

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3977207号
(P3977207)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int.Cl.

G03G 5/14 (2006.01)

F I

G03G 5/14 I O I D

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2002-253620 (P2002-253620)
 (22) 出願日 平成14年8月30日(2002.8.30)
 (65) 公開番号 特開2004-93801 (P2004-93801A)
 (43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)
 審査請求日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(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 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 関戸 邦彦
 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 呉 信哲
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に中間層および感光層をこの順に形成してなる電子写真感光体を製造する方法において、

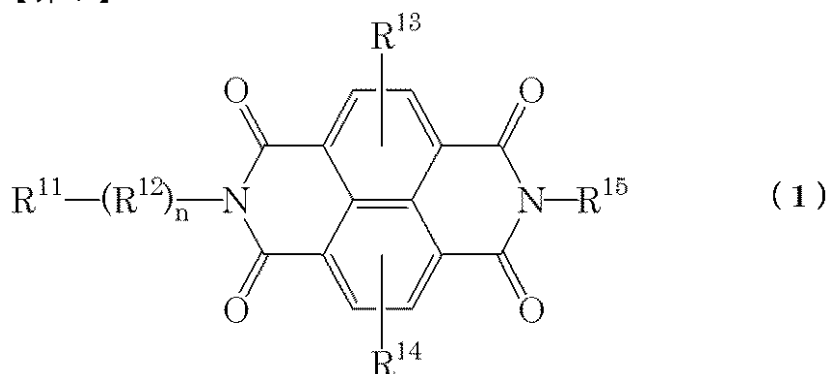
(a) 下記式(1)で示される構造を有する単体を重合させて重合体を得る工程と、

(b) 該重合体を含有する中間層用塗料を調製する工程と、

(c) 該中間層用塗料を用いて該中間層を形成する工程と

を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【外1】



(式(1)中、 R^{11} は、重合性官能基を示す。

R^{12} は、置換基を有してもよくエーテル基で中断されていてもよい炭素数 1 ~ 15 の 2 価のアルキレン基 (R^{11} もしくは N 原子との結合位置に酸素原子を介在してもよい)、置換基を有してもよい 2 価のアリーレン基、または、置換基を有してもよい 2 価のアラルキレン基を示す。n は、1 または 0 である。

R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基、または、置換基を有してもよいアルキル基を示す。

R^{15} は、置換基を有してもよいアルキル基、または、置換基を有してもよいアリール基を示す。)

【請求項 2】

10

前記工程 (a) が、前記式 (1) で示される構造を有する単量体と、前記式 (1) で示される構造を有する単量体とは異なる種類の、重合性官能基を有する単量体の少なくとも 1 種とを共重合させて共重合体を得る工程である請求項 1 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】

前記工程 (a) において用いられる前記式 (1) で示される構造を有する単量体の分子数が、前記工程 (a) において用いられる全単量体の全分子数の 10 ~ 90 % である請求項 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (a) において用いられる前記式 (1) で示される構造を有する単量体の分子数が、前記工程 (a) において用いられる全単量体の全分子数の 50 ~ 90 % である請求項 3 に記載の電子写真感光体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記式 (1) 中の R^{11} が、炭素 - 炭素二重結合基である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】

前記炭素 - 炭素二重結合基が、アクリル基、メタクリル基およびスチレン基からなる群より選択される基である請求項 5 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 7】

前記式 (1) で示される構造を有する単量体とは異なる種類の、重合性官能基を有する単量体の少なくとも 1 種が有する重合性官能基が、炭素 - 炭素二重結合基である請求項 2 ~ 6 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

30

【請求項 8】

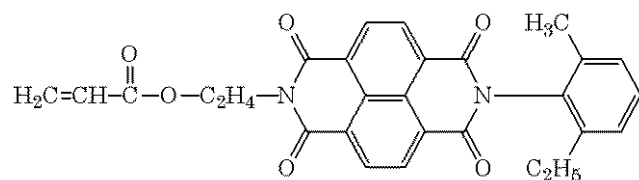
前記炭素 - 炭素二重結合基が、アクリル基、メタクリル基およびスチリル基からなる群より選択される基である請求項 7 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 9】

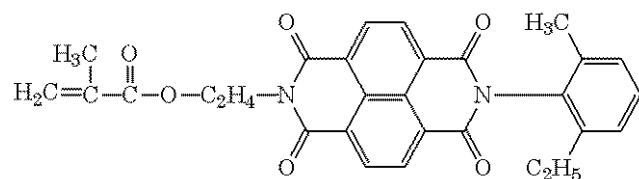
前記式 (1) で示される構造を有する単量体が、下記構造式 (A - 1) ~ (A - 26) で示される化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【外 2】

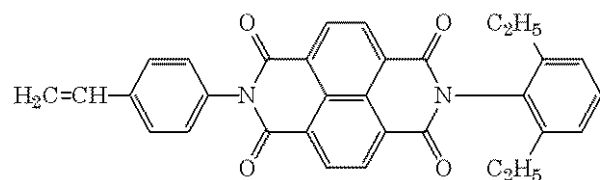
40



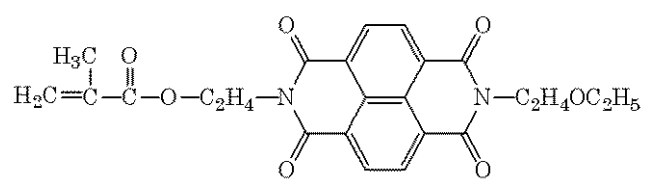
(A-1)



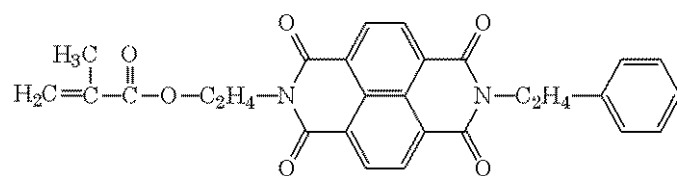
(A-2)



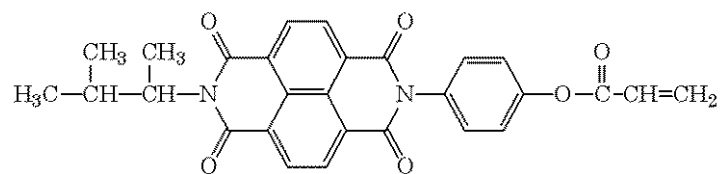
(A-3)



(A-4)



(A-5)



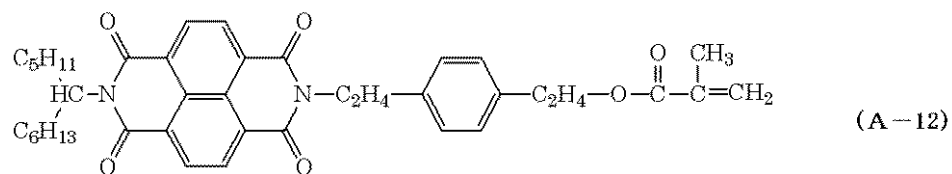
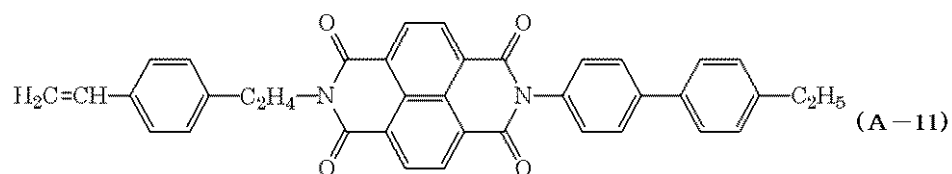
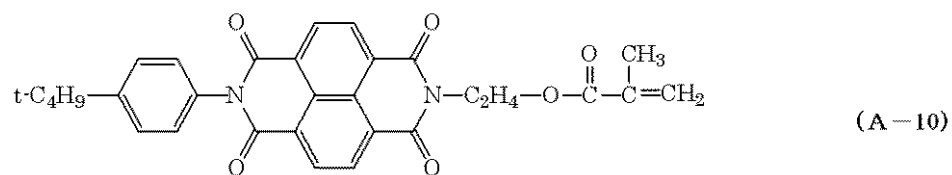
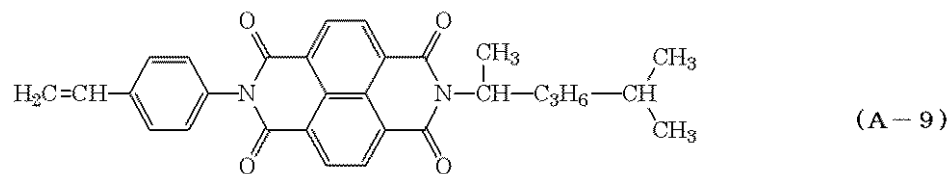
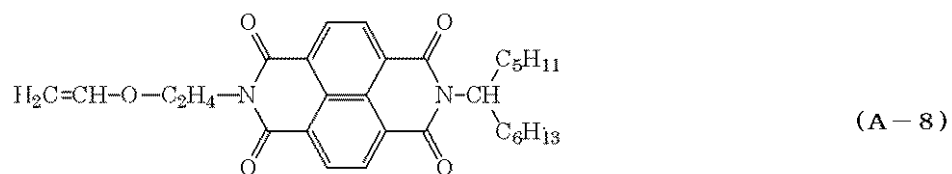
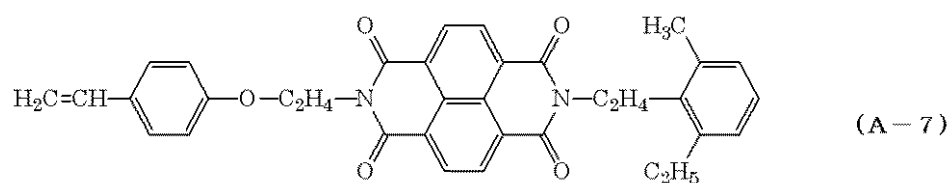
(A-6)

【外3】

10

20

30

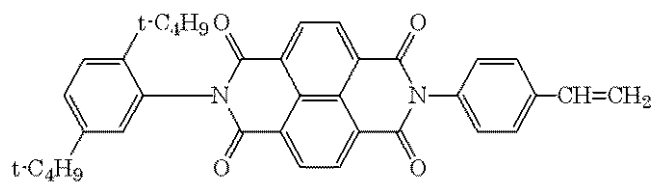


【 外 4 】

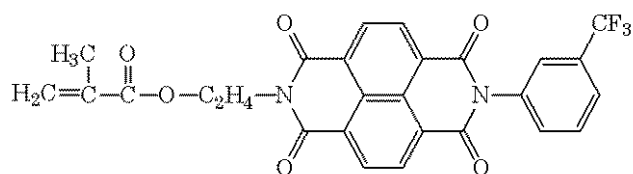
10

20

30

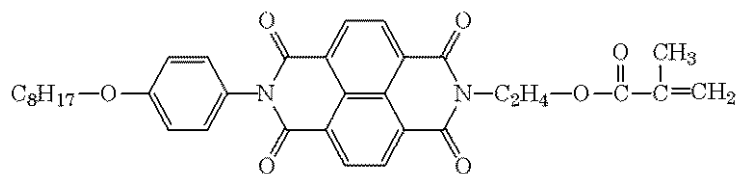


(A-13)

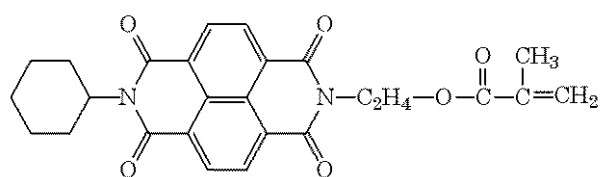


(A-14)

10

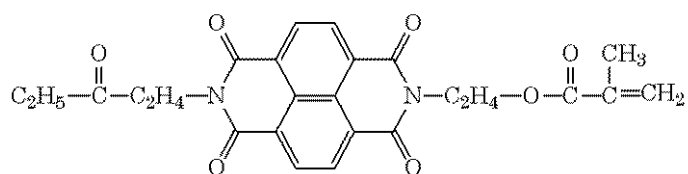


(A-15)

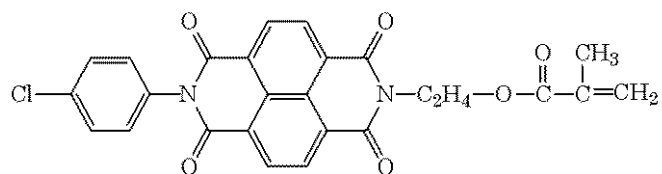


(A-16)

20



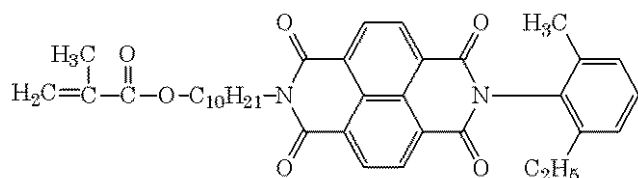
(A-17)



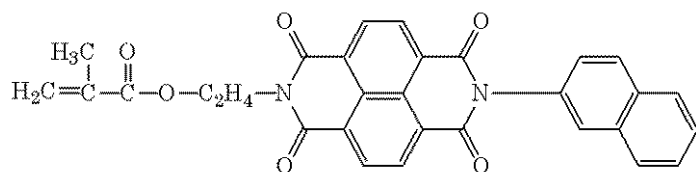
(A-18)

30

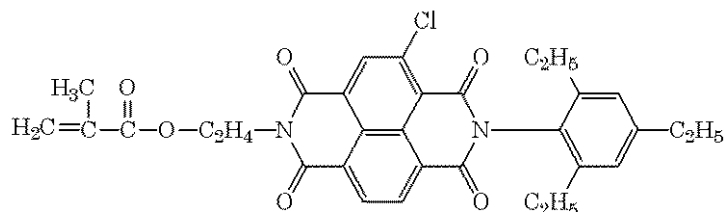
【外 5】



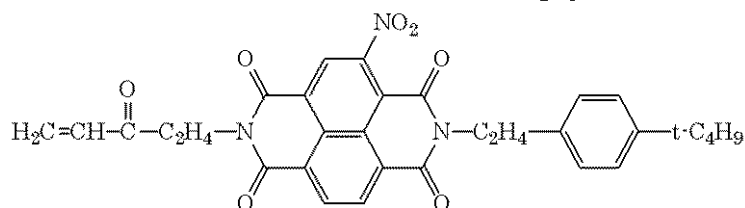
(A-19)



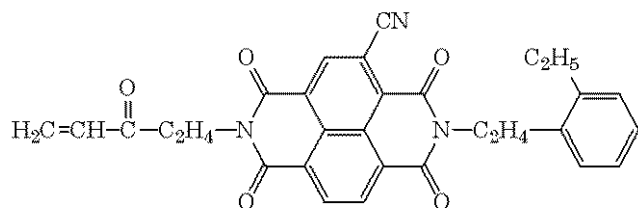
(A-20)



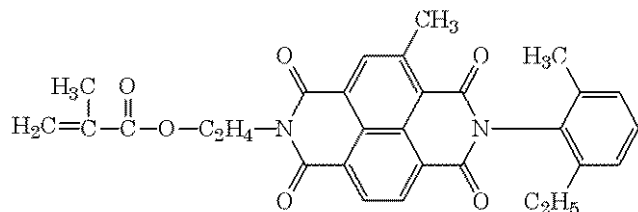
(A-21)



(A-22)

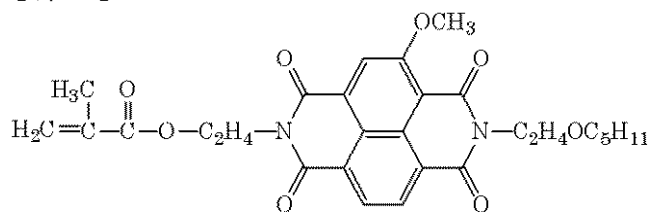


(A-23)

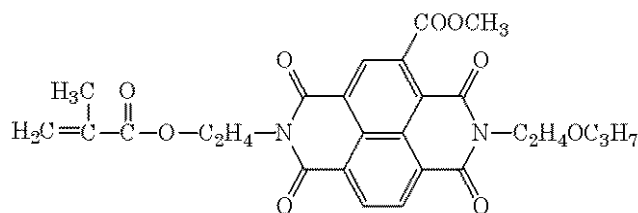


(A-24)

【外 6】



(A-25)



(A-26)

【請求項 10】

前記式(1)で示される構造を有する単量体が、前記式(A-1)、(A-3)、(A-7)、(A-8)、(A-9)、(A-11)、(A-14)、(A-15)、(A-

10

20

30

40

50

16)、(A-17)、(A-18)、(A-21)、(A-22)、(A-23)、(A-24)、(A-25)および(A-26)で示される化合物から選択される少なくとも1種の化合物である請求項9に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項11】

前記工程(c)の後、前記感光層を構成する材料を含有する塗料を前記中間層上に塗布することによって前記感光層を形成する工程をさらに有する請求項1~10のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、電子写真感光体の製造方法に関し、詳しくは、支持体上に中間層および感光層をこの順に形成してなる電子写真感光体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体には、支持体上の欠陥の被覆、感光層と支持体との接着性向上、感光層の電氣的破壊防止、支持体から感光層へのキャリア注入阻止などのために中間層と呼ばれる層(下引き層と呼ばれることもある)を介在させることが行われている。

【0003】

現在一般的に使用されている、負帯電型の電子写真感光体の場合、その中間層は、残留電荷の上昇防止、表面電位のサイクルアップ防止などを考慮に入れると、感光層から支持体へのキャリア(電子)注入性向上が必要である。

20

【0004】

そのため、電子輸送性の材料を用いることが好ましく、例えば、特開平5-27469号公報、特開平9-319128号公報、特開2000-321805号公報などには、中間層に電子受容性物質を含有させることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

キャリア(電子)注入性向上を目的として、電子輸送性の材料を使用する場合、例えば、中間層に使用する場合には、中間層塗布形成時には塗布溶剤に溶解し、中間層上にさらに感光層を塗布によって形成する際には、上層である感光層の形成に用いる塗布液の溶剤に対して不溶性であることが必要である。

30

【0006】

しかしながら、上記公報に開示されている材料を用いてこの要求を満たすことは困難であり、上層の塗布による形成時に電子輸送性の材料が溶解し、中間層の剥がれ、クラックなどを生じたり、溶出により十分な電子輸送性が保持できなかったりなどの問題があった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、上記問題が発生せずにキャリア(電子)注入性向上が図れる電子輸送性の材料を中間層中に含有させ、初期も繰り返し使用後も優れた電位特性を示し、良好な画像を出力可能な電子写真感光体を製造する方法を提供することである。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題の改善に鋭意検討した結果、本発明に至った。

【0009】

すなわち、支持体上に中間層および感光層をこの順に形成してなる電子写真感光体を製造する方法において、

(a) 下記式(1)で示される構造を有する単量体を重合させて重合体を得る工程と、

(b) 該重合体を含有する中間層用塗料を調製する工程と、

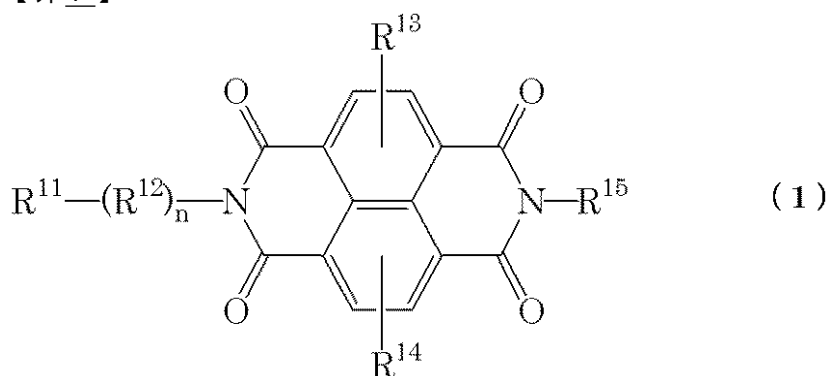
(c) 該中間層用塗料を用いて該中間層を形成する工程と

を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法である。

50

【 0 0 1 0 】

【 外 7 】



(1)

10

【 0 0 1 1 】

(式(1)中、 R^{11} は、重合性官能基を示す。

R^{12} は、置換基を有してもよくエーテル基で中断されていてもよい炭素数1～15の2価のアルキレン基(R^{11} もしくはN原子との結合位置に酸素原子を介在してもよい)、置換基を有してもよい2価のアリーレン基、または、置換基を有してもよい2価のアラルキレン基を示す。 n は、1または0である。

【 0 0 1 2 】

R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基、または、置換基を有してもよいアルキル基を示す。

20

R^{15} は、置換基を有してもよいアルキル基、または、置換基を有してもよいアリアル基を示す。

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の電子写真感光体の製造方法について詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

本発明の製造方法で製造される電子写真感光体に用いられる支持体としては、導電性を有するものであればよく、アルミニウム、ニッケル、銅、金、鉄などの金属または合金、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラスなどの絶縁性支持体上にアルミニウム、銀、金などの金属あるいは酸化インジウム、酸化スズなどの導電材料の薄膜を形成したものなどが例示できる。

30

【 0 0 1 5 】

これらの支持体表面は、電気的特性改善あるいは半導体レーザーなどコヒーレント光照射時に問題となる干渉縞などの防止のため、陽極酸化などの電気化学的な処理やブラスト、切削などの処理が行われていてもよい。

【 0 0 1 6 】

また、導電性粒子(例えば、カーボンブラック、銀粒子、酸化スズ含有無機粒子など)を適当なバインダー樹脂と共に上記のようなプラスチック、金属または合金支持体上に被覆した支持体を用いることもできる。

40

【 0 0 1 7 】

支持体の形状は特に制約はなく、必要に応じて、板状、ドラム状、ベルト状のものが用いられる。

【 0 0 1 8 】

本発明の製造方法で製造される電子写真感光体が有する中間層は、上記式(1)で示される構造を有する単量体(アクリル化合物)の重合体を含有する。

【 0 0 1 9 】

上記式(1)中の R^{11} の重合性官能基としては、不飽和重合性官能基が挙げられ、その中でも炭素-炭素二重結合基が好ましく、さらにその中でも、アクリル基、メタクリル

50

基、スチレン基が好ましい。

【0020】

上記式(1)中の R^{12} の炭素数1~15の2価のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基などが挙げられ、2価のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、フェナンスリレン基およびピレニレン基などが挙げられ、2価のアラルキレン基としては、ベンジレン基、フェネチレン基およびナフチルメチレン基などが挙げられる。

【0021】

また、上記式(1)中の R^{13} 、 R^{14} のハロゲン原子としては、フッ素、塩素および臭素などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などが挙げられ、カルボン酸エステル基としては、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸プロピルエステル基およびカルボン酸ブチルエステル基などが挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などが挙げられる。

10

【0022】

また、上記式(1)中の R^{15} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、チオフェニル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、ベンゾキノリル基、カルバゾリル基、フェノチアジニル基、ベンゾフリル基およびベンゾチオフェニル基などが挙げられる。

20

【0023】

また、上記各基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基およびプロピル基などのアルキル基、フッ素、塩素および臭素などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基などのハロメチル基、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基およびジエチルアミノ基などのアルキルアミノ基、アセチル基およびベンゾイル基などのアシル基、シアノ基などが挙げられる。

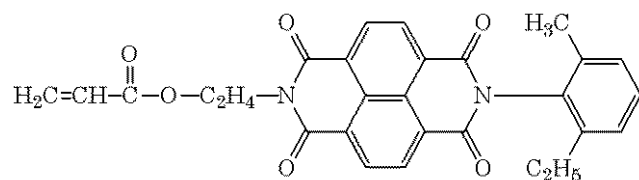
【0024】

以下に、上記式(1)で示される構造を有する単量体(アクリル化合物)の具体例を挙げるが、本発明は、これらに限定されるわけではない。

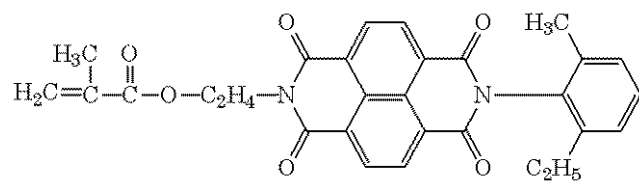
【0025】

30

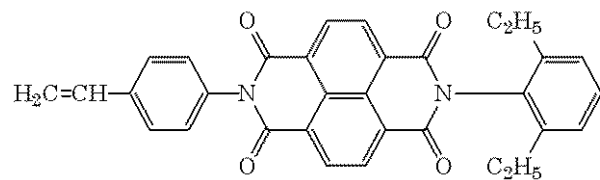
【外 8】



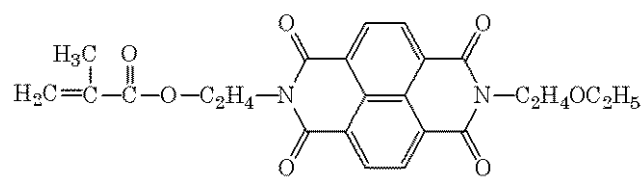
(A-1)



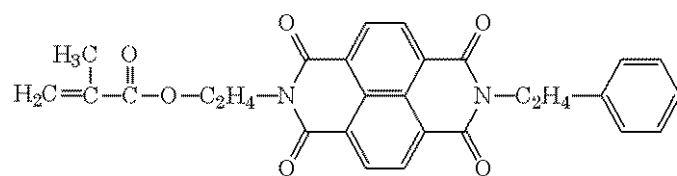
(A-2)



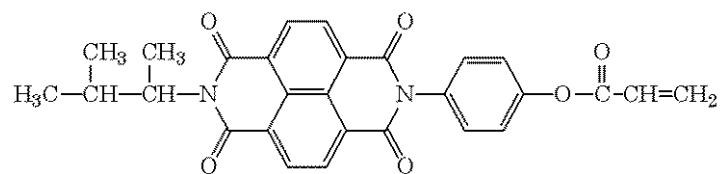
(A-3)



(A-4)



(A-5)



(A-6)

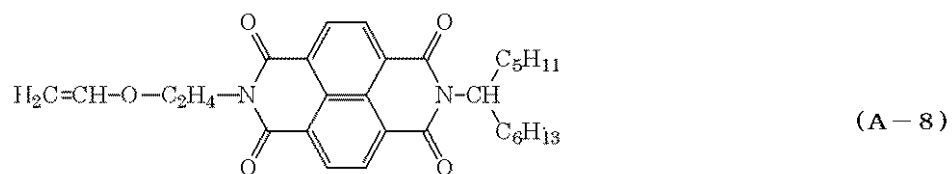
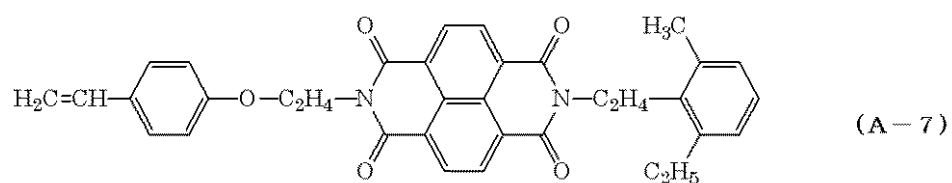
【 0 0 2 6 】

【 外 9 】

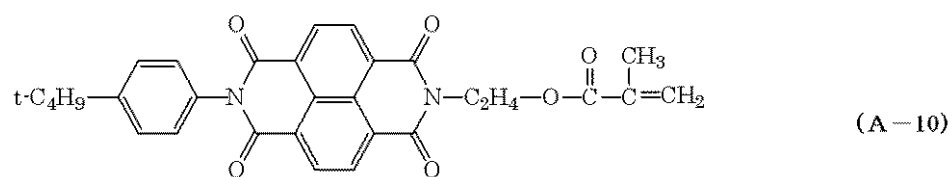
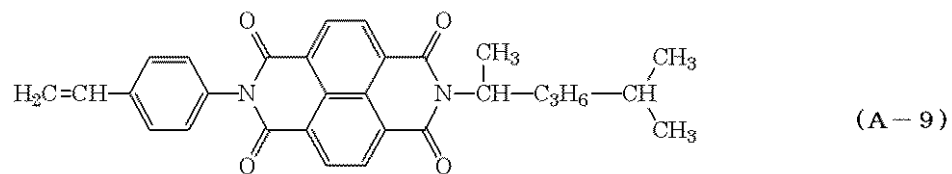
10

20

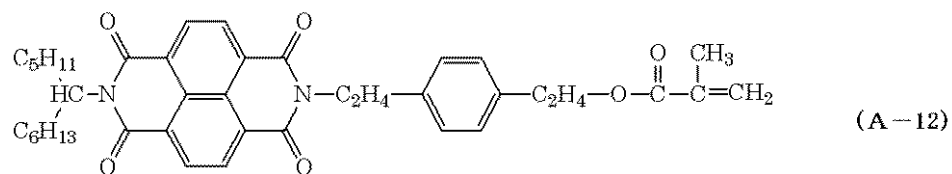
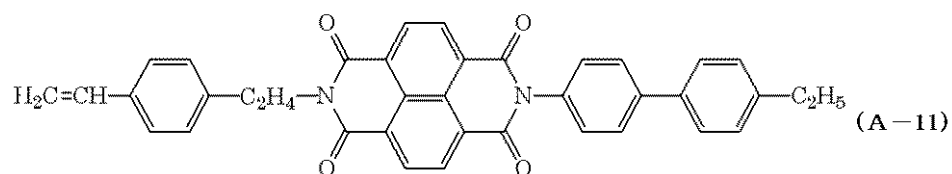
30



10



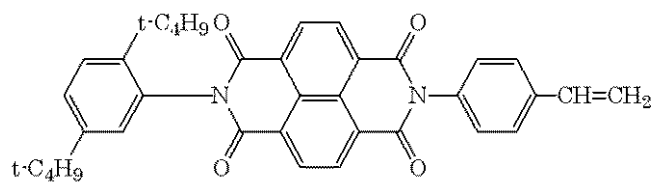
20



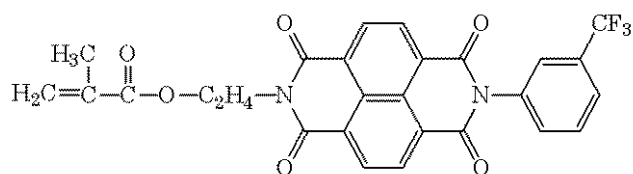
30

【 0 0 2 7 】

【 外 1 0 】

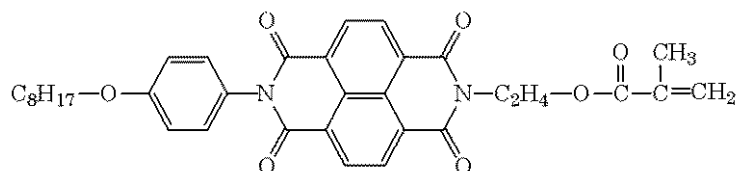


(A-13)

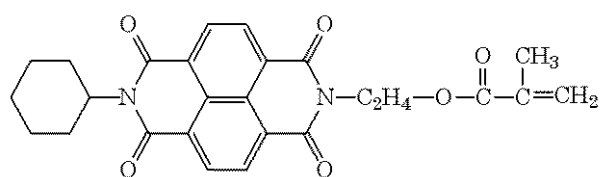


(A-14)

10

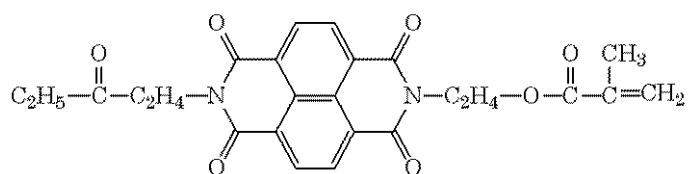


(A-15)

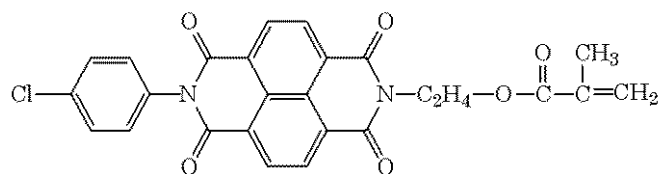


(A-16)

20



(A-17)

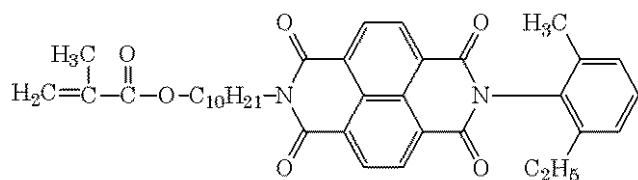


(A-18)

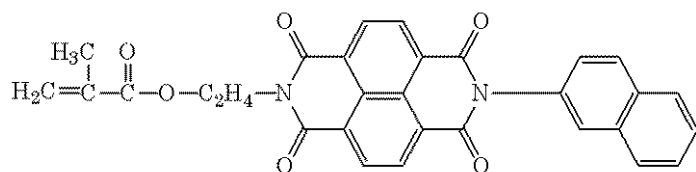
30

【 0 0 2 8 】

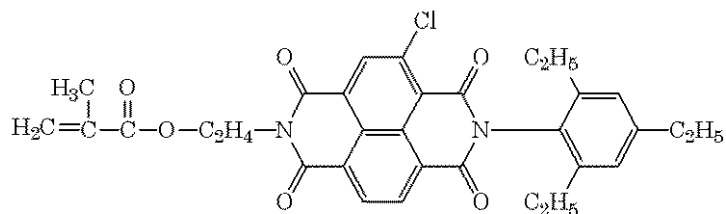
【 外 1 1 】



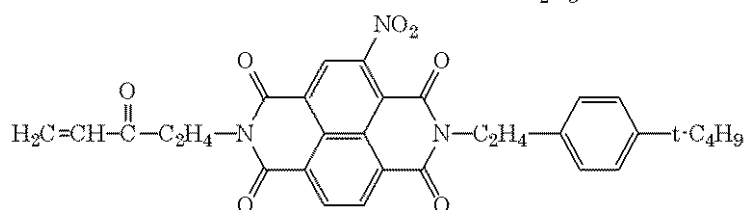
(A-19)



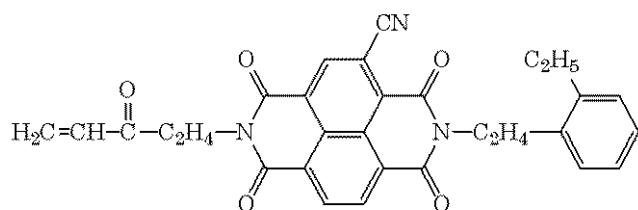
(A-20)



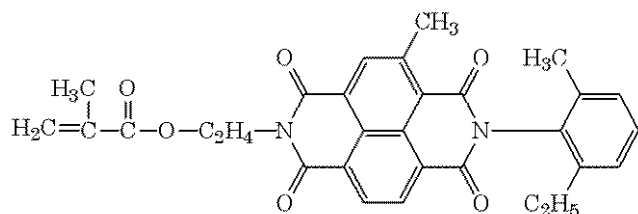
(A-21)



(A-22)



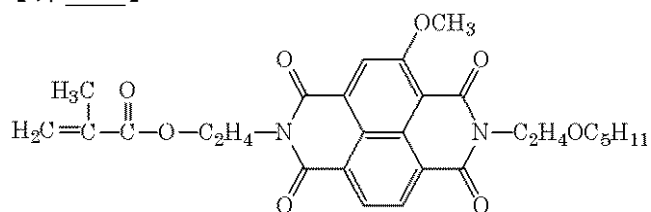
(A-23)



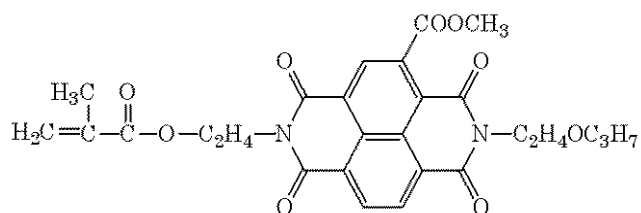
(A-24)

【 0 0 2 9 】

【 外 1 2 】



(A-25)



(A-26)

【 0 0 3 0 】

これらの中でも、(A-1)、(A-3)、(A-7)、(A-8)、(A-9)、(50

10

20

30

40

(A - 11)、(A - 14)、(A - 15)、(A - 16)、(A - 17)、(A - 18)、(A - 21)、(A - 22)、(A - 23)、(A - 24)、(A - 25)、(A - 26)が好ましく、さらには、(A - 1)、(A - 3)、(A - 7)、(A - 11)、(A - 14)、(A - 15)、(A - 16)、(A - 17)、(A - 21)、(A - 22)、(A - 23)、(A - 25)、(A - 26)がより好ましい。

【0031】

上記式(1)で示される構造を有する単量体を、熱/電磁波などによって重合/架橋させることにより、重合体を得る。この際に重合を促進する触媒などを加えてもよい。触媒としてはAIBNや過酸化ベンゾイルなど公知のものが使用できる。

【0032】

重合の際には、上記式(1)で示される構造を有する単量体1種で重合させてもよく、また、2種以上を共重合させてもよく、また、上記式(1)で示される構造を有する単量体と他の一般的な重合性官能基を有する単量体(上記式(1)で示される構造を有する単量体とは異なる種類の、重合性官能基を有する単量体)とを共重合させてもよい。

【0033】

一般的な単量体としては、重合性官能基として炭素-炭素二重結合基を有しているものが好ましく、さらにはその中でも、アクリル基、メタクリル基またはスチレン基を有しているものが好ましい。例えば、アクリル酸誘導体、アクリルオキシラン類、ビニル系化合物などが挙げられ、その中でも、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどのアクリル酸誘導体、スチレン、酢酸ビニルなどのビニル系化合物が好ましい。

【0034】

上記式(1)で示される構造を有する単量体を含む複数種の単量体を共重合させた重合体(共重合体)とする場合には、上記式(1)で示される構造を有する単量体の分子数が、全単量体の全分子数の10~90%であることが好ましく、50~90%であることがより好ましい。

【0035】

また、重合体(または共重合体)を単独で用いてもよく、また2種以上の重合体を混合して用いてもよい。また、他の一般的な重合体(上記式(1)で示される構造を有する単量体の重合体とは異なる種類の重合体)と混合してもよい。一般的な重合体としては、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエステル、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。

【0036】

このようにして得られた重合体を溶剤に溶解し、この溶液をスプレー、ディッピングなどの既知の方法で支持体上に塗布した後、加熱乾燥することで中間層を形成することができる。

【0037】

このときに使用できる溶剤としては、メタノール、ブタノール、メトキシプロパノールなどのアルコール系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、クロロベンゼン、トルエンなどの芳香族系溶剤、NNジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤などが挙げられる。

【0038】

中間層の膜厚は、好ましくは0.3~15 μ m、より好ましくは0.5~10 μ mである。

【0039】

次に、本発明の製造方法で製造される電子写真感光体の感光層について説明する。

【0040】

感光層の構成は、電荷発生物質と電荷輸送物質の両方を同一の層に含有する単層型と、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを有する積層型とに大別される。

10

20

30

40

50

【0041】

以下、積層型の感光層を有する電子写真感光体について説明する。

【0042】

電子写真感光体の構成としては、支持体上に電荷発生層および電荷輸送層をこの順に積層したものと、逆に、電荷輸送層および電荷発生層の順に積層したものがある。

【0043】

電荷発生層は、スーダンレッドおよびダイアンブルーなどのアゾ顔料、ピレンやキノンやアントアントロンなどのキノン顔料、キノシアニン顔料、ペリレン顔料、インディゴやチオインディゴなどのインディゴ顔料、フタロシアニン顔料などの電荷発生物質を、ポリビニルブチラールやポリスチレンやポリ酢酸ビニルやアクリル樹脂などの樹脂に分散した分散液を塗布し乾燥するか、上記顔料を真空蒸着することによって形成する。

10

【0044】

電荷発生層の膜厚は、好ましくは5 μm 以下、より好ましくは0.01 ~ 3 μm である。

【0045】

電荷輸送層は、主鎖または側鎖にビフェニレンやアントラセンやピレンやフェナントレンなどの構造を有する多環芳香族化合物、インドールやカルバゾールやオキサジアゾールやピラゾリンなどの含窒素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物などの電荷輸送物質を、成膜性を有する樹脂に溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成する。

【0046】

20

成膜性を有する樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアリレートなどが挙げられる。

【0047】

電荷輸送層の膜厚は、好ましくは5 ~ 40 μm 、より好ましくは8 ~ 30 μm である。

【0048】

単層型の感光層は、上記電荷発生物質および電荷輸送物質を上記樹脂に分散および溶解した溶液を塗布し、乾燥することによって形成する。

【0049】

単層型の感光層の膜厚は、好ましくは5 ~ 40 μm 、より好ましくは10 ~ 30 μm である。

30

【0050】

また、本発明においては、感光層上に該感光層を保護することを目的とした保護層を設けてもよい。

【0051】

保護層を構成する材料としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリアクリルエーテル、ポリアセタール、フェノール、アクリル、シリコーン、エポキシ、ユリア、アリル、アルキッド、ブチラール、フェノキシ、ホスファゼン、アクリル変性エポキシ、アクリル変性ウレタン、アクリル変性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

40

【0052】

保護層の膜厚は、0.2 ~ 10 μm であることが好ましい。

【0053】

以上の各層、特に、電子写真感光体の表面層になる層には、クリーニング性や耐摩耗性などの改善のために、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素系グラフトポリマー、シリコーン系グラフトポリマー、フッ素系ブロックポリマー、シリコーン系ブロックポリマーおよびシリコーン系オイルなどの潤滑剤を含有させてもよい。

【0054】

さらに、耐候性を向上させる目的で、酸化防止剤などの添加物を加えてもよい。

【0055】

50

また、保護層には、抵抗制御の目的で、導電性酸化スズおよび導電性酸化チタニウムなどの導電性粉体を分散してもよい。

【0056】

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

【0057】

図1において、1はドラム状の本発明の製造方法で製造された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。電子写真感光体1は、回転過程において、帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）からの露光光4を受

10

【0058】

形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から電子写真感光体1と転写手段6との間に電子写真感光体1の回転と同期取り出されて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。

【0059】

像転写を受けた転写材7は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物（コピー）として装置外へプリントアウトされる。像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、さらに前露光手段（不図示）からの前露光光10により除電処

20

【0060】

帯電手段3は、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器でも良く、ローラー形状、ブレード形状、ブラシ形状など公知の形態が使用される接触型帯電器を用いてもよい。接触型帯電器の部材の材料としては、導電性を付与した弾性体が一般的である。接触帯電部材に印加される電圧としては、直流電圧のみでも良く、直流電圧に交流電圧を重ねた振動電圧でもよい。ここで言う振動電圧とは、時間とともに周期的に電圧値が変化する電圧であり、交流電圧は、直流電圧のみ印加時における電子写真感光体の帯電開始電圧の2倍以上のピーク間電圧を有することが好ましい。

【0061】

30

図1のように、帯電手段が帯電ローラーなどの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。

【0062】

本発明においては、上述の電子写真感光体1、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段9などの構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター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。

【0063】

例えば、帯電手段3、現像手段5およびクリーニング手段9の少なくとも1つを電子写真感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール12などの案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。

40

【0064】

また、露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号にしたがって行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動および液晶シャッターアレイの駆動などにより照射される光である。

【0065】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

50

【 0 0 6 6 】

(中間層用アクリル樹脂合成例)

(合成例 1)

1 0 0 m l 三口フラスコに乾燥窒素ガスを送りながらアクリル化合物 (A - 1) 1 g と N , N ジメチルアセトアミド 1 0 g を加えた。これを 2 5 で激しく攪拌し、A I B N 5 m g を加えた。引き続き窒素を送りながら 6 5 で 5 0 時間重合反応を行った。反応終了後、激しく攪拌した 5 0 0 m l のメタノールに滴下し、析出した析出物を濾取した。この析出物を 1 0 g の N , N ジメチルアセトアミドに溶解し、濾過を行ったのち濾液をメタノール 5 0 0 m l に滴下し、重合体を析出させた。析出した重合体を濾取し、メタノール 1 l で分散洗浄し、乾燥して重合体 (P - 1) 0 . 8 9 g を得た。

10

【 0 0 6 7 】

得られた重合体の分子量を G P C (クロロホルム移動層) により測定したところ、その重量平均分子量は 8 4 0 0 0 だった。

【 0 0 6 8 】

(合成例 2 ~ 6)

アクリル化合物を (A - 3)、(A - 7)、(A - 8)、(A - 9)、(A - 1 1) にした以外は合成例 1 と同様に反応を行い、重合体 (P - 2) ~ (P - 6) を得た。

【 0 0 6 9 】

得られた重合体の分子量を G P C (クロロホルム移動層) により測定したところ、その重量平均分子量は、(P - 2) : 1 3 2 0 0 0、(P - 3) : 8 6 0 0 0、(P - 4) : 1 0 2 0 0 0、(P - 5) : 1 5 2 0 0 0、(P - 6) : 5 2 0 0 0 であった。

20

【 0 0 7 0 】

(合成例 7 ~ 1 0)

アクリル化合物 (A - 1 5)、(A - 2 1)、(A - 2 2)、(A - 2 3) を 0 . 9 g とメタクリル酸メチル 0 . 1 g とを使用した以外は合成例 1 と同様に反応を行い、重合体 (P - 7) ~ (P - 1 0) を得た。

【 0 0 7 1 】

得られた重合体の分子量を G P C (クロロホルム移動層) により測定したところ、その重量平均分子量は、(P - 7) : 9 9 0 0 0、(P - 8) : 6 1 0 0 0、(P - 9) : 1 1 4 0 0 0、(P - 1 0) : 7 8 0 0 0 であった。

30

【 0 0 7 2 】

(合成例 1 1、1 2)

アクリル化合物 (A - 1 7)、(A - 2 4) を 0 . 9 g とスチレン 0 . 1 g とを使用した以外は合成例 1 と同様に反応を行い、重合体 (P - 1 1)、(P - 1 2) を得た。

【 0 0 7 3 】

得られた重合体の分子量を G P C (クロロホルム移動層) により測定したところ、その重量平均分子量は (P - 1 1) : 4 2 0 0 0、(P - 1 2) : 4 9 0 0 0 であった。

【 0 0 7 4 】

(合成例 1 3 ~ 1 6)

アクリル化合物 (A - 1 4)、(A - 1 6)、(A - 1 8)、(A - 2 5) を 0 . 5 g と下記式で示される構造を有するアクリル化合物 (A - 2 7) 0 . 5 g とを使用した以外は合成例 1 と同様に反応を行い、重合体 (P - 1 3) ~ (P - 1 6) を得た。

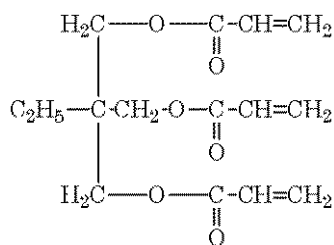
40

【 0 0 7 5 】

得られた重合体の分子量を G P C (クロロホルム移動層) により測定したところ、その重量平均分子量は、(P - 1 3) : 5 5 0 0 0、(P - 1 4) : 1 0 4 0 0 0、(P - 1 5) : 8 6 0 0 0、(P - 1 6) : 1 2 6 0 0 0 であった。

【 0 0 7 6 】

【 外 1 3 】



(A-27)

【0077】

(合成例17)

アクリル化合物(A-19)を0.1gと上記アクリル化合物(A-27)0.9gと 10
を使用した以外は合成例1と同様に反応を行い、重合体(P-17)を得た。

【0078】

得られた重合体の分子量をGPC(クロロホルム移動層)により測定したところ、その
重量平均分子量は91000であった。

【0079】

(合成例18)

触媒を過酸化ベンゾイルにした以外は実施例1と同様に反応を行い重合体(P-18)
を得た。

【0080】

得られた重合体の分子量をGPC(クロロホルム移動層)により測定したところ、その 20
重量平均分子量は23000であった。

【0081】

(合成例19)

アクリル化合物(A-1)と(A-26)とをそれぞれ0.5gずつ用いた以外は合成
例1と同様に反応を行い、重合体(P-19)を得た。

【0082】

得られた重合体の分子量をGPC(クロロホルム移動層)により測定したところ、その
重量平均分子量は85000であった。

【0083】

(実施例1)

まず、導電層用の塗料を以下の手順で調製した。

【0084】

10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した導電性酸化チタン粉体50部(30
質量部、以下同様)、フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部
およびシリコン化合物(ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、平均
分子量3000)0.002部、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で2
時間分散して調製した。

【0085】

この塗料を直径30mmのアルミニウムシリンダー上に浸漬塗布方法で塗布し、150 40
で30分乾燥して、膜厚15μmの導電層を形成した。

【0086】

次に、合成例で合成を行った重合体(P-1)6部、クロロベンゼン10部、テトラヒ
ドロフラン90部から成る中間層用塗料を調製した。

【0087】

この塗料を上記導電層上に浸漬コーティング法によって塗布し、120 30
で30分間乾燥して、2.0μmの中間層を形成した。

【0088】

次に、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 7.4° および 28.2° に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニンを1.5部、ポリビ
ニルブチラール(商品名エスレックBX-1、積水化学(株)製)1.0部およびシクロ 50

ヘキサノン 35 部を、直径 1 mm のガラスビーズを用いたサンドミル装置で 2 時間分散して、その後に酢酸ブチル 50 部を加えて電荷発生層用塗料を調製した。

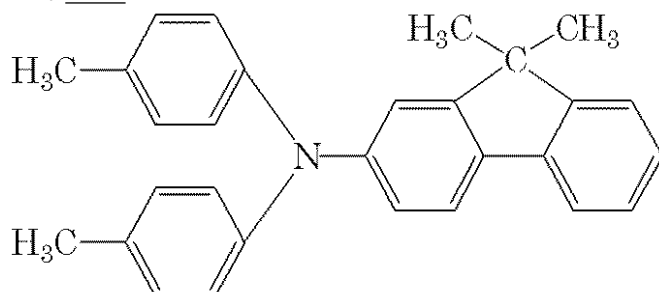
【0089】

この塗料を上記中間層の上に浸漬塗布方法で塗布して 100 で 15 分間乾燥し、膜厚 0.17 μm の電荷発生層を形成した。

【0090】

次に、下記式で示される構造を有する正孔輸送化合物（電荷輸送物質）4.5 部、

【外 14】



10

【0091】

および、ビスフェノール Z 型ポリカーボネート 5.5 部をモノクロロベンゼン 20 部およびテトラヒドロフラン 15 部に溶解し、電荷輸送層用塗料を調製した。

【0092】

20

この塗料を前記の電荷発生層の上に浸漬塗布方法で塗布して 105 で 60 分間乾燥し、膜厚 2.6 μm の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0093】

このようにして作製した電子写真感光体を、レーザービームプリンター（商品名：Laser Jet 4050n, 日本ヒューレット・パカード（株）社製）の改造機（レーザー光量および帯電 DC 成分可変）に取り付け、暗部電位（ V_d ）が -700 V になるように帯電し、これに波長 780 nm のレーザー光を照射して明部電位（ V_l ）が -140 V になるのに必要な光量を測定し、感度とした。

【0094】

さらに、繰り返し画出し耐久試験を 5000 枚行った後の、暗部電位および明部電位の初期との変動量 V_d および V_l を測定した。

30

【0095】

その結果を表 1 に示す。

【0096】

なお、電子写真感光体の表面電位の測定は、レーザービームプリンター用カートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ（model 6000B-8: トレック社製）を装着し、表面電位計（model 344: トレック社製）を使用して行った。

【0097】

（実施例 2 ~ 18）

中間層に用いる重合体を（P-2）~（P-18）にかえた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

40

【0098】

その結果を表 1 に示す。

【0099】

（実施例 19）

中間層に用いる重合体を（P-19）にかえ、正孔輸送化合物（電荷輸送物質）として下記式で示される構造を有する正孔輸送化合物（電荷輸送物質）を用いた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

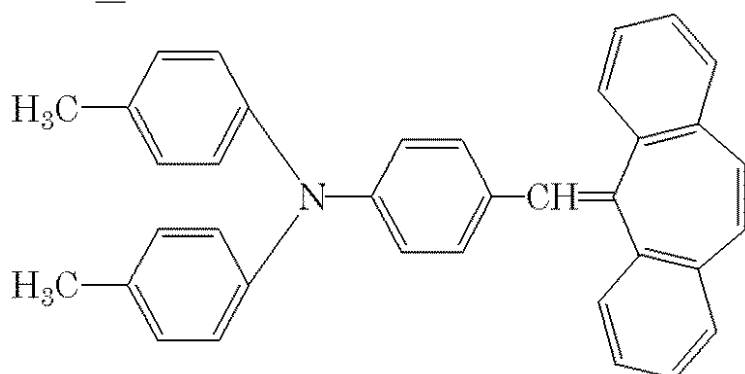
【0100】

その結果を表 1 に示す。

50

【 0 1 0 1 】

【 外 1 5 】



10

【 0 1 0 2 】

(実施例 2 0)

中間層に用いる重合体として、重合体 (P - 1) を 3 部とブチラル樹脂 (エスレック B M - 2 : 積水化学 (株) 製) を 3 部用いたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

【 0 1 0 3 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 4 】

(実施例 2 1)

中間層に用いる重合体として (P - 2) を 3 部とメラミン樹脂 (ユーバン 2 0 H S : 三井化学製) を 3 部用いたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

【 0 1 0 5 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

(比較例 1)

中間層に用いる重合体としてブチラル樹脂 (エスレック B M - 2 : 積水化学製) を 6 部用いたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

30

【 0 1 0 7 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

(比較例 2)

中間層に用いる重合体としてメラミン樹脂 (ユーバン 2 0 H S : 三井化学製) を 6 部用いたこと以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

【 0 1 0 9 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

(比較例 3)

(P - 1) のかわりに、下記式で示される構造を有する電子輸送性化合物 (E - 1) 3 部とブチラル樹脂 (エスレック B M - 2 : 積水化学製) を用いた以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体の作製、評価を行った。

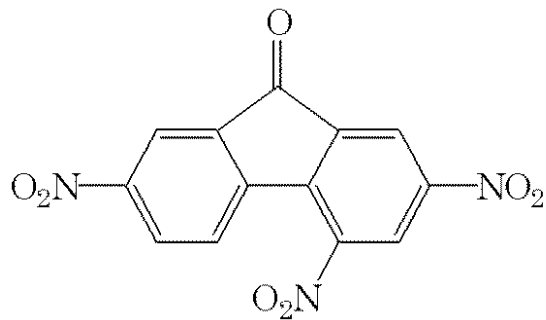
40

【 0 1 1 1 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 2 】

【 外 1 6 】



(E-1)

【0113】

10

なお、中間層形成後、膜性を目視で確認したところ、微結晶の析出が観察された。

【0114】

【表1】

表1 評価結果

	中間層に 用いた 重合体	初期	耐久特性5000枚後		画像特性	
		感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	ΔV_d (V)	ΔV_l (V)	耐久後 カブリ	耐久後 画像
実施例1	P-1	0.32	-10	+20	無し	良好
実施例2	P-2	0.33	-5	+15	無し	良好
実施例3	P-3	0.31	-5	+20	無し	良好
実施例4	P-4	0.34	-10	+25	無し	良好
実施例5	P-5	0.34	-5	+25	無し	良好
実施例6	P-6	0.37	-5	+20	無し	良好
実施例7	P-7	0.32	-10	+15	無し	良好
実施例8	P-8	0.35	0	+15	無し	良好
実施例9	P-9	0.38	-10	+10	無し	良好
実施例10	P-10	0.33	-10	+15	無し	良好
実施例11	P-11	0.35	-10	+15	無し	良好
実施例12	P-12	0.34	0	+25	無し	良好
実施例13	P-13	0.31	-5	+20	無し	良好
実施例14	P-14	0.37	-5	+15	無し	良好
実施例15	P-15	0.33	-5	+25	無し	良好
実施例16	P-16	0.37	-10	+20	無し	良好
実施例17	P-17	0.40	0	+30	無し	良好
実施例18	P-18	0.34	-10	+25	無し	良好
実施例19	P-19	0.39	-5	+15	無し	良好
実施例20	P-1	0.37	0	+20	無し	良好
実施例21	P-2	0.38	-5	+20	無し	良好
比較例1	—	0.43	-20	+45	無し	濃度薄
比較例2	—	0.46	-15	+60	無し	濃度薄
比較例3	—	0.35	-70	-50	有り	画像欠陥

【0115】

【発明の効果】

本発明により、初期も繰り返し使用後も優れた電位特性を示し、良好な画像を出力可能な電子写真感光体を製造する方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法で製造された電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

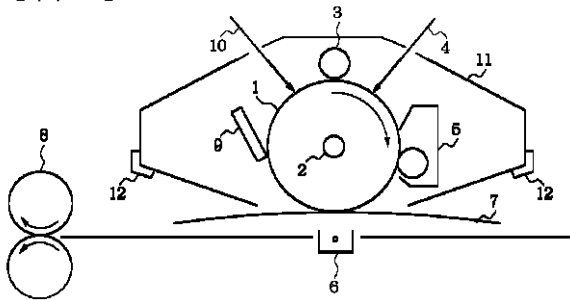
50

【符号の説明】

- 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 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカートリッジ
- 12 レール

10

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 木村 知裕
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 田中 博幸
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 菊地 憲裕
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 菅野 芳男

- (56)参考文献 特開平11-271990(JP,A)
特開平06-313974(JP,A)
特開平10-010766(JP,A)
特開平11-343290(JP,A)
特開平04-350664(JP,A)
特開平05-027469(JP,A)
特開平09-015879(JP,A)
特開2001-117250(JP,A)
特開2002-099103(JP,A)
特開2002-072511(JP,A)
特開2002-169306(JP,A)
特開2000-019748(JP,A)
特開2000-019758(JP,A)
特開2000-019746(JP,A)
特開2001-166519(JP,A)
特開2002-107983(JP,A)
特開2002-221810(JP,A)
特開2001-242656(JP,A)
特開2004-938020(JP,A)
特開2003-327587(JP,A)
特開平08-67827(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)