

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-2401

(P2014-2401A)

(43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)	
<b>G03G</b>	<b>5/05</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	5/05	101	2H068
<b>G03G</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	5/06	312	
			G03G	5/06	313	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2013-167930 (P2013-167930)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成25年8月12日 (2013. 8. 12)		三菱化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2010-86038 (P2010-86038)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
	の分割	(74) 代理人	100104880
原出願日	平成17年7月15日 (2005. 7. 15)		弁理士 古部 次郎
(31) 優先権主張番号	特願2004-210571 (P2004-210571)	(72) 発明者	田島 寛之
(32) 優先日	平成16年7月16日 (2004. 7. 16)		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		(72) 発明者	熊野 勇太
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		Fターム(参考)	2H068 AA13 AA20 AA35 BA12 BA13
			BB20 BB27 BB52 FA03 FA27

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐摩耗性及び電気的特性に優れる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】導電性基体と、前記導電性基体上に設けた感光層とを備え、前記感光層が、ジカルボン酸残基の構造を有する化合物と二価フェノール残基の構造を有する化合物からなる繰り返し構造を有するポリエステル共重合体樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性基体と、

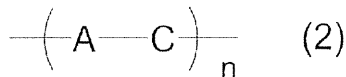
前記導電性基体上に設けた感光層とを備え、

前記感光層が、下記一般式(4)で表される繰り返し構造、及び一般式(1)または(2)で表される繰り返し構造を有するポリエステル共重合体樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化 1】

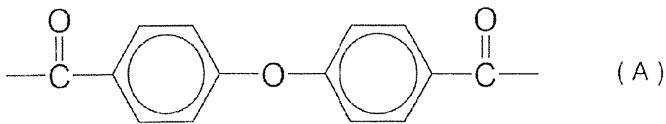


10



(一般式(4)、(1)、(2)中、Aは、下記(A)式に示すジカルボン酸残基の構造を有する化合物である。)

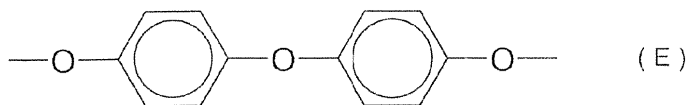
## 【化 2】



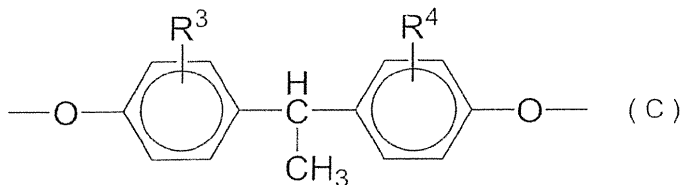
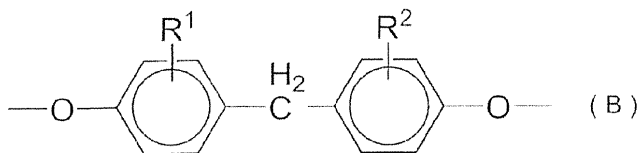
20

(一般式(4)中、Eは下記(E)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物であり、一般式(1)中、Bは下記(B)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物であり、一般式(2)中、Cは下記(C)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物である。)

## 【化 3】



30



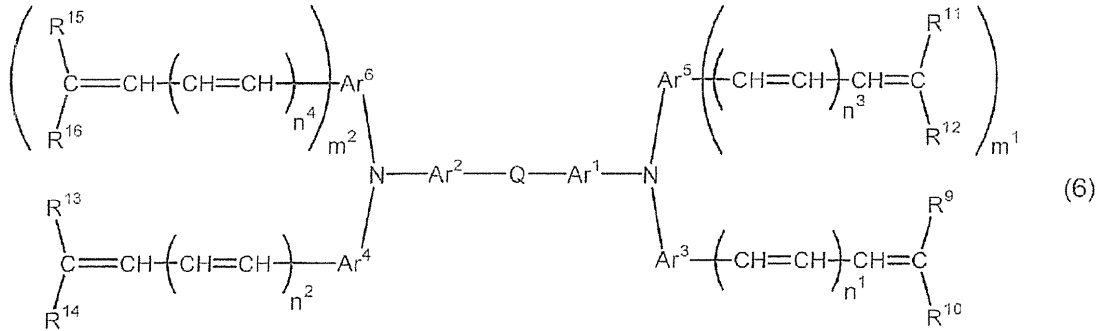
40

((B)及び(C)式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、各々独立に水素原子、または炭素数1~2のアルキル基を表す。)

## 【請求項 2】

前記感光層が、さらに下記一般式(6)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

## 【化 4】



10

(一般式(6)中、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は各々独立して、置換基を有してもよいアリーレン基または置換基を有してもよい2価の複素環基を表す。 $m^1, m^2$ は、各々独立して0または1を表す。Qは、直接結合または2価の残基を表す。 $R^9 \sim R^{16}$ は各々独立して水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環基を表す。 $n^1 \sim n^4$ は各々独立して0~4の整数を表す。また、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は互いに結合して環状構造を形成してもよい。)

## 【請求項 3】

前記ポリエステル共重合体樹脂の粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)が10,000~300,000であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

## 【請求項 4】

20

画像形成装置に装着される感光体カートリッジであって、  
 請求項1記載の電子写真感光体を備え、  
 前記電子写真感光体を所定の電位に帯電する帯電装置、  
 前記電子写真感光体の表面にトナーを供給する現像装置、および当該電子写真感光体の表面に付着した残留トナーを掻き落とし回収するクリーニング装置から選ばれる少なくとも1つの装置、  
 を備えることを特徴とする感光体カートリッジ。

## 【請求項 5】

請求項1記載の電子写真感光体と、  
 前記電子写真感光体を帯電する帯電装置と、  
 前記電子写真感光体の感光面に静電潜像を形成する露光装置と、  
 前記電子写真感光体表面にトナーを供給する現像装置と、  
 前記電子写真感光体に形成されたトナー像を記録紙に転写する転写装置と、前記記録紙に転写されたトナー像を定着する定着装置と、を有することを特徴とする画像形成装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【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、耐摩耗性等が良好な電子写真感光体に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

電子写真技術は、即時性、高品質の画像が得られること等から、複写機、各種プリンター等の分野で広く使われている。電子写真技術の中核となる感光体については、無公害で成膜が容易、製造が容易である等の利点を有する有機系の光導電物質を使用した感光体を使用されている。

有機系の光導電材料を用いた感光体としては、光導電性微粉末をバインダー樹脂中に分散させたいわゆる分散型感光体と、電荷発生層及び電荷移動層を積層した積層型感光体とが知られている。なかでも、積層型感光体は、それぞれ効率の高い電荷発生物質、及び電荷移動物質を組み合わせることにより高感度な感光体を得られること、材料選択範囲が広く安全性の高い感光体を得られること、また感光層を塗布により容易に形成可能で生産性

50

が高く、コスト面でも有利なことから感光体の主流であり、鋭意開発され実用化されている。

【0003】

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、その間様々なストレスを受け劣化する。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<sub>x</sub>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（電流）が感光層内を流れること、除電光または外部からの光によ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。特に、このような感光層表面に生じる損傷は画像上に現れやすく、直接画像品質を損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。

10

【0004】

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、感光層がこのような負荷を受ける。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パ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。また、高速印刷の要求の高まりから、より高速の電子写真プロセス対応の材料が求められている。この場合、感光体には高感度、高寿命であることその他に、露光されてから現像されるまでの時間が短くなるために応答性が良いことも必要となる。

20

【0005】

また、これらの電子写真感光体を構成する各層は、通常、支持体上に光導電性物質、バインダー樹脂等を含む塗布液を、浸漬塗布、スプレー塗布、ノズル塗布、パーコート、ロールコート、ブレード塗布等により塗布して形成される。これらの層形成方法では、層に含有させる物質を溶剤に溶解させて得られる塗布溶液として、塗布する等の公知の方法が適用されている。そして多くの工程では、予め塗布溶液を調整し、それを保存することが行われている。

【0006】

感光層のバインダー樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、フェノキシ、エポキシ、シリコーン樹脂等の熱可塑性樹脂や種々の熱硬化性樹脂が用いられている。数あるバインダー樹脂のなかではポリカーボネート樹脂が比較的優れた性能を有しており、これまで種々のポリカーボネート樹脂が開発され実用に供されている（特許文献1～特許文献4参照）。

30

【0007】

一方、商品名「U-ポリマー」として市販されているポリアリレート樹脂をバインダーとして用いた電子写真用感光体は、ポリカーボネートを用いる場合と比較して感度が向上することが報告されている（特許文献5参照）。また、特定構造の二価フェノール成分を用いたポリアリレート樹脂をバインダー樹脂として用いる場合は、電子写真用感光体を製造する際に用いる塗布溶液の安定性が向上し、さらに、電子写真用感光体の機械的強度、耐摩耗性が改良されることが報告されている（特許文献6及び特許文献7参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開昭50-098332号公報

【特許文献2】特開昭59-071057号公報

【特許文献3】特開昭59-184251号公報

【特許文献4】特開平05-021478号公報

【特許文献5】特開昭56-135844号公報

【特許文献6】特開平03-006567号公報

50

【特許文献7】特開平10-288845号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、前述したような従来の電子写真用感光体は、トナーによる現像、紙との摩擦、クリーニング部材（ブレード）による摩擦等の実用上の負荷により、電子写真用感光体表面が摩耗、表面に傷が生じる等の課題を有し、実用上は限られた印刷性能にとどまっているのが現状である。

【0010】

また、従前知られたバインダー樹脂を用いた電子写真感光体では、機械的強度等は向上するものの、電気的特性に関して不十分なものが多い。さらに、このようなバインダー樹脂を適当な溶媒に溶解して調製した感光層形成用塗布液は、溶液の安定性に乏しいものが多く、このため、塗布液の白濁、沈殿を生じ、その結果、バインダー樹脂が不溶化する等の問題がある。

【0011】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、実用上の負荷に対する耐摩耗性に優れ、高い機械的強度を保ちつつ電気的特性に優れ、さらに、感光層形成用塗布液の安定性が高いバインダー樹脂を含有する電子写真感光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

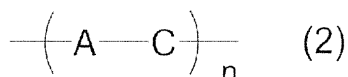
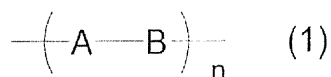
そこで本発明者等は鋭意検討の結果、感光層に特定の化学構造を有するポリエステル樹脂を含有させることにより、十分な機械的特性を有し、感光層形成用塗布液に用いる溶媒に対して高い溶解性及び優れた塗布液安定性を有し、且つ、電気特性に優れた電子写真感光体を得ることができることを見だし、かかる知見に基づき本発明を完成されるに至った。

【0013】

即ち、本発明によれば、導電性基体と、前記導電性基体上に設けた感光層とを備え、前記感光層が、下記一般式（4）で表される繰り返し構造、及び一般式（1）または（2）で表される繰り返し構造を有するポリエステル共重合体樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0014】

【化1】



【0015】

（一般式（4）、（1）、（2）中、Aは、下記（A）式に示すジカルボン酸残基の構造を有する化合物である。）

【0016】

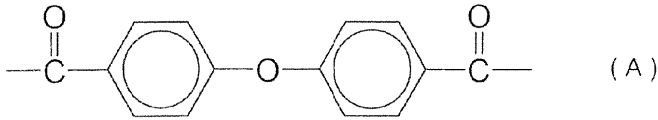
10

20

30

40

## 【化 2】



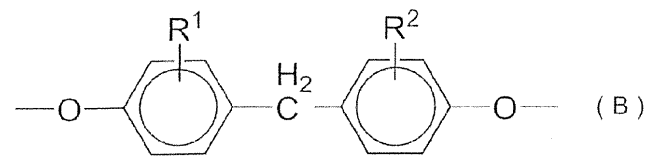
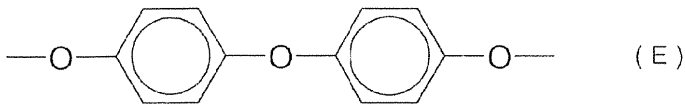
## 【0017】

(一般式(4)中、Eは下記(E)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物であり、一般式(1)中、Bは下記(B)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物であり、一般式(2)中、Cは下記(C)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物である。)

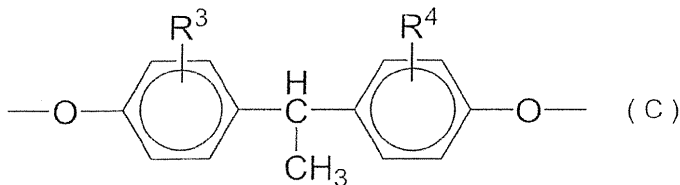
10

## 【0018】

## 【化 3】



20



## 【0019】

((B)及び(C)式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、各々独立に水素原子、または炭素数1~2のア  
ルキル基を表す。)

30

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明によれば、耐摩耗性等に優れた電子写真感光体が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【図1】画像形成装置を説明する図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0022】

以下、本発明を実施するための形態(以下、発明の実施の形態)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出来る。

40

本実施の形態が適用される電子写真感光体は、所定の導電性基体上に設けた感光層を備  
え、感光層が、上述した一般式(1)~一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポ  
リエステル樹脂を少なくとも1種類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、導電性基体上に、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；導電性基体上に、  
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。上述した一般式(1)~一般式(5)で表  
される繰り返し構造を有する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

50

いられ、好ましくは積層型感光層の電荷輸送層に用いられる。

【0023】

(導電性基体)

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導電性基体の材料としては、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；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；アルミニウム、ニッケル、ITO（インジウム - スズ酸化物）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、紙等が挙げられる。

【0024】

導電性基体の形態としては、例えば、ドラム状、シート状、ベルト状等が挙げられる。また、金属材料を用いた導電性基体の上に、導電性・表面性等の制御または欠陥被覆等を目的として、適当な抵抗値を有する導電性材料を塗布したのもでも良い。

導電性基体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いる場合、予め、陽極酸化処理、化成皮膜処理等を施しても良い。尚、陽極酸化処理を施す場合は、公知の方法により封孔処理を施すのが望ましい。

導電性基体の表面は、平滑であっても良いし、特別な切削方法または研磨処理により、または、導電性基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良い。

【0025】

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、導電性基体からの電荷注入を阻止する電荷阻止層、レーザ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、電荷輸送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。

【0026】

(ポリエステル樹脂)

次に、感光層に含有されるバインダー樹脂について説明する。

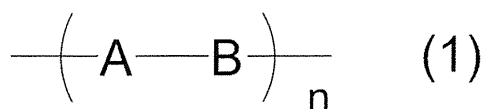
本実施の形態が適用される電子写真感光体に使用される感光層には、バインダー樹脂として、下記一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂を少なくとも1種類含有されている。

【0027】

一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂の粘度平均分子量(M<sub>v</sub>)は、特に限定されないが、通常、10,000以上、好ましくは15,000以上、さらに好ましくは20,000以上であり、但し、通常、300,000以下、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下である。粘度平均分子量が過度に小さいと、ポリエステル樹脂の機械的強度が低下し実用的ではない。また、粘度平均分子量が過度に大きいと、感光層を適当な膜厚に塗布形成する事が困難である。

【0028】

【化4】



【0029】

一般式(1)～一般式(5)中、Aは、分子中に下記(A)式に示すジカルボン酸残基を有する化合物である。

【0030】

10

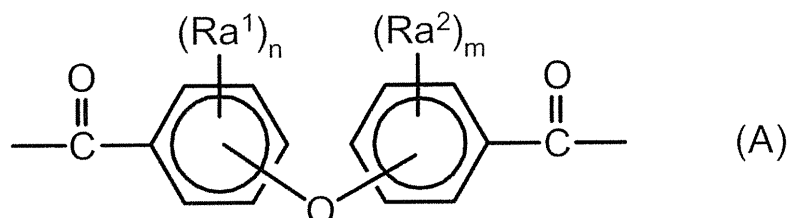
20

30

40

50

## 【化5】



## 【0031】

ここで、(A)式中、 $Ra^1$ 、 $Ra^2$ は、各々独立に水素原子または置換基を有することがある一価の置換基であり、 $n$ 、 $m$ は、各々独立に0～4の整数である。 $Ra^1$ 、 $Ra^2$ の一価の置換基としては、例えば、炭素数1～炭素数8のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリアル基；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。これらの中でも、感光層用バインダー樹脂としての感光層形成用塗布液に対する溶解性を勘案すれば、アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～炭素数8のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1～炭素数2のアルキル基である。 $n$ 、 $m$ は各々独立に、0～4の整数であるが、特に好ましくは、 $n = m = 0$ である。

(A)式で表されるジカルボン酸残基の具体例としては、例えば、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-2, 3'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-3, 4'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸残基等が挙げられる。これらの中でも、ジカルボン酸成分の製造の簡便性を考慮すれば、ジフェニルエーテル-2, 2'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジカルボン酸残基、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸残基が好ましく、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸残基が特に好ましい。

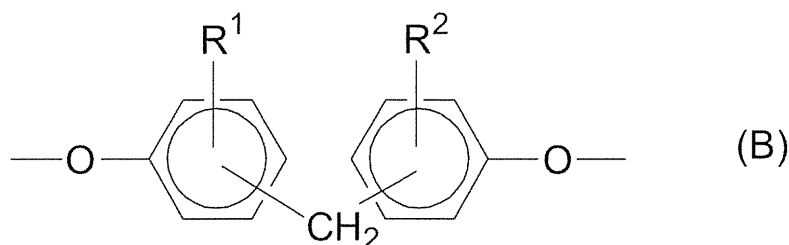
これらのジフェニルエーテルジカルボン酸残基(A)として例示した化合物は、必要に応じて複数の化合物を組み合わせることも可能である。

## 【0032】

一般式(1)中、Bは、分子中に下記(B)式に示す二価フェノール残基を有する化合物である。

## 【0033】

## 【化6】



## 【0034】

(B)式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリアル基、ハロゲン基、またはアルコキシ基を表す。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を調製する際の溶媒に対する溶解性を勘案すると、アリアル基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基としては、炭素数が1～10のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1～8のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数が1～2のアルキル基である。

10

20

30

40

50

## 【0035】

(B)式で表される二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の具体例としては、例えば、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、(2-ヒドロキシフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)メタン、(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)メタン、(3-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)メタン、ビス(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)メタン、(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)メタン等が挙げられる。

10

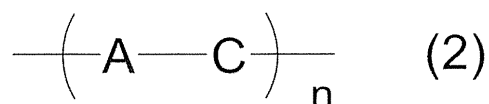
## 【0036】

これらの中でも、二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の製造の簡便性を考慮すれば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-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(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)メタンが特に好ましい。これらの二価フェノール成分は、複数組み合わせることも可能である。

20

## 【0037】

## 【化7】



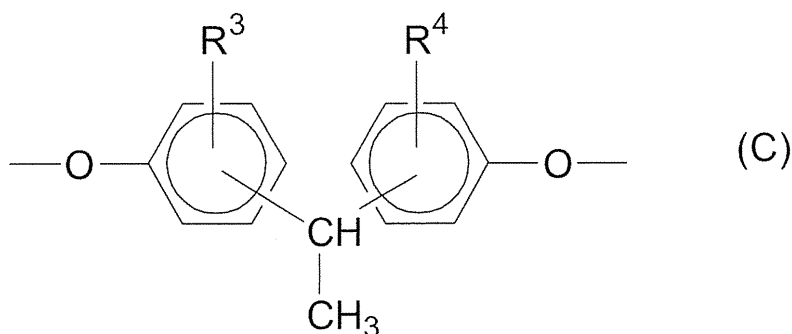
30

## 【0038】

一般式(2)中、Cは、分子中に下記(C)式に示す二価フェノール残基を有する化合物である。

## 【0039】

## 【化8】



40

## 【0040】

(C)式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、またはアルキル基を表す。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を調製する際の溶媒に対する溶解性を勘案すると、アリール基としてフェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

50

原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基が好ましい。アルキル基としては、炭素数が1～10のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1～8のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数が1～2のアルキル基である。

【0041】

(C)式で表される二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の具体例としては、例えば、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシフェニル)-1-(3-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(3-ヒドロキシフェニル)-1-(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)エタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)-1-(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エタン、1,1-ビス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)エタン、1,1-ビス(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)エタン、1-(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1-(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)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(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エタンが挙げられる。

10

20

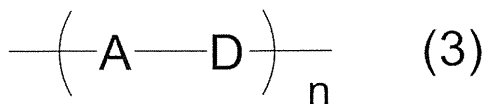
【0042】

これらのなかでも、二価フェノール化合物の製造の簡便性を考慮すれば、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2-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(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エタンが特に好ましく、これらの二価フェノール化合物は、複数組み合わせることも可能である。

30

【0043】

【化9】

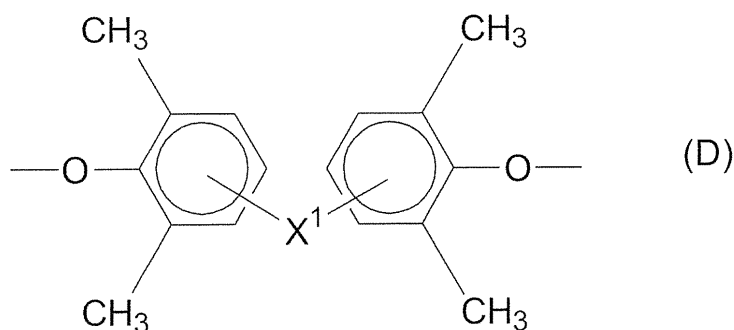


【0044】

一般式(3)中、Dは、分子中に下記(D)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物である。

【0045】

【化10】



40

50

## 【0046】

(D)式で表される二価フェノール残基の $X^1$ は単結合または二価基である。 $X^1$ の好適な二価基としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、スルホニル基、シクロアルキレン基、または $(-CR^{17}R^{18}-)$ 等が挙げられる。ここで、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基またはアルコキシ基を表す。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を調製する際の溶媒に対する溶解性を勘案すると、アリール基としてフェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基としては、炭素数が1~10のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1~8のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数が1~2のアルキル基である。

10

## 【0047】

また、ポリエステル樹脂を製造する際に用いる二価フェノール成分の製造の簡便性を勘案すれば、 $X^1$ として、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基であり、特に好ましくは $-CH_2-$ 、シクロヘキシリデン基である。

## 【0048】

(D)式で表される二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の具体例としては、例えば、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,4,3',5'-テトラメチル-3,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2',4,4'-テトラメチル-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)メタン、ビス(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エタン、1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-1-(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)エタン、1,1-ビス(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-1-(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(3-ヒドロキシ-2,4-ジメチルフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

20

30

## 【0049】

これらの中でも、好ましくは、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

40

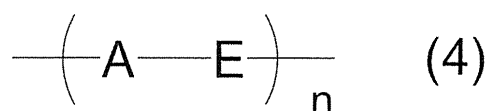
## 【0050】

さらに、二価フェノール化合物の製造の簡便性を考慮すれば、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサンが特に好ましい。これらの二価フェノール化合物は、複数組み合わせることも可能である。

50

【 0 0 5 1 】

【 化 1 1 】



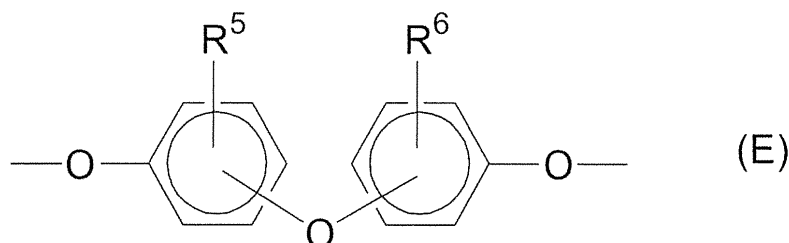
【 0 0 5 2 】

一般式(4)中、Eは、分子中に下記(E)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物である。)

【 0 0 5 3 】

10

【 化 1 2 】



【 0 0 5 4 】

20

(E)式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはハロゲン基を表す。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を調製する際の溶媒に対する溶解性を勘案すると、アリール基としてフェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基としては、炭素数が1~10のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1~8のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数が1~2のアルキル基である。

【 0 0 5 5 】

30

(E)式で表される二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の具体例としては、例えば、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシフェニル)(3-ヒドロキシフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシフェニル)エーテル、(3-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)エーテル、ビス(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)エーテル、(3-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、(3-ヒドロキシ-4-エチルフェニル)(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エーテルが挙げられる。

40

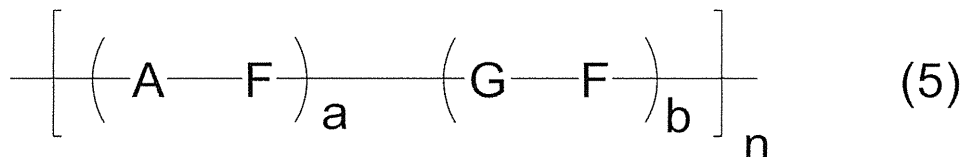
【 0 0 5 6 】

これらの中でも、二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の製造の簡便性を考慮すれば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)エーテルが特に好ましい。これらの二価フェノール化合物は、複数組み合わせることも可能である。

50

【0057】

【化13】



【0058】

一般式(5)中、 $\{ a / ( a + b ) \} > 0.7$ であり、好ましくは、 $\{ a / ( a + b ) \}$ は0.8以上である。但し、1以下であり、好ましくは、0.9以下である。

10

【0059】

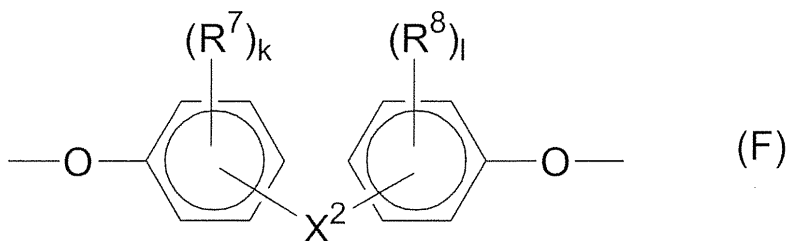
一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂は、 $-(A-F)-$ で表される繰り返し構造と、 $-(G-F)-$ で表される繰り返し構造との共重合体であるが、この共重合体は、前述した2種類の繰り返し単位のランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。ブロック共重合体の場合は、マルチブロック共重合体でもかまわない。これらの中でも製造の容易さという点でランダム共重合体であることが好ましい。

一般式(5)中、Fは、分子中に下記(F)式に示す二価フェノール残基の構造を有する化合物である。

【0060】

【化14】

20



【0061】

(F)式で表される二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の $X^2$ は単結合または二価基であり、好適な二価基としては、例えば、硫黄原子、酸素原子、スルホニル基、シクロアルキレン基、 $(-CR^{19}R^{20}-)$ 等が挙げられる。ここで、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、またはアルコキシ基を表す。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を調製する際の溶媒に対する溶解性を勘案すると、アリール基としてフェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基としては、炭素数が1~10のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1~8のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数が1~2のアルキル基である。

30

【0062】

さらに、ポリエステル樹脂を製造する際に用いる二価フェノール残基となる二価フェノール化合物の製造の簡便性を勘案すれば、 $X^2$ として、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基等が挙げられる。これらの中でも、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基が特に好ましい。

40

【0063】

(F)式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、またはアルキル基を表す。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を調製する際の溶媒に対する溶解性を勘案すると、アリール基としてフェニル基、ナフチル基等が好ましく、ハロゲン基としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ

50

素原子等が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が好ましい。アルキル基としては、炭素数が1～10のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1～8のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数が1～2のアルキル基である。また、k、lは、各々独立に1～4の整数を表す。

【0064】

(F)式的具体例として特に好ましいのは、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-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、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、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-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-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。これらの二価フェノール化合物は、複数組み合わせることも可能である。

10

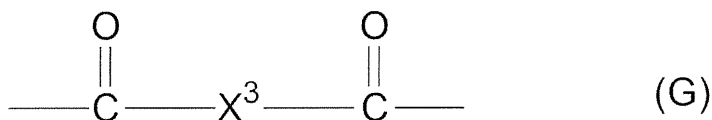
【0065】

一般式(5)中、Gは、分子中に下記(G)式に示すジカルボン酸残基の構造を有する化合物である。

20

【0066】

【化15】



【0067】

式(G)中、X<sup>3</sup>は二価基である。X<sup>3</sup>の好適な二価基としては、例えば、メチレン基、エチレン基等の飽和脂肪族炭化水素の二価基；p-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、3-メチル-p-フェニレン基等の置換基を有してもよいアリーレン基等が挙げられる。

30

【0068】

式(G)で表されるジカルボン酸残基の具体例としては、例えば、アジピン酸残基、スベリン酸残基、セバシン酸残基等の飽和脂肪族炭化水素のジカルボン酸残基；フタル酸残基、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基、トルエン-2,5-ジカルボン酸残基等の芳香族炭化水素のジカルボン酸残基；、p-キシレン-2,5-ジカルボン酸残基、ピリジン-2,3-ジカルボン酸残基、ピリジン-2,4-ジカルボン酸残基、ピリジン-2,5-ジカルボン酸残基、ピリジン-2,6-ジカルボン酸残基、ピリジン-3,4-ジカルボン酸残基、ピリジン-3,5-ジカルボン酸残基等の複素環のジカルボン酸残基；ナフタレン-1,4-ジカルボン酸残基、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸残基、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸残基等の縮合多環のジカルボン酸残基；ピフェニル-2,2'-ジカルボン酸残基、ピフェニル-4,4'-ジカルボン酸残基等の炭化水素環集合のジカルボン酸残基が挙げられる。これらのなかでも、好ましくは、アジピン酸残基、セバシン酸残基、フタル酸残基、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸残基、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸残基、ピフェニル-2,2'-ジカルボン酸残基、ピフェニル-4,4'-ジカルボン酸残基等が挙げられる。より好ましくは、芳香族炭化水素のジカルボン酸残基であり、特に好ましくは、イソフタル酸残基、テレフタル酸残基である。これらのジカルボン酸残基は、複数組み合わせることも可能である。

40

50

も可能である。

【0069】

尚、本実施の形態が適用される電子写真感光体における感光層には、前述した一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有する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またはその共重合体；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または種々の熱硬化性樹脂等が挙げられる。これら樹脂のなかでもポリカーボネート樹脂が好ましい。また、併用する樹脂の混合割合は、特に限定されないが、通常、一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有する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い。

10

【0070】

(ポリエステル樹脂の製造方法)

次に、一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂の製造方法について説明する。

一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂の製造方法としては、特に限定されず、例えば、界面重合法、熔融重合法、溶液重合法等の公知の重合方法を用いることができる。

【0071】

界面重合法による製造の場合は、例えば、二価フェノール成分をアルカリ水溶液に溶解した溶液と、芳香族ジカルボン酸クロライド成分を溶解したハロゲン化炭化水素の溶液とを混合する。この際、触媒として、四級アンモニウム塩もしくは四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、目的とする樹脂を得られる。

20

【0072】

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。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、ジクロルベンゼン等を挙げることができる。触媒として用いられる四級アンモニウム塩もしくは四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三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プロマイド、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プロマイド、トリエチルオクタデシルホスホニウムプロマイド、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。

30

40

【0073】

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一官能性のフェノール；酢酸クロリド、酪酸クロリド、オクチル酸クロリド、塩化ベンゾイル、ベンゼンスルフォニルクロリド、ベンゼンスルフィニルクロリド、スルフィニルクロリド、ベンゼンホスホニルクロリドまたはそれらの置

50

換体等の一官能性酸ハロゲン化物等が挙げられる。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。

#### 【0074】

次に、本実施の形態が適用される電子写真感光体の感光層に含有される他の成分について説明する。

##### (電荷発生層)

本実施の形態が適用される電子写真感光体が積層型感光体である場合、感光層を構成する電荷発生層には電荷発生物質が含有される。電荷発生物質としては、例えば、セレンウム及びその合金、硫化カドミウム、その他無機系光導電材料；フタロシアニン顔料、アゾ顔料、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の有機顔料等の各種光導電材料が挙げられる。これらの中でも、特に、有機顔料、更に、フタロシアニン顔料、アゾ顔料が好ましい。これらの電荷発生物質の微粒子は、例えば、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル等の各種バインダー樹脂で結着した形で使用される。電荷発生物質の使用量は、特に限定されないが、通常、バインダー樹脂100重量部に対して30重量部～500重量部の範囲で使用される。尚、電荷発生層の膜厚は、通常、0.1 $\mu$ m～1 $\mu$ m、好ましくは、0.15 $\mu$ m～0.6 $\mu$ mが好適である。

#### 【0075】

電荷発生物質としてフタロシアニン化合物を用いる場合、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、錫、チタン、亜鉛、バナジウム、シリコン、ゲルマニウム等の金属またはその酸化物、ハロゲン化物等の配位したフタロシアニン類が使用される。3価以上の金属原子への配位子の例としては、酸素原子、塩素原子の他、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。特に、感度の高いX型、型無金属フタロシアニン、A型、B型、D型等のチタニルフタロシアニン、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、クロロガリ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等が好適である。なお、ここで挙げたチタニルフタロシアニンの結晶型のうち、A型、B型についてはW. HellerらによってそれぞれI相、II相として示されており(Zeit. Kristallogr. 159(1982)173)、A型は安定型として知られているものである。D型は、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折において、回折角 $2\theta$ が $27.3^\circ$ に明瞭なピークを示す結晶型である。フタロシアニン化合物は単一の化合物のみを用いても良いし、いくつかの混合状態でも良い。ここでのフタロシアニン化合物または結晶状態に置ける混合状態として、それぞれの構成要素を後から混合して用いても良いし、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せしめたものでも良い。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。

#### 【0076】

##### (電荷輸送層)

本実施の形態が適用される電子写真感光体が積層型感光体である場合、感光層を構成する電荷輸送層には電荷輸送物質が含有される。電荷輸送物質としては、例えば、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類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、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、チアジアゾール誘導体等の複素環化合物；アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチルベン誘導体、プタジエン誘導

10

20

30

40

50



基または置換基を有してもよい二価の複素環基を表す。 $m^1$ 、 $m^2$ は、各々独立して0または1を表す。 $m^1 = 0$ の場合の $Ar^5$ 、 $m^2 = 0$ の場合の $Ar^6$ は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい一価の複素環基を表し、 $m^1 = 1$ の場合の $Ar^5$ 、 $m^2 = 1$ の場合の $Ar^6$ は、それぞれ置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいアリーレン基、または置換基を有してもよい二価の複素環基を表す。具体的には、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピレニル基等が挙げられ、炭素数6～14のアリール基が好ましく；アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

【0083】

一般式(6)中、一価の複素環基としては、芳香族性を有する複素環が好ましく、例えばフリル基、チエニル基、ピリジル基等のが挙げられ、単環の芳香族複素環が更に好ましい。二価の複素環基としては、芳香族性を有する複素環が好ましく、例えばピリジレン基、チエニレン基等が挙げられ、単環の芳香族複素環が更に好ましい。これらのうち、最も好ましいものは、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ はフェニレン基であり、 $Ar^3$ はフェニル基である。

【0084】

一般式(6)中、 $R^9 \sim R^{16}$ 及び $Ar^1 \sim Ar^6$ で表される基のうち、アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基は、さらに置換基を有していても良い。その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子；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、*s*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基；フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアラルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基；ジアリルアミノ基または上述したアミノ基の置換基を組み合わせたジ置換アミノ基等の置換アミノ基；さらに、シアノ基、ニトロ基、水酸基等が挙げられる。これらの置換基は互いに結合して、単結合、メチレン基、エチレン基、カルボニル基、ビニリデン基、エチレニレン基等を介した環状炭化水素基や複素環基を形成してもよい。

【0085】

これらの中、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数6～12のアリールチオ基、炭素数2～8のジアルキルアミノ基が挙げられ、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基が更に好ましく、メチル基、フェニル基が特に好ましい。

【0086】

一般式(6)中、 $n^1 \sim n^4$ は、各々独立して0乃至4の整数を表し、0～2が好ましく、1が特に好ましい。 $m^1$ 、 $m^2$ は、0又は1を表し、0が好ましい。

【0087】

一般式(6)中、Qは、直接結合又は二価の残基を表し、二価の残基として好ましいものは、16族原子、置換基を有しても良いアルキレン、置換基を有しても良いアリーレン基、置換基を有しても良いシクロアルキリデン基、またはこれらが互いに結合した、例えば[-O-Z-O-]、[-Z-O-Z-]、[-S-Z-S-]、[-Z-Z-]等が挙げられる(但し、Oは酸素原子、Sは硫黄原子、Zは置換基を有しても良いアリーレン基または置換基を有しても良いアルキレン基を表す)。

10

20

30

40

50

## 【0088】

Qを構成するアルキレン基としては、炭素数1～6のものが好ましく、中でもメチレン基及びエチレン基が更に好ましい。また、シクロアルキリデン基としては、炭素数5～8のものが好ましく、中でもシクロペンチリデン基及びシクロヘキシリデン基が更に好ましい。アリーレン基としては、炭素数6～14のものが好ましく、中でもフェニレン基及びナフチレン基が更に好ましい。

## 【0089】

また、これらアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキリデン基は置換基を有しても良く、好ましい置換基としては、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、炭素数6～14のアリール基が挙げられる。

10

## 【0090】

本実施の形態が適用される電子写真感光体の感光層を構成する電荷輸送層に含有される電荷輸送物質の具体的例としては、たとえば、特開平9-244278号公報に記載されるアリールアミン系化合物、特開2002-275133号公報に記載されるアリールアミン系化合物等が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独で用いても良いし、いくつかを混合して用いてもよい。これらの電荷輸送物質がバインダー樹脂に結着した形で電荷輸送層が形成される。電荷輸送層は、単一の層から成っていても良いし、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良い。

20

## 【0091】

一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して電荷輸送物質30重量部～200重量部、好ましくは40重量部～150重量部の範囲で使用される。また電荷輸送層の膜厚は、通常、5 $\mu$ m～50 $\mu$ m、好ましくは10 $\mu$ m～45 $\mu$ mである。

## 【0092】

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物を含有させても良い。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、

30

## 【0093】

(分散型(単層型)感光層)

分散型感光層の場合には、上述したバインダー樹脂と電荷輸送物質とからなる電荷輸送媒体中に、前述した電荷発生物質が分散される。電荷発生物質の粒子径は充分小さいことが必要であり、好ましくは1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.5 $\mu$ m以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量が過度に少ないと、と十分な感度が得られず、過度に多いと、帯電性の低下、感度の低下等の弊害がある。電荷発生物質の使用量は、好ましくは0.5重量%～50重量%、より好ましくは1重量%～20重量%の範囲で使用される。

40

## 【0094】

分散型感光層の膜厚は、通常5 $\mu$ m～50 $\mu$ m、より好ましくは10 $\mu$ m～45 $\mu$ mで使用される。また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良い。分散型感光層の上に、分散型感光層の損耗を防止したり、帯電器等から発生する放電生成物等による分散型感光層の劣化を防止・軽減する目的で保護層を設けても良い。また、電子写真感光体表面の摩擦抵抗や、摩擦を軽減する目的で、表面の層にはフッ素系樹脂、シリコン樹脂等を含んでいても良い。また、これらの樹脂からなる粒子や無機化合物の粒子を含んでいても良い。

50

## 【 0 0 9 5 】

(電子写真感光体の調製方法)

本実施の形態が適用される電子写真感光体の調製方法は、特に限定されないが、通常、導電性基体上に、一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂を含有する感光層形成塗布液を、例えば、浸漬塗布法、スプレー塗布法、ノズル塗布法、バーコート法、ロールコート法、ブレード塗布法等の公知の方法により塗布して形成される。これらの中でも生産性の高さから浸漬塗布方法が好ましい。

## 【 0 0 9 6 】

(下引き層)

本実施の形態が適用される電子写真感光体は、導電性基体と感光層との間に、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良い。下引き層としては、例えば、樹脂、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。下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、例えば、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。これらの金属酸化物粒子は、一種類の粒子のみを用いても良いし複数の種類の粒子を混合して用いても良い。

10

## 【 0 0 9 7 】

これらの中でも、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良い。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。複数の結晶状態のものが含まれていても良い。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面から、平均一時粒径として10nm以上100nm以下が好ましく、特に好ましいのは、10nm以上50nm以下である。

20

## 【 0 0 9 8 】

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望ましい。下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、フェノキシ、エポキシ、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等が単独あるいは硬化剤とともに硬化した形で使用できるが、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、塗布性を示し好ましい。バインダー樹脂に対する金属酸化物粒子の配合組成比は、特に限定されないが、通常、10重量%～500重量%の範囲で使用することが、分散液の安定性、塗布性の面で好ましい。尚、下引き層の膜厚は、特に限定されないが、感光体特性及び塗布性から0.1μm～20μmが好ましい。また下引き層には、公知の酸化防止剤等を添加しても良い。

30

## 【 0 0 9 9 】

次に、本実施の形態が適用される電子写真感光体を用いた画像形成装置の一例について説明する。

40

図1は、画像形成装置を説明する図である。図1に示された画像形成装置10は、所定の導電性基体上に、前述した一般式(1)～一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂を少なくとも1種類含有する感光層を設けた電子写真感光体1と、電子写真感光体1を帯電させる帯電ローラからなる帯電装置2と、電子写真感光体1の感光面に静電潜像を形成する露光装置3と、電子写真感光体1表面にトナー(T)を供給する現像装置4と、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(P)に転写する転写装置5と、電子写真感光体1に付着した残留トナーを掻き落とし回収するクリーニング装置6と、記録紙(P)に転写されたトナー像を定着させる定着装置7と、を有している。

## 【 0 1 0 0 】

50

電子写真感光体 1 は、円筒状の導電性基体の表面に上述したポリエステル樹脂を少なくとも 1 種類含有する感光層を設けたドラム状の形状を有している。

帯電装置 2 は、ローラ型の帯電ローラを有している。尚、帯電装置 2 は、例えば、コロトロンまたはスコトロン等のコロナ帯電装置、帯電ブラシ等の接触型帯電装置等がよく用いられる。尚、電子写真感光体 1 及び帯電装置 2 は、多くの場合、この両方を備えたカートリッジ（以下、感光体カートリッジと言うことがある。）として、画像形成装置 10 の本体から取り外し可能に設計されている。そして、例えば、電子写真感光体 1 や帯電装置 2 が劣化した場合に、この感光体カートリッジを画像形成装置 10 本体から取り外し、別の新しい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ができるようになってい（図示せず）。

10

#### 【0101】

露光装置 3 は、電子写真感光体 1 の感光面に静電潜像を形成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、半導体レーザや He - Ne レーザ等のレーザ、LED 等が挙げられる。また、感光体内部露光方式によって露光を行なうこともできる。露光を行なう際に使用する光は特に限定されないが、例えば、波長 780 nm の単色光、波長 600 nm ~ 700 nm のやや短波長寄りの単色光、波長 380 nm ~ 500 nm の短波長の単色光等が挙げられる。

#### 【0102】

現像装置 4 は、内部にトナー（T）が貯留されている現像槽 41 を備え、さらに、現像槽 41 は、トナー（T）を攪拌するアジテータ 42 と、貯留されているトナー（T）を担持して後述する現像ローラ 44 に供給する供給ローラ 43 と、電子写真感光体 1 及び供給ローラ 43 に各々当接し、供給ローラ 43 によって供給されるトナー（T）を担持して電子写真感光体 1 の表面に接触させる現像ローラ 44 と、現像ローラ 44 に当接する規制部材 45 と、を有している。また、必要に応じ、ボトル、カートリッジ等の容器から現像槽 41 にトナー（T）を補給する補給装置（図示せず）を付帯させてもよい。現像装置 4 の種類に特に制限はなく、例えば、カスケード現像、一成分導電トナー現像、二成分磁気ブラシ現像等の乾式現像方式や、湿式現像方式等の任意の装置を用いることができる。

20

#### 【0103】

アジテータ 42 は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナー（T）を攪拌するとともに、トナー（T）を供給ローラ 43 側に搬送する。アジテータ 42 は、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。供給ローラ 43 は、例えば、導電性スポンジ等から形成される。現像ローラ 44 は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル等の金属ロールまたは金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等を被覆した樹脂ロール等からなる。現像ローラ 44 の表面には、必要に応じて、平滑加工や粗面加工を加えてもよい。規制部材 45 は、シリコン樹脂やウレタン樹脂等の樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅等の金属ブレード又は金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。規制部材 45 は、現像ローラ 44 に当接し、ばね等によって現像ローラ 44 側に所定の力で押圧（一般的なブレード線圧は 5 ~ 500 g / cm）される。必要に応じて、規制部材 45 にトナー（T）との摩擦帯電によりトナー（T）に帯電を付与する機能を具備させてもよい。尚、供給ローラ 43 及び現像ローラ 44 は、回転駆動機構（図示せず）によって回転される。

30

40

#### 【0104】

トナー（T）の種類は特に限定されないが、通常、粉状トナーのほか、懸濁重合法や乳化重合法等を用いた重合トナー等を用いることができる。特に、重合トナーを用いる場合には径が 4 ~ 8 μm 程度の小粒径のものが好ましく、また、トナー（T）の粒子の形状も球形に近いものからポテト状の球形から外れたものまで様々に使用することができる。重合トナーは、帯電均一性、転写性に優れ、高画質化に好適に用いられる。尚、トナー（T）は、多くの場合、トナーカートリッジ中に蓄えられて、画像形成装置 10 本体から取り外し可能に設計され、使用しているトナーカートリッジ中のトナー（T）が無くなった場合に、このトナーカートリッジを画像形成装置 10 本体から取り外し、別の新しいトナー

50

カートリッジを装着することができるようになっていいる。更に、電子写真感光体 1、帯電装置 2 及びトナー (T) が備えられたカートリッジを用いることもできる。

【0105】

転写装置 5 は、図示しないが、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ている。また、転写装置 5 の種類に特に制限はなく、例えば、コロナ転写、ローラ転写、ベルト転写等の静電転写法、圧力転写法、粘着転写法等、任意の方式を用いた装置を使用することができる。

【0106】

クリーニング装置 6 は、特に限定されないが、例えば、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等、任意のクリーニング装置を用いることができる。

10

【0107】

定着装置 7 は、定着ローラからなる上部定着部材 7 1 と、上部定着部材 7 1 に当接する定着ローラからなる下部定着部材 7 2 と、上部定着部材 7 1 の内部に設けられた加熱装置 7 3 と、を有している。尚、加熱装置 7 3 は下部定着部材 7 2 内部に設けてもよい。上部定着部材 7 1 または下部定着部材 7 2 は、ステンレス、アルミニウム等の金属素管にシリコーンゴムを被覆した定着ロール、テフロン (登録商標) 樹脂で被覆した定着ロール、定着シート等の公知の熱定着部材を使用することができる。更に、上部定着部材 7 1 または下部定着部材 7 2 は、離型性を向上させる為にシリコーンオイル等の離型剤を供給する構成としてもよく、パネ等により互いに強制的に圧力を加える構成としてもよい。尚、定着装置 7 の種類に特に限定はなく、例えば、熱ローラ定着、フラッシュ定着、オープン定着、圧力定着等、任意の方式による定着装置を設けることができる。

20

【0108】

次に、画像形成装置 10 の作用について説明する。

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良く、直流電圧に交流電圧を重ねさせて帯電させてもよい。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。次に、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。即ち、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、現像ブレード等の規制部材 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。

30

【0109】

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。続いて、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 (T) は、クリーニング装置 6 で除去される。記録紙 (P) 上に転写されたトナー (T) 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 (T) が熔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 (T) が定着され、最終的な画像が得られる。

40

【0110】

尚、画像形成装置 10 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良い。除電工程は、電子写真感光体 1 に露光を行なうことで電子写真感光体 1 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。

【0111】

また、画像形成装置 10 は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程等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

50

り、更には複数種のトナー（Ｔ）を用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

【実施例】

【０１１２】

以下、実施例に基づき本実施の形態をさらに具体的に説明する。なお、本実施の形態は実施例に限定されない。なお、実施例及び比較例中の部及び％は、特に指定しない限り重量基準である。

【０１１３】

（粘度平均分子量（ $M_v$ ））

ウペローデ型毛細管粘度計（ジクロロメタンの流下時間  $t_0$  : 136.16 秒）を用いて、20.0 において、ポリエステル樹脂のジクロロメタン溶液（濃度：6.00 g/L）の流下時間（ $t$ ）を測定し、以下の式に基づき、ポリエステル樹脂の粘度平均分子量（ $M_v$ ）を算出した。結果を表 1、表 2 及び表 4 ~ 表 7 に示す。

$$s_p = (t / t_0) - 1$$

$$a = 0.438 \times s_p + 1$$

$$b = 100 \times (s_p / C)$$

$$C = 6.00 \text{ [g/L]}$$

$$= b / a$$

$$M_v = 3207 \times 1.205$$

【０１１４】

（電気特性試験）

電子写真学会測定標準に準拠した電子写真特性評価装置（統電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、第 404 頁 ~ 405 頁記載）を使用し、予め調製した感光体シート（後述する）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シート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。初期表面電位を -700 V、露光光として 780 nm、除電光として 660 nm の単色光を用い、露光光を 2.4  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  照射した時点の表面電位（VL）を測定した。VL 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。測定環境は、温度 25、相対湿度 50%（NN 環境）と、温度 5、相対湿度 10%（LL 環境）とで行った。VL 値の絶対値が小さいほど応答性が良い（単位：-V）。結果を表 1 及び表 7 に示す。

【０１１５】

（磨耗試験）

予め調製した感光体シート（後述する）を直径 10 cm の円状に切断して試験片を調製し、これを、テーバー磨耗試験機（東洋精機社製）を用いて磨耗試験を行った。試験条件は、温度 23、相対湿度 50% の雰囲気下、磨耗輪 CS-10F を用いて、荷重なし（磨耗輪の自重）で 1000 回回転後の磨耗量を試験前後の重量を比較することにより測定した。磨耗量が少ないほど耐摩耗性が良好である（単位：mg）。結果を表 1 及び表 7 に示す。

【０１１６】

（耐刷試験）

予め調製した感光体ドラム（後述する）を、市販のカラーレーザープリンター（エプソン社製 LP3000C）に装着し、常温常湿環境下において、モノクロ（黒）モードで 24,000 枚の画像形成を行い、画像形成前の感光層の膜厚と、24,000 枚画像形成後の感光層膜厚とを測定し、画像形成 10,000 枚あたりの膜減り量を計算した。膜減り量が少ないほど、耐刷性が良好である（単位： $\mu\text{m}$ ）。結果を表 2 に示す。

【０１１７】

（感光体シートの調製）

10 重量部のオキシチタニウムフタロシアニンと、150 重量部の 4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2 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

10

20

30

40

50

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 線によるX線回折においてブラッグ角(2 ± 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ール#6000C)を5重量%含有する1,2-ジメトキシエタン溶液50重量部、フェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製、商品名PKHH)を5重量%含有する1,2-ジメトキシエタン溶液50重量部を混合し、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。

10

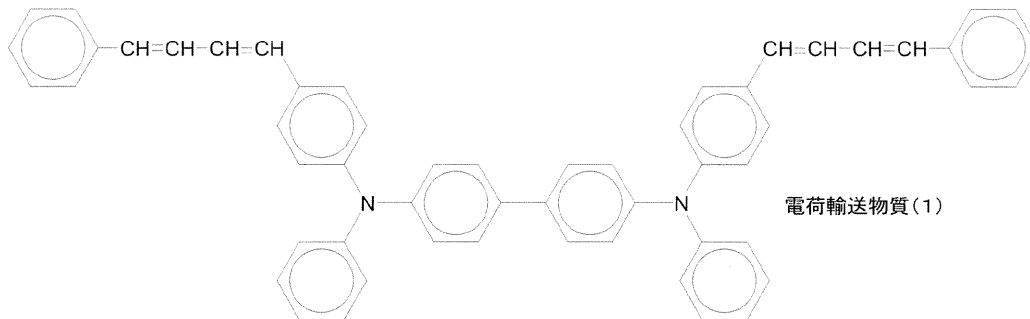
【0118】

次に、この電荷発生層上に、電荷輸送層形成用塗布液を、乾燥後の膜厚が20 μmとなるように塗布し、125 で20分間乾燥して電荷輸送層を形成して、感光体シートを調製した。電荷輸送層形成用塗布液は、表1及び表7にそれぞれ示すポリエステル樹脂100重量部、酸化防止剤(イルガノックス1076)8重量部、レベリング剤であるシリコーンオイル0.03重量部、及び、下記に示す化学構造を有する電荷輸送物質(1)を主成分とする異性体からなる電荷輸送物質50重量部を、テトラヒドロフラン/トルエン混合溶媒(テトラヒドロフラン80重量%、トルエン20重量%)640重量部に混合して調製した。

20

【0119】

【化17】



30

【0120】

(感光体ドラムの調製)

オキシチタニウムフタロシアニン10部を1,2-ジメトキシエタン150部に加え、サンドグランドミルにて粉碎分散処理を行い、顔料分散液を調製した。尚、オキシチタニウムフタロシアニンは、CuK 線によるX線回折においてブラッグ角(2 ± 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。次に、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)5部を1,2-ジメトキシエタン95部に溶解し、固形分濃度5%のバインダー溶液(1)を調製した。続いて、フェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製、商品名PKHH)5部を1,2-ジメトキシエタン95部に溶解し、固形分濃度5%のバインダー溶液(2)を調製した。次に、先に調製した顔料分散液160部と、バインダー溶液(1)50部と、バインダー溶液(2)50部と、適量の1,2-ジメトキシエタンと、適量の4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2と、を加え、固形分濃度4.0%、1,2-ジメトキシエタン:4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2 = 9:1の電荷発生層用分散液( )を調製した。

40

【0121】

次に、表面が鏡面仕上げされた外径30mm、長さ285mm、肉厚1.0mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーの表面に陽極酸化処理を行い、その後、酢酸ニッケルを主成分とする封孔剤によって封孔処理を行うことにより、約6 μmの陽極酸化被膜(アル

50

マイト被膜)を形成した。このシリンダーを、先に調製した電荷発生層用分散液( )に浸漬塗布し、乾燥後の膜厚が、約0.3 μmとなるように電荷発生層を形成した。次に、この電荷発生層が形成されたシリンダーを、電荷輸送層形成用塗布液に浸漬塗布することにより、乾燥後の膜厚20 μmの電荷輸送層を設けた感光体ドラムを調製した。電荷輸送層形成用塗布液は、電荷輸送層用バインダー樹脂として、表2にそれぞれ示すポリエステル樹脂100部と、シリコンオイル(信越化学社製、商品名KF96)0.05部と、前述した電荷輸送物質(1)50部と、をテトラヒドロフランとトルエンの混合溶媒(テトラヒドロフラン80重量%、トルエン20重量%)に溶解して調製した。

【0122】

(ポリエステル樹脂の製造例)

以下の製造方法により、25種類のポリエステル樹脂(樹脂A~樹脂Y)を調製した。

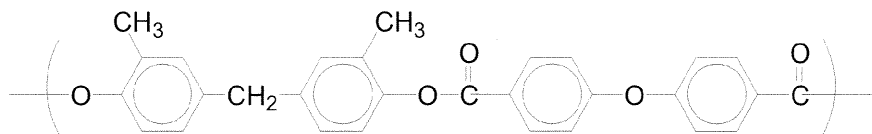
【0123】

製造例1(樹脂A)

1000 mLビーカーに水酸化ナトリウム23.02 gと水940 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン(以下、BP-a)49.55 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を2 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.5749 g及び2,3,5-トリメチルフェノール1.0935 gを順次反応槽に添加した。次に、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド65.29 gとジクロロメタン470 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン783 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸8.35 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液942 mLにて洗浄を2回行い、次に0.1 N塩酸942 mLにて洗浄を2回行い、さらに水942 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール6266 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Aを得た。樹脂Aの繰り返し構造を以下に示す。

【0124】

【化18】



【0125】

製造例2(樹脂B)

1000 mLビーカーに水酸化ナトリウム26.01 gと水846 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP-a)56.00 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を2 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.6497 g及び2,3,5-トリメチルフェノール1.2358 gを順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド50.78 gとジクロロメタン423 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂Bの取り出しと精製は不可能であった。樹脂Bの繰り返し構造を以下に示す。

【0126】

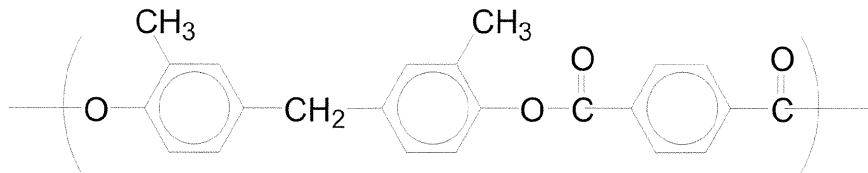
10

20

30

40

## 【化 1 9】



## 【 0 1 2 7】

## 製造例 3 (樹脂 C)

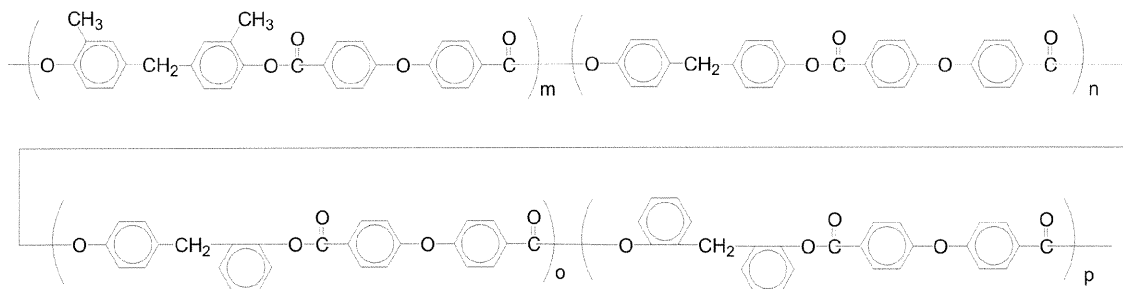
500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 10.81 g と水 423 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP - a) 6.98 g 及び、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(以下、BP - b)、(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン(以下、BP - c)、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン(以下、BP - d)の混合物(混合比率、BP - b : BP - c : BP - d = 約 35 : 48 : 17 (以下、BP - e) 14.28 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.2699 g 及び p-(tert-ブチル)フェノール 0.5662 g を順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド 30.65 g とジクロロメタン 211 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 352 mL を加え、攪拌を 7 時間続けた。その後、酢酸 3.92 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 424 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 424 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 424 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 2820 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 C を得た。樹脂 C の繰り返し構造を以下に示す。

10

20

## 【 0 1 2 8】

## 【化 2 0】



30

(m:n:o:p=30:24.5:33.6:11.9)

## 【 0 1 2 9】

## 製造例 4 (樹脂 D)

1000 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 27.55 g と水 846 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP - a) 18.03 g 及び、(BP - e) 36.91 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 2 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.6792 g 及び 2,3,6-トリメチルフェノール 0.3585 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 53.78 g とジクロロメタン 423 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 705 mL を加え、攪拌を 5 時間続けた。その後、酢酸 9.99 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 848 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 848 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 848 mL

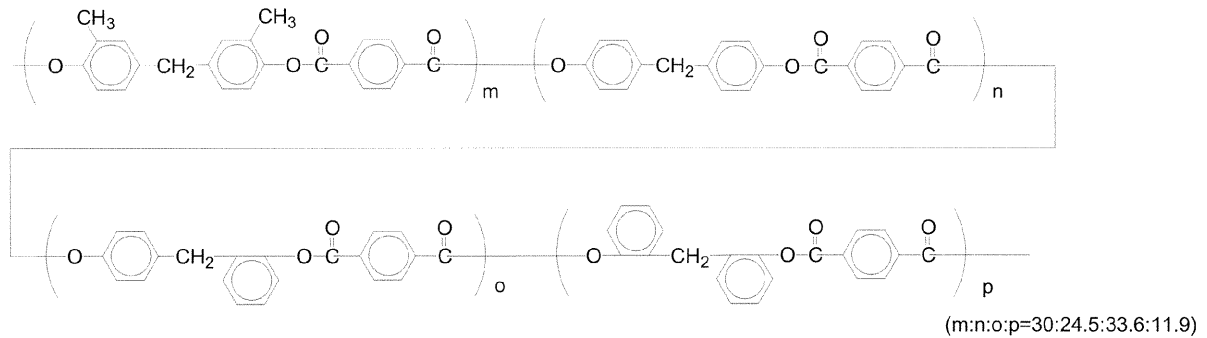
40

50

Lにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール5639 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Dを得た。樹脂Dの繰り返し構造を以下に示す。

【0130】

【化21】



10

20

30

40

50

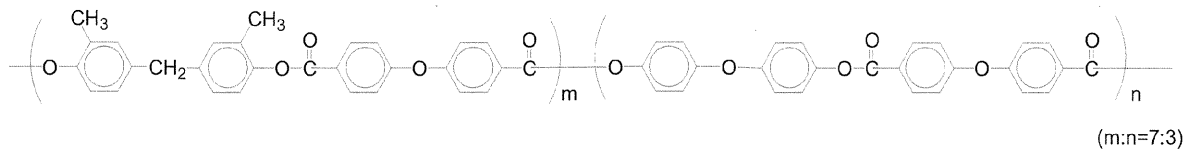
【0131】

製造例5(樹脂E)

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム10.54 gと水423 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP-a)15.88 g及び、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル(以下、BP-f)6.03 gを添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.2632 g及び2,3,5-トリメチルフェノール0.5006 gを順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド29.89 gとジクロロメタン211 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン352 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸3.82 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液424 mLにて洗浄を2回行い、次に0.1 N塩酸424 mLにて洗浄を2回行い、さらに水424 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール2820 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Eを得た。樹脂Eの繰り返し構造を以下に示す。

【0132】

【化22】



【0133】

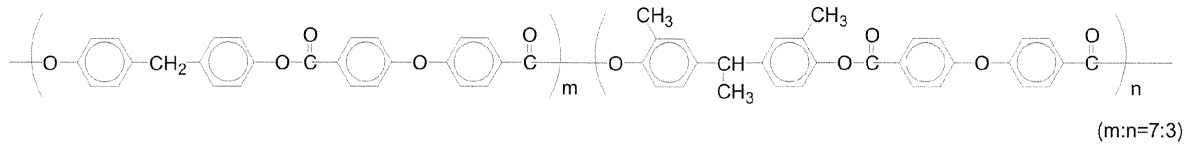
製造例6(樹脂F)

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム10.70 gと水423 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP-b)14.15 g及び、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン(以下、BP-g)7.34 gを添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.2674 g及びp-(tert-ブチル)フェノール0.5609 gを順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド30.36 gとジクロロメタン211 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン352 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸3.88 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液4

24 mLにて洗浄を2回行い、次に0.1 N塩酸424 mLにて洗浄を2回行い、さらに水424 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール2820 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Fを得た。樹脂Fの繰り返し構造を以下に示す。

【0134】

【化23】



10

【0135】

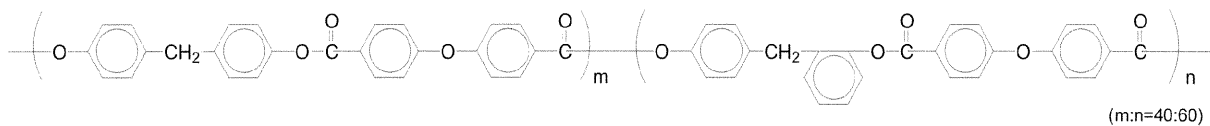
製造例7(樹脂G)

1000 mLビーカーに水酸化ナトリウム24.64 gと水940 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP-b)と(BP-c)との混合物(混合比率、BP-b:BP-c=約40:60(以下、BP-h))47.26 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を2 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.6059 g及びp-(tert-ブチル)フェノール0.1772 gを順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド69.54 gとジクロロメタン470 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン783 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸8.93 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液942 mLにて洗浄を2回行い、次に0.1 N塩酸942 mLにて洗浄を2回行い、さらに水942 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール6266 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Gを得た。樹脂Gの繰り返し構造を以下に示す。

20

【0136】

【化24】



30

【0137】

製造例8(樹脂H)

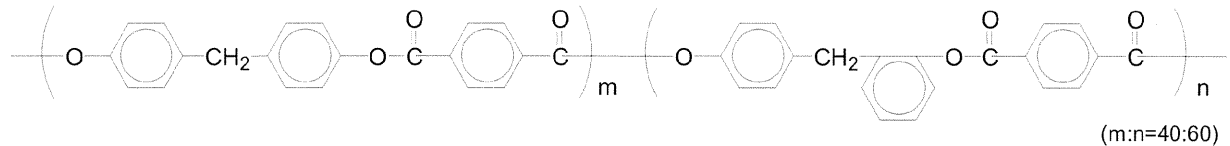
1000 mLビーカーに水酸化ナトリウム28.12 gと水846 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP-h)53.10 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を2 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.7024 g及びp-(tert-ブチル)フェノール1.4736 gを順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド54.90 gとジクロロメタン423 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を20 に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン705 mLを加え、攪拌を2時間続けた。その後、酢酸10.20 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液848 mLにて洗浄を2回行い、次に0.1 N塩酸848 mLにて洗浄を2回行い、さらに水848 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール5639 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Hを得た。樹脂Hの繰り返し構造を以下に示す。

40

【0138】

50

## 【化25】



## 【0139】

## 製造例9（樹脂I）

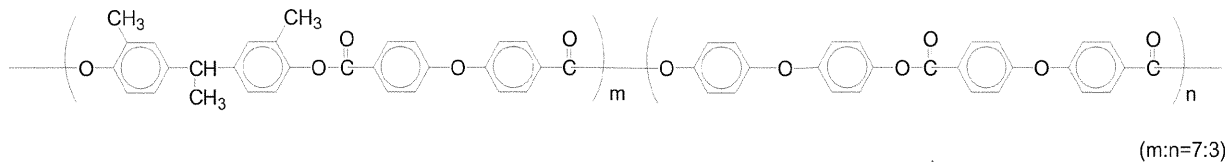
500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 10.31 g と水 423 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-g) 16.49 g 及び、(BP-f) 5.90 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.2576 g 及び 2,3,5-トリメチルフェノール 0.4900 g を順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド 29.26 g とジクロロメタン 211 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 20 に保ち、反応槽内のアルカリ水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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 352 mL を加え、攪拌を 7 時間続けた。その後、酢酸 3.74 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 424 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 424 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 424 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 2820 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 I を得た。樹脂 I の繰り返し構造を以下に示す。

10

20

## 【0140】

## 【化26】



## 【0141】

## 製造例10（樹脂J）

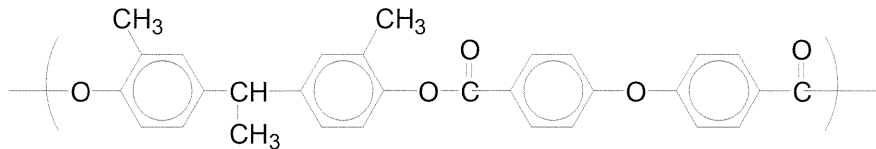
1000 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 22.34 g と水 940 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-g) 51.04 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 2 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.5579 g 及び 2,3,5-トリメチルフェノール 1.0613 g を順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド 63.37 g とジクロロメタン 470 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 20 に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 783 mL を加え、攪拌を 7 時間続けた。その後、酢酸 8.10 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 942 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 942 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 942 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 6266 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 J を得た。樹脂 J の繰り返し構造を以下に示す。

30

40

## 【0142】

## 【化 2 7】



## 【 0 1 4 3】

## 製造例 1 1 (樹脂 K)

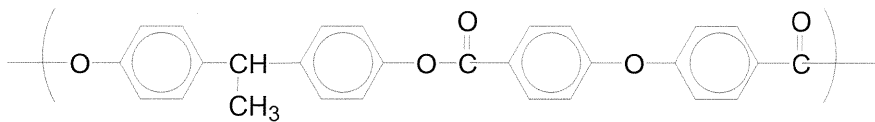
1 0 0 0 m L ビーカーに水酸化ナトリウム 2 3 . 7 1 g と水 9 4 0 m L を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 1 , 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) エタン ( 以下、BP - i ) 4 7 . 9 1 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 2 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0 . 5 9 2 3 g 及び p - ( t e r t - ブチル ) フェノール 1 . 2 4 2 5 g を順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル - 4 , 4 ' - ジカルボン酸クロライド 6 7 . 2 7 g とジクロロメタン 4 7 0 m L の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 2 0 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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 7 8 3 m L を加え、攪拌を 7 時間続けた。その後、酢酸 8 . 6 0 m L を加え 3 0 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0 . 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 9 4 2 m L にて洗浄を 2 回行い、次に 0 . 1 N 塩酸 9 4 2 m L にて洗浄を 2 回行い、さらに水 9 4 2 m L にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 6 2 6 6 m L に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 K を得た。樹脂 K の繰り返し構造を以下に示す。

10

20

## 【 0 1 4 4】

## 【化 2 8】



## 【 0 1 4 5】

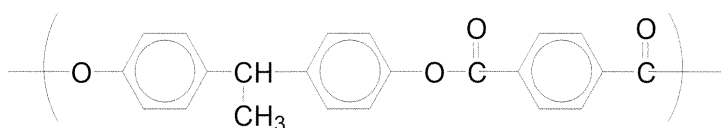
## 製造例 1 2 (樹脂 L)

5 0 0 m L ビーカーに水酸化ナトリウム 1 3 . 5 2 g と水 4 2 3 m L を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに ( B P - i ) 2 7 . 3 2 g を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0 . 3 3 7 8 g 及び 2 , 3 , 6 - トリメチルフェノール 0 . 6 4 2 5 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 2 6 . 4 0 g とジクロロメタン 2 1 1 m L の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 2 0 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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂 L の取り出しと精製は不可能であった。樹脂 L の繰り返し構造を以下に示す。

30

## 【 0 1 4 6】

## 【化 2 9】



## 【 0 1 4 7】

## 製造例 1 3 (樹脂 M)

1 0 0 0 m L ビーカーに水酸化ナトリウム 2 5 . 0 6 g と水 8 4 6 m L を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに ( B P - g ) 5 7 . 2 5 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 2 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロ

40

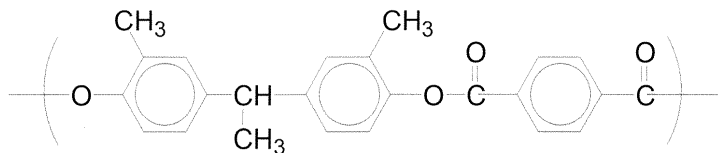
50

ライド 0.6258 g 及び 2, 3, 6 - トリメチルフェノール 1.1904 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 48.91 g とジクロロメタン 423 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 705 mL を加え、攪拌を 2 時間続けた。その後、酢酸 9.09 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 848 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 848 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 848 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 5639 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 M を得た。樹脂 M の繰り返し構造を以下に示す。

10

【0148】

【化30】



【0149】

製造例 14 (樹脂 N)

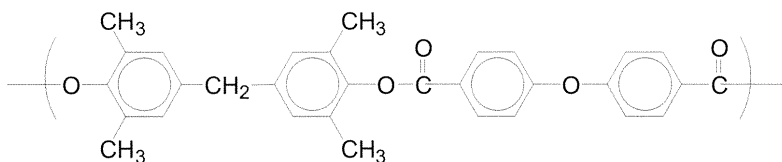
500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 10.85 g と水 470 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン(以下、BP-j) 26.22 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.2710 g 及び 2, 3, 6 - トリメチルフェノール 0.5154 g を順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド 30.77 g とジクロロメタン 235 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 20 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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 392 mL を加え、攪拌を 7 時間続けた。その後、酢酸 3.93 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 471 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 471 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 471 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 3133 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 N を得た。樹脂 N の繰り返し構造を以下に示す。

20

30

【0150】

【化31】



40

【0151】

製造例 15 (樹脂 O)

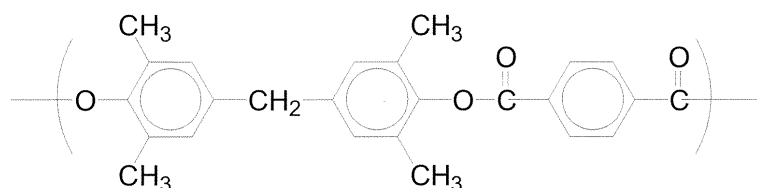
1000 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 7.25 g と水 600 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-j) 17.39 g を添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.0912 g 及び 2, 4, 6 - トリメチルフェノール 0.4822 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 14.15 g とジクロロメタン 300 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 20 に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下し、5 時間

50

攪拌を続けた。その後、酢酸 2.39 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 339 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 339 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 339 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 1500 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 O を得た。樹脂 O の繰り返し構造を以下に示す。

【0152】

【化32】



10

【0153】

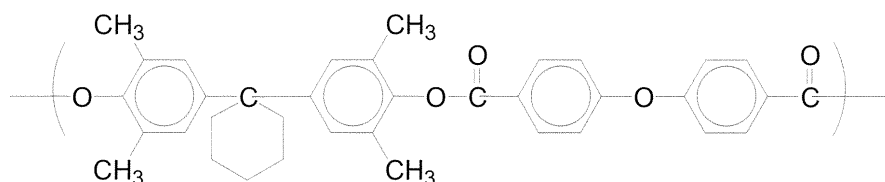
製造例 16 (樹脂 P)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 9.52 g と水 470 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに 1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン(以下、BP-k) 29.13 g を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.2378 g 及び 2,3,6-トリメチルフェノール 0.4524 g を順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド 27.01 g とジクロロメタン 235 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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 5 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン 392 mL を加え、攪拌を 7 時間続けた。その後、酢酸 3.45 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 471 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 471 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 471 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 3133 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂 P を得た。樹脂 P の繰り返し構造を以下に示す。

20

【0154】

【化33】



30

【0155】

製造例 17 (樹脂 Q)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 6.60 g と水 281 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-k) 17.65 g を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.0709 g 及び 2,3,6-トリメチルフェノール 0.1481 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 11.17 g とジクロロメタン 281 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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、6 時間攪拌を続けた。その後、酢酸 3.46 mL を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 313 mL にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 313 mL にて洗浄を 2 回行い、さらに水 313 mL にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール 1403 mL に注いで得られた沈殿物を濾過にて取

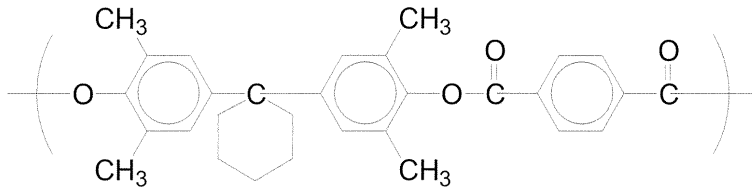
40

50

り出し、乾燥して樹脂 Q を得た。樹脂 Q の繰り返し構造を以下に示す。

【 0 1 5 6 】

【 化 3 4 】



【 0 1 5 7 】

10

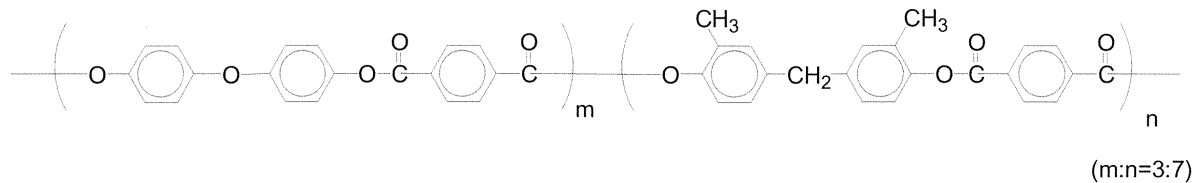
製造例 18 (樹脂 R)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 13.29 g と水 423 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-f) 7.60 g 及び (BP-a) 20.02 g を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.3319 g 及び 2,3,5-トリメチルフェノール 0.6314 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 25.94 g とジクロロメタン 211 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂 R の取り出しと精製は不可能であった。樹脂 R の繰り返し構造を以下に示す。

20

【 0 1 5 8 】

【 化 3 5 】



【 0 1 5 9 】

30

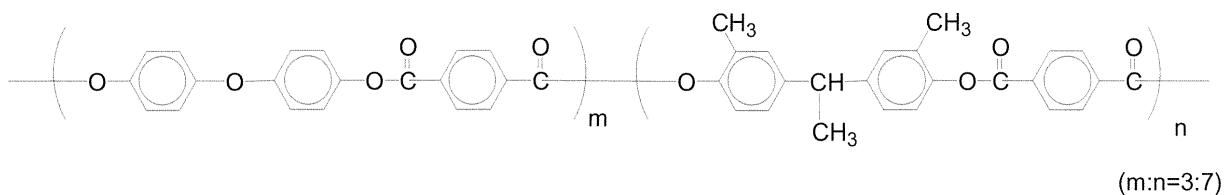
製造例 19 (樹脂 S)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 12.94 g と水 423 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-f) 7.40 g 及び (BP-g) 20.69 g を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.3231 g 及び 2,3,5-トリメチルフェノール 0.6146 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 25.25 g とジクロロメタン 211 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂 S の取り出しと精製は不可能であった。樹脂 S の繰り返し構造を以下に示す。

40

【 0 1 6 0 】

【 化 3 6 】



【 0 1 6 1 】

製造例 20 (樹脂 T)

1000 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 21.70 g と水 940 mL を量り取り、攪

50

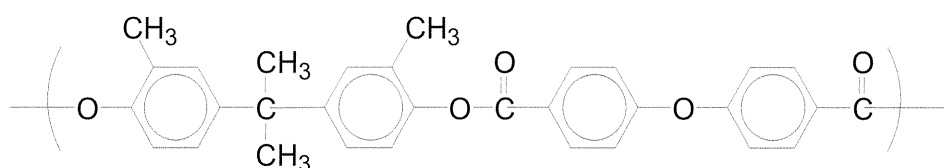
拌しながら溶解させた。そこに2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパン(以下、BP - 1) 52.44 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を2 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.5419 g及び2, 3, 5 - トリメチルフェノール1.0308 gを順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド61.55 gとジクロロメタン470 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン783 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸7.87 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液942 mLにて洗浄を2回

10

【0162】

【化37】



20

【0163】

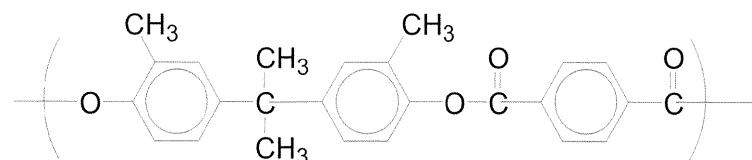
製造例21(樹脂U)

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム12.08 gと水423 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP - 1) 29.20 gを添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.3018 g及び2, 3, 6 - トリメチルフェノール0.5741 gを順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド23.59 gとジクロロメタン211 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン352 mLを加え、攪拌を2時間続けた。その後、酢酸4.38 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液424 mLにて洗浄を2回行い、次に0.1 N塩酸424 mLにて洗浄を2回行い、さらに水424 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール2820 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Uを得た。樹脂Uの繰り返し構造を以下に示す。

30

【0164】

【化38】



40

【0165】

製造例22(樹脂V)

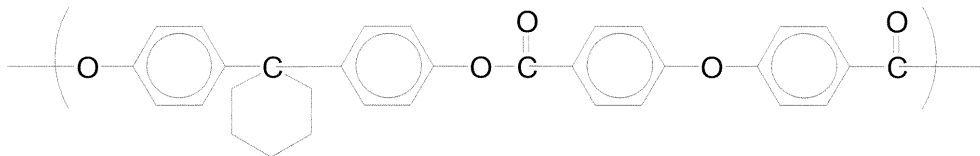
500 mLビーカーに水酸化ナトリウム10.58 gと水470 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(以下、BP - m) 26.76 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を1 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.2642 g及びp - (tert - ブチル)フェノール0.5543 gを順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド30.01 gとジクロロメタン2

50

35 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン392 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸3.84 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液471 mLにて洗浄を2回を行い、次に0.1 N塩酸471 mLにて洗浄を2回を行い、さらに水471 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール3133 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Vを得た。樹脂Vの繰り返し構造を以下に示す。

【0166】

【化39】



10

【0167】

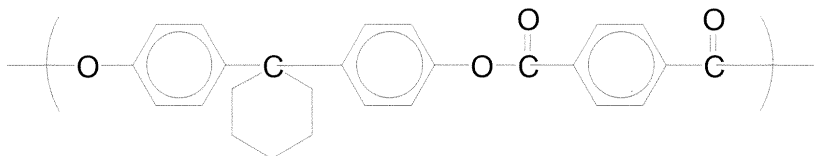
製造例23(樹脂W)

500 mLビーカーに水酸化ナトリウム4.62 gと水400 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに(BP-m)11.70 gを添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.0583 g及びp-(tert-ブチル)フェノール0.1987 gを順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド9.46 gとジクロロメタン200 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂Wの取り出しと精製は不可能であった。樹脂Wの繰り返し構造を以下に示す。

20

【0168】

【化40】



30

【0169】

製造例24(樹脂X)

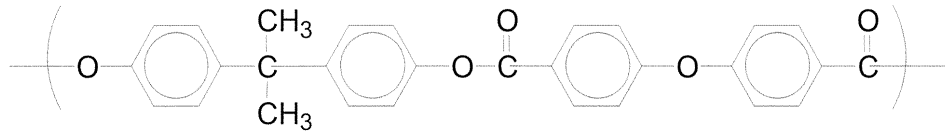
1000 mLビーカーに水酸化ナトリウム22.99 gと水940 mLを量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、BP-n)49.49 gを添加、攪拌、溶解した後、このアルカリ水溶液を2 L反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド0.5743 g及びp-(tert-ブチル)フェノール1.2048 gを順次反応槽に添加した。別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド65.22 gとジクロロメタン470 mLの混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を20 に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、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5時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン783 mLを加え、攪拌を7時間続けた。その後、酢酸8.34 mLを加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1 N水酸化ナトリウム水溶液942 mLにて洗浄を2回を行い、次に0.1 N塩酸942 mLにて洗浄を2回を行い、さらに水942 mLにて洗浄を2回行った。洗浄後の有機層をメタノール6266 mLに注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して樹脂Xを得た。樹脂Xの繰り返し構造を以下に示す。

40

【0170】

50

## 【化 4 1】



## 【0171】

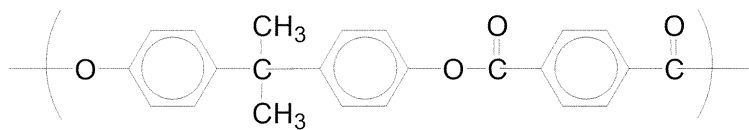
## 製造例 25 (樹脂 Y)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム 14.43 g と水 470 mL を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに (BP-n) 31.06 g を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.3605 g 及び p-(tert-ブチル)フェノール 0.7562 g を順次反応槽に添加した。別途、テレフタル酸クロライド 28.17 g とジクロロメタン 235 mL の混合溶液を滴下ポート内に移した。重合槽の外温を 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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂 Y の取り出しと精製は不可能であった。樹脂 Y の繰り返し構造を以下に示す。

10

## 【0172】

## 【化 4 2】



20

## 【0173】

(実施例 1 ~ 実施例 10、比較例 1 ~ 比較例 8)

表 1 に示すとおり of ポリエステル樹脂を用いてそれぞれ調製した感光体シートについて、電気特性及び磨耗試験を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0174】

【表 1】

	樹脂		組成（組成比：モル比率）		感光体シート	電気特性VL		摩耗試験 摩耗量 (mg)	
	種類	M <sub>v</sub>	二価フェノール 残基	ジカルボン酸 残基		NN環境 (-V)	LL環境 (-V)		
実施例	1	A	58400	BP-a (1)	ODBA (1)	A1	55	94	0.7
	2	C	21300	BP-a (3) /BP-e (7)	ODBA (10)	C1	69	122	0.7
	3	E	29700	BP-a (7) /BP-f (3)	ODBA (10)	E1	42	90	0.4
	4	F	44800	BP-b (7) /BP-g (3)	ODBA (10)	F1	76	131	0.1
	5	I	36000	BP-g (7) /BP-f (3)	ODBA (10)	I1	36	73	0.1
	6	J	51700	BP-g (1)	ODBA (1)	J1	67	105	0.4
	7	N	53500	BP-j (1)	ODBA (1)	N1	92	141	1.1
	8	P	31200	BP-k (1)	ODBA (1)	P1	67	103	3.6
	9	T	50100	BP-l (1)	ODBA (1)	T1	57	96	0.3
	10	V	37800	BP-m (1)	ODBA (1)	V1	101	148	0.1
比較例	1	B	-	BP-a (1)	TPA (1)	B1	不溶	不溶	不溶
	2	D	47500	BP-a (3) /BP-e (7)	TPA (10)	D1	剥がれ	剥がれ	剥がれ
	3	O	33300	BP-j (1)	TPA (1)	O1	98	148	2.2
	4	Q	43400	BP-k (1)	TPA (1)	Q1	92	141	4.0
	5	R	-	BP-f (3) /BP-a (7)	TPA (10)	R1	不溶	不溶	不溶
	6	S	-	BP-f (3) /BP-g (7)	TPA (10)	S1	不溶	不溶	不溶
	7	U	52400	BP-l (1)	TPA (1)	U1	93	143	3.9
	8	W	-	BP-m (1)	TPA (1)	W1	不溶	不溶	不溶

10

20

30

40

## 【0175】

尚、表 1 中に略語で示した化合物は以下の通りである。

ODBA：ジフェニルエーテル - 4 , 4' - ジカルボン酸残基

TPA：テレフタル酸残基

BP-a：ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン

BP-b：ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン

BP-e：ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン：(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン：ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン = 約 35 : 48 : 17 混合物

BP-f：ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル

BP-g：1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン

BP-j：ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン

BP-k：1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン

BP-l：2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン

BP-m：1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン

## 【0176】

表 1 に示す結果から、分子中にジフェニルエーテル - 4 , 4' - ジカルボン酸残基 (ODBA) を有し、前述した一般式 (1) ~ 一般式 (5) で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂は、電荷輸送層形成用塗布液に通常用いる溶媒に対して、高い溶解性及び塗布液安定性を示し、これらのポリエステル樹脂を少なくとも 1 種類含有する感光層を設けた感光体シート (実施例 1 ~ 実施例 10) は、電気特性及び磨耗試験において良好な性能が得られることが分かる。

これに対して、分子中にテレフタル酸残基 (TPA) を有するポリエステル樹脂は、電荷輸送層形成用塗布液に用いる溶媒に不溶なものがあり (樹脂 B、樹脂 R、樹脂 S、樹脂

50

W)、感光体シートを調製することができない。また、これらのポリエステル樹脂を含有する感光層を設けた感光体シート(比較例2、比較例3、比較例4、比較例7)は、電気特性及び磨耗試験において十分な性能が得られないことが分かる。

## 【0177】

(実施例11~実施例17、比較例9~比較例13)

表2に示すとおりポリエステル樹脂を用いてそれぞれ調製した感光体ドラムについて、耐刷試験を行った。結果を表2に示す。

## 【0178】

## 【表2】

	樹脂		組成(組成比:モル比率)		感光体ドラム	耐刷試験 膜減り量(μm/10,000枚)	
	種類	M <sub>v</sub>	二価フェノール残基	ジカルボン酸残基			
実施例	11	A	58400	BP-a(1)	ODBA(1)	A2	0.31
	12	C	21300	BP-a(3)/BP-e(7)	ODBA(10)	C2	0.59
	13	G	28700	BP-h(1)	ODBA(1)	G2	0.63
	14	J	51700	BP-g(1)	ODBA(1)	J2	0.41
	15	K	48000	BP-i(1)	ODBA(1)	K2	0.68
	16	T	50100	BP-l(1)	ODBA(1)	T2	0.52
	17	X	45900	BP-n(1)	ODBA(1)	X2	0.76
比較例	9	B	-	BP-a(1)	TPA(1)	B2	不溶
	10	H	46000	BP-h(1)	TPA(1)	H2	1.15
	11	L	-	BP-i(1)	TPA(1)	L2	不溶
	12	M	54200	BP-g(1)	TPA(1)	M2	0.46
	13	Y	-	BP-n(1)	TPA(1)	Y2	不溶

10

20

30

## 【0179】

尚、表2中に略語で示した化合物は以下の通りである。

ODBA:ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸残基

TPA:テレフタル酸残基

BP-a:ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン

BP-e:ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン:(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン:ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン=約35:48:17混合物

BP-g:1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン

BP-h:ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン:(2-ヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)メタン=約40:60混合物

BP-i:1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

BP-l:2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン

BP-n:2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

## 【0180】

表2に示す結果から、分子中にジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸残基(ODBA)を有し、前述した一般式(1)~一般式(5)で表される繰り返し構造を有するポリエステル樹脂を少なくとも1種類含有する感光層を設けた感光体ドラム(実施例11~実施例17)は、耐刷試験において良好な性能が得られることが分かる。

40

50

これに対して、分子中にテレフタル酸残基（TPA）を有するポリエステル樹脂は、電荷輸送層形成用塗布液に用いる溶媒に不溶なものがあり（樹脂B、樹脂L、樹脂Y）、感光体ドラムを調製することができない。また、これらのポリエステル樹脂を含有する感光層を設けた感光体ドラム（比較例10、比較例12）は、耐刷試験において十分な性能が得られないことが分かる。

【0181】

また、実施例14および比較例12として作製された感光体ドラムJ2及び感光体ドラムM2について、感光体ドラム上に、白色蛍光灯の光で曝露される部分と曝露されない部分をつくるために、縦20mm、横40mmの穴を開けた黒紙で感光体の全面を覆い、その上から、白色蛍光灯（三菱オスラム株式会社製「ネオルミスーパーFL20SS・W/18」）の光を、感光体表面での光強度が2000ルクスとなるように調整して、黒紙に穴を開けた部分を中心に10分間照射した後、黒紙を取り外し、そのドラムを電気特性試験機に装着し、光曝露部と未露光部の電位差を測定した。結果を表3に示す。

10

【0182】

【表3】

	感光体	暗部電位(-V)			明部電位(-V)		
		光曝露部	未露光部	電位差	光曝露部	未露光部	電位差
実施例14	J2	700	678	7	170	144	9
比較例12	M2	700	648	17	170	82	91

20

【0183】

表3の結果から、これより、実施例14の感光体J2は、電子写真感光体として重要な特性である耐光性も確保されていることが分かる。一方、比較例12の感光体M2は、耐刷試験に於いて良好な膜減り量を示すものの、耐光性が極めて弱く、実使用に耐えないものであることが分かる。

【0184】

また、以下の製造方法により、5種類のポリエステル樹脂（樹脂JA～樹脂JE）を製造した。

製造例26（樹脂JA）

30

500mLビーカーに水酸化ナトリウム（10.15g）とH<sub>2</sub>O（423mL）を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにBP-g（23.01g）を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.2552g）および2,3,5-トリメチルフェノール（0.6725g）を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（28.20g）とジクロロメタン（211mL）の混合溶液を滴下ポート内に移した。

重合槽の外温を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4時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン（352mL）を加え、攪拌を6時間続けた。その後、酢酸（3.68mL）を加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1N水酸化ナトリウム水溶液（424mL）にて洗浄を2回行い、次に0.1N塩酸（424mL）にて洗浄を4回行い、さらにH<sub>2</sub>O（424mL）にて洗浄を2回行った。有機層の有機溶媒を除去して目的の樹脂JAを得た。得られた樹脂JAの粘度平均分子量は41,000であった。尚、樹脂JAの繰り返し構造は製造例10において得た樹脂Jと同一なので省略する。

40

【0185】

製造例27（樹脂JB）

500mLビーカーに水酸化ナトリウム（10.14g）とH<sub>2</sub>O（423mL）を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにBP-g（22.75g）を添加、攪拌、溶解

50

した後、このアルカリ水溶液を 1 L 反応槽に移した。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.2576 g) および 2, 3, 5 - トリメチルフェノール (0.9462 g) を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド (28.19 g) とジクロロメタン (211 mL) の混合溶液を滴下ポート内に移した。

重合槽の外温を 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 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (352 mL) を加え、攪拌を 6 時間続けた。その後、酢酸 (3.68 mL) を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (424 mL) にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 (424 mL) にて洗浄を 2 回行い、さらに H<sub>2</sub>O (424 mL) にて洗浄を 2 回行った。洗浄後の有機層をメタノール (2820 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の樹脂 J B を得た。得られた樹脂 J B の粘度平均分子量は 31, 500 であった。尚、樹脂 J B の繰り返し構造は製造例 10 において得た樹脂 J と同一なので省略する。

10

#### 【0186】

##### 製造例 28 (樹脂 J C)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (10.14 g) と H<sub>2</sub>O (423 mL) を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに B P - g (22.75 g) を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.2576 g) および 2, 3, 5 - トリメチルフェノール (0.9462 g) を順次反応槽に添加した。

20

別途、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド (28.19 g) とジクロロメタン (211 mL) の混合溶液を滴下ポート内に移した。

重合槽の外温を 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 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (352 mL) を加え、攪拌を 6 時間続けた。その後、酢酸 (3.68 mL) を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (424 mL) にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 (424 mL) にて洗浄を 4 回行い、さらに H<sub>2</sub>O (424 mL) にて洗浄を 2 回行った。有機層の有機溶媒を除去して目的の樹脂 J C を得た。得られた樹脂 J C の粘度平均分子量は 31, 500 であった。尚、樹脂 J C の繰り返し構造は製造例 10 において得た樹脂 J と同一なので省略する。

30

#### 【0187】

##### 製造例 29 (樹脂 J D)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (10.15 g) と H<sub>2</sub>O (423 mL) を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに B P - g (23.01 g) を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.2552 g) および 2, 3, 5 - トリメチルフェノール (0.6725 g) を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド (28.20 g) とジクロロメタン (211 mL) の混合溶液を滴下ポート内に移した。

40

重合槽の外温を 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 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (352 mL) を加え、攪拌を 6 時間続けた。その後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 塩酸 (424 mL) にて洗浄を 4 回行い、さらに H<sub>2</sub>O (424 mL) にて洗浄を 2 回行った。有機層の有機溶媒を除去して目的の樹脂 J D を得た。得られた樹脂 J D の粘度平均分子量は 41, 000 であった。尚、樹脂 J D の繰り返し構造は製造例 10 において得た樹脂 J と同一なので省略する。

#### 【0188】

##### 製造例 30 (樹脂 J E)

50

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (10.14 g) と H<sub>2</sub>O (423 mL) を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに B P - g (22.75 g) を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.2576 g) および 2, 3, 5 - トリメチルフェノール (0.9462 g) を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド (28.19 g) とジクロロメタン (211 mL) の混合溶液を滴下ポート内に移した。

重合槽の外温を 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 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (352 mL) を加え、攪拌を 6 時間続けた。その後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 塩酸 (424 mL) にて洗浄を 4 回行い、さらに H<sub>2</sub>O (424 mL) にて洗浄を 2 回行った。有機層の有機溶媒を除去して目的の樹脂 J E を得た。得られた樹脂 J E の粘度平均分子量は 31, 500 であった。尚、樹脂 J E の繰り返し構造は製造例 10 において得た樹脂 J と同一なので省略する。

#### 【0189】

下引き層用分散液は、次のようにして製造した。即ち、平均一次粒子径 40 nm のルチル型酸化チタン (石原産業株式会社製「T T O 5 5 N」) と、該酸化チタンに対して 3 重量% のメチルジメトキシシラン (東芝シリコン株式会社製「T S L 8 1 1 7」) とを、高速流動式混合混練機 (株式会社カワタ社製「S M G 3 0 0」) に投入し、回転周速 34.5 m / 秒で高速混合して得られた表面処理酸化チタンを、メタノール / 1 - プロパノールの混合溶媒中でボールミルにより分散させることにより、疎水化処理酸化チタンの分散スラリーとした。該分散スラリーと、メタノール / 1 - プロパノール / トルエンの混合溶媒、及び、 $\gamma$  - カプロラクタム / ビス (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) メタン / ヘキサメチレンジアミン / デカメチレンジカルボン酸 / オクタデカメチレンジカルボン酸の組成モル比率が、75% / 9.5% / 3% / 9.5% / 3% からなる共重合ポリアミドのペレットとを加熱しながら攪拌、混合してポリアミドペレットを溶解させた後、超音波分散処理を行なうことにより、メタノール / 1 - プロパノール / トルエンの重量比が 7 / 1 / 2 で、疎水性処理酸化チタン / 共重合ポリアミドを重量比 3 / 1 で含有する、固形分濃度 18.0% の下引き層用分散液とした。

#### 【0190】

(電荷発生層用分散液の調製)

C u K 線による X 線回折においてブラッグ角 (2  $\pm$  0.2) 27.3° に最大回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン 10 重量部を、1, 2 - ジメトキシエタン 150 重量部に加え、サンドグランドミルにて粉碎分散処理を行い、顔料分散液を調製した。

この顔料分散液 160 重量部に、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) 5 重量部を 1, 2 - ジメトキシエタン 95 重量部に溶解した、固形分濃度 5 重量% のバインダー溶液 100 重量部と、適量の 1, 2 - ジメトキシエタン、適量の 4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンを加え、固形分濃度 4.0 重量%、1, 2 - ジメトキシエタン : 4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン = 9

: 1 の電荷発生層用分散液 1 を作製した。  
C u K 線による X 線回折においてブラッグ角 (2  $\pm$  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オキシチタニウムフタロシアニン 10 重量部を、1, 2 - ジメトキシエタン 150 重量部に加え、サンドグランドミルにて粉碎分散処理を行い、顔料分散液を調製した。

この顔料分散液 160 重量部に、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) 5 重量部を 1, 2 - ジメトキシエタン 95 重量部に溶解した、固形分濃度 5 重量% のバインダー溶液 100 重量部と、適量の 1, 2 - ジメトキシエタン、適量の 4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンを加え、固形分濃度 4.

10

20

30

40

50

0%、1, 2 - ジメトキシエタン : 4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン = 9 : 1 の電荷発生層用分散液 2 を作製した。

電荷発生層用分散液 1 と電荷発生層用分散液 2 を 8 : 2 の割合で混合し、電荷発生層用分散液 を調製した。

【0191】

(感光体の作製)

実施例 18

表面が粗切削 ( $R_{max} = 0.8$ ) された外径 30 mm、長さ 254 mm、肉厚 0.75 mm のアルミニウム合金よりなるシリンダーを、先に調製した下引き層用分散液に浸漬塗布し、膜厚約  $1.3 \mu\text{m}$  の下引き層を形成した。このシリンダーを先に調製した電荷発生層用分散液 に浸漬塗布し、乾燥後の重量が  $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$  (膜厚約  $0.3 \mu\text{m}$ ) となるように電荷発生層を形成した。

10

次に、この電荷発生層を形成したシリンダーを、前記電荷輸送物質 (1) を主成分とする異性体混合物よりなる電荷輸送物質 50 重量部と、電荷輸送層用バインダー樹脂として製造例 7 で製造したポリエステル樹脂 (樹脂 G) 100 重量部、シリコンオイル (信越化学社製、商品名 KF96) 0.05 重量部をテトラヒドロフラン/トルエン混合溶媒 (テトラヒドロフラン 80 重量%、トルエン 20 重量%) 640 重量部に溶解させた液に浸漬塗布することにより、乾燥後の膜厚  $25 \mu\text{m}$  の電荷輸送層を設けた。このようにして得られた感光体ドラムを G3 とする。

20

【0192】

比較例 14

ポリエステル樹脂を製造例 8 のポリエステル樹脂 (樹脂 H) とした以外は実施例 18 と同様にして感光体ドラム H3 を作製した。

【0193】

実施例 19

ポリエステル樹脂を製造例 10 のポリエステル樹脂 (樹脂 J) とした以外は実施例 18 と同様にして感光体ドラム J3 を作製した。

【0194】

実施例 20

ポリエステル樹脂を製造例 11 のポリエステル樹脂 (樹脂 K) とした以外は実施例 18 と同様にして感光体ドラム K3 を作製した。

30

【0195】

比較例 15

ポリエステル樹脂を製造例 13 のポリエステル樹脂 (樹脂 M) とした以外は実施例 18 と同様にして感光体ドラム M3 を作製した。

【0196】

これらの感光体 (G3、H3、J3、K3、M3) を市販のモノクロレーザープリンター (レックスマーク社製、Optra S2450、A4 縦送りで 24 枚/分、DC 印加のローラー帯電、ローラー転写) に装着して常温常湿下において 30,000 枚のプリントを行った。プリント前後の膜厚の差から 10,000 枚あたりの膜減り量を計算した。結果を表 4 に示す。

40

【0197】

【表 4】

	樹脂		感光体 ドラム	耐刷試験	
	種類	平均分子 量(Mv)		膜減り量 ( $\mu\text{m}$ /10,000枚)	
実施例	18	G	28700	G3	0.75
	19	J	51700	J3	0.52
	20	K	48000	K3	0.61
比較例	14	H	46000	H3	1.29
	15	M	54200	M3	0.82

10

## 【0198】

表4の結果から、感光体(G3、J3、K3)の耐刷試験での摩耗量が少なく耐刷性が良好であることが分かる。

## 【0199】

## 実施例21

表面が粗切削(Rmax=1.0)された外径30mm、長さ346mm、肉厚1.0mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーの表面に、陽極酸化処理を行い、その後酢酸ニッケルを主成分とする封孔剤によって封孔処理を行うことにより、約6 $\mu\text{m}$ の陽極酸化被膜(アルマイト被膜)を形成した。

このシリンダーを先に調製した下引き層用分散液に浸漬塗布し、乾燥後の膜厚約1.3 $\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。さらに先に作製した電荷発生層用分散液1に浸漬塗布し、乾燥後の重量が0.3g/m<sup>2</sup>(膜厚約0.3 $\mu\text{m}$ )となるように電荷発生層を形成した。

次に、この電荷発生層を形成したシリンダーを、前記電荷輸送物質(1)を主成分とする異性体混合物よりなる電荷輸送物質30重量部と、酸化防止剤(チバガイギー社製、Irganox1076)4重量部、電荷輸送層用バインダー樹脂として製造例10で製造したポリエステル樹脂(樹脂J)100重量部、シリコンオイル(信越化学社製、商品名KF96)0.05重量部をテトラヒドロフラン/トルエン混合溶媒(テトラヒドロフラン80重量%、トルエン20重量%)640重量部に溶解させた液に浸漬塗布することにより、乾燥後の膜厚25 $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を設けた。このようにして得られた感光体ドラムをJ4とする。

## 【0200】

## 比較例16

ポリエステル樹脂を製造例13のポリエステル樹脂(樹脂M)とした以外は実施例21と同様にして感光体ドラムM4を作製した。

## 【0201】

## 実施例22

ポリエステル樹脂を、樹脂Jと同じ繰り返し構造単位よりなる粘度平均分子量Mv41,000の樹脂JAにかえた以外は実施例21と同様にして感光体ドラムJ4Aを作製した。

## 【0202】

## 実施例23

ポリエステル樹脂を、樹脂Jと同じ繰り返し構造単位よりなる粘度平均分子量Mv31,500の樹脂JBにかえた以外は実施例21と同様にして感光体ドラムJ4Bを作製した。

## 【0203】

20

30

40

50

## 比較例 17

ポリエステル樹脂のかわりに、ビスフェノールZを繰り返し構造単位とするポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製、PCZ-400、粘度平均分子量M<sub>v</sub>約40,000）を使用した以外は実施例21と同様にして感光体ドラムZ4を作製した。

## 【0204】

これらの感光体（J4、J4A、J4B、M4、Z4）を市販のデジタル複合機（パナソニックコミュニケーションズ社製、WORKIO3200、A4横送りで32枚/分、交流重畳直流電圧印加のローラー帯電、磁性1成分ジャンピング現像、解像度600dpi×600dpi）に装着して常温常湿下において30,000枚のプリントを行った。プリント前後の膜厚の差から10,000枚あたりの膜減り量を計算した。結果を表5に示す。

10

## 【0205】

## 【表5】

	樹脂			感光体 ドラム	耐刷試験
	種類	平均分子 量(M <sub>v</sub> )	膜減り量 (μm /10,000枚)		
実施例	21	J	51700	J4	0.94
	22	JA	41000	J4A	0.91
	23	JB	31500	J4B	0.90
比較例	16	M	54200	M4	1.62
	17	PCZ-400	40000	Z4	2.87

20

## 【0206】

表5の結果から、感光体（J4、J4A、J4B）の耐刷試験での摩耗量が少なく耐刷性が良好であることが分かる。

## 【0207】

30

## 実施例 24

表面が粗切削（R<sub>max</sub> = 1.2）された外径30mm、長さ350mm、肉厚1.0mmのアルミニウム合金よりなるシリンダーを、先に調製した下引き層用分散液に浸漬塗布し、膜厚約2μmの下引き層を形成した。このシリンダーを先に作製した電荷発生層用分散液1に浸漬塗布し、乾燥後の重量が0.3g/m<sup>2</sup>（膜厚約0.3μm）となるように電荷発生層を形成した。

次に、この電荷発生層を形成したシリンダーを、前記電荷輸送物質（1）を主成分とする異性体混合物よりなる電荷輸送物質50重量部と、電荷輸送層用バインダー樹脂として製造例1で製造したポリエステル樹脂（樹脂A）100重量部、シリコンオイル（信越化学社製、商品名KF96）0.05重量部をテトラヒドロフラン/トルエン混合溶媒（テトラヒドロフラン80重量%、トルエン20重量%）640重量部に溶解させた液に浸漬塗布することにより、乾燥後の膜厚26μmの電荷輸送層を設けた。このようにして得られた感光体ドラムをA5とする。

40

## 【0208】

## 実施例 25

ポリエステル樹脂を、樹脂Jと同じ繰り返し構造単位よりなる粘度平均分子量M<sub>v</sub>41,000の樹脂JAにかえた以外は実施例24と同様にして感光体ドラムJ5Aを作製した。

## 【0209】

## 比較例 18

50

ポリエステル樹脂のかわりに、ビスフェノールZを繰り返し構造単位とするポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製、PCZ-400、粘度平均分子量Mv約40,000）を使用した以外は実施例24と同様にして感光体ドラムZ5を作製した。

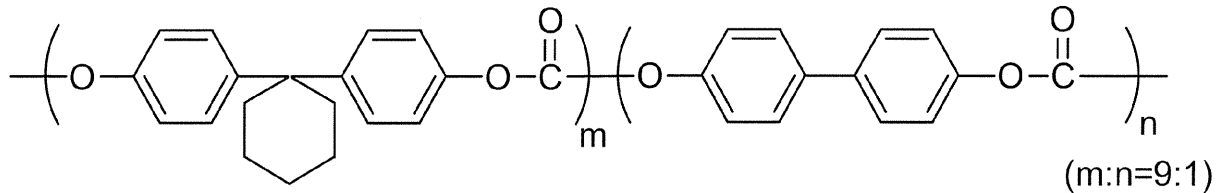
【0210】

比較例19

ポリエステル樹脂のかわりに、下記構造のポリカーボネート樹脂ZBp（粘度平均分子量Mv約40,500）を使用した以外は実施例24と同様にして感光体ドラムZBp5を作製した。

【0211】

【化43】



10

【0212】

これらの感光体（A5、J5A、Z5、ZBp5）を市販のデジタル複合機（ミノルタ社製、DiALTA Di350、A4横送りで35枚/分、スコロトン帯電、2成分現像、解像度600dpi×600dpi）に装着して常温常湿下において50,000枚のプリントを行った。プリント前後の膜厚の差から10,000枚あたりの膜減り量を計算した。結果を表6に示す。

20

【0213】

【表6】

	樹脂		感光体 ドラム	耐刷試験	
	種類	平均分子 量(Mv)		膜減り量 ( $\mu\text{m}$ /10,000枚)	
実施例	24	A	58400	A5	0.32
	25	JA	41000	J5A	0.33
比較例	18	PCZ-400	40000	Z5	0.94
	19	ZBp	40500	ZBp5	0.56

30

【0214】

表6の結果から、感光体（A5、J5A）の耐刷試験での摩耗量が少なく耐刷性が良好であることが分かる。

【0215】

また、以下の製造方法により、6種類のポリエステル樹脂（樹脂Z～樹脂ZE）を製造した。

40

製造例31（樹脂Z）

500mLビーカーに水酸化ナトリウム（7.20g）とH<sub>2</sub>O（282mL）を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにBP-1（17.40g）を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド（0.1798g）および2,3,5-トリメチルフェノール（0.3421g）を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド（10.21g）とテレフタル酸クロライド（4.22g）とイソフタル酸クロライド（2.81g）とジクロロメタン（141mL）の混合溶液を滴下ポート内に移した。

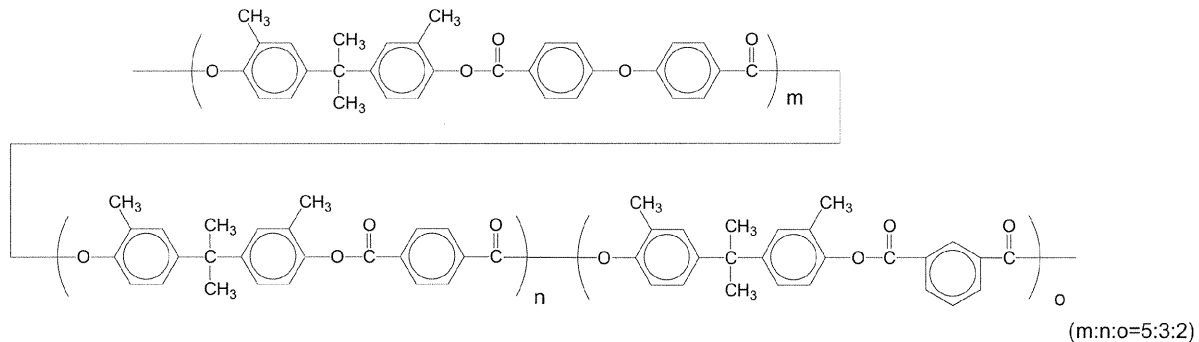
50

重合槽の外温を 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 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (235 mL) を加え、攪拌を 8 時間続けた。その後、酢酸 (2.61 mL) を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (283 mL) にて洗浄を 2 回払い、次に 0.1 N 塩酸 (283 mL) にて洗浄を 2 回払い、さらに H<sub>2</sub>O (283 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層をメタノール (1880 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の樹脂 Z を得た。得られた樹脂 Z の粘度平均分子量は 47,100 であった。樹脂 Z の繰返し構造を以下に示す。

【0216】

【化44】



10

20

【0217】

製造例 32 (樹脂 Z A)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (7.01 g) と H<sub>2</sub>O (282 mL) を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに BP-m (17.74 g) を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.1751 g) および 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.3330 g) を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (9.94 g) とテレフタル酸クロライド (4.10 g) とイソフタル酸クロライド (2.74 g) とジクロロメタン (141 mL) の混合溶液を滴下ロート内に移した。

30

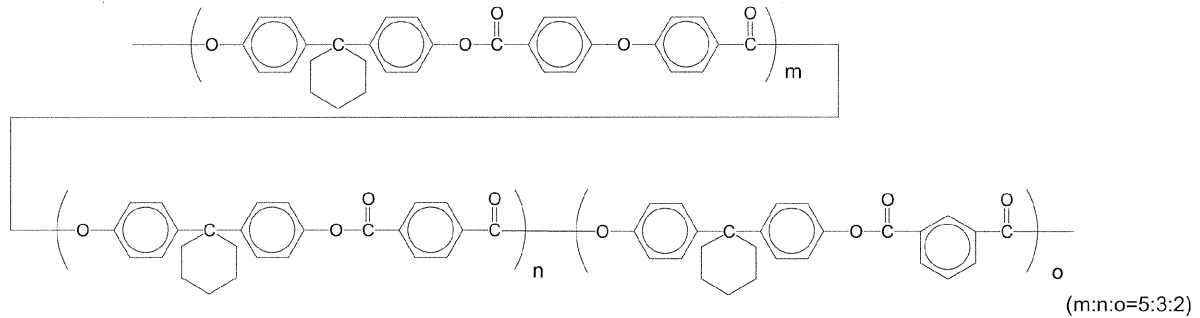
重合槽の外温を 20 に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ロートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (235 mL) を加え、攪拌を 8 時間続けた。その後、酢酸 (2.54 mL) を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (283 mL) にて洗浄を 2 回払い、次に 0.1 N 塩酸 (283 mL) にて洗浄を 2 回払い、さらに H<sub>2</sub>O (283 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層をメタノール (1880 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の樹脂 Z A を得た。得られた樹脂 Z A の粘度平均分子量は 36,200 であった。樹脂 Z A の繰返し構造を以下に示す。

40

【0218】

## 【化 4 5】



10

## 【 0 2 1 9】

## 製造例 3 3 (樹脂 Z B)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (10.80 g) と  $H_2O$  (423 mL) を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに BP-1 (26.10 g) を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.2698 g) および 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.5131 g) を順次反応槽に添加した。

別途、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (15.32 g) とテレフタル酸クロライド (10.54 g) とジクロロメタン (211 mL) の混合溶液を滴下ポート内に移した。

20

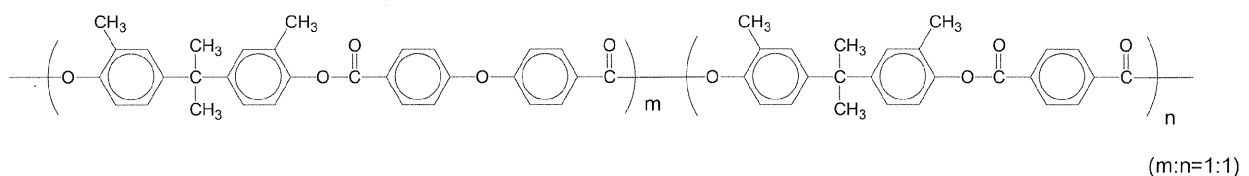
重合槽の外温を 20 に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を 1 時間かけて滴下した。さらに 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (352 mL) を加え、攪拌を 8 時間続けた。その後、酢酸 (3.92 mL) を加え 30 分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (424 mL) にて洗浄を 2 回行い、次に 0.1 N 塩酸 (424 mL) にて洗浄を 2 回行い、さらに  $H_2O$  (424 mL) にて洗浄を 2 回行った。

洗浄後の有機層をメタノール (2820 mL) に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の樹脂 Z B を得た。得られた樹脂 Z B の粘度平均分子量は 41, 200 であった。樹脂 Z B の繰返し構造を以下に示す。

## 【 0 2 2 0】

30

## 【化 4 6】



## 【 0 2 2 1】

## 製造例 3 4 (樹脂 Z C)

500 mL ビーカーに水酸化ナトリウム (10.80 g) と  $H_2O$  (423 mL) を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこに BP-1 (26.10 g) を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド (0.2698 g) および 2, 3, 5-トリメチルフェノール (0.5131 g) を順次反応槽に添加した。

40

別途、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド (15.32 g) とイソフタル酸クロライド (10.54 g) とジクロロメタン (211 mL) の混合溶液を滴下ポート内に移した。

重合槽の外温を 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 4 時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン (352 mL) を加え、攪拌を 8 時間続けた。その後、酢酸 (3.92 mL) を

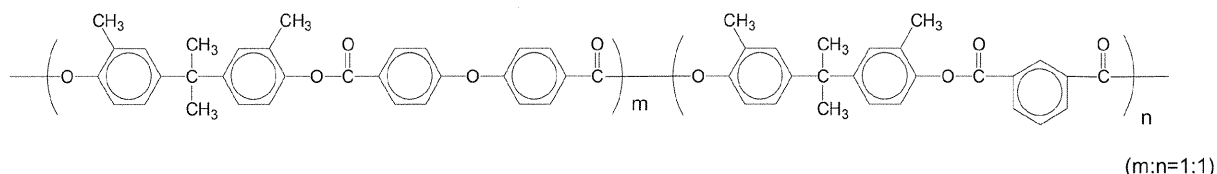
50

加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1N水酸化ナトリウム水溶液(424mL)にて洗浄を2回行い、次に0.1N塩酸(424mL)にて洗浄を2回行い、さらにH<sub>2</sub>O(424mL)にて洗浄を2回行った。

洗浄後の有機層をメタノール(2820mL)に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の樹脂ZCを得た。得られた樹脂ZCの粘度平均分子量は40,600であった。樹脂ZCの繰り返し構造を以下に示す。

【0222】

【化47】



10

【0223】

製造例35(樹脂ZD)

500mLビーカーに水酸化ナトリウム(10.50g)とH<sub>2</sub>O(423mL)を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにBP-m(26.57g)を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド(0.2623g)およびp-(tert-ブチル)フェノール(0.5503g)を順次反応槽に添加した。

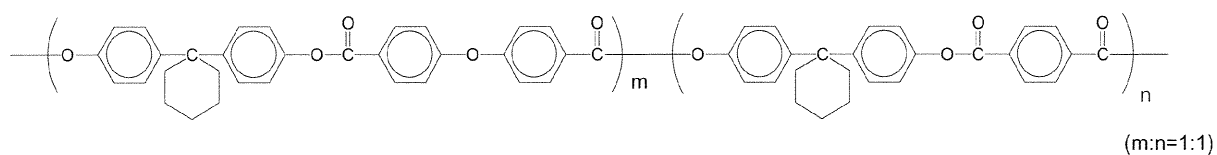
20

別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド(14.90g)とテレフタル酸クロライド(10.25g)とジクロロメタン(211mL)の混合溶液を滴下ポート内に移した。

重合槽の外温を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。重合の進行と共に、有機層に不溶成分が現れ、樹脂ZDの取り出しと精製は不可能であった。樹脂ZDの繰り返し構造を以下に示す。

【0224】

【化48】



30

【0225】

製造例36(樹脂ZE)

500mLビーカーに水酸化ナトリウム(10.50g)とH<sub>2</sub>O(423mL)を量り取り、攪拌しながら溶解させた。そこにBP-m(26.57g)を添加、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。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド(0.2623g)およびp-(tert-ブチル)フェノール(0.5503g)を順次反応槽に添加した。

40

別途、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸クロライド(14.90g)とイソフタル酸クロライド(10.25g)とジクロロメタン(211mL)の混合溶液を滴下ポート内に移した。

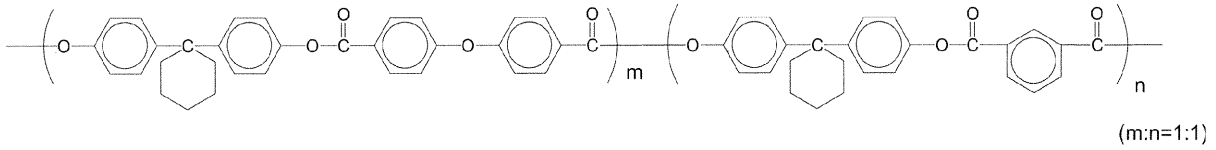
重合槽の外温を20に保ち、反応槽内のアルカリ水溶液を攪拌しながら、滴下ポートよりジクロロメタン溶液を1時間かけて滴下した。さらに4時間攪拌を続けた後、ジクロロメタン(352mL)を加え、攪拌を8時間続けた。その後、酢酸(3.81mL)を加え30分攪拌した後、攪拌を停止し有機層を分離した。この有機層を0.1N水酸化ナトリウム水溶液(424mL)にて洗浄を2回行い、次に0.1N塩酸(424mL)にて洗浄を2回行い、さらにH<sub>2</sub>O(424mL)にて洗浄を2回行った。

50

洗浄後の有機層をメタノール(2820 mL)に注いで得られた沈殿物を濾過にて取り出し、乾燥して目的の樹脂ZEを得た。得られた樹脂ZEの粘度平均分子量は41,100であった。樹脂ZEの繰り返し構造を以下に示す。

【0226】

【化49】



10

【0227】

実施例26, 27、比較例20~25

樹脂JA、JB、Z、ZA、ZB、ZC、ZD、ZEを用いて感光体シートを調製し、電気特性試験及び摩耗試験を行った。結果を表7に示す。

【0228】

【表7】

	樹脂		組成 (組成比:モル比率)		感光体シート	電気特性VL		摩耗試験	
	種類	Mv	二価フェノール残基	ジカルボン酸残基		NN (-V)	LL環境 (-V)		摩耗量 (mg)
実施例	26	JA	41,000	BP-g (1)	ODBA (1)	JA1	56	99	0.1
	27	JB	31,500	BP-g (1)	ODBA (1)	JB1	75	117	0.9
比較例	20	Z	47,100	BP-l (10)	ODBA (5)/TPA (3)/IPA (2)	Z1	72	122	1.0
	21	ZA	36,200	BP-m (10)	ODBA (5)/TPA (3)/IPA (2)	ZA1	100	150	2.2
	22	ZB	41,200	BP-l (2)	ODBA (1)/TPA (1)	ZB1	108	145	1.0
	23	ZC	40,600	BP-l (2)	ODBA (1)/IPA (1)	ZC1	65	112	1.1
	24	ZD	-	BP-m (2)	ODBA (1)/TPA (1)	ZD1	不溶	不溶	不溶
	25	ZE	41,100	BP-m (2)	ODBA (1)/IPA (1)	ZE1	86	142	1.9

20

30

40

【0229】

表7の結果から、感光体シート(JA1、JB1)の電気特性試験及び摩耗試験での摩耗量が少なく良好であることが分かる。

【0230】

尚、本出願は、2004年7月16日付きで出願された日本出願(特願2004-210571)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】

【0231】

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、41...現像槽、42...アジテータ、4

50

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（定着ローラ）、7 2 ... 下部定着部材（定着ローラ）、7 3 ... 加熱装置

【 図 1 】

