸漬する前に比べて下がってしまう。また、連続して浸漬塗布を行う場合、塗布液の消費や補充、塗布液の粘度を調整するための希釈溶剤の補充などによる塗布液総量の増減も、貯留槽508の液面507の高さを不安定にする要因となる。そのため、連続塗布において貯留槽508の液面507の高さを一定に維持して塗布槽501内の塗布液の流速を一定に維持するのは実質的に困難である。そして、連続して浸漬塗布を行って電子写真感光体を生産する場合は、形成される塗膜の膜厚の値に変動が生じやすくなるため、特許文献2に開示された方法は不向きである。

20

30

【0011】

特許文献2に開示された方法の第二の欠点として、塗布液が貯留槽508に入る前に加圧状態から大気圧下に解放される構成を採っているため、この部分で塗布液が空気を巻き込み、塗布液中に気泡が生じやすくなる。塗布液中の気泡は、塗布槽501に送られて被塗布体505に付着する可能性があり、塗布欠陥の要因となる。

【0012】

40

また、特許文献3には、特許文献2に開示された方法と同様に貯留槽が塗布槽より高所に位置しながら、特許文献2に開示された方法と異なり、塗布液が貯留槽に送られる際に大気圧下に開放されない構成の装置を用いた方法が開示されている。この方法においても、特許文献2に開示された方法と同様、貯留槽の液面の高さを一定に維持するのは困難であるため、塗布槽における塗布液の流速の安定性の観点からは十分とはいえない。

【0013】

また、特許文献4には、高低差を利用して塗布液を循環する方法が開示されている。この方法では、粘度が高い塗布液の流量を多くする場合、高低差をきわめて大きくする必要があり、高粘度の塗布液を用いる場合には、有効的な手法とはいえない。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開昭59-90667号公報

【特許文献2】特開平09-122551号公報

【特許文献3】特開平02-140751号公報

【特許文献4】特開2006-320791号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、ダイヤフラム弁を有するダイヤフラムポンプを用い、塗布槽と回収タンクとの間で塗布液を連続的に循環させながら、塗布液を被塗布体上に浸漬塗布することにより塗膜を形成する工程を有する電子写真感光体の製造方法において、気泡の発生が抑制され、気泡起因の画像欠陥の発生が抑制された電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、ダイヤフラム弁を有するダイヤフラムポンプ、塗布槽および回収タンクを有する浸漬塗布装置を用いて、電子写真感光体を製造する電子写真感光体の製造方法において、

該製造方法が、該ダイヤフラムポンプを用いて、該塗布槽と該回収タンクとの間で塗布液を連続的に循環させながら、該塗布液を被塗布体上に浸漬塗布することにより塗膜を形成する工程を有し、

20

該塗布液が、沸点が70 以下の溶剤を含有し、

該ダイヤフラム弁のポンプストロークが14.7mmの80～100%であり、

該ダイヤフラム弁の最高加速度を30mm/s²以下に制御することを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、上記気泡の発生が抑制され、気泡起因の画像欠陥の発生が抑制された電子写真感光体の製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】塗布槽への送液にポンプを用いた塗布液循環式の浸漬塗布装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明に用いられるダイヤフラムポンプの一例を示す概略図である。

【図3】塗布槽への送液にポンプを用いた塗布液循環式の浸漬塗布装置の一例を示す概略図である。

【図4】塗布槽への送液にポンプを用いた塗布液循環式の浸漬塗布装置の一例を示す概略図である。

【図5】貯留槽から塗布槽への送液にはポンプを用いない方法を用いた塗布液循環式の浸漬塗布装置の一例を示す概略図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に用いることのできる塗布液循環式の浸漬塗布装置の一例を図3に示す。305は被塗布体であり、その上部は不図時の昇降装置によって接続されている。301は被塗布体上に塗布液を浸漬塗布し、塗膜を形成するための塗布槽である。塗布槽301を常時オーバーフローしている塗布液は、配管を経て回収タンク302に移動する。回収タンク302への塗布液の移動は、配管を傾斜させ、回収タンク302内の塗布液の液面を塗布槽301のそれよりも低くなるように配置することで、塗布液の自重により行われるようになっている。配管の回収タンク302への接続位置は、回収タンク302内の塗布液の

50

液面の上部にすると塗布液が気泡を巻き込む恐れがあるため、回収タンク 302 の下部にすることが好ましい。

【0020】

回収タンク 302 の下部からは、ダイヤフラム弁を有するダイヤフラムポンプ 303 を用い、フィルター 304 を通して塗布槽 301 へ塗布液を送液するよう配管が配置されている。

【0021】

回収タンク 302 の容積は、100～300リットルが好適であり、配管の太さは、内径 20～80mm が好適である。

【0022】

回収タンク 302 には、加圧機構を有させることができる。加圧機構としては、ガスを流入させる手段が好ましい。ガスとしては、不活性ガスである窒素ガスやアルゴンガスが好ましい。図 3 には、加圧機構として、ガス流入口 306 と不活性ガスタンク 307 を図示している。

【0023】

フィルター 304 は、配置しても配置しなくてもよいが、塗布液に混入したゴミなどを除去するために、配置した方が好ましい。

【0024】

本発明において、ダイヤフラム弁の最高加速度を 30 mm/s^2 以下に制御することで、気泡の発生が抑制される理由は、以下のように推察している。

【0025】

ダイヤフラム弁を有するダイヤフラムポンプの一例を図 2 に示す。ダイヤフラム弁 201 が広がる際に、液流入口 202 からダイヤフラムポンプ内に塗布液が入り込む。そして、ダイヤフラム弁 201 が狭まる際に液流出口 203 から塗布液が吐出される。この塗布液が入り込む容積を一定に制御できることから、ダイヤフラムポンプは定量型ポンプとして機能する。

【0026】

ダイヤフラムポンプのダイヤフラム弁は、通常、時間軸に対して、サイン波の形状で位相をとるように作動する。

【0027】

しかしながら、粘度が高い塗布液を送液する場合、ダイヤフラム弁の一瞬の動きに追従しきれずに、ダイヤフラム弁と塗布液との間に負圧が発生してしまうことがある。この負圧により塗布液が沸騰すると、塗布液中に気泡が発生してしまう。このため、ダイヤフラム弁の追従性を良くすること、つまり、ダイヤフラム弁の速度 0 からの加速度を抑えることで気泡の発生が抑制されると本発明者らは考えた。

【0028】

なお、ダイヤフラム弁の加速度を抑える方法としては、単純にポンプストロークを下げるという手法もある。ただし、ポンプストロークを下げると、ダイヤフラム弁の最高加速度は抑えられるものの、単位時間あたりのピストン回数が増えるために、気泡の発生機会が増えてしまう。また、ポンプストロークを下げると、必要な流量を得るためにはダイヤフラムポンプの数を増やす必要もある。したがって、ポンプストロークを下げずにダイヤフラム弁の加速度を抑えることが好ましい。

【0029】

また、本発明の効果は、いかなる粘度の塗布液に適用した場合であっても発現するが、粘度が $200 \sim 1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、特に粘度が $800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の塗布液（高粘度の塗布液）に適用した場合において特に有効である。なお、この粘度は、塗布槽と回収タンクとの間で塗布液を連続的に循環させ、実際に浸漬塗布を行う際の条件（温度等）下での粘度である。

【0030】

また、ダイヤフラムポンプへの塗布液の流入性を上げることは、ダイヤフラム弁への追

10

20

30

40

50

従性を良くすることにつながると考えられる。そのため、ダイヤフラムポンプの液流入口へ加圧して塗布液を送液することで、ダイヤフラムポンプ内への塗布液の流入性を上げたものは、より大きな効果を生むと考えられる。

【 0 0 3 1 】

次に、本発明の製造方法が適用される電子写真感光体の構成について説明する。

【 0 0 3 2 】

電子写真感光体は、支持体および支持体上に形成された感光層を有するものが一般的である。

【 0 0 3 3 】

感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質を単一の層に含有させた単層型感光層と、電荷発生物質を含有する電荷発生層および電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を有する積層型感光層とに大別される。また、積層型感光層には、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した順層型感光層と、支持体側から電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した逆層型感光層とがある。これらの中でも、電子写真特性の観点から、順層型感光層が好ましい。

10

【 0 0 3 4 】

支持体としては、導電性を有する円筒状の支持体が好ましく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金またはステンレスのような金属製の円筒状支持体を用いることができる。アルミニウムまたはアルミニウム合金の場合は、E D管、E I管や、これらを切削、電解複合研磨（電解作用を有する電極と電解質溶液による電解および研磨作用を有する砥石による研磨）、湿式または乾式ホーニング処理したものも用いることができる。また、アルミニウム、アルミニウム合金または酸化インジウム - 酸化スズ合金を真空蒸着によって形成された被膜を有する金属製円筒状支持体や樹脂製円筒状支持体（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、フェノール樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子または銀粒子のような導電性粒子を樹脂や紙に含浸した円筒状支持体や、導電性結着樹脂製の円筒状支持体を用いることもできる。

20

【 0 0 3 5 】

支持体上には、支持体の表面の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。導電層は、導電性粒子および結着樹脂を溶剤に分散または溶解させた導電層用塗布液を塗布することによって形成することができる。

30

【 0 0 3 6 】

導電層に用いられる導電性粒子としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀のような金属粉、導電性酸化スズ、ITOのような金属酸化物粉体などが挙げられる

また、導電層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、スチレン - アクリロニトリル共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ - N - ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。

40

【 0 0 3 7 】

また、導電層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル系溶剤や、メタノールのようなアルコール系溶剤や、メチルエチルケトンのようなケトン系溶剤や、メチルベンゼンのような芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

導電層の膜厚は、5 μm 以上40 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上30 μ

50

m以下であることがより好ましい。

【0039】

支持体または導電層上には電氣的バリア機能を有する中間層を設けてもよい。

【0040】

中間層は、結着樹脂を含有する中間層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

【0041】

中間層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸類、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリグルタミン酸、カゼインのような水溶性樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド酸、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリグルタミン酸エステルなどが挙げられる。中間層の電氣的バリア機能を効果的に発現させるため、また、塗布性、密着性、耐溶剤性および抵抗の観点から、中間層の結着樹脂は熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、熱可塑性ポリアミドが好ましい。ポリアミドとしては、溶液状態で塗布できるような低結晶性または非結晶性の共重合ナイロンが好ましい。

10

【0042】

中間層の膜厚は、0.1 μm以上2.0 μm以下であることが好ましい。

【0043】

また、中間層において電荷（キャリア）の流れが滞らないようにするために、中間層中に半導電性粒子を分散させたり、電子輸送物質（アクセプターのような電子受容性物質）を含有させたりしてもよい。

20

【0044】

支持体、導電層または中間層上には感光層が設けられる。

【0045】

電荷発生物質としては、例えば、モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾのようなアゾ顔料や、金属フタロシアニン、非金属フタロシアニンのようなフタロシアニン顔料や、インジゴ、チオインジゴのようなインジゴ顔料や、ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミドのようなペリレン顔料や、アンスラキノン、ピレンキノンのような多環キノン顔料や、スクワリリウム色素、ピリリウム塩およびチアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素や、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコンのような無機物質や、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、シアニン染料、キサントン色素、キノンイミン色素、スチリル色素などが挙げられる。これら電荷発生物質は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。これらの中でも、特にオキシチタニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニンのような金属フタロシアニンは、高感度であるため、好ましい。

30

【0046】

感光層が積層型感光層である場合、電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ブチラール樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアセタール、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ブチラール樹脂が好ましい。これらは単独、混合または共重合体として1種または2種以上用いることができる。

40

【0047】

電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂および溶剤とともに分散処理して得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。分散方法としては、例えば、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルなどを用いた方法が挙げられる。電荷発生物質と結着樹脂との割合は、10:1～1:10（質量比）の範囲が好ましく、3:1～1:1（質量比）の範囲がより好ましい。

50

【0048】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いてもよいし混合して用いてもよい。

【0049】

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

【0050】

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

10

【0051】

電荷輸送物質としては、例えば、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、ベンジジン系化合物、トリアリールアミン系化合物、トリフェニルアミン、あるいは、これらの化合物から成る基を主鎖または側鎖に有するポリマーが挙げられる。

【0052】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸エステル、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート、ポリアリレートが好ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定された分子量が、重量平均分子量（ M_w ）として10,000～300,000のものが好ましい。

20

【0053】

電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を溶剤に溶解させて得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、10：5～5：10（質量比）の範囲が好ましく、10：8～6：10（質量比）の範囲がより好ましい。

【0054】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類や、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類や、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類や、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類や、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムや四塩化炭素などの塩素系炭化水素類などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いてもよいし混合して用いてもよい。特に塗膜ダレを改善するためには、低沸点の溶剤と高沸点の溶剤とを混合して用いる方が好ましい。また、沸点が70℃以下の低沸点の溶剤を用いた場合、塗膜ダレの改善効果は大きいものの、ダイヤフラム弁でのキャビテーションが発生しやすいため、本発明がより有効に作用する。

30

【0055】

電荷輸送層の膜厚は、5 μm 以上40 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上40 μm 以下であることがより好ましい。

40

【0056】

また、電荷輸送層には、種々の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。

【0057】

また、感光層上には、保護層を形成してもよい。保護層は、結着樹脂に導電性粒子または電荷輸送物質を含有させた層であることが好ましい。また、保護層には、潤滑剤などの添加剤を含有させてもよい。また、結着樹脂自体が導電性や電荷輸送性を有するもので保護層を形成してもよい。また、保護層に用いられる樹脂は、熱、光または放射線（電子線など）などにより硬化する硬化性樹脂であってもよいし、非硬化性の熱可塑性樹脂であ

50

ってもよい。

【 0 0 5 8 】

保護層の膜厚は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【実施例】

【 0 0 5 9 】

以下の実施例および比較例では、特別な記載がない限り、次のものを採用した。すなわち、ダイヤフラム弁を有するダイヤフラムポンプには、(株)イワキ製のダイヤフラムポンプ(商品名: 3 A X B W - K 1 5 0 S 4 S - 2 2)を採用した。このダイヤフラムポンプの液流入口と液流出口の内径はともに $30.0\ \text{mm}$ である。また、このダイヤフラムポンプのダイヤフラム弁のストローク距離は $14.7\ \text{mm}$ であり、ストローク数は $72\ \text{s/min}$ である。また、1ストロークの時間はモーターを $50\ \text{Hz}$ で動作させた場合に $0.83\ \text{s}$ のものをを用いている。また、このダイヤフラムポンプのダイヤフラム弁は、上述したように作動する。また、このダイヤフラムポンプのモーターにインバーターを取り付け、モーターの動作周波数を変化させることで、ダイヤフラム弁の加速度(周波数)が可変になるように改造した。

【 0 0 6 0 】

また、以下の実施例および比較例は、本発明を電荷輸送層用塗布液に適用した例(塗膜が電荷輸送層である例)であるが、本発明は、他の塗膜の塗布液にも適用することができる。

【 0 0 6 1 】

〔実施例1〕

本実施例で用いた浸漬塗布装置は、概略、図3に示す構成の塗布液循環式の浸漬塗布装置である。この浸漬塗布装置では、ダイヤフラムポンプは3台並列で並んでおり、脈動を抑えるために位相差をつけて動作する。塗布槽は、本実施例では15個(図3では4個のみ図示している)取り付け、塗布槽の内径は $110\ \text{mm}$ とした。また、配管はすべて $40\ \text{A}$ (内径: $41.2\ \text{mm}$)のものをを用いた。

【 0 0 6 2 】

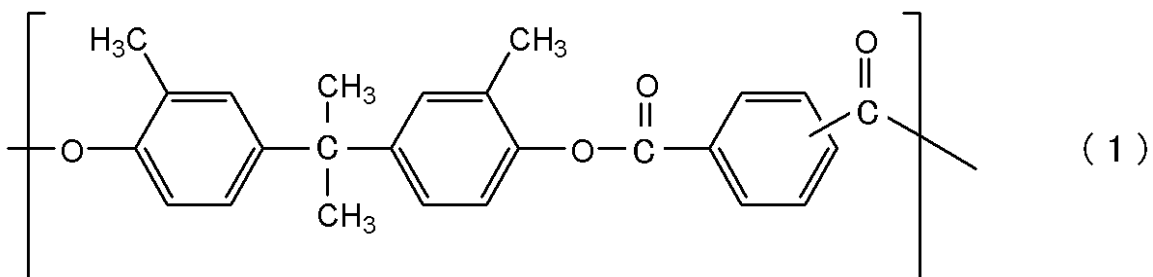
本実施例で用いた電荷輸送層用塗布液は、以下のように調製した。

【 0 0 6 3 】

すなわち、下記構造式(1)で示される繰り返し構造単位および下記構造式(2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート(共重合比は7:3)100部、

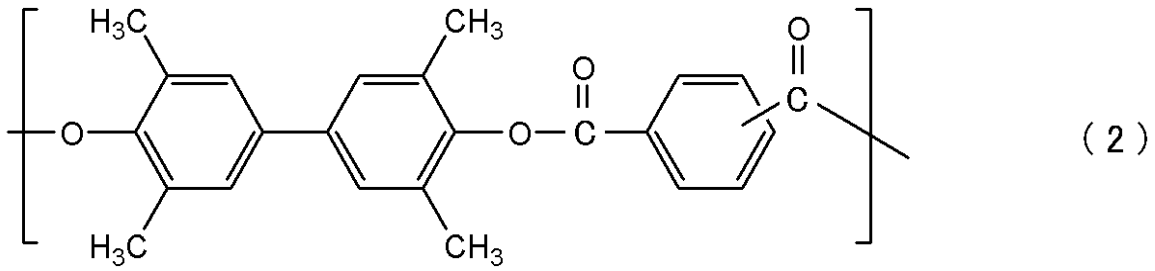
【 0 0 6 4 】

【化1】



【 0 0 6 5 】

【化 2】



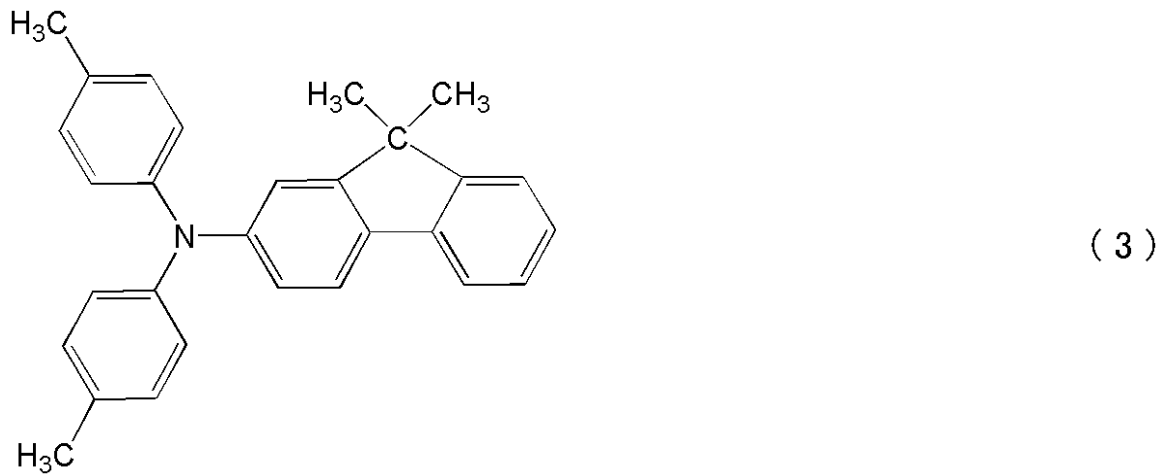
【 0 0 6 6 】

10

下記構造式 (3) で示されるアミン化合物 (電荷輸送物質) 7 2 部、および、

【 0 0 6 7 】

【化 3】



20

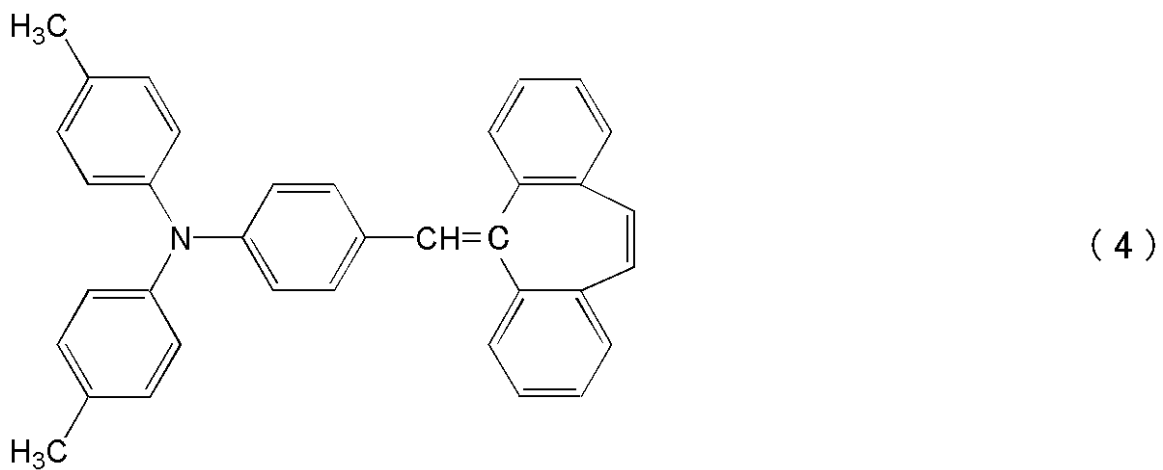
【 0 0 6 8 】

下記構造式 (4) で示されるアミン化合物 (電荷輸送物質) 8 部

【 0 0 6 9 】

【化 4】

30



40

【 0 0 7 0 】

をクロロベンゼン / ジメトキシメタン (メチラル) = 3 / 2 (質量比) の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。なお、クロロベンゼン / ジメトキシメタンの混合溶剤は、電荷輸送層用塗布液の粘度が 9 0 0 m P a ・ s になる量を用いた。

【 0 0 7 1 】

調製した電荷輸送層用塗布液を上記塗布液循環式の浸漬塗布装置に投入し、電荷輸送層

50

用塗布液を10分間循環させ、電荷輸送層用塗布液が浸漬塗布装置の全域に行き渡ったところで、24時間静置した。これは、電荷輸送層用塗布液を浸漬塗布装置に投入したときに発生した気泡を一度完全に抜くためである。気泡の抜けは、塗布槽と回収タンクを目視することによって確認した。その後、表1に示す動作条件で電荷輸送層用塗布液の循環を開始した。

【0072】

評価に用いる電子写真感光体を次のように作製した。

【0073】

直径62mm、長さ370mm、肉厚1.7mmのアルミシリンダー（支持体）上に、以下の材料より構成される導電層用塗布液を浸漬塗布し、これを30分間140℃で加熱し、硬化させることによって、膜厚が15μmの導電層を形成した。

【0074】

導電性粒子：SnO₂コート処理硫酸バリウム 10質量部

抵抗調整用粒子：酸化チタン 2質量部

結着樹脂：フェノール樹脂 6質量部

レベリング材：シリコンオイル 0.001質量部

溶剤：メタノール/メトキシプロパノール = 2/8（質量比） 20質量部

次に、N-メトキシメチル化ナイロン3質量部および共重合ナイロン3質量部をメタノール65質量部およびn-ブタノール30質量部の混合溶剤に溶解させることによって中間層用塗布液を調製した。

【0075】

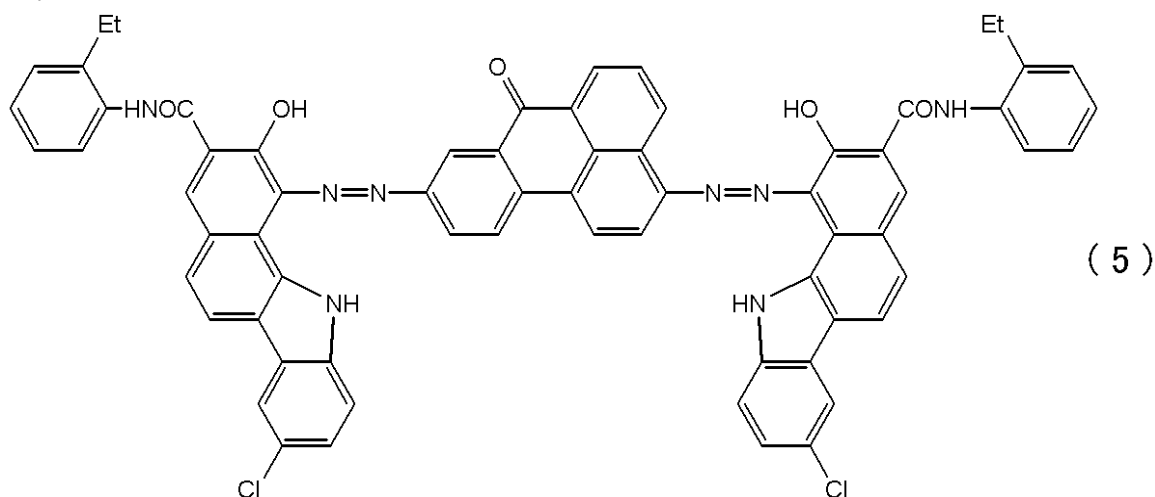
この中間層用塗布液を上記導電層上に浸漬塗布し、これを乾燥させることによって、膜厚が0.5μmの中間層を形成した。

【0076】

次に、下記構造式（5）で示されるアゾ化合物4質量部、

【0077】

【化5】



【0078】

ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBLS、積水化学（株）製）2質量部およびシクロヘキサノン35質量部を、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で12時間分散処理し、その後にメチルエチルケトン60部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。

【0079】

この電荷発生層用塗布液を上記中間層上に浸漬塗布し、これを乾燥させることによって、膜厚が0.3μmの電荷発生層を形成した。

【0080】

次に、上記塗布液循環式の浸漬塗布装置で24時間循環させた後の電荷輸送層用塗布液

を上記電荷発生層上に浸漬塗布することによって、膜厚が30 μmの電荷輸送層を形成した。

【0081】

このようにして、電荷輸送層が表面層である電子写真感光体を20,000本作製した。

【0082】

・評価

評価として、まず、20,000本の電子写真感光体を作製した後の浸漬塗布装置の塗布槽内および回収タンク内の気泡の有無を目視にて確認した。また、作製した電子写真感光体を、電子写真感光体の帯電方式としてAC/DC帯電方式を採用したキヤノン(株)製の電子写真装置(商品名:iRC3100)に装着し、ハーフトーン画像を出力して気泡起因の画像欠陥(ポチ)の確認を行った(画像欠陥評価1)。

【0083】

また、作製した電子写真感光体を、電子写真感光体の帯電方式をDC帯電方式に改造したiRC3100の改造機に装着し、帯電バイアス-500V、現像バイアス-350Vの条件でハーフトーン画像を出力して気泡起因の画像欠陥(ポチ)の確認を行った(画像欠陥評価2)。次に、この改造機の現像バイアスを-450Vに変更し、ベタ黒画像を出力して気泡起因の画像欠陥(ポチ)の確認を行った(画像欠陥評価3)。

【0084】

帯電部材に印加する電圧を直流電圧のみとしたDC帯電方式では、電子写真感光体の微小な欠陥が、暗部電位の電位ムラとして現れやすい。また、現像バイアスを帯電バイアスに近づけた場合、その電位ムラを直接出力画像として観察することができる。

【0085】

なお、画像欠陥評価1~3は、作製した電子写真感光体を1000本ずつ用いて行い、その評価結果は、画像欠陥が生じた電子写真感光体の本数を1000本で除し、百分率の100を乗じた値(画像欠陥の発生率(%))で示す。

【0086】

〔実施例2~8、比較例1~4〕

実施例1において、電荷輸送層用塗布液の粘度および電荷輸送層用塗布液の循環の際の動作条件を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。

【0087】

【表1】

表1					
	加圧機構	電荷輸送層 塗布液の粘度 (mPa・s)	ダイヤフラム弁 の周波数 (Hz)	ポンプストローク (%)	ダイヤフラム弁 の最高加速度 (mm/s ²)
実施例1	あり	900	30	80	15.2
実施例2	あり	1500	30	80	15.2
実施例3	なし	900	30	80	15.2
実施例4	なし	900	30	80	27.1
実施例5	なし	900	20	100	13.2
比較例1	なし	900	50	60	31.7
比較例2	なし	900	40	100	33.8
実施例6	なし	1500	30	80	15.2
実施例7	なし	1500	40	80	27.1
比較例3	なし	1500	50	60	31.7
実施例8	なし	600	30	80	15.2
比較例4	なし	600	50	60	31.7

【0088】

なお、実施例1および2では、回収タンクに密閉型の蓋を取り付け、窒素ガスを流入することで塗布液を加圧し、ダイヤフラムポンプの液流入口へ加圧して塗布液を送液する機

構（加圧機構）とした。また、実施例 1 および 2 では、図 3 に示す構成の塗布液循環式の浸漬塗布装置を用い、実施例 3 ～ 8 および比較例 1 ～ 4 では、図 4 に示す構成の塗布液循環式の浸漬塗布装置を用いた。図 4 に示す構成の塗布液循環式の浸漬塗布装置は、加圧機構としてのガス流入口 306 と不活性ガスタンク 307 が無い以外は、図 3 に示す構成の塗布液循環式の浸漬塗布装置と同様である。図 4 中、401 は塗布槽であり、402 は回収タンクであり、403 はダイヤフラムポンプであり、404 はフィルターであり、405 は被塗布体である。

【0089】

また、実施例における最高加速度は以下のように求めた。

【0090】

ポンプ動作周波数 60 Hz、および、ポンプストローク 100 % 時の 1 ストロークにかかる時間 0.69 s は、ポンプカタログ値からわかる。また、ダイヤフラム弁は、一般的なモーターを使用しているため、サイン波の形状で位相をとるように作動する。

【0091】

つまり、ダイヤフラム弁の位相位置 Y は、時間を t とし、1 周期を T 、ポンプストローク 100 % 時の距離を A とした場合、

$$Y = A \sin(2\pi / T) t$$

と表せる。

【0092】

したがって、ダイヤフラム弁の加速度は、 $-A(2\pi / T)^2 \sin(2\pi / T) t$ として求められる。この式から、ダイヤフラム弁の最高加速度を算出した。

【0093】

実施例 1 ～ 8 および比較例 1 ～ 4 の評価結果は、表 2 に示す。

【0094】

【表 2】

表2

	塗布槽 内の泡	回収タンク 内の泡	画像欠陥 評価1 (%)	画像欠陥 評価2 (%)	画像欠陥 評価3 (%)
実施例1	なし	なし	0.1	0.5	2.3
実施例2	なし	なし	0.3	0.9	4.6
実施例3	なし	なし	0.6	1.2	7.3
実施例4	なし	なし	0.9	1.5	12
実施例5	なし	なし	0.3	0.9	5.2
比較例1	わずかにある	ある	1.5	3.1	23.2
比較例2	ある	ある	2	4.0	35.4
実施例6	なし	なし	0.8	1.1	9.8
実施例7	わずかにある	わずかにある	0.9	2.4	19.6
比較例3	ある	ある	10	20.3	40.7
実施例8	なし	なし	0.5	1.0	3.0
比較例4	わずかにある	ある	1.3	2.9	20.8

【0095】

以上のように、塗布液が粘度 1500 mPa・s のような非常に高粘度のものであっても、ダイヤフラム弁の最高加速度を 30 mm/s² 以下に制御することで、気泡起因の画像欠陥（ポチ）の発生率を 1 % 以下に抑えることができる。

【0096】

また、ダイヤフラムポンプの液流入口へ加圧して塗布液を送液することによって、気泡発生がより抑制される。

【符号の説明】

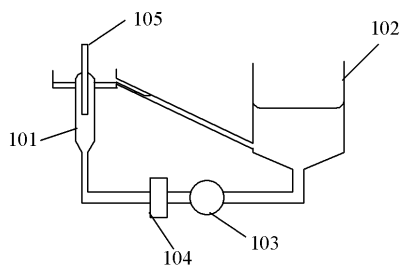
【0097】

301 塗布槽

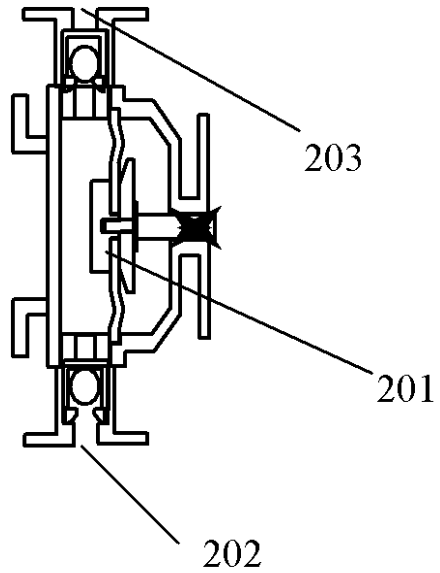
302 回収タンク

- 303 ダイヤフラムポンプ
- 304 フィルター
- 305 被塗布体
- 306 ガス流入口
- 307 不活性ガスタンク

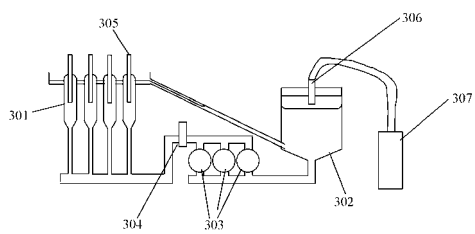
【図1】



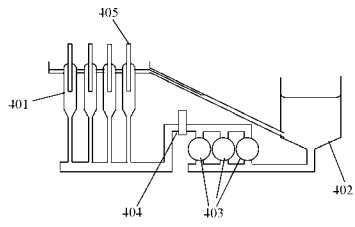
【図2】



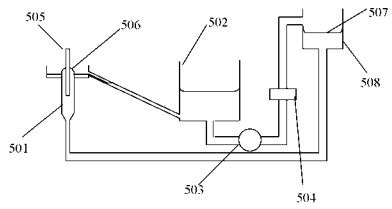
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 稗田 智己
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内
(72)発明者 白石 泰一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開昭59-090667(JP,A)
特開昭60-061756(JP,A)
特開昭59-074381(JP,A)
特開2006-343493(JP,A)
特開2002-045754(JP,A)
特開2005-266071(JP,A)
特開2006-337926(JP,A)
特開2008-294095(JP,A)
特表平10-512186(JP,A)
特開2006-035587(JP,A)
特開2003-293958(JP,A)
特開2003-173034(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/00 - 5/16
B05D 1/00 - 7/26
B05C 1/00 - 3/20
F04B 21/00 - 23/14
F04B 43/00 - 47/14