

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071509号  
(P6071509)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 5/05 (2006.01)

G03G 5/05 102

G03G 5/047 (2006.01)

G03G 5/047

G03G 5/06 (2006.01)

G03G 5/05 101

G03G 5/06 312

G03G 5/06 321

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2012-270604 (P2012-270604)  
 (22) 出願日 平成24年12月11日(2012.12.11)  
 (65) 公開番号 特開2013-148879 (P2013-148879A)  
 (43) 公開日 平成25年8月1日(2013.8.1)  
 審査請求日 平成27年12月10日(2015.12.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-282078 (P2011-282078)  
 (32) 優先日 平成23年12月22日(2011.12.22)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 100094112  
 弁理士 岡部 譲  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 臼井 伸一  
 (74) 代理人 100101498  
 弁理士 越智 隆夫  
 (74) 代理人 100107401  
 弁理士 高橋 誠一郎  
 (74) 代理人 100106183  
 弁理士 吉澤 弘司  
 (74) 代理人 100128668  
 弁理士 齋藤 正巳

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】

支持体と、電荷輸送層とを有する電子写真感光体の製造方法であって、  
 粒子化した電荷輸送物質と、粒子化した結着樹脂と、水とを混合し、攪拌することで得られる分散液の塗膜を形成する工程、および、  
 該塗膜を加熱することにより、該電荷輸送層を形成する工程を有し、  
 該電荷輸送層を形成する工程において、該加熱により熔融した該電荷輸送物質に、該結着樹脂を溶解させる  
 ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項2】

支持体と、電荷輸送層とを有する電子写真感光体の製造方法であって、  
 電荷輸送物質および結着樹脂を含有する粒子と、水とを混合し、攪拌することで得られる分散液の塗膜を形成する工程、および、  
 該塗膜を加熱することにより、該電荷輸送層を形成する工程  
 を有し、  
 該電荷輸送層を形成する工程において、該加熱により熔融した該電荷輸送物質に、該結着樹脂を溶解させる  
 ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項3】

前記粒子化した電荷輸送物質が、電荷輸送物質を粒子化する工程によって得られ、前記

10

20

粒子化した結着樹脂が、結着樹脂を粒子化する工程によって得られる請求項 1 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記電荷輸送物質および結着樹脂を含有する粒子が、電荷輸送物質および結着樹脂を含有する粒子を製造する工程によって得られる請求項 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 5】

該結着樹脂が、ポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

10

【請求項 6】

前記分散液が、更に、メタノールおよびエタノールからなる群より選択される少なくとも 1 種を含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記電荷輸送物質が、トリアリールアミン化合物およびヒドラゾン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 8】

前記電荷輸送層における、前記電荷輸送物質と前記結着樹脂との質量比が、4 : 10 ~ 20 : 10 である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項 9】

前記電荷輸送層を形成する工程において、前記塗膜を加熱する温度が、200 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体の製造方法。

【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】

電子写真装置に搭載される電子写真感光体として有機光導電性物質を含有する有機電子写真感光体（以下、「電子写真感光体」ともいう）の開発が盛んに行われている。また、現在では、電子写真のプロセカートリッジや電子写真装置に用いられる電子写真感光体としては有機電子写真感光体が主流であり、大規模な生産が行われている。有機電子写真感光体の中でも、積層型電子写真感光体の使用量が多い。この積層型電子写真感光体は、電子写真感光体に必要な機能を各層に機能分離させることで特徴を向上させている。

30

【0003】

積層型電子写真感光体の製造方法としては、機能材料を有機溶媒に溶解させ塗布溶液を作製し、支持体上に塗布する方法が一般的に用いられている。積層型電子写真感光体の各層の中でも電荷輸送層は耐久性を要求される場合が多いため、塗膜の膜厚が他の層と比較すると厚くなるため、塗布液の使用量も多く、結果として有機溶剤の使用量の多い層となっている。電子写真感光体の製造時に有機溶剤の使用量を削減するためには、電荷輸送層用塗布液に使用する有機溶剤量を削減することが望ましい。しかし、電荷輸送層用の塗布液を作製するためには、電荷輸送物質や結着樹脂がハロゲン系溶剤や芳香族系の有機溶剤に対する溶解性が高いため、これらの溶剤を用いる必要があり、有機溶剤の使用量を削減することは困難であった。

40

【0004】

特許文献 1 には、電荷輸送層を形成するための塗料において、揮発性物質の低減や二酸化炭素削減を目的とした有機溶剤量の削減を目的とした取り組みが報告されている。この文献では、電荷輸送層に含まれる物質を有機溶媒に溶解した有機溶液を水中で油滴を形成することで、エマルジョン型塗布液を作製することが開示されている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-128213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、特許文献1で開示されているエマルション型塗布液を作製する電子写真感光体の製造方法では、エマルション型塗布液は、それを作製した直後では均一な塗布液状態であるが、長時間の塗布液を静止した後ではエマルション型塗布液の液性の低下が見られた。これは、電荷輸送層に含まれる物質が有機溶媒に溶解した有機溶液中で時間の経過とともに水中で合一することで安定的な油滴状態を形成し難くなり、凝集、沈降したことによると考えられる。電荷輸送層用塗布液の安定性を確保し、生産安定性を高めることが望まれている。

10

【0007】

本発明の目的は、電子写真感光体の製造方法、特に電荷輸送層の形成方法において、長時間の保管後の電荷輸送層用塗布液の安定性を向上させ、均一性の高い電荷輸送層の塗膜を形成する電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0008】

20

本発明は、支持体と、電荷輸送層を有する電子写真感光体の製造方法であって、  
粒子化した電荷輸送物質と、粒子化した結着樹脂と、水とを混合し、撪拌することで得られる分散液の塗膜を形成する工程、および、  
該塗膜を加熱することにより、該電荷輸送層を形成する工程を有し、  
該電荷輸送層を形成する工程において、該加熱により熔融した該電荷輸送物質に、該結着樹脂を溶解させる  
ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【0009】

また、本発明は、支持体と、電荷輸送層とを有する電子写真感光体の製造方法であって、  
電荷輸送物質および結着樹脂を含有する粒子と、水とを混合し、撪拌することで得られる分散液の塗膜を形成する工程、および、  
該塗膜を加熱することにより、該電荷輸送層を形成する工程  
を有し、  
該電荷輸送層を形成する工程において、該加熱により熔融した該電荷輸送物質に、該結着樹脂を溶解させる  
ことを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

30

## 【発明の効果】

【0010】

以上説明したように、本発明によれば、電子写真感光体の製造方法において、長時間の保管後でも電荷輸送層用塗布液の安定性を向上させ、均一性の高い電荷輸送層の塗膜を形成する電子写真感光体の製造方法を提供することができる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の電子写真感光体の製造方法は、水系分散媒と、電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液の塗膜を支持体上に形成する工程、及び該塗膜を該

50

電荷輸送物質の融点以上の温度で加熱することにより、電荷輸送層を形成する工程を有し、

該結着樹脂が該電荷輸送物質の熔融物に可溶であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

【 0 0 1 3 】

また、電子写真感光体の該製造方法が、水系分散媒と、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を含有する分散液の塗膜を該支持体上に形成する工程、該塗膜を該電荷輸送物質の融点以上の温度で加熱することにより、該電荷輸送層を形成する工程を有し、

該結着樹脂が該電荷輸送物質の熔融物に可溶であることを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

10

【 0 0 1 4 】

以下に、本発明の製造方法や感光体を構成する材料に関して説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明における電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に関して説明する。また、本発明における電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に関して説明する。

【 0 0 1 6 】

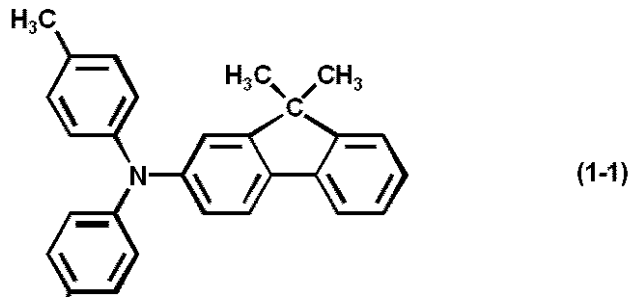
本発明における電荷輸送物質としては、正孔輸送能を有する物質であり、例えば、トリアリールアミン化合物またはヒドラゾン化合物が挙げられる。これらの中でも、電荷輸送物質としてトリアリールアミン化合物を用いることが電子写真特性の向上の点で好ましい。本発明における電荷輸送物質は、後述する理由により、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質の中で、融点の最も低い電荷輸送物質の融点が、160 以下であることが好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

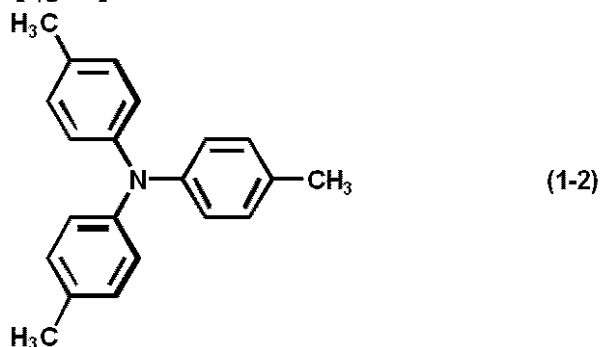
以下に電荷輸送物質の具体例を示すが限定はされない。

【 化 1 】



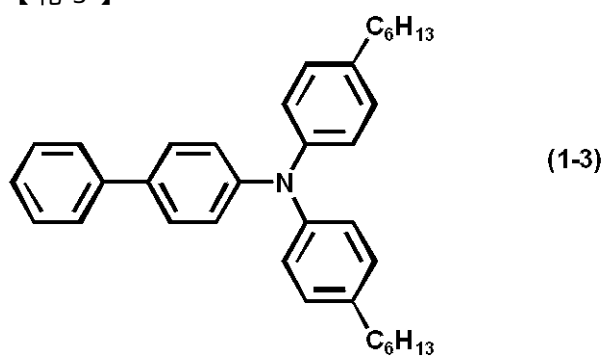
30

【 化 2 】



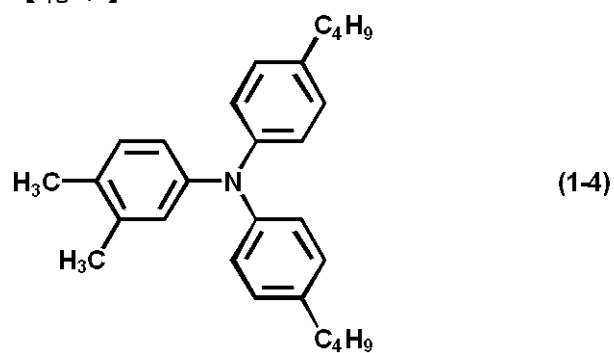
40

【化 3】



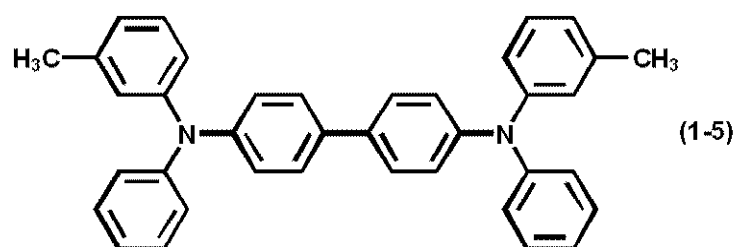
10

【化 4】

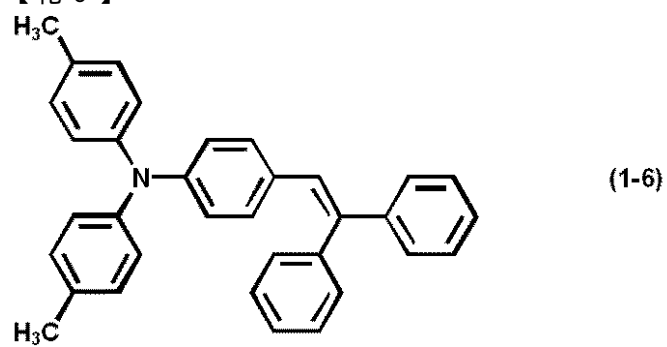


20

【化 5】

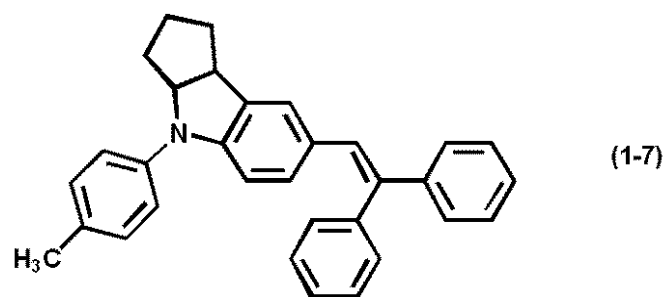


【化 6】

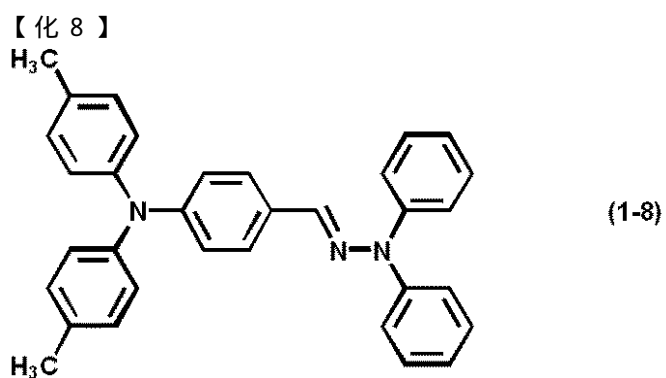


30

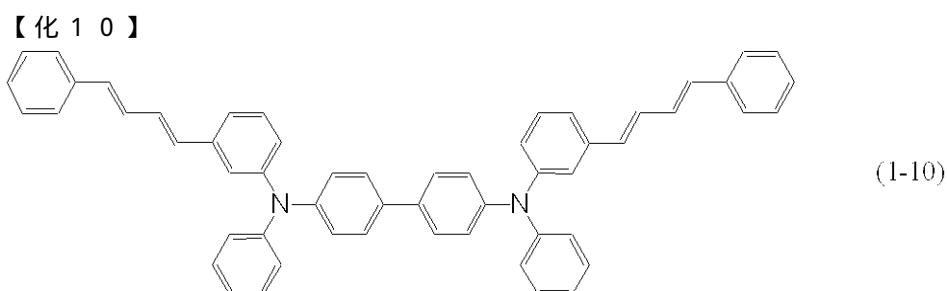
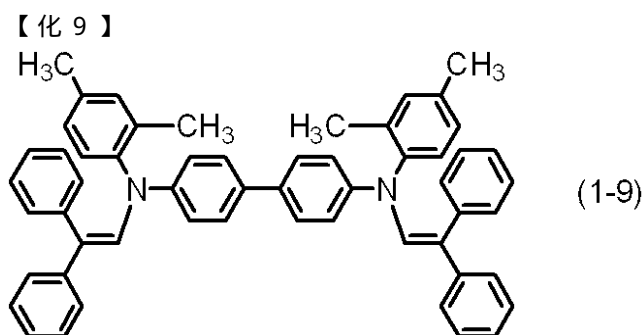
【化 7】



40



10



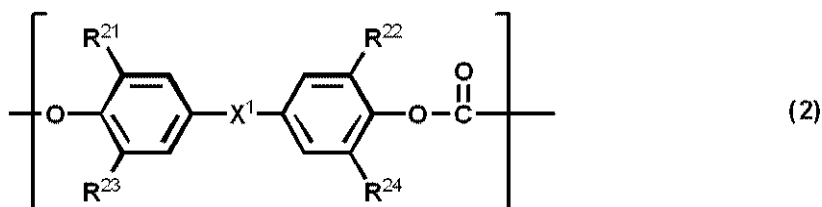
20

## 【 0 0 1 8 】

本発明の結着樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂あるいはポリエステル樹脂であることが好ましい。さらには、下記式(2)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、あるいは下記式(3)で示される繰り返し構造単位を有するポリエステル樹脂であることが好ましい。

30

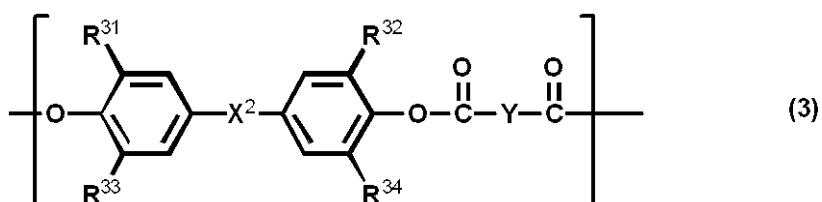
## 【化 1 1】



40

(式(2)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 $X^1$ は、単結合、メチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、フェニルエチリデン基、シクロヘキシリデン基、または酸素原子を示す。)

## 【化 1 2】



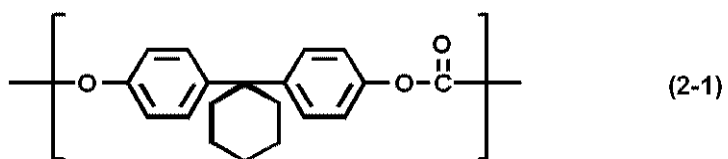
50

(式(3)中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に水素原子、またはメチル基を示す。 $X^2$ は、単結合、メチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、シクロヘキシリデン基、または酸素原子を示す。 $Y$ は、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、または2つの*p*-フェニレン基が酸素原子を介して結合した2価の基を示す。)

## 【0019】

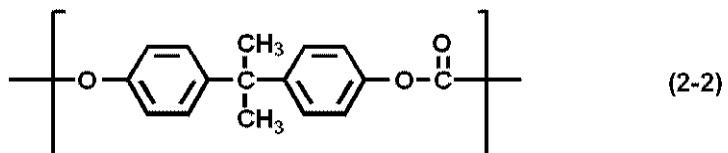
以下にポリカーボネート樹脂、およびポリエステル樹脂の具体例を挙げる。

## 【化13】

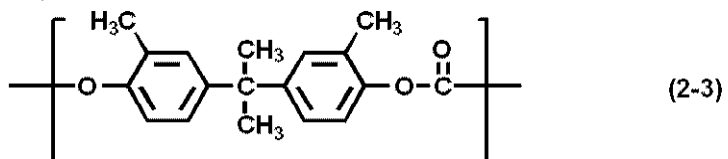


10

## 【化14】

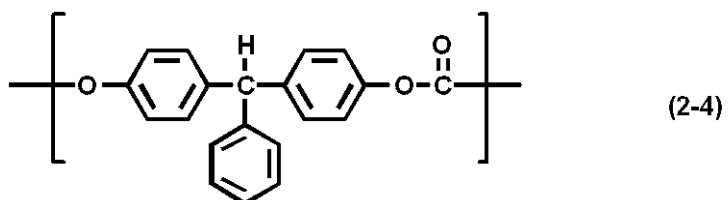


## 【化15】



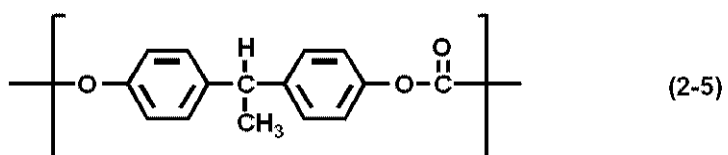
20

## 【化16】

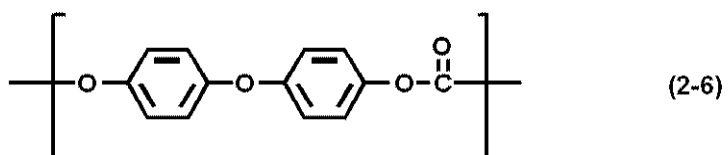


30

## 【化17】

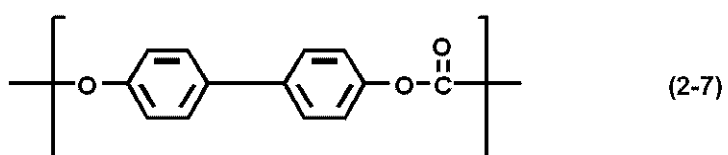


## 【化18】

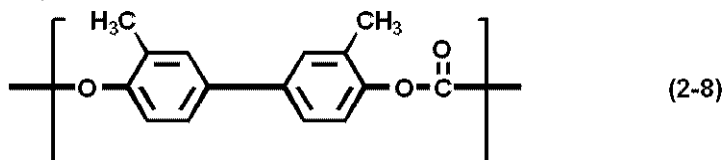


40

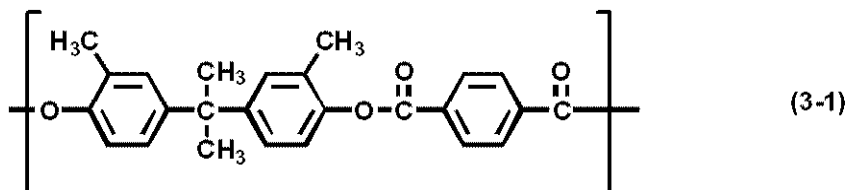
## 【化19】



【化 2 0】

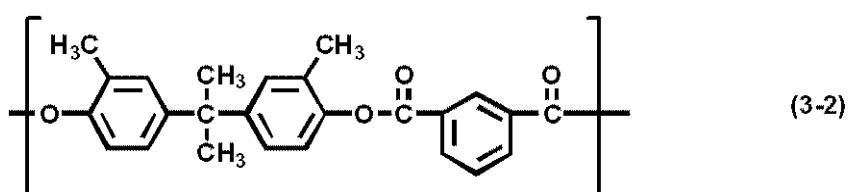


【化 2 1】



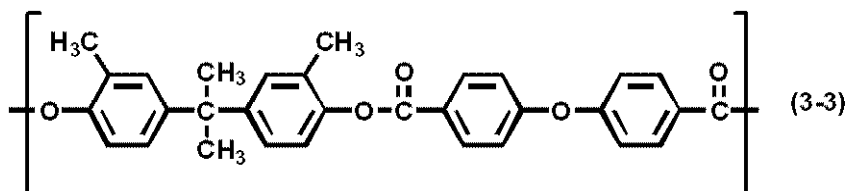
10

【化 2 2】

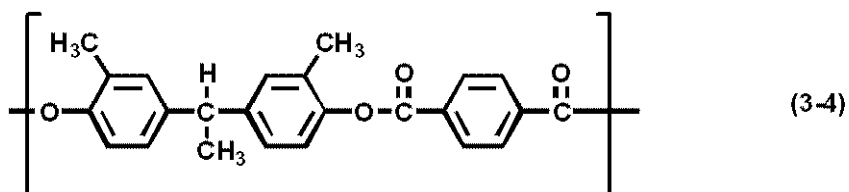


20

【化 2 3】

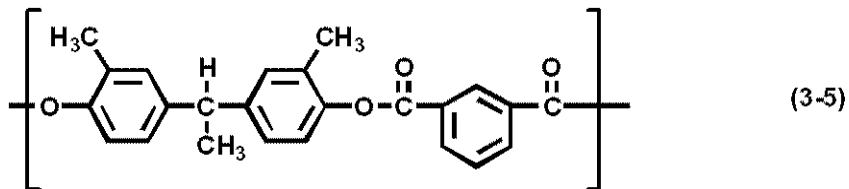


【化 2 4】



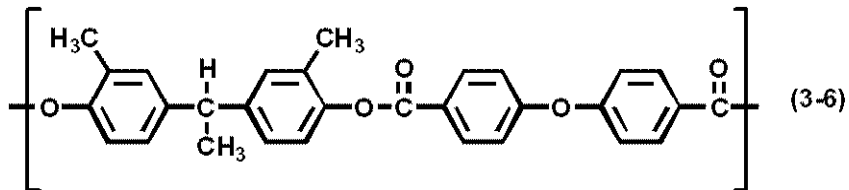
30

【化 2 5】



40

【化 2 6】



【 0 0 2 0】

本発明に記載の結着樹脂の重量平均分子量とは、常法に従い、具体的には特開 2 0 0 7

50



- 79555号公報に記載の方法により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0021】

本発明の電荷輸送層には、電荷輸送物質および結着樹脂以外に添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、対光安定剤のような劣化防止剤や、離型性を付与する樹脂などが挙げられる。劣化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系対光安定剤、硫黄原子含有酸化防止剤、リン原子含有酸化防止剤が挙げられる。離型性を付与する樹脂としては、例えば、フッ素原子含有樹脂、シロキサン構造を含有する樹脂が挙げられる。

【0022】

本発明における電荷輸送物質を含む粒子は、粒子中に少なくとも電荷輸送物質を含む粒子である。同一粒子内に複数の種類の電荷輸送物質を含んでもよい。また、電荷輸送物質を含む粒子内に上記添加剤を含んでもよい。また、電荷輸送物質を含む粒子として異なる電荷輸送物質を含む粒子を混合して用いてもよい。

【0023】

本発明における結着樹脂を含む粒子は、粒子中に少なくとも結着樹脂を含む粒子である。同一粒子内に複数の種類の結着樹脂を含んでもよい。また、結着樹脂を含む粒子内に上記添加剤を含んでもよい。また、結着樹脂を含む粒子として異なる結着樹脂を含む粒子を混合して用いてもよい。

【0024】

本発明における電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子は、同一粒子内に少なくとも電荷輸送物質と結着樹脂を含む粒子である。同一粒子内に複数の種類の電荷輸送物質を含んでもよいし、また、同一粒子内に複数の種類の結着樹脂を含んでもよい。また、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子内に上記添加剤を含んでもよい。また、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子として、異なる電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を混合して用いてもよい。

【0025】

電荷輸送物質を含む粒子、結着樹脂を含む粒子の製造方法としては、既存の粒子製造方法を用いることができる。また、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子の製造方法としては、既存の粒子製造方法を用いることができる。

【0026】

以下に具体的な粒子の製造方法として粉碎法と噴霧乾燥法を示すが、限定はされない。

【0027】

粉碎法としては、乾式粉碎、湿式粉碎、凍結粉碎などの方法があるが、粒子を製造する対象の材料である電荷輸送物質、結着樹脂、あるいは添加剤の材質や種類に応じた粉碎方法を選択できる。粉碎機としては、軟性材料、弾性材料や樹脂系材料の粉碎に適した粉碎機がよく、例えば、超遠心粉碎機、ロータビータミル、グラインドミックス、ミキサミルが挙げられる。これらの粉碎機を用いて、電荷輸送層を構成するそれぞれの材料の粒子を製造する場合は、材料に適した粉碎機を用いて粒子を製造する。また、電荷輸送物質および結着物質を含む粒子を製造する場合や、同一粒子内に複数の種類の電荷輸送層を構成する材料を含む粒子を製造する場合には、対象の材料を粉碎機で処理する前に混練するなどの混合処理を行い、粒子を製造する。

【0028】

噴霧乾燥法は、スプレードライあるいはスプレードライングと呼ばれる方法で、均一性の高い粒子を製造できる点において優れている。この方法は、溶媒あるいは分散媒に溶解あるいは分散している材料を噴霧し、溶媒あるいは分散媒を除去しながら粒子を製造し、サイクロンで捕集する構成となっている。

【0029】

本発明における電荷輸送物質を含む粒子、結着樹脂を含む粒子を噴霧乾燥法で製造する場合について説明する。また、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を噴霧乾燥法で製

10

20

30

40

50

造する場合について説明する。

【0030】

電荷輸送物質を含む粒子を製造する場合には、電荷輸送物質を溶解可能な溶媒に電荷輸送物質を溶解させることにより電荷輸送物質を含有する溶液を作製する。溶液の濃度としては、2～15質量%であることが、得られる粒子の粒径を小さくかつ均一性良く製造できる点で好ましい。この溶液をスプレードライの装置を用いて、噴霧、乾燥を行い、電荷輸送物質を含有する粒子を製造する。粒径としては、2～15 $\mu\text{m}$ であることが、成膜時の膜厚均一性の点で好ましい。同様の方法で、結着樹脂を含む粒子を作製する。結着樹脂に関しても、結着樹脂を含有する溶液を作製する。溶液の濃度としては、1～10質量%であることが、粒子を製造する段階で均一性の高い粒子が得られる点で好ましい。この溶液をスプレードライの装置を用いて、噴霧、乾燥を行い、結着樹脂を含む粒子を製造する。粒径としては、2～15 $\mu\text{m}$ であることが、成膜時の膜厚均一性の点で好ましい。

10

【0031】

また、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を作製する場合には、電荷輸送物質と電荷輸送層を構成する物質を溶解可能な溶剤に溶解させ、溶液を作製する。溶液の濃度としては、1～10質量%であることが、粒子を製造する段階で均一性の高い粒子が得られる点で好ましい。この溶液をスプレードライの装置を用いて、噴霧、乾燥を行い、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を製造する。粒径としては、2～15 $\mu\text{m}$ であることが、成膜時の膜厚均一性の点で好ましい。

20

【0032】

次に本発明における水系分散媒と電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液に関して説明する。また、本発明における水系分散媒と電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を含有する分散液に関して説明する。

【0033】

本発明の水系分散媒としては、本発明の電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子を分散可能であり、粒子の分散状態を維持可能な液体である。電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子の分散状態を維持可能であるとは、水系分散媒中に分散された前記粒子が、粒子間の合ーや結着が発生しない状態を維持できることを指す。また、他の態様では、本発明の水系分散媒としては、本発明の電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を分散可能であり、粒子の分散状態を維持可能な液体である。電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子の分散状態を維持可能であるとは、水系分散媒中に分散された前記粒子が、粒子間の合ーや結着が発生しない状態を維持できることを指す。

30

【0034】

水系分散媒としては、電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示すような液体を水系分散媒として用いる。電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示すような液体に対し、別種の液体を混合して用いる場合には、液体を混合した水系分散媒が前記粒子に対して難溶性を示すように混合量を調整し、水系分散媒として用いる。電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体の指標は、液体と前記粒子を混合した場合に、溶解する粒子が0.5質量%以下である液体を難溶性とする。

40

【0035】

また、他の態様では、水系分散媒としては、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示すような液体を水系分散媒として用いる。電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示すような液体に対し、別種の液体を混合して用いる場合には、液体を混合した水系分散媒が前記粒子に対して難溶性を示すように混合量を調整し、水系分散媒として用いる。電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体の指標は、液体と前記粒子を混合した場合に、溶解する粒子が0.5質量%以下である液体を難溶性とする。

【0036】

電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体としては、

50

水、メタノールあるいはエタノールであることが好ましい。電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体は、水系分散媒の全質量中、60質量%以上含有することが分散状態の維持の点で好ましい。

水系分散媒中における水の含有量は、水系分散媒の全質量中30質量%以上含有することが、分散状態の維持の点で好ましい。さらには水系分散媒中に水を水系分散媒の全質量中40質量%以上含有することが、分散状態の維持の点で好ましい。また、水系分散媒にメタノールおよびエタノールを含有する場合は、水の含有量と、メタノールおよびエタノールからなる群より選択される少なくとも1種の含有量とを合計した含有量が水系分散媒の全質量中60質量%以上含有することが好ましい。

【0037】

10

また、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体としては、水、メタノールあるいはエタノールであることが好ましい。電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体は、水系分散媒の全質量中、60質量%以上含有することが分散状態の維持の点で好ましい。

水系分散媒中における水の含有量は、水系分散媒の全質量中30質量%以上含有することが、分散状態の維持の点で好ましい。さらには水系分散媒中に水を水系分散媒の全質量中40質量%以上含有することが、分散状態の維持の点で好ましい。また、水系分散媒にメタノールおよびエタノールを含有する場合は、水の含有量と、メタノールおよびエタノールからなる群より選択される少なくとも1種の含有量とを合計した含有量が水系分散媒の全質量中60質量%以上含有することが好ましい。

20

【0038】

水系分散媒の構成としては、電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体以外の液体を、粒子の分散性や分散安定性を損なわない範囲で含有してもよい。また、他の態様では、水系分散媒の構成としては、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子に対して難溶性を示す液体以外の液体を、粒子の分散性や分散安定性を損なわない範囲で含有してもよい。

【0039】

上記難溶性を示す液体以外の液体としては、エーテル系液体、炭素数3以上のアルコール系液体、ケトン系液体、脂肪族炭化水素からなる液体、あるいは芳香環構造を有する液体などが挙げられる。エーテル系液体としては、メトキシメタン、ジメトキシメタンなどの鎖状エーテルや、テトラヒドロフランやオキシランなどの環状エーテルが挙げられる。炭素数3以上のアルコール系液体としては、プロパノール、ブタノールなどが挙げられる。ケトン系液体としては、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。脂肪族炭化水素からなる液体としては、ペンタン、ヘキサンなどの鎖状炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状炭化水素などが挙げられる。芳香環構造を有する液体としては、トルエンやキシレンなどが挙げられる。中でも、エーテル系液体は、水系分散媒中の含有量が多い場合でも上記粒子の合一のような悪化を生じ難いため好ましい。一方、脂肪族炭化水素からなる液体や芳香環構造を有する液体は、水系分散媒中の含有量が多い場合、上記粒子間の合一を発生する場合がある。

30

【0040】

40

本発明の分散液を作製する分散方法としては、既存の分散方法を用いることができる。以下に具体的な粒子の分散方法として攪拌法と高圧衝突法を示すが、限定はされない。

【0041】

攪拌法について説明する。

電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子および分散媒を秤量し、混合した後、攪拌機で攪拌して、分散液とする。また、他の態様では、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子と分散媒を秤量し、混合した後、攪拌機で攪拌して、分散液とする。攪拌機としては、高圧攪拌できる攪拌機であることが短時間で均一に分散できる点で好ましい。攪拌機としてはホモジナイザーなどが挙げられる。

【0042】

50

分散液中の電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子の質量は、分散液の質量に対し10～30質量%であることが好ましい。電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子との割合は、4：10～20：10（質量比）の範囲が好ましく、5：10～12：10（質量比）の範囲がより好ましい。このような比になるように、電荷輸送物質を含む粒子や結着樹脂を含む粒子の混合量を調整する。

【0043】

また、分散液中の電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子の質量は、分散液の質量に対し10～30質量%であることが好ましい。電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子中の電荷輸送物質と結着樹脂との割合は、4：10～20：10（質量比）の範囲が好ましく、5：10～12：10（質量比）の範囲がより好ましい。このような比になるように、粒子を製造する段階で、電荷輸送物質と結着樹脂の混合量を調整する。

10

【0044】

次に、高圧衝突法について説明する。この方法は、分散媒の沸点が低いと分散できないため、分散時には分散媒として水を用いることが好ましい。水で分散液を作製した後、他の液体を混合し、分散装置で分散し分散液とすることができる。分散装置としてはマイクロフルイダイザーなどが挙げられる。

【0045】

本発明における分散液の塗膜の形成に関して説明する。

分散液の塗膜を形成する方法に関しては、浸漬塗布、スプレー塗布、リング塗布など既存の塗布方法のいずれも対応可能であるが、生産性の観点から浸漬塗布であることが好ましい。この工程により支持体上に分散液を塗布し、塗膜を形成することができる。

20

【0046】

次に、本発明における塗膜を電荷輸送物質の融点以上の温度で加熱することにより電荷輸送層を形成する工程に関して説明する。

【0047】

本発明では、電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液を塗布しているため、加熱により水系分散媒を除去すると同時に前記粒子同士を密着性させる必要がある。また、本発明の他の態様では、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を含有する分散液を塗布しているため、加熱により水系分散媒を除去すると同時に前記粒子同士を密着性させる必要がある。

30

【0048】

粒子の密着性を高める点で、塗膜を加熱する温度は、電荷輸送層を構成する電荷輸送物質の中で最も融点の低い温度の電荷輸送物質の融点以上の温度である場合に、均一性の高い塗膜が形成できる。これは、電荷輸送物質の融点以上の加熱により電荷輸送物質が熔融し、電荷輸送物質の熔融物に対し、結着樹脂が溶解することにより塗膜の均一性が向上しているためである。電荷輸送層に含有される電荷輸送物質が電荷輸送層に含有される結着樹脂より低い融点を有する電荷輸送物質であることが、本発明の製造方法には好ましい。また、電荷輸送層中に含有される電荷輸送物質の含有量が多いことが、本発明の製造方法には好ましい。塗膜を加熱する温度としては、電荷輸送層を構成する電荷輸送物質の中で最も融点の低い温度の電荷輸送物質の融点よりも5℃以上の高い温度で加熱することが好ましい。また、塗膜を加熱する温度が高すぎると電荷輸送物質の変性などを引き起こすため、温度は200℃以下であることが好ましい。

40

【0049】

本発明の製造方法により製造される電子写真感光体の電荷輸送層の膜厚は、5μm以上50μm以下であることが好ましく、10μm以上35μm以下であることがより好ましい。

【0050】

本発明では、電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液を作製することにより、長期間、分散液を保管したとしても分散液は凝集することがないため、生産上優位である結果となっている。特開2011-128213号公報に記載されてい

50

る有機溶剤に電荷輸送物質および結着樹脂を溶解させ水中でエマルションを形成する方法では、水中に存在する溶液からなる油滴の中に電荷輸送物質および結着樹脂が存在しているが、有機溶媒を多く含有し油滴を形成するため長期間の保管では油滴同士の凝集（合一）が発生しやすい。界面活性剤を多く含有させることで分散状態の維持期間を延長することは可能であるが、油滴状態を長期間維持することは困難である。本発明では、電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液を用いることにより、油滴状態を形成することなく分散液が作製できるため、凝集の発生を大幅に抑制できる。このため長期間の保管後でも分散状態を維持できている。

【 0 0 5 1 】

また、本発明の他の態様では、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子と含有する分散液を作製することにより、長期間、分散液を保管したとしても分散液は凝集することがないため、生産上優位である結果となっている。上記同様、本発明では、電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を含有する分散液を用いることにより、油滴状態を形成することなく分散液が作製できるため、凝集の発生を大幅に抑制できる。このため長期間の保管後でも分散状態を維持できている。

【 0 0 5 2 】

次に、本発明の電子写真感光体の製造方法により製造された電子写真感光体の構成について説明する。

【 0 0 5 3 】

上記のとおり、本発明の電子写真感光体の製造方法は、支持体、該支持体上に電荷輸送層を有する電子写真感光体の製造方法である。

【 0 0 5 4 】

電子写真感光体は、一般的には、円筒状支持体上に感光層を形成してなる円筒状の電子写真感光体が広く用いられるが、ベルト状、シート状などの形状とすることも可能である。

【 0 0 5 5 】

支持体としては、導電性を有するもの（導電性支持体）が好ましく、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスのような金属製の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製の支持体の場合は、ＥＤ管、ＥＩ管や、これらを切削、電解複合研磨、湿式または乾式ホーニング処理したものをを用いることもできる。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被膜形成された層を有する金属製支持体や樹脂製支持体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、銀粒子のような導電性粒子を樹脂などに含浸した支持体や、導電性樹脂を有するプラスチック製支持体を用いることもできる。

【 0 0 5 6 】

支持体の表面は、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などを施してもよい。

【 0 0 5 7 】

支持体と、後述の中間層または電荷発生層との間には、導電層を設けてもよい。これは、導電性粒子を樹脂に分散させた導電層用塗布液を用いて形成される層である。導電性粒子としては、たとえば、カーボンブラック、アセチレンブラックや、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀のような金属粉や、導電性酸化スズ、ＩＴＯのような金属酸化物粉体が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

また、樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂およびアルキッド樹脂が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

導電層用塗布液の溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤および芳香族炭化水素溶剤が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

導電層の膜厚は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、さらには $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0061】

支持体または導電層と、電荷発生層との間には、中間層を設けてもよい。中間層は、樹脂を含有する中間層用塗布液を導電層上に塗布し、これを乾燥または硬化させることによって形成することができる。

【0062】

中間層の樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸類、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド酸樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。中間層の樹脂は熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、熱可塑性のポリアミド樹脂、またはポリオレフィン樹脂が好ましい。ポリアミド樹脂としては、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。ポリオレフィン樹脂としては、粒子分散液として使用可能な状態であることが好ましい。さらには、ポリオレフィン樹脂が水性媒体中に分散されていることが好ましい。

10

【0063】

中間層の膜厚は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0064】

20

また、中間層には、半導電性粒子、電子輸送物質、あるいは電子受容性物質を含有させてもよい。

【0065】

支持体、導電層または中間層上には、電荷発生層が設けられる。

【0066】

本発明の電子写真感光体の電荷発生層に用いられる電荷発生物質としては、例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料およびペリレン顔料が挙げられる。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

【0067】

電荷発生層に用いられる樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂および尿素樹脂が挙げられる。これらの中でも、特に、ブチラル樹脂が好ましい。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。

【0068】

電荷発生層は、電荷発生物質を樹脂および溶剤とともに分散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。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

【0069】

40

分散方法としては、たとえば、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、ロールミルを用いた方法が挙げられる。

【0070】

電荷発生物質と樹脂との割合は、 $1:10\sim10:1$ （質量比）の範囲が好ましく、特に $1:1\sim3:1$ （質量比）の範囲がより好ましい。

【0071】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生物質の溶解性や分散安定性から選択される。有機溶剤としては、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、エステル系溶剤または芳香族炭化水素溶剤などが挙げられる。

50

## 【0072】

電荷発生層の膜厚は、5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

## 【0073】

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、または電子受容性物質を含有させてもよい。

## 【0074】

電荷発生層上には、電荷輸送層が設けられる。  
本発明の電荷輸送層は、上記製造方法により形成される。

10

## 【0075】

本発明の電子写真感光体の各層には、各種添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、対光安定剤のような劣化防止剤や、有機粒子、無機粒子などの粒子が挙げられる。劣化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系対光安定剤、硫黄原子含有酸化防止剤、リン原子含有酸化防止剤が挙げられる。有機粒子としては、例えば、フッ素原子含有樹脂粒子、ポリスチレン粒子、ポリエチレン樹脂粒子のような高分子樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナのような金属酸化物が挙げられる。

## 【0076】

上記各層の塗布液を塗布する際には、浸漬塗布法（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、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法などの塗布方法を用いることができる。

20

## 【0077】

また、本発明の電子写真感光体の表面層である電荷輸送層の表面には、凹凸形状（凹形状、凸形状）を形成してもよい。凹凸形状の形成方法は、既知の方法を採用することができる。形成方法としては、表面に研磨粒子を吹き付けることにより凹形状を形成する方法、表面に凹凸形状を有するモールドを加圧接触させることにより凹凸形状を形成する方法、表面にレーザー光を照射し凹形状を形成する方法などが挙げられる。これらの中でも、電子写真感光体の表面層の表面に凹凸形状を有するモールドを加圧接触させることにより凹凸形状を形成する方法が好ましい。

30

## 【0078】

図1に、本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す。

## 【0079】

図1において、1は円筒状の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。

## 【0080】

回転駆動される電子写真感光体1の表面は、帯電手段（一次帯電手段：帯電ローラーなど）3により、正または負の所定電位に均一に帯電される。次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）から出力される露光光（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

40

## 【0081】

電子写真感光体1の表面に形成された静電潜像は、現像手段5の現像剤に含まれるトナーにより現像されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体1の表面に形成担持されているトナー像が、転写手段（転写ローラーなど）6からの転写バイアスによって、転写材（紙など）Pに順次転写されていく。なお、転写材Pは、転写材供給手段（不図示）から電子写真感光体1と転写手段6との間（当接部）に電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて給送される。

50

## 【0082】

トナー像の転写を受けた転写材Pは、電子写真感光体1の表面から分離されて定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

## 【0083】

トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段（クリーニングブレードなど）7によって転写残りの現像剤（トナー）の除去を受けて清浄面化される。次いで、前露光手段（不図示）からの前露光（不図示）により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、図1に示すように、帯電手段3が帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

10

## 【0084】

上記の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5、転写手段6およびクリーニング手段7などの構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。図1では、電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段7とを一体に支持してカートリッジ化して、電子写真装置本体のレールなどの案内手段10を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ9としている。

## 【実施例】

## 【0085】

20

以下に、具体的な分散液製造例と実施例を挙げる。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

## 【0086】

## 〔分散液製造例1〕

電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液を、以下の方法で作製した。

電荷輸送物質として式(1-1)で示される化合物（融点：145℃）100部を、オルトキシレン900重量部に溶解させた。得られたキシレン溶液を用いて、イナートループB-295を接続したミニスプレードライヤーB-290（いずれもビュッヒ社製）を用い、窒素気流下にて溶剤回収を行いながらスプレードライ法による粒子化を行った。得られた電荷輸送物質を含有する粒子の粒径が2～10μmとなるように、窒素ガス流速、インレット温度、アスピレータおよびポンプの設定を調整した。このようにして電荷輸送物質を含む粒子を製造した。

30

## 【0087】

次いで、結着樹脂として式(2-1)で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂（重量平均分子量 $M_w = 80,000$ ）20部を、オルトキシレン980部に溶解させた。得られた結着樹脂のキシレン溶液を上記に記載したスプレードライ法で粒子化を行った。得られた結着樹脂を含む粒子の粒径が2～10μmとなるように窒素ガス流速、インレット温度、アスピレータおよびポンプの設定を調整した。このようにして結着樹脂を含む粒子を製造した。

40

## 【0088】

次に、固形分として電荷輸送物質を含む粒子10部および結着樹脂を含む粒子10部、水系分散媒として水40部およびメタノール40部（水/メタノール=5/5）を秤量し、混合した。混合液を、ホモジナイザーを用いて、5,000回転/分の条件で20分間攪拌を行った。このようにして電荷輸送物質を含む粒子と、結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液を得た。

## 【0089】

得られた分散液の安定性を評価した。評価方法として、上記方法による分散液作製後、2週間静置した。静置後の状態を観察した後、分散液に対し、ホモジナイザーを用いて、1,000回転/分で3分間攪拌した。

50



攪拌後の分散液の状態を同様に観察した。なお、静置前後の目視での評価は分散液を水で2倍に希釈した後に1cm×1cmのセルに入れた状態で評価した。

分散液製造例1で得られた分散液の静置後の状態は、粒子の沈降が見られた。攪拌後の分散液は、粒子の凝集は確認されなかった。

【0090】

〔分散液製造例2～10〕

分散液製造例1と同様の方法で電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを作製した。次に、表1に示すように水系分散媒の組成とその比を変更した以外は分散液製造例1と同様の方法で分散液を得た。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

10

【0091】

〔分散液製造例11〕

分散液製造例1と同様の方法で電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを作製した。次に、固形分として電荷輸送物質を含む粒子10部および結着樹脂を含む粒子10部、水系分散媒として水40部、メタノール32部およびジメトキシメタン8部（水/メタノール/ジメトキシメタン=3/3/4）を秤量し、混合した。分散液製造例1と同様に攪拌して電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを分散した分散液を得た。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

【0092】

〔分散液製造例12～16〕

分散液製造例1と同様の方法で電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを作製した。次に、表1に示すように水系分散媒の組成とその比を変更した以外は分散液製造例11と同様の方法で分散液を得た。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

20

【0093】

〔分散液製造例17～22〕

電荷輸送物質として式(1-2、融点：116)で示される化合物を用い、結着樹脂として式(2-2)および式(2-3)で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂((2-2)/(2-3)=5/5、Mw=70,000)を用い、表1に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例1と同様の方法で分散液を作製した。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

30

【0094】

〔分散液製造例23～25〕

電荷輸送物質として式(1-3、融点：85)で示される化合物を用い、結着樹脂として式(2-3)および式(2-4)で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂((2-3)/(2-4)=7/3、Mw=50,000)を用い、表1に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例1と同様の方法で分散液を作製した。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

【0095】

〔分散液製造例26～28〕

電荷輸送物質として式(1-4、融点：120)で示される化合物を用い、結着樹脂として式(2-3)および式(2-6)で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂((2-3)/(2-6)=7/3、Mw=50,000)を用い、表1に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例1と同様の方法で分散液を作製した。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

40

【0096】

〔分散液製造例29〕

電荷輸送物質として式(1-1)で示される化合物を含む粒子を分散液製造例1と同様にして製造し、さらに式(1-5、融点：169)で示される化合物を含む粒子も、分散液製造例1と同様の条件で製造した。

50

次いで、式(2-1)で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂(重量平均分子量 $M_w = 40,000$ )を用いて、分散液製造例1と同様の方法で結着樹脂を含む粒子を製造した。

次に、固形分として式(1-1)で示される化合物を含む粒子を7部、式(1-5)で示される化合物を含む粒子を3部および結着樹脂を含む粒子10部、水系分散媒として水40部およびメタノール40部(水/メタノール=5/5)を秤量し、混合した。混合液を、ホモジナイザーを用いて、5,000回転/分の条件で20分間攪拌を行った。このようにして電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを分散した分散液を得た。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

【0097】

10

〔分散液製造例30~36〕

分散液製造例29と同様の方法で電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを作製した。

次に、表1に示すように水系分散媒の組成とその比を変更した以外は分散液製造例29と同様の方法で分散液を得た。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

【0098】

〔分散液製造例37~44〕

分散液製造例29と同様の方法で電荷輸送物質を含む粒子を作製した。結着樹脂として式(3-1)および式(3-2)で示される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂((3-1)/(3-2)=5/5、 $M_w = 110,000$ )を用い分散液製造例1と同様の方法で結着樹脂を含む粒子を作製した。次に、上記粒子を表1に示す組み合わせで用い、表1に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例1と同様の方法で分散液を作製した。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

20

【0099】

〔分散液製造例45~49〕

分散液製造例29と同様の方法で電荷輸送物質を含む粒子を作製した。結着樹脂として式(3-6)で示される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂( $M_w = 90,000$ )を用い分散液製造例1と同様の方法で結着樹脂を含む粒子を作製した。次に、上記粒子を表1に示す組み合わせで用い、表1に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例1と同様の方法で分散液を作製した。分散液製造例1と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表1に示す。

30

【0100】

〔分散液製造例50〕

電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子の分散液は、以下の方法で作製した。

電荷輸送物質として式(1-1)で示される化合物(融点:145)20部、結着樹脂として式(2-1)で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂(重量平均分子量 $M_w = 80,000$ )20部をオルトキシレン960重量部に溶解させた。

【0101】

40

得られた電荷輸送物質および結着樹脂を含有するキシレン溶液を用いて、イナーターループB-295を接続したミニスプレードライヤーB-290(いずれもビュッヒ社製)を用い、窒素気流下にて溶剤回収を行いながらスプレードライ法による粒子化を行った。得られた電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子の粒径が2~10 $\mu m$ となるように、窒素ガス流速、インレット温度、アスピレータおよびポンプの設定を調整した。このようにして電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を製造した。

【0102】

次に、得られた電荷輸送物質と結着樹脂を含む粒子を20部、水系分散媒として水40部およびメタノール40部(水/メタノール=5/5)を秤量し、混合した。混合液を、ホモジナイザーを用いて、5,000回転/分の条件で20分間攪拌を行った。このよう

50

にして電荷輸送物質と結着樹脂を含む粒子を分散した分散液を得た。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

〔分散液製造例 5 1 ~ 5 3 〕

表 1 に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例 5 0 と同様の方法を用いて分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

〔分散液製造例 5 4 〕

電荷輸送物質として式 ( 1 - 1 ) で示される化合物を 1 4 部使用し、式 ( 1 - 5 ) で示される化合物 6 部を加えた以外は、分散液製造例 5 0 と同様に分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 5 】

〔分散液製造例 5 5 ~ 5 7 〕

表 1 に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例 5 4 と同様の方法を用いて分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

〔分散液製造例 5 8 〕

電荷輸送物質として式 ( 1 - 1 ) で示される化合物 1 8 部、式 ( 1 - 5 ) で示される化合物 2 部に変え、結着樹脂として式 ( 3 - 1 ) および式 ( 3 - 2 ) で示される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂 ( ( 3 - 1 ) / ( 3 - 2 ) = 5 / 5、 $M_w = 110,000$  ) 2 0 部に変えた以外は、分散液製造例 5 4 と同様に分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

〔分散液製造例 5 9 ~ 6 1 〕

表 1 に示す水系分散媒を用いた以外は、分散液製造例 5 8 と同様の方法を用いて分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

〔分散液製造例 6 2 〕

分散液製造例 1 と同様の方法で電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を作製した。次に、水系分散媒として水 4 0 部およびメタノール 4 0 部 ( 水 / メタノール = 5 / 5 )、さらに界面活性剤としてナロアクティー C L - 7 0 ( 三洋化成工業株式会社製 ) 1 部を秤量し、混合した以外は、分散液製造例 1 と同様に分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

〔分散液製造例 6 3 〕

界面活性剤としてナロアクティー C L - 8 5 ( 三洋化成工業株式会社製 ) を用いた以外は、分散液製造例 6 2 と同様に分散液を製造した。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

〔比較例 1 〕

電荷輸送物質および結着樹脂を含有する塗布液を特開 2 0 1 1 - 1 2 8 2 1 3 号公報に記載されている方法に基づいて作製した。

電荷輸送物質として式 ( 1 - 5 ) で示される化合物 5 部、結着樹脂として式 ( 2 - 1 ) で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂 (  $M_w = 80,000$  ) 5 部を有機溶媒としてのトルエン 4 0 部に溶解させ、電荷輸送層用の有機溶液 ( 5 0 部 ) を作製した。次に水 5 0 部に界面活性剤としてナロアクティー C L - 8 5 ( 1 . 5 部 ) を加え、ホモジナイザーで 5 , 0 0 0 回転 / 分の速度で撹拌しながら、電荷輸送層用の有機溶液 ( 5

10

20

30

40

50

0部)を加え、10分間攪拌した。さらに回転数を7,000回転/分に上げて5分間攪拌し、エマルション型の電荷輸送層用塗布液を作製した。

【0111】

こうして得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の安定性を評価した。評価方法として、上記方法により作製されたエマルション型電荷輸送層用塗布液を2週間静置した。静置後の状態を観察して後、エマルション型電荷輸送層用塗布液に対し、ホモジナイザーを用いて、1,000回転/分で3分間攪拌した。攪拌後のエマルション型電荷輸送層用塗布液の状態を同様に観察した。

比較例1で得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の静置後の状態は、油滴成分の沈降が見られ、また、一部の油滴成分は合一し底面に凝集物が見られた。攪拌後のエマルション型電荷輸送層用塗布液は、塗布液作製直後のエマルションとは異なり、油滴成分の凝集が確認され、均一性の高い塗布液の状態は形成できなかった。

10

【0112】

〔比較例2〕

電荷輸送物質として式(1-3)で示される化合物を用い、有機溶媒としてキシレンを用いた以外は、比較例1と同様の方法でエマルション型電荷輸送層用塗布液を作製した。得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の安定性を比較例1と同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0113】

〔比較例3〕

有機溶媒としてのトルエンを30部にし、水を60部用いた以外は、比較例1と同様の方法でエマルション型電荷輸送層用塗布液を作製した。得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の安定性を比較例1と同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

20

【0114】

〔比較例4〕

有機溶媒としてのキシレンを30部にし、水を60部用いた以外は、比較例2と同様の方法でエマルション型電荷輸送層用塗布液を作製した。得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の安定性を比較例1と同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0115】

〔比較例5〕

有機溶媒としてのトルエンを20部にし、水を70部用いた以外は、比較例1と同様の方法でエマルション型の電荷輸送層用塗布液を作製した。得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の安定性を比較例1と同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

30

【0116】

〔比較例6〕

有機溶媒としてのキシレンを30部にし、水を70部用いた以外は、比較例2と同様の方法でエマルション型の電荷輸送層用塗布液を作製した。得られたエマルション型電荷輸送層用塗布液の安定性を比較例1と同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0117】

【表 1】

(表1)

	電荷輸送物質	樹脂	水系分散媒	液安定性評価	
				静置後	攪拌後
分散液製造例1	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例2	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例3	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例4	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=3/7	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例5	(1-1)	(2-1)	水	沈降あり	凝集なし
分散液製造例6	(1-1)	(2-1)	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例7	(1-1)	(2-1)	水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例8	(1-1)	(2-1)	水/エタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例9	(1-1)	(2-1)	水/エタノール=3/7	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例10	(1-1)	(2-1)	水	沈降あり	凝集なし
分散液製造例11	(1-1)	(2-1)	水/メタノール/ジメチルシメタン=3/3/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例12	(1-1)	(2-1)	水/メタノール/テトラヒドロフラン=5/4/1	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例13	(1-1)	(2-1)	水/メタノール/オルトキシレン=5/4/1	沈降あり	凝集なし
分散液製造例14	(1-1)	(2-1)	水/エタノール/ジメチルシメタン=3/3/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例15	(1-1)	(2-1)	水/エタノール/テトラヒドロフラン=5/4/1	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例16	(1-1)	(2-1)	水/エタノール/オルトキシレン=5/4/1	沈降あり	凝集なし
分散液製造例17	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例18	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例19	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/メタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例20	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例21	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例22	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/エタノール=7/3	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例23	(1-3)	(2-3)/(2-4)=7/3	水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例24	(1-3)	(2-3)/(2-4)=7/3	水/メタノール/テトラヒドロフラン=5/4/1	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例25	(1-3)	(2-3)/(2-4)=7/3	水/メタノール/オルトキシレン=5/4/1	沈降あり	凝集なし
分散液製造例26	(1-4)	(2-3)/(2-6)=7/3	水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例27	(1-4)	(2-3)/(2-6)=7/3	水/エタノール/テトラヒドロフラン=5/4/1	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例28	(1-4)	(2-3)/(2-6)=7/3	水/エタノール/オルトキシレン=5/4/1	沈降あり	凝集なし
分散液製造例29	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例30	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例31	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/メタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例32	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例33	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例34	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/エタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例35	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/ジメチルシメタン=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例36	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/エタノール/ジメチルシメタン=3/3/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例37	(1-5)	(3-1)/(3-2)=5/5	水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例38	(1-5)	(3-1)/(3-2)=5/5	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例39	(1-5)	(3-1)/(3-2)=5/5	水/メタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例40	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-1)/(3-2)=5/5	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例41	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-1)/(3-2)=5/5	水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例42	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-1)/(3-2)=5/5	水/エタノール=7/3	沈降あり	凝集なし
分散液製造例43	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-1)/(3-2)=5/5	水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例44	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-1)/(3-2)=5/5	水/エタノール/ジメチルシメタン=3/3/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例45	(1-5)	(3-6)	水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例46	(1-5)	(3-6)	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例47	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-6)	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例48	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-6)	水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例49	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-6)	水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例50	(1-1)/(2-1)=5/5		水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例51	(1-1)/(2-1)=5/5		水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例52	(1-1)/(2-1)=5/5		水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例53	(1-1)/(2-1)=5/5		水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例54	(1-1)/(1-5)/(2-1)=7/3/10		水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例55	(1-1)/(1-5)/(2-1)=7/3/10		水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例56	(1-1)/(1-5)/(2-1)=7/3/10		水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例57	(1-1)/(1-5)/(2-1)=7/3/10		水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例58	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例59	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例60	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例61	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/ジメチルシメタン=6/4	一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例62	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=5/5	ごく一部沈降あり	凝集なし
分散液製造例63	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=5/5	ごく一部沈降あり	凝集なし

【表 2】

(表2)

	電荷輸送物質	樹脂	エマルジョン塗布液	液安定性評価	
				静置後	攪拌後
比較例1	(1-5)	(2-1)	水/トルエン=5/4	沈降、合一あり	凝集あり
比較例2	(1-3)	(2-1)	水/キシレン=5/4	沈降、合一あり	凝集あり
比較例3	(1-5)	(2-1)	水/トルエン=6/3	沈降、合一あり	凝集あり
比較例4	(1-3)	(2-1)	水/キシレン=6/3	沈降、合一あり	凝集あり
比較例5	(1-5)	(2-1)	水/トルエン=7/2	沈降、合一あり	凝集あり
比較例6	(1-3)	(2-1)	水/キシレン=7/2	沈降、合一あり	凝集あり

## 【0119】

10

分散液製造例と比較例との比較から分かるように、本発明の電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを水系分散媒に分散させて分散液を作製する製造方法では、長期間の保管状態においても安定的に分散状態を維持し、初期と同様の分散液となっている。しかしながら、特開 2011-128213 号公報に記載されているエマルジョン型の塗布液では、界面活性剤の添加により電荷輸送物質および結着樹脂を含有する油滴は、塗布液作製直後には安定的であるものの、長期の保管後では油滴同士が合一することで凝集を発生している。エマルジョン型塗布液を作製するためには、電荷輸送物質および結着樹脂をそれらに対する溶解度の高い有機溶媒（ハロゲン系溶媒や芳香族系溶媒）に一度溶解させる必要がある。エマルジョン状態から合一を抑制するためには、水との親和性の低い有機溶媒の含有量を低くすることが好ましい。しかし、有機溶媒の含有量を下げようとすると

20

## 【0120】

本発明の電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを水系分散媒に分散させる分散液を作製する製造方法では、粒子化することにより粒子の合一を防止することで分散液の安定性を向上させている。この方法であれば、電荷輸送層用分散液中の電荷輸送物質および結着樹脂に対する溶解度の高い有機溶媒（ハロゲン系溶媒や芳香族系溶媒）の含有量を低減できるため、合一の抑制が可能となる。

30

## 【0121】

同様に、本発明の電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を水系分散媒に分散させて分散液を作製する製造方法では、長期間の保管状態においても安定的に分散状態を維持し、初期と同様の分散液となっている。本発明の電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を水系分散媒に分散させる分散液を作製する製造方法では、粒子化することにより粒子の合一を防止することで分散液の安定性を向上させている。この方法であれば、電荷輸送層用分散液中の電荷輸送物質および結着樹脂に対する溶解度の高い有機溶媒（ハロゲン系溶媒や芳香族系溶媒）の含有量を低減できるため、合一の抑制が可能となる。

下記の実施例の記載のようにして、支持体、導電層、中間層、電荷発生層、および電荷輸送層を有する電子写真感光体を製造した。下記実施例 1～64 で用いた結着樹脂は、分散液の塗膜を加熱する温度において、それぞれの実施例の電荷輸送物質の熔融物に可溶である。

40

## 【0122】

## 〔実施例 1〕

直径 24 mm、長さ 257 mm のアルミニウムシリンダーを支持体とした。  
次に、SnO<sub>2</sub> コート処理硫酸バリウム（導電性粒子）10 部、酸化チタン（抵抗調節顔料）2 部、フェノール樹脂 6 部、シリコンオイル（レベリング剤）0.001 部およびメタノール 4 部/メトキシプロパノール 16 部の混合溶剤を用いて導電層用塗布液を調製した。この導電層用塗布液を支持体上に浸漬塗布し、これを 140℃ で 30 分間加熱することによって、膜厚が 15 μm の導電層を形成した。

50

## 【 0 1 2 3 】

次に、N - メトキシメチル化ナイロン 3 部および共重合ナイロン 3 部をメタノール 6 5 部 / n - ブタノール 3 0 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。

この中間層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、これを 1 0 0 で 1 0 分間乾燥させることによって、膜厚が 0 . 7  $\mu$  m の中間層を形成した。

## 【 0 1 2 4 】

次に、CuK 特性 X 線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$  および  $28.3^\circ$  に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン（電荷発生物質）1 0 部を、シクロヘキサノン 2 5 0 部にポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレック BX - 1、積水化学工業（株）製）5 部を溶解させた液に加えた。これを、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で  $23 \pm 3$  雰囲気下 1 時間分散した。分散後、酢酸エチル 2 5 0 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。

この電荷発生層用塗布液を中間層上に浸漬塗布し、これを 1 0 0 で 1 0 分間乾燥させることによって、膜厚が 0 . 2 6  $\mu$  m の電荷発生層を形成した。

## 【 0 1 2 5 】

次に、電荷輸送層用塗布液として分散液製造例 1 で製造した分散液を電荷発生層上に浸漬塗布した。これを 1 5 0 で 1 時間加熱することによって、電荷輸送物質が熔融し、電荷輸送物質の熔融物に結着樹脂が溶解して、膜厚が 1 5  $\mu$  m の電荷輸送層を形成し、電荷輸送層が表面層塗膜である電子写真感光体を製造した。用いた分散液および分散液を塗布した塗膜の加熱条件を表 3 に示す。

## 【 0 1 2 6 】

次に、評価について説明する。

## &lt; 塗膜表面の均一性評価 &gt;

感光体上端部から 1 2 0 mm 位置の表面を、表面粗さ測定器（サーフコーダー SE - 3 4 0 0、小西研究所（株）製）を用いて測定し、で J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 における十点平均粗さ（R z j i s）評価に則った評価（評価長さ 1 0 mm）を行った。結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 2 7 】

## &lt; 画像評価 &gt;

キヤノン（株）製レーザービームプリンター L B P - 2 5 1 0 に電子写真感光体を用いて画像評価を行った。評価にあたり 7 8 0 nm のレーザー光源の露光量（画像露光量）については、電子写真感光体の表面での光量が 0 . 3  $\mu$  J /  $\text{cm}^2$  となるように改造して用いた。また、評価は、温度 2 3、湿度 1 5 % 環境下で行った。画像評価としては、A 4 サイズの普通紙を用いて単色のハーフトーン画像を出力し、出力された画像を目視にて以下に示す基準で評価した。

ランク A：全面均一な画像である

ランク B：ごく一部に軽微な画像ムラがある

ランク C：画像ムラがある

ランク D：目立つ画像ムラがある

結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 2 8 】

## 〔実施例 2 ~ 6 4〕

電荷輸送層を表 3 に記載の分散液を用いて形成し、分散液を塗布した塗膜の加熱条件を表 3 のように変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で電子写真感光体を製造した。評価も実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 2 9 】

## 〔比較例 7 ~ 1 4〕

電荷輸送層を表 4 に記載の特開 2 0 1 1 - 1 2 8 2 1 3 号公報に記載されている方法に

基づくエマルション塗布液を用いて形成し、エマルション塗布液を塗布した塗膜の加熱条件を表4のように変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を製造した。評価も実施例1と同様の方法で行った。電子写真感光体の表面に形成された緩やかな凹凸に応じた画像ムラが発生していた。結果を表4に示す。

【0130】

〔比較例15～18〕

電荷輸送層を表4に記載の分散液製造例で製造した塗布液を用いて形成し、分散液を塗布した塗膜の加熱条件を表4のように変えた以外は、実施例1と同様の方法で電子写真感光体を製造した。評価も実施例1と同様の方法で行った。電子写真感光体の表面に形成された緩やかな凹凸に応じた画像ムラが発生していた。結果を表4に示す。

10

【0131】

〔参考例1〕

実施例1で用いた分散液製造例1の分散液の電荷輸送物質(1-1)を含有させずに製造した分散液を用いた以外は、実施例1と同様に塗膜を150℃で1時間加熱した。電荷発生層上に結着樹脂の粒子が熔融、溶解することなくそのまま存在し、均一な電荷輸送層を形成することができなかった。

【0132】

〔参考例2〕

実施例40で用いた分散液製造例40の分散液の電荷輸送物質(1-1)および(1-5)を含有させずに製造した分散液を用いた以外は、実施例1と同様に塗膜を150℃で1時間加熱した。電荷発生層上に結着樹脂の粒子が熔融、溶解することなくそのまま存在し、均一な電荷輸送層を形成することができなかった。

20

【0133】



【表 3】

(表3)

	分散液	加熱条件		均一性評価 〔 $\mu\text{m}$ 〕	画像評価
		加熱温度 〔℃〕	加熱時間 〔hour〕		
実施例1	分散液製造例1	150	1	0.53	A
実施例2	分散液製造例2	150	1	0.54	A
実施例3	分散液製造例3	150	1	0.56	A
実施例4	分散液製造例4	150	1	0.59	A
実施例5	分散液製造例5	150	1	0.60	A
実施例6	分散液製造例6	160	1	0.46	A
実施例7	分散液製造例7	160	1	0.47	A
実施例8	分散液製造例8	160	1	0.49	A
実施例9	分散液製造例9	160	1	0.51	A
実施例10	分散液製造例10	160	1	0.52	A
実施例11	分散液製造例11	155	1	0.46	A
実施例12	分散液製造例12	150	1	0.49	A
実施例13	分散液製造例13	150	1	0.53	A
実施例14	分散液製造例14	155	1	0.50	A
実施例15	分散液製造例15	150	1	0.53	A
実施例16	分散液製造例16	150	1	0.58	A
実施例17	分散液製造例17	120	1	0.54	A
実施例18	分散液製造例18	120	1	0.55	A
実施例19	分散液製造例19	120	1	0.57	A
実施例20	分散液製造例20	120	1	0.55	A
実施例21	分散液製造例21	120	1	0.57	A
実施例22	分散液製造例22	120	1	0.59	A
実施例23	分散液製造例23	120	0.75	0.47	A
実施例24	分散液製造例24	120	0.75	0.48	A
実施例25	分散液製造例25	120	0.75	0.48	A
実施例26	分散液製造例26	120	1	0.63	B
実施例27	分散液製造例26	130	1	0.53	A
実施例28	分散液製造例27	130	1	0.51	A
実施例29	分散液製造例28	130	1	0.55	A
実施例30	分散液製造例29	150	2	0.53	A
実施例31	分散液製造例30	150	2	0.54	A
実施例32	分散液製造例31	150	2	0.56	A
実施例33	分散液製造例32	150	2	0.53	A
実施例34	分散液製造例33	150	2	0.55	A
実施例35	分散液製造例34	150	2	0.56	A
実施例36	分散液製造例35	150	2	0.58	A
実施例37	分散液製造例36	150	2	0.59	A
実施例38	分散液製造例37	180	1	0.58	A
実施例39	分散液製造例38	180	1	0.59	A
実施例40	分散液製造例39	180	1	0.60	A
実施例41	分散液製造例40	155	1	0.48	A
実施例42	分散液製造例41	155	1	0.49	A
実施例43	分散液製造例42	155	1	0.50	A
実施例44	分散液製造例43	155	1	0.49	A
実施例45	分散液製造例44	155	1	0.50	A
実施例46	分散液製造例45	180	1	0.58	A
実施例47	分散液製造例46	180	1	0.59	A
実施例48	分散液製造例47	155	1	0.48	A
実施例49	分散液製造例48	155	1	0.49	A
実施例50	分散液製造例49	155	1	0.51	A
実施例51	分散液製造例50	180	1	0.57	A
実施例52	分散液製造例51	180	1	0.57	A
実施例53	分散液製造例52	180	1	0.59	A
実施例54	分散液製造例53	180	1	0.58	A
実施例55	分散液製造例54	155	1	0.48	A
実施例56	分散液製造例55	155	1	0.48	A
実施例57	分散液製造例56	155	1	0.49	A
実施例58	分散液製造例57	155	1	0.47	A
実施例59	分散液製造例58	155	1	0.47	A
実施例60	分散液製造例59	155	1	0.49	A
実施例61	分散液製造例60	155	1	0.48	A
実施例62	分散液製造例61	155	1	0.47	A
実施例63	分散液製造例62	155	1	0.53	A
実施例64	分散液製造例63	155	1	0.54	A

【表 4】

(表4)

	塗布液	加熱条件		均一性評価 [ $\mu\text{m}$ ]	画像評価
		加熱温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	加熱時間 [hour]		
比較例7	比較例1	120	1	0.92	D
比較例8	比較例1	180	1	0.73	C
比較例9	比較例2	120	1	0.74	D
比較例10	比較例3	120	1	0.89	D
比較例11	比較例3	180	1	0.71	C
比較例12	比較例4	120	1	0.75	D
比較例13	比較例5	120	1	0.88	D
比較例14	比較例6	120	1	0.75	D
比較例15	塗布液製造例13	140	1	0.73	C
比較例16	塗布液製造例37	160	1	0.79	C
比較例17	塗布液製造例45	160	1	0.81	C
比較例18	塗布液製造例50	160	1	0.79	C

10

## 【0135】

実施例と比較例7～14との比較より、長時間静置後の特開2011-128213号公報に記載されているエマルション型塗布液では塗膜表面の均一性に劣る結果となった。これは、エマルション型塗布液の長期保管後の油滴の合一により油滴の凝集が発生し、エマルション塗布液中の油滴の均一性が損なわれることにより塗膜形成後の塗膜表面の均一性が悪化したためと思われる。また、塗膜の加熱温度を高くしても塗膜表面均一性の向上は見られるものの、十分な塗膜表面均一性を得るには至っていない。

20

## 【0136】

一方、本発明の電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを水系分散媒に分散させる分散液を作製する製造方法では、塗膜表面の均一性は高い結果となっている。これは、分散液の長期保管後も、分散液中に粒子の凝集を生むことなく、分散液が安定に存在していることに起因していると思われる。

## 【0137】

同様に、本発明の電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を水系分散媒に分散させる分散液を作製する製造方法では、塗膜表面の均一性は高い結果となっている。これは、分散液の長期保管後も、分散液中に粒子の凝集を生むことなく、分散液が安定に存在していることに起因していると思われる。

30

## 【0138】

実施例と比較例15～18との比較より、分散液塗布後の塗膜を加熱する温度が、電荷輸送層を構成する電荷輸送物質の中で最も融点の低い温度の電荷輸送物質の融点以上の温度である場合、塗膜表面の均一性の高い電荷輸送層を形成できる結果となっている。これは、粒子に含有される電荷輸送物質の融点より高い温度で加熱されることにより、電荷輸送物質が熔融し、電荷輸送物質の熔融物に対し結着樹脂が溶解する現象が発生していることによる。この現象により粒子同士の密着性を高めることができるだけでなく、粒子同士の境界面が溶解することにより無くなり、塗膜表面の均一性を高めていると考えられる。さらには、電荷輸送層を構成する電荷輸送物質の中で最も融点の低い温度の電荷輸送物質の融点よりも5以上の高い温度で加熱することにより、短時間で均一性の高い塗膜を形成できることが示されている。

40

## 【0139】

〔分散液製造例64〕

電荷輸送物質を含む粒子と結着樹脂を含む粒子とを含有する分散液を、以下の方法で作製した。

電荷輸送物質として式(1-1)で示される化合物をミキサーミルにより粉碎した。粉碎の条件は、得られた電荷輸送物質を含む粒子の粒径が、4～15 $\mu\text{m}$ となるように調整した。同様の方法で結着樹脂として式(2-1)で示される繰り返し構造を有するポリカ

50

ーボネート樹脂（重量平均分子量  $M_w = 80,000$ ）をミキサーミルにより粉碎した。粉碎の条件は、得られた結着樹脂を含む粒子の粒径が、 $5 \sim 15 \mu m$ となるように調整した。

次いで、得られた電荷輸送物質を含む粒子 10 部、結着樹脂を含む粒子 10 部を水 40 部に加え高圧分散機（マイクロフルイダイザー）を用いて粒子の 1 次粒径に分散できる条件で分散を行った。分散後にメタノール 40 部を加えることにより分散液を得た。

得られた分散液の安定性を分散液製造例 1 と同様の評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0140】

〔分散液製造例 65 ～ 69〕

分散液製造例 64 と同様の方法を用いて、表 5 に示す条件に変更し、分散液を得た。塗布液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 5 に示す。

【0141】

〔分散液製造例 70〕

電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子の分散液は、以下の方法で作製した。電荷輸送物質として式（1-1）で示される化合物（融点： $145^\circ C$ ）20 部、結着樹脂として式（2-1）で示される繰り返し構造を有するポリカーボネート樹脂（重量平均分子量  $M_w = 80,000$ ）20 部をオルトキシレン 960 重量部に溶解させた。得られた溶液を平板上に塗布し、塗膜を乾燥することにより、電荷輸送物質および結着樹脂を含有するフィルムを作製した。得られたフィルムをミキサーミルにより粉碎することにより電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子を作製した。

次いで、得られた電荷輸送物質および結着樹脂を含む粒子 20 部を水 40 部に加え高圧分散機（マイクロフルイダイザー）を用いて分散を行った。分散後にメタノール 40 部を加えることにより分散液を得た。

得られた分散液の安定性を分散液製造例 1 と同様の評価を行った。結果を表 5 に示す。

【0142】

〔分散液製造例 71 ～ 74〕

分散液製造例 70 と同様の方法を用いて、表 5 に示す条件に変更し、分散液を得た。分散液製造例 1 と同様の評価を行った。得られた分散液の安定性評価結果を表 5 に示す。

【0143】

〔実施例 65 ～ 75〕

電荷輸送層を表 6 に記載の分散液を用いて形成し、分散液を塗布した塗膜の加熱条件を表 6 に記載の条件で行った以外は、実施例 1 と同様の方法で電子写真感光体を製造した。評価も実施例 1 と同様の方法で均一性評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0144】

【表 5】

（表5）

	電荷輸送物質	樹脂	水系分散媒	液安定性評価	
				静置後	攪拌後
分散液製造例64	(1-1)	(2-1)	水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例65	(1-2)	(2-2)/(2-3)=5/5	水/メタノール=4/6	沈降あり	凝集なし
分散液製造例66	(1-1)/(1-5)=7/3	(2-1)	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例67	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-1)/(3-2)=5/5	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例68	(1-5)	(3-6)	水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例69	(1-1)/(1-5)=9/1	(3-6)	水/エタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例70	(1-1)/(2-1)=5/5		水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例71	(1-1)/(2-1)=5/5		水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例72	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/メタノール=5/5	沈降あり	凝集なし
分散液製造例73	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/メタノール=6/4	沈降あり	凝集なし
分散液製造例74	(1-1)/(1-5)/(3-1)/(3-2)=9/1/5/5		水/エタノール=6/4	沈降あり	凝集なし

【0145】

【表 6】

(表6)

	分散液	加熱条件		均一性評価
		加熱温度 [°C]	加熱時間 [hour]	
		[μm]		
実施例65	分散液製造例64	150	1	0.55
実施例66	分散液製造例65	120	1	0.57
実施例67	分散液製造例66	150	2	0.58
実施例68	分散液製造例67	155	1	0.52
実施例69	分散液製造例68	180	1	0.60
実施例70	分散液製造例69	155	1	0.51
実施例71	分散液製造例70	180	1	0.61
実施例72	分散液製造例71	180	1	0.55
実施例73	分散液製造例72	155	1	0.48
実施例74	分散液製造例73	155	1	0.50
実施例75	分散液製造例74	155	1	0.50

10

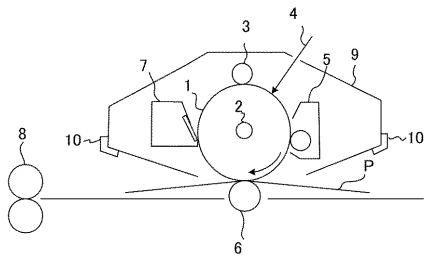
## 【符号の説明】

## 【 0 1 4 6 】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 クリーニング手段
- 8 定着手段
- 9 プロセカートリッジ
- 10 案内手段
- P 転写材

20

【図 1】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100134393  
弁理士 木村 克彦
- (74)代理人 100174230  
弁理士 田中 尚文
- (72)発明者 大垣 晴信  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山岸 恵子  
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 奥田 篤  
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 宮内 陽平  
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 植松 弘規  
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 吉村 公博  
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

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2011-128213(JP,A)  
特開2003-043706(JP,A)  
特開平05-142806(JP,A)  
特開2010-122440(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G5/00-5/16