

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4566867号  
(P4566867)

(45) 発行日 平成22年10月20日 (2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日 (2010.8.13)

(51) Int.Cl.

F I

G03G 5/05 (2006.01)  
G03G 5/06 (2006.01)G03G 5/05 101  
G03G 5/06 313  
G03G 5/06 312  
G03G 5/06 371  
G03G 5/05 102

請求項の数 7 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2005-260654 (P2005-260654)  
(22) 出願日 平成17年9月8日 (2005.9.8)  
(65) 公開番号 特開2007-72277 (P2007-72277A)  
(43) 公開日 平成19年3月22日 (2007.3.22)  
審査請求日 平成20年9月8日 (2008.9.8)(73) 特許権者 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(74) 代理人 100126240  
弁理士 阿部 琢磨  
(74) 代理人 100124442  
弁理士 黒岩 創吾  
(72) 発明者 大垣 晴信  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内  
(72) 発明者 田中 孝和  
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、電子写真感光体の製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

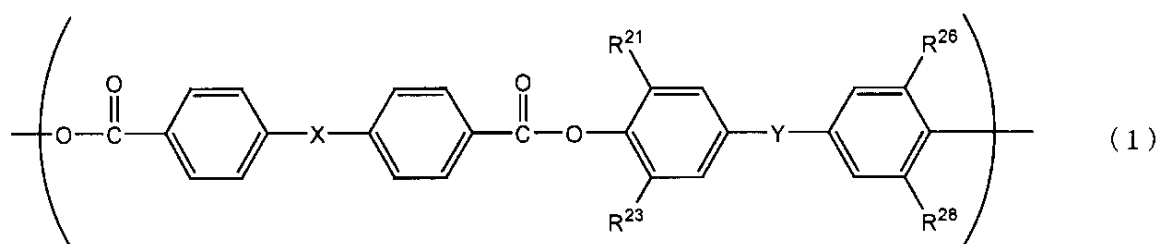
【請求項 1】

導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、

該感光層が、該導電性支持体側から電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層してなる感光層であり、

該電荷輸送層が、下記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂と、下記式(4-5)又は(4-12)で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】

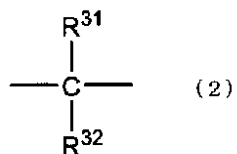


10

20

(式(1)中、 $R^{21}$ 及び $R^{26}$ は、メチル基を示し、 $R^{23}$ 及び $R^{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、メチル基を示す。Xは、酸素原子、硫黄原子、又は、下記式(2)で示される構造を有する2価の有機残基を示す。Yは、下記式(3)で示される構造を有する2価の有機残基を示す。

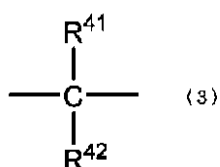
【化2】



10

(式(2)中、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ は、メチル基を示す。)

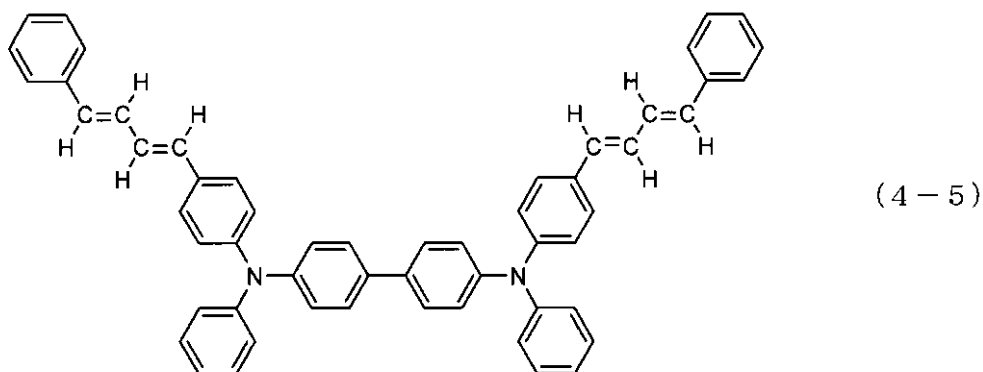
【化3】



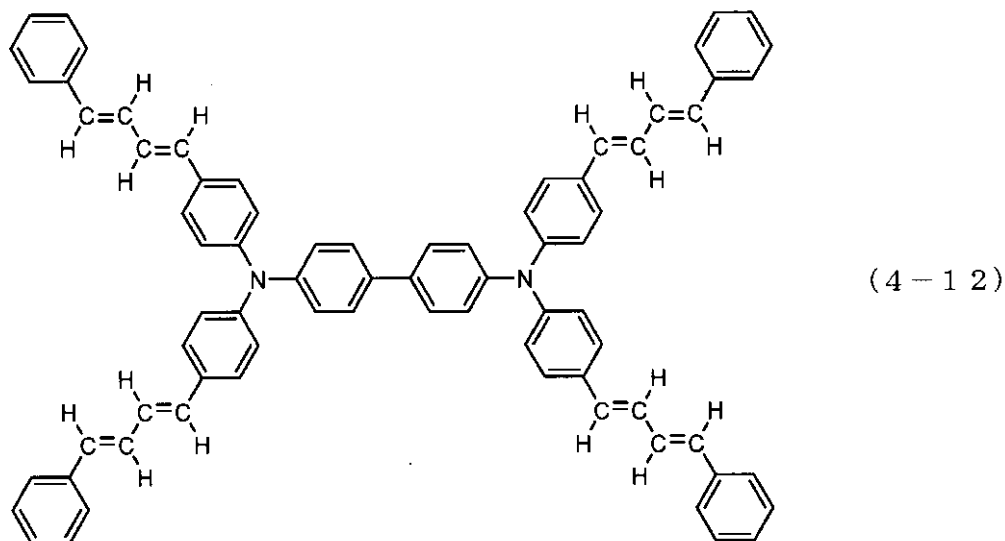
20

(式(3)中、 $R^{41}$ 及び $R^{42}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、メチル基を示す。)

【化4】



30



40

【請求項2】

50

前記ポリアリレート樹脂に有される前記式(1)で示される繰り返し構造単位が、前記ポリアリレート樹脂に有される全繰り返し構造単位中、モル比換算で80%以上100%以下である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記ポリアリレート樹脂の重量平均分子量(Mw)が80000以上300000以下である請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記式(1)中のXが酸素原子である請求項1乃至3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真感光体を製造する方法であって、

前記ポリアリレート樹脂と、前記電荷輸送材料と、1,4-ジオキサンとを含有する塗布液の塗布によって前記電荷輸送層を形成する工程を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項6】

請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項7】

請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、並びに、電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真装置に搭載される電子写真感光体に用いられる光導電性物質(電荷発生物質や電荷輸送物質)としては、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質があるが、近年では、無公害性、高生産性、及び、材料設計の容易性などの観点から、有機光導電性物質の開発が盛んに行われている。

【0003】

有機光導電性物質を用いた電子写真感光体(有機電子写真感光体)は、有機光導電性物質や結着樹脂を溶媒に溶解・分散させて得られる塗布液を支持体上に塗布し、これを乾燥させることによって形成された感光層を通常有する。また、感光層の層構成については、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層してなる積層型(順層型)のものが一般的である。

【0004】

有機光導電性物質を用いた電子写真感光体は、上述の利点を有するが、電子写真感光体として必要とされる特性のすべてを満足するわけではなく、特に、出力画像の画質や耐久性のさらなる向上が望まれる。

【0005】

感光体の画質向上の取り組みとして電荷輸送物質の移動度を高め、感光体を高感度化する提案が多数なされている。特許文献1では、特定の電荷輸送物質を感光層中に含有させることにより、高感度、低残電といった特性を発現している。

【0006】

また、耐久性の向上に関しては、電子写真感光体の表面層用の結着樹脂として、従来、ポリカーボネート樹脂がよく使用されてきたが、近年、ポリカーボネート樹脂よりも機械的強度が高いポリアリレート樹脂を使用することで、電子写真感光体の耐久性のさらに向

10

20

30

40

50

上させる提案がなされている（特許文献２）。ポリアリレート樹脂は、芳香族ジカルボン酸ポリエステル樹脂の１種である。

【０００７】

特許文献１に開示の電荷輸送物質とポリアリレート樹脂とを感光層中に含有させることにより、耐久性を高め、且つ高感度な感光体の提案もなされている（特許文献３乃至６）。

【０００８】

しかしながら、特許文献３、４及び６に開示のポリアリレート樹脂と特許文献１に開示の電荷輸送物質とを含有する感光層では、耐久性の向上と高い移動度、低残電である感光体は作製し得るが、電荷輸送物質の高移動度をより発現できるように感光層中の電荷輸送物質の含有量を高めると、感光体塗布液の安定性の悪化や感光体製造時の塗膜が白濁状になり相分離状態を形成する場合があった。このことは、電荷輸送物質とポリアリレート樹脂との相溶性が十分ではないことに要因があると思われる。特許文献４及び６に開示の特定構造を有するポリアリレート樹脂を用いることで、従来のポリアリレート樹脂（明細書中のＵ－ポリマー）で発生していた感光層塗布液の安定性の低下を抑制するが、ポリアリレート樹脂の部分構造であるビスフェノール部分の適性化であり、ジカルボン酸部位（テレフタル酸及びイソフタル酸）に関しては、従来のポリアリレート樹脂と比較して、適正化はなされていない。特許文献４に開示のポリアリレート樹脂と組み合わせて、感光層における特許文献１に開示の電荷輸送物質の含有量を低くすると、塗布液安定性や塗膜の相分離状態は良化するが、感光体の繰り返し使用時の電位変動といった点で十分な結果が得られていない。これは電荷輸送物質の含有量を低くしたとしても、微小領域での相分離状態が形成され、電位変動を生じていることが考えられる。

【０００９】

特許文献５では、さらに耐久性を高めるためポリアリレート樹脂中のジカルボン酸部位にビスフェニルジカルボン酸を用いている。結果として、耐久性の向上は図られているが、特許文献１に開示の電荷輸送物質を含有する感光層は、特許文献４に開示のポリアリレート樹脂同様、電荷輸送物質の高移動度をより発現できるように感光層中の電荷輸送物質の含有量を高めると、感光体塗布液の安定性の悪化や感光体製造時の塗膜が白濁状になり相分離状態を形成する場合があり、感光体特性の改善が望まれていた。

【特許文献１】特開平１０－３１２０７２号公報

【特許文献２】特開平１０－０３９５２１号公報

【特許文献３】特開２００１－２１５７４１号公報

【特許文献４】特開２００１－２４２６４５号公報

【特許文献５】特開２００１－２６５０２１号公報

【特許文献６】特開２００３－３２２９８２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、高感度な電荷輸送材料と、その電荷輸送材料との相溶性を高めたポリアリレート樹脂を感光層中に含有させることにより、感光体作製時に白濁した塗膜などを生じることなく、繰り返し使用時にも電位変動を生じにくいため良好な画像を提供できる電子写真感光体及びその製造方法、並びに、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、及び、電子写真装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明は、導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、

該感光層が、該導電性支持体側から電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層してなる感光層であり、

10

20

30

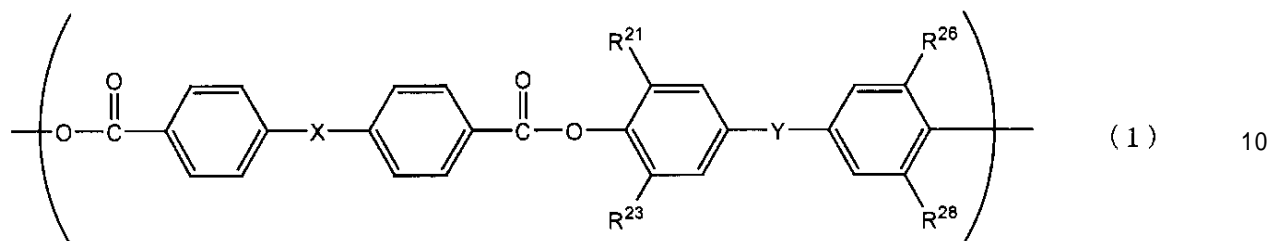
40

50

該電荷輸送層が、下記式（１）で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂と、下記式（４ - ５）又は（４ - １２）で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【００１２】

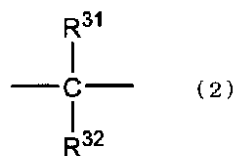
【化５】



（式（１）中、 $R^{21}$  及び  $R^{26}$  は、メチル基を示し、 $R^{23}$  及び  $R^{28}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は、メチル基を示す。X は、酸素原子、硫黄原子、又は、下記式（２）で示される構造を有する２価の有機残基を示す。Y は、下記式（３）で示される構造を有する２価の有機残基を示す。

【００１３】

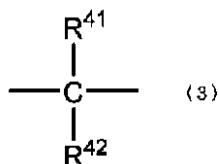
【化６】



（式（２）中、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は、メチル基を示す。）

【００１４】

【化７】



（式（３）中、 $R^{41}$  及び  $R^{42}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は、メチル基を示す。）

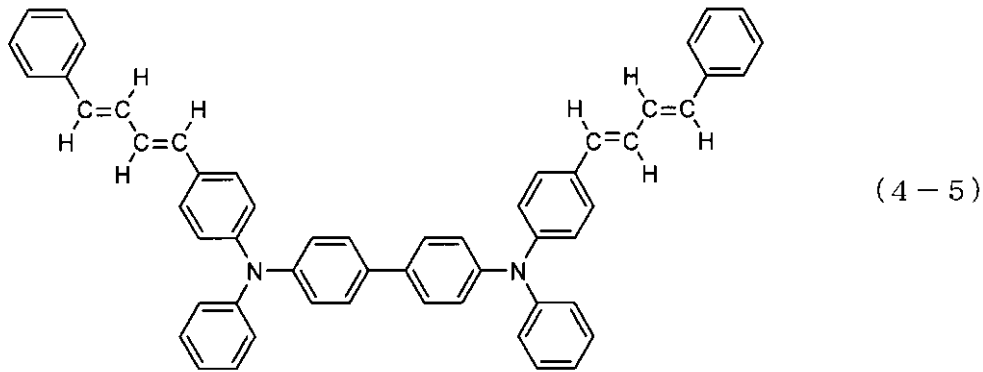
【００１５】

20

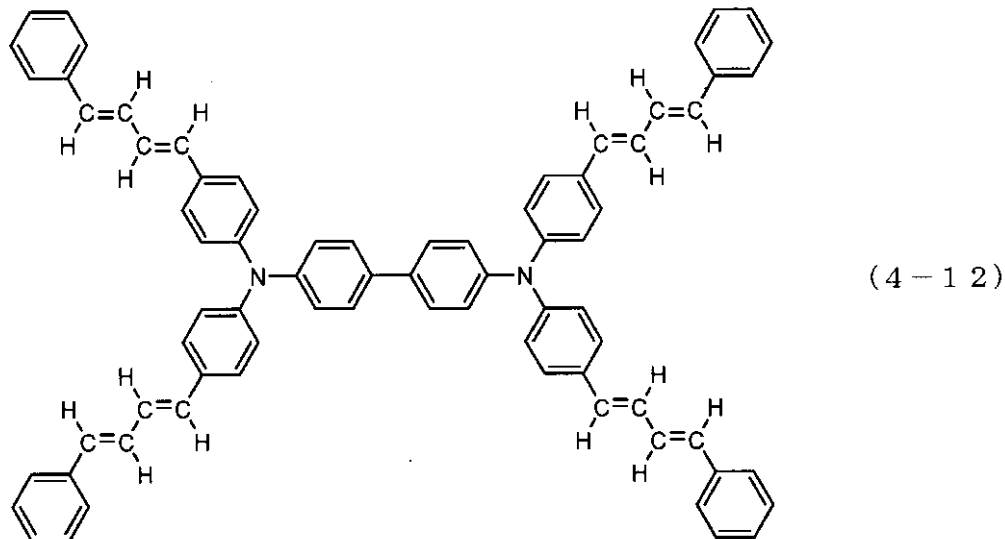
30

40

## 【化 8】



10



20

## 【0017】

また、本発明は、上述の電子写真感光体を製造する方法であって、

前記ポリアリレート樹脂と、前記電荷輸送材料と、1, 4 - ジオキサンとを含有する塗布液の塗布によって前記電荷輸送層を形成する工程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。

30

## 【0018】

また、本発明は、上述の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも1つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジである。

また、本発明は、上述の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段を有することを特徴とする電子写真装置である。

## 【発明の効果】

## 【0019】

高感度・低残電である電荷輸送材料とポリアリレート樹脂とを含有することにより、感光体作製時に白濁した塗膜などを生じることなく、繰り返し使用時にも電位変動を生じにくいため良好な画像を提供できる。

40

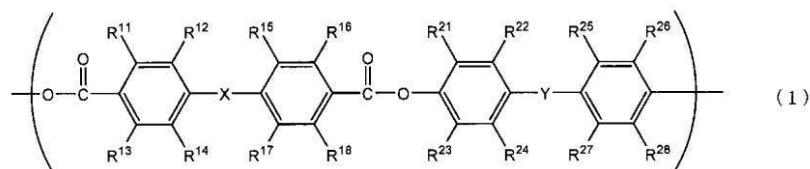
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

本発明の電子写真感光体は、上述のとおり、導電性支持体及び該導電性支持体上に形成された感光層を有する電子写真感光体において、感光層が、下記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂と、下記式(4)で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする。

## 【0021】

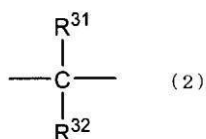
## 【化 1 1】



(式(1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$  及び  $R^{21} \sim R^{28}$  は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、アリール基、又は、アルコキシ基を示す。Xは、酸素原子、硫黄原子、又は、下記式(2)で示される構造を有する2価の有機残基を示す。Yは、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、下記式(3)で示される構造を有する2価の有機残基を示す。

【0022】

## 【化 1 2】

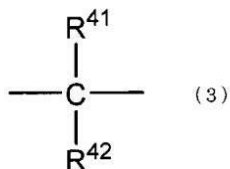


(式(2)中、 $R^{31}$  及び  $R^{32}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基若しくはアリール基、又は、 $R^{31}$  と  $R^{32}$  とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を示す。

)

【0023】

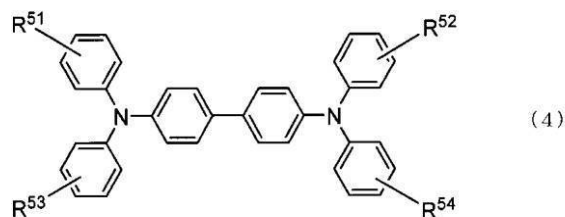
## 【化 1 3】



(式(3)中、 $R^{41}$  及び  $R^{42}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基若しくはアリール基、又は、 $R^{41}$  と  $R^{42}$  とが結合して形成されるシクロアルキリデン基若しくはフルオレニリデン基を示す。))

【0024】

## 【化 1 4】



(式(4)中、 $R^{51} \sim R^{54}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、下記式(5)で示される一価の有機残基を示す。但し、 $R^{51} \sim R^{54}$  のうち少なくとも一つは、下記式(5)で示される一価の有機残基である。

【0025】

10

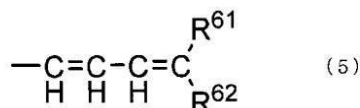
20

30

40

50

## 【化 15】



(式(5)中、R<sup>61</sup> 及び R<sup>62</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、複素環基を示す。) )

## 【0026】

本発明の感光層中に含有されるポリアリレート樹脂に有される繰返し構造単位を示す式(1)中の R<sup>11</sup> ~ R<sup>18</sup> 及び R<sup>21</sup> ~ R<sup>28</sup> は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、アリール基、又は、アルコキシ基を示す。 R<sup>11</sup> ~ R<sup>18</sup> 及び R<sup>21</sup> ~ R<sup>28</sup> のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられるが、これらのなかでも、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基が好ましい。

## 【0027】

式(1)中の X は、酸素原子、硫黄原子、又は、式(2)で示される構造を有する2価の有機残基を示す。 式(2)中の R<sup>31</sup> 及び R<sup>32</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基若しくはアリール基、又は、R<sup>31</sup> と R<sup>32</sup> とが結合して形成されるシクロアルキリデン基を示す。 式(2)中の R<sup>31</sup> 及び R<sup>32</sup> のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。また、式(2)中の R<sup>31</sup> と R<sup>32</sup> とが結合して形成されるシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基などが挙げられる。なかでも、X は、酸素原子であることが好ましい。

## 【0028】

式(1)中の Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、式(3)で示される構造を有する2価の有機残基を示す。 式(3)中の R<sup>41</sup> 及び R<sup>42</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基若しくはアリール基、又は、R<sup>41</sup> と R<sup>42</sup> とが結合して形成されるシクロアルキリデン基若しくはフルオレニリデン基を示す。 式(3)中の R<sup>41</sup> 及び R<sup>42</sup> のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、フッ化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。式(3)中の R<sup>41</sup> と R<sup>42</sup> とが結合して形成されるシクロアルキリデン基としては、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基などが挙げられる。Y は、単結合、酸素原子、又は、式(3)で示される構造を有する2価の有機残基である場合には R<sup>41</sup> 及び R<sup>42</sup> がメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、R<sup>41</sup> 及び R<sup>42</sup> が結合して形成されるシクロヘキシリデン基であることが好ましい。

## 【0029】

以下に、上記式(1)で示される繰返し構造単位の実例を示すが、上述の置換基/残基を有する限り、これらに限定されるものではない。

## 【0030】

10

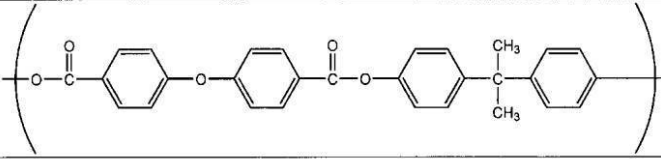
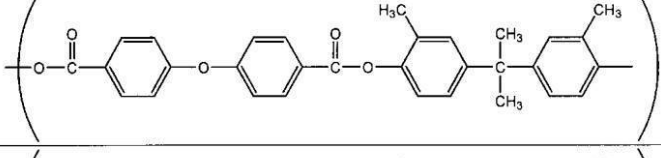
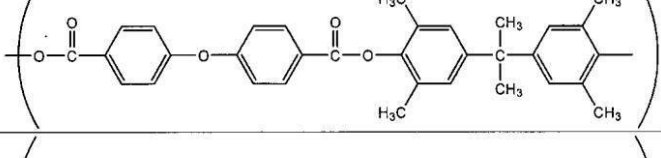
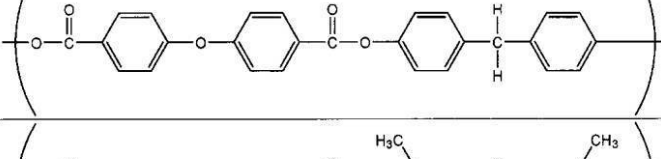
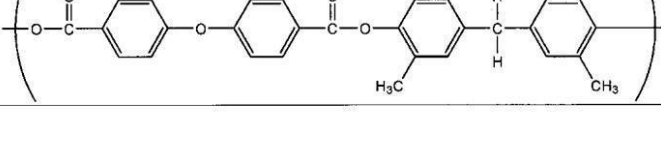
20

30

40



【表 1】

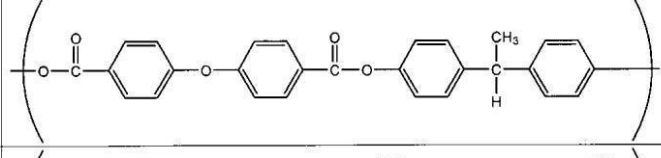
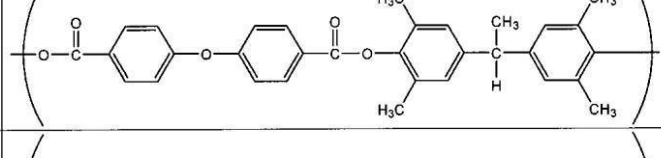
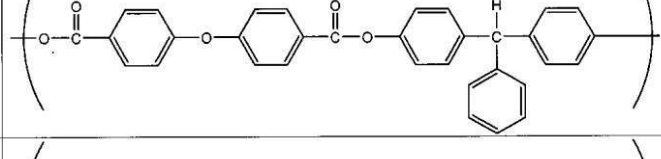
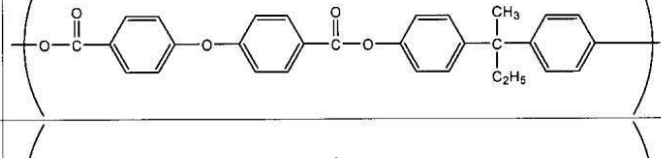
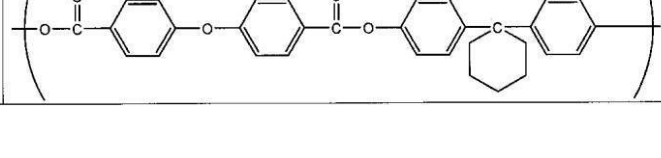
式番号	
(1-1)	
(1-2)	
(1-3)	
(1-4)	
(1-5)	

10

20

【0031】

【表 2】

式番号	
(1-6)	
(1-7)	
(1-8)	
(1-9)	
(1-10)	

30

40

【0032】

50

【表 3】

式番号	
(1-11)	
(1-12)	
(1-13)	
(1-14)	
(1-15)	

10

20

【0033】

【表 4】

式番号	
(1-16)	
(1-17)	
(1-18)	
(1-19)	
(1-20)	

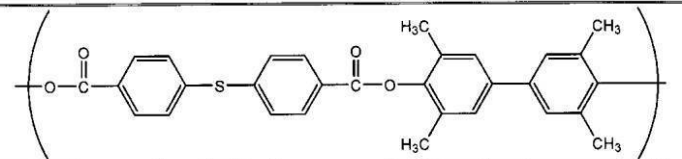
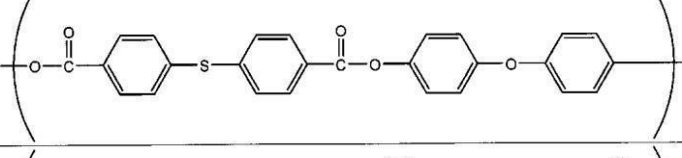
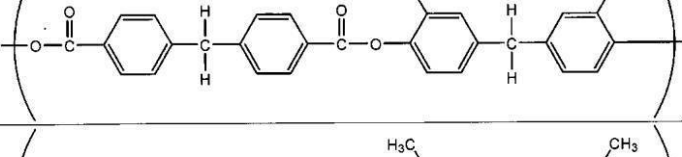
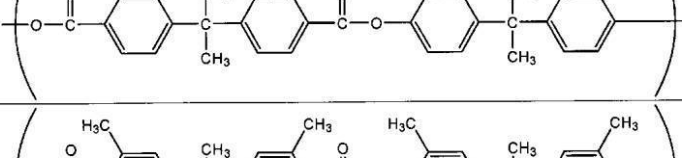
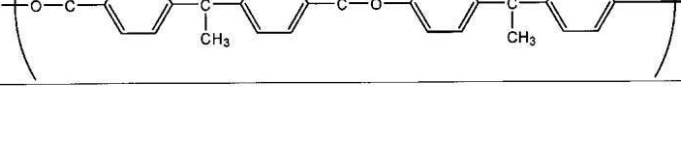
30

40

【0034】

50

【表 5】

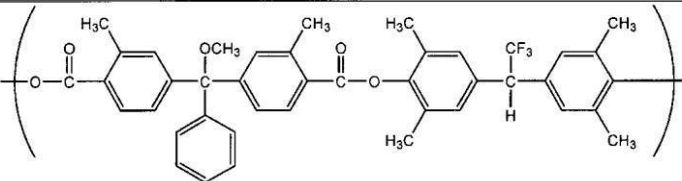
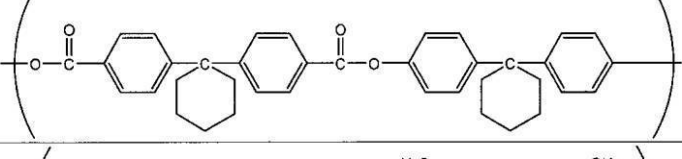
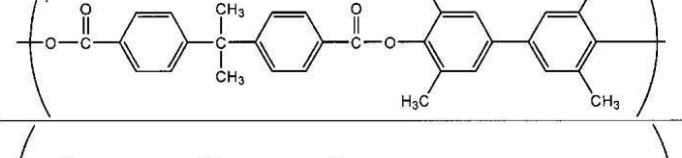
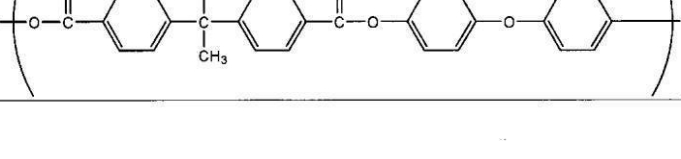
式番号	
(1-21)	
(1-22)	
(1-23)	
(1-24)	
(1-25)	

10

20

【0035】

【表 6】

式番号	
(1-26)	
(1-27)	
(1-28)	
(1-29)	

30

40

本発明の電子写真感光体の感光層に用いられるポリアリレート樹脂は、上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有し、その含有比率は任意であるが、電荷輸送材料との相溶性向上といった点から、ポリアリレート樹脂に有される上記式(1)で示される繰り返し

50

構造単位は、ポリアリレート樹脂に有される全繰り返し構造単位中、モル比換算で80%以上100%以下であることが好ましい。

【0036】

また、本発明の電子写真感光体の感光層に用いられる上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂は、上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有すれば、他の繰り返し構造単位を有していてもよく、例えば、上記式(1)で示される繰り返し構造単位と、上記式(1)に規定の置換基及び/又は有機残基から種々選択してなる繰り返し構造単位とは異なる上記式(1)で示される繰り返し構造単位、又は、他の2価のカルボン酸及び2価の有機残基からなる繰り返し構造単位との共重合体であってもよい。その際、重合形態はブロック共重合、ランダム共重合といった重合形態でもよく任意であるが、好ましくはランダム共重合形態である。

10

【0037】

本願明細書において、上記式(1)で示される繰り返し構造単位と、上記式(1)に規定の置換基及び/又は有機残基から種々選択してなる繰り返し構造単位とは異なる上記式(1)で示される繰り返し構造単位、又は、他の2価のカルボン酸及び2価の有機残基よりなる繰り返し構造単位とを有する共重合ポリアリレート樹脂のモル比換算での共重合比がA:Bという記載は、上記式(1)に示されるジカルボン酸エステル部位を(1-C)、ビスフェノール部位を(1-B)、上記式(1)に規定の置換基及び/又は有機残基から種々選択してなる繰り返し構造単位とは異なる上記式(1)で示される繰り返し構造単位、又は、他の2価のカルボン酸及び2価の有機残基よりなる繰り返し構造単位に示されるジカルボン酸エステル部位を(6-C)、ビスフェノール部位を(6-B)とした場合、モル比換算で、ジカルボン酸エステル部位(1-C):(6-C)がモル比換算A:Bであり、且つビスフェノール部位(1-B):(6-B)がモル比A:Bであることを意味する。

20

【0038】

上述の他の2価のカルボン酸及び2価の有機残基よりなる繰り返し構造単位に用いられる2価カルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、3,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3,3'-ジフェニルエーテルジカルボン酸などの芳香族二価カルボン酸類；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカニ酸などの直鎖脂肪族二価カルボン酸類；シクロヘキシレンジカルボン酸などの環状脂肪族二価カルボン酸類；などが挙げられるが、なかでもテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸が好ましい。2価の有機残基としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)や2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールC)などのビスフェノール類；4,4'-ヒドロキシビフェニルなどのビフェノール類；などが挙げられる。他の2価のカルボン酸及び2価の有機残基よりなる繰り返し構造単位の構造例を示す。

30

【0039】

【表 7】

式番号	
(6-1)	
(6-2)	
(6-3)	
(6-4)	
(6-5)	

10

20

【0040】

【表 8】

式番号	
(6-6)	
(6-7)	
(6-8)	
(6-9)	
(6-10)	

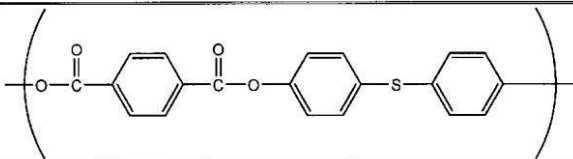
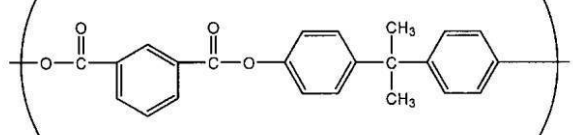
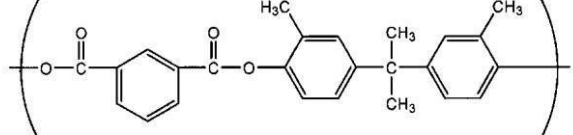
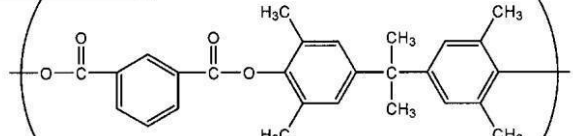
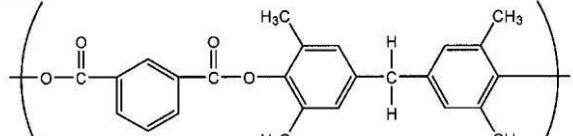
30

40

50

【 0 0 4 1 】

【 表 9 】

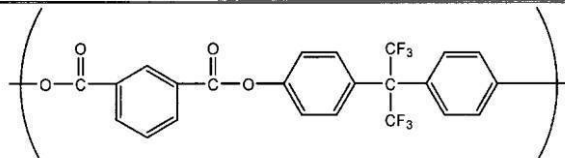
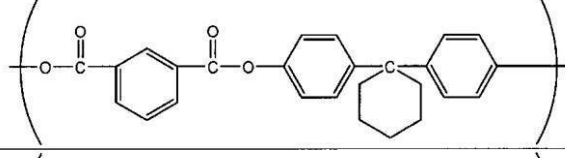
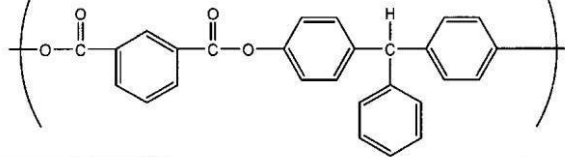
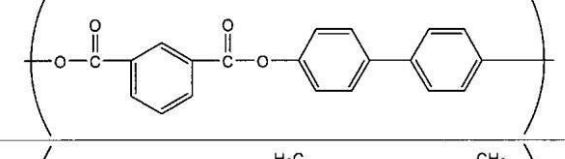
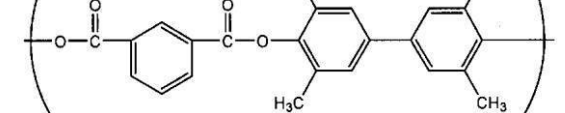
式番号	
(6-11)	
(6-12)	
(6-13)	
(6-14)	
(6-15)	

10

20

【 0 0 4 2 】

【表 10】

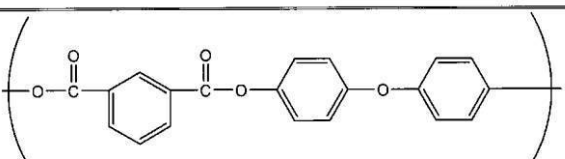
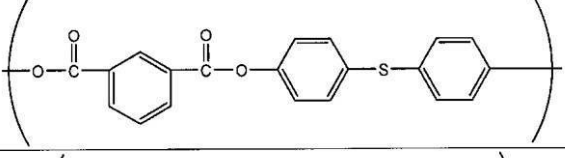
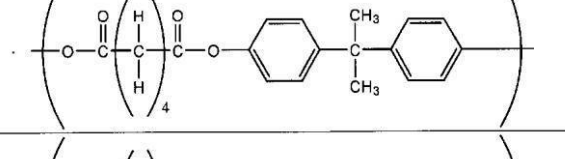
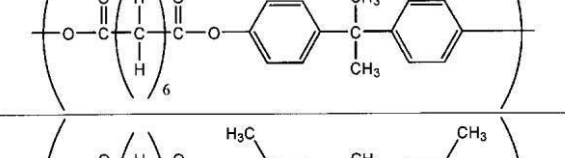
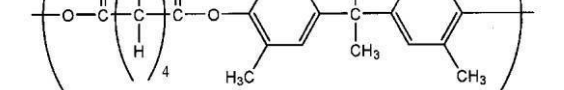
式番号	
(6-16)	
(6-17)	
(6-18)	
(6-19)	
(6-20)	

10

20

【0043】

【表 11】

式番号	
(6-21)	
(6-22)	
(6-23)	
(6-24)	
(6-25)	

30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 表 1 2 】

式番号	
(6-26)	
(6-27)	
(6-28)	
(6-29)	
(6-30)	

10

20

【 0 0 4 5 】

【 表 1 3 】

式番号	
(6-31)	
(6-32)	
(6-33)	

30

40

本発明の電子写真感光体の感光層に用いられる上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は任意であるが、重量平均分子量が80000以上である場合には、機械的強度の向上や相溶性良化に伴うと考えられる電位の安定性が良好となるため好ましい。

【 0 0 4 6 】

一方、上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂の分子量

50



が大きすぎると、これを含有する塗布液の塗工性が悪くなる場合があるため、上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂の重量平均分子量は30000以下であることが好ましく、200000以下であることがより好ましい。

#### 【0047】

本発明の電子写真感光体の電荷輸送層用又は電子写真感光体用塗布液に用いられる上記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂は、ジカルボン酸エステルと水酸基を有する化合物とのエステル交換法によって合成されてもよく、或いはジカルボン酸ハライドなどの2価の酸ハロゲン化物とビスフェノールなどの水酸基を有する化合物との重合反応によって合成されてもよく、得られる生成物の分子量の制御性の点で、後者の合成方法によって合成することが好ましい。

#### 【0048】

##### (合成例1)

以下に、合成例として、ポリアリレート樹脂に有される全繰り返し構造単位中、上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位がモル比換算で100%であるポリアリレート樹脂の合成方法を示す。

#### 【0049】

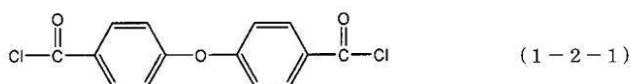
下記式(1-2-1)で示される構造を有するジフェニルエーテルジカルボン酸クロライドを、ジクロロメタンに溶解させ、酸クロライド溶液を調製した。

#### 【0050】

また、この酸クロライド溶液とは別に、下記式(1-2-2)で示される構造を有する2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、これに、重合触媒としてトリブチルベンジルアンモニウムクロライドを添加して攪拌し、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン溶液を調製した。

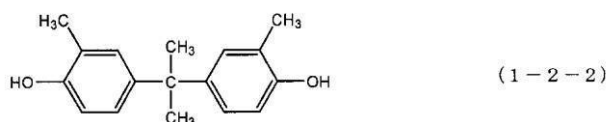
#### 【0051】

##### 【化16】



#### 【0052】

##### 【化17】



次に、酸クロライド溶液を2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン溶液に攪拌しながら加え、重合を開始した。重合は、反応温度を25以下に保ち、攪拌しながら、3時間行った。

#### 【0053】

その後、酢酸を添加して重合反応を停止させ、水層が中性になるまで水での洗浄を繰り返した。

#### 【0054】

洗浄後、攪拌下のメタノールに滴下して、重合物を沈殿させ、この重合物を真空乾燥させて、上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂を得た。このポリアリレート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、重量平均分子量(Mw)と称する。)は、130000であった。

#### 【0055】

10

20

30

40

50

本発明において、樹脂の重量平均分子量は、常法に従い、以下のようにして測定した。

【0056】

すなわち、測定対象樹脂をテトラヒドロフラン中に入れ、数時間放置した後、振盪しながら測定対象樹脂とテトラヒドロフランとをよく混合し（測定対象樹脂の合一体がなくなるまで混合し）、さらに12時間以上静置した。

【0057】

その後、得た混合物を、東ソー（株）製のサンプル処理フィルターマイショリディスク H-25-5に通し、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）用試料とした。

【0058】

次に、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフランを毎分1mlの流速で流し、GPC用試料を10μl注入して、測定対象樹脂の重量平均分子量を測定した。カラムは、東ソー（株）製のカラム TSK gel Super HM-Mを用いた。

【0059】

測定対象樹脂の重量平均分子量の測定にあたっては、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から、測定対象樹脂の分子量分布を算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料には、アルドリッチ社製の単分散ポリスチレンの分子量が800～2000000のものを10点用いた。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いた。

【0060】

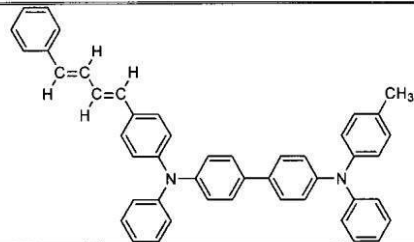
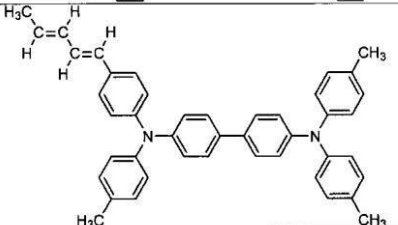
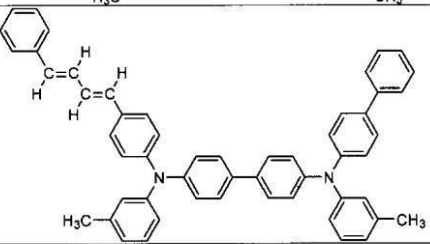
本発明の感光層中に含有される電荷輸送材料を示す上記式（4）中の $R^{51} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、式（5）で示される一価の有機残基を示す。但し、 $R^{51} \sim R^{54}$ のうち少なくとも一つは、式（5）で示される一価の有機残基である。式（4）中の $R^{51} \sim R^{54}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。式（5）中の $R^{61}$ 及び $R^{62}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、複素環基を示し、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、複素環基としては、ピリジル基、フラニル基、ベンゾフラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基などが挙げられる。式（4）中の $R^{51} \sim R^{54}$ としては、これらの中でもメチル基、フェニル基、式（5）で示される一価の有機残基としては $R^{61}$ 及び $R^{62}$ がメチル基、フェニル基であることが好ましい。

【0061】

以下に上記式（4）で示される電荷輸送材料の具体例を示す。

【0062】

【表 1 4】

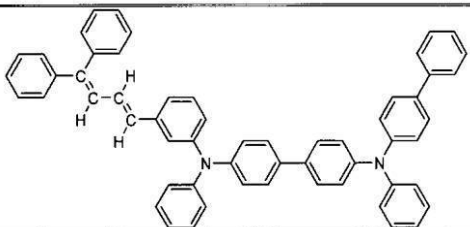
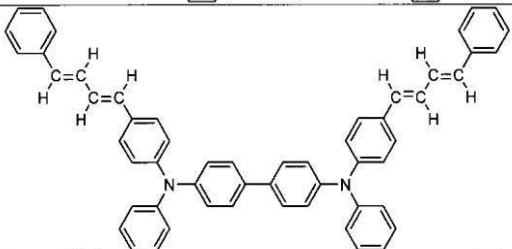
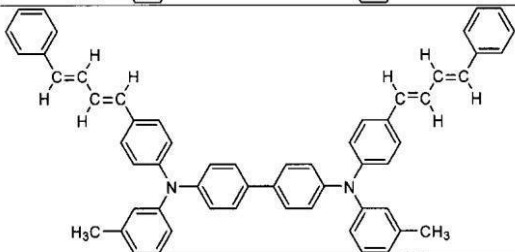
式番号	
(4-1)	
(4-2)	
(4-3)	

10

20

【 0 0 6 3 】

【表 1 5】

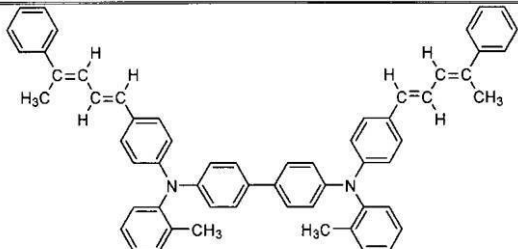
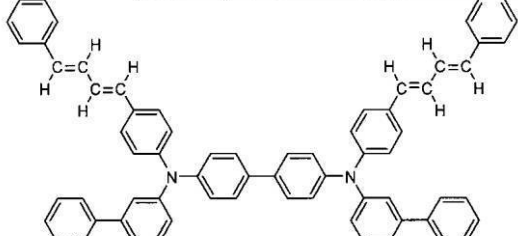
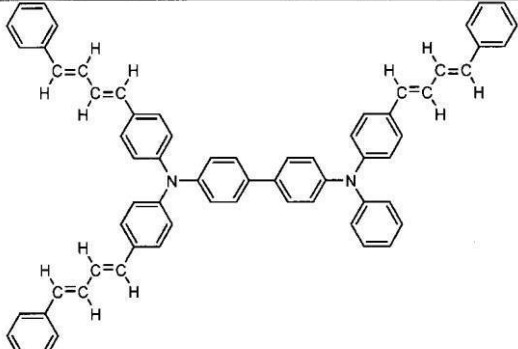
式番号	
(4-4)	
(4-5)	
(4-6)	

30

40

【 0 0 6 4 】

【表 16】

式番号	
(4-7)	
(4-8)	
(4-9)	

10

20

【 0 0 6 5 】

【表 17】

式番号	
(4-10)	
(4-11)	
(4-12)	

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 18】

式番号	
(4-13)	
(4-14)	

10

20

感光層中に含有される式(4)で示される電荷輸送材料の感光層中の含有量は任意であるが、電荷輸送材料の特性を十分に発現させるためには感光層中の全固形分量に対し、20質量%以上含有されることが好ましい。また、過度に電荷輸送材料が存在すると機械的強度の低下を引き起こすため、全固形分量に対し60質量%以下が好ましい。

## 【0067】

感光層中に含有される式(4)で示される電荷輸送材料と本発明のポリアリレート樹脂との質量比は任意であるが、電荷輸送材料の特性を十分に発現させるためには、ポリアリレート樹脂に対する電荷輸送材料の質量比が30質量%以上であることが好ましい。また、本発明のポリアリレート樹脂を含有させることにより、ポリアリレート樹脂に対する電荷輸送材料の質量比を高めてもよく、高い機械的強度を発現させるためには、120質量%以下が好ましい。

30

## 【0068】

本発明の電子写真感光体は、感光層が上記式(1)で示される繰返し構造単位を有するポリアリレート樹脂と式(4)で示される電荷輸送材料とを少なくとも含有することにより、感光層における電荷輸送材料とバインダーとの相溶性低下による白濁による光散乱(透過率低下)の発生を顕著に抑制することが可能である。本願明細書において、評価対象である電子写真感光体を構成する感光層の680nmの波長における透過率とは、膜厚10μmの感光層を構成する対照となる樹脂の透過度に対する、同じ膜厚を有する本発明の感光層の透過度の比率をいう。この数値が高いほど白濁による光散乱(透過率低下)が発生しにくいことを示す。感光層が白濁する現象は、感光層塗布液では透明な状態の塗布液であっても感光体塗膜作製時に白濁する場合があります。また、その白濁は感光層中に占める電荷輸送材料の比率が高い場合に発生し易くなる。感光層白濁のメカニズムに関して詳細には明らかになっていないが、白濁は電荷輸送材料の微小凝集であり、感光層中の電荷輸送材料と結着樹脂との相溶性に起因していると思われる。また、感光層の白濁が及ぼす感光体特性への影響としては、繰返し使用時の電位安定性の低下が挙げられる。感光層白濁が電位安定性の低下に繋がる明確な理由は明らかではないが、白濁の要因である電荷輸送材料の微小凝集が電荷のメモリー現象を引き起こし、感光体の感光プロセスの繰返しによる電荷のメモリーが作用していることが考えられる。電子写真感光体の特性向上のために、感光層の透過率は上記評価においては、680nmの波長における透過率が90

40

50

%より高い透過率であることが好ましい。ポリアリレート樹脂に有される上記式(1)で示される繰り返し構造単位が、ポリアリレート樹脂に有される全繰り返し構造単位中、モル比換算で80%以上100%以下である電子写真感光体である場合には、透過率が95%以上となるためさらに好ましい。

【0069】

本発明の電子写真感光体の感光層の作製に使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶剤；トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；ハロゲン原子で置換されたクロロホルムなどの炭化水素溶剤；などが用いられる。これら溶剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。これらの溶剤のなかでも、樹脂溶解性などの点で、エーテル系溶剤又は芳香族炭化水素溶剤を使用することが好ましい。感光層の作製の際、これらの溶剤を、上記式(1)に示す繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂及び上記式(4)に示す電荷輸送材料と組み合わせることで用いることにより、塗工性に優れ、且つ塗工後においても、白濁を生じることがなく、繰り返し使用時にも電位変動を生じにくい電子写真感光体が得られる。

【0070】

次に、本発明の電子写真感光体の構成について説明する。

【0071】

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と、該導電性支持体上に形成された感光層とを有する。本発明の電子写真感光体の感光層は、電荷発生材料と電荷輸送材料とを含有する単層型であってもよいし、電荷発生材料を含有する電荷発生層と電荷輸送材料を含有する電荷輸送層とを有する積層型（機能分離型）であってもよいが、良好な感光体特性を示す点で、積層型感光体が好ましい。なかでも、導電性支持体側から電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層してなる順層型感光層であることが好ましい。さらに、感光層及び/又は電荷輸送層上には、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。

【0072】

上述の導電性支持体としては、導電性を有していればよく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレスなどの金属製（合金製）の支持体を用いることができる。また、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化スズ合金などを真空蒸着によって被膜形成した層を有する金属製支持体やプラスチック製支持体を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子などの導電性粒子を適当な結着樹脂と共にプラスチックや紙に含浸した支持体や、導電性結着樹脂を有するプラスチック製の支持体などを用いてもよい。また、導電性支持体の形状としては、円筒状、ベルト状などが挙げられるが、円筒状が好ましい。

【0073】

導電性支持体の表面は、レーザー光などの散乱による干渉縞の防止などを目的として、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などを施してもよい。

【0074】

導電性支持体と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）又は後述の中間層との間には、レーザー光などの散乱による干渉縞の防止や、導電性支持体の傷の被覆を目的とした導電層を設けてもよい。

【0075】

導電層は、カーボンブラック、金属粒子、金属酸化物粒子などの導電性粒子を結着樹脂に分散させて形成することができる。

【0076】

導電層の膜厚は1～40μmであることが好ましく、特に2～20μmであることがより好ましい。

【0077】

また、導電性支持体又は導電層と感光層（電荷発生層、電荷輸送層）との間には、バリ

ア機能や接着機能を有する中間層を設けてもよい。中間層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、導電性支持体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護などを目的とするものであってもよい。

【0078】

中間層は、アクリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エチルセルロース樹脂、エチレン-アクリル酸コポリマー、エポキシ樹脂、カゼイン樹脂、シリコーン樹脂、ゼラチン樹脂、ポリアミド、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ユリア樹脂などの樹脂や、酸化アルミニウムなどの材料を用いて形成することができる。

10

【0079】

中間層の膜厚は0.05～5 μmであることが好ましく、特に0.3～1 μmであることがより好ましい。

【0080】

本発明の電子写真感光体に用いられる電荷発生材料としては、例えば、モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾなどのアゾ顔料；金属フタロシアニン、非金属フタロシアニンなどのフタロシアニン顔料；インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ顔料；ペリレン酸無水物、ペリレン酸イミドなどのペリレン顔料；アンスラキノン、ピレンキノン、ジベンズピレンキノンなどの多環キノン顔料；スクワリリウム色素；ピリリウム塩及びチアピリリウム塩；トリフェニルメタン色素；セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコンなどの無機材料；キナクリドン顔料；アズレニウム塩顔料；キノシアニンなどのシアニン染料；アントアントロン顔料；ピラントロン顔料；キサンテン色素；キノンイミン色素；スチリル色素；硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機系顔料；が挙げられる。これら電荷発生材料は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。なかでも、CuK特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の特定の角度に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニンが好ましく、 $9.3^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 及び $27.1^\circ$ に強いピークを有するものが特に好ましい。

20

【0081】

感光層が積層型感光層である場合であって、電荷発生層が電子写真感光体の表面層でない場合、電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、ポリアミド、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ベンザール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、メタクリル樹脂、ユリア樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂などが挙げられる。特に、ブチラール樹脂などが好ましい。これらは単独、混合又は共重合体として1種又は2種以上用いてもよい。

30

40

【0082】

電荷発生層は、電荷発生材料を結着樹脂及び溶剤と共に分散して得られる電荷発生層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。分散方法としては、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ロールミル、振動ミル、アトライター、液衝突型高速分散機などを用いた方法が挙げられる。電荷発生材料と結着樹脂との割合は、1:0.3～1:4(質量比)の範囲が好ましい。

【0083】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤は、使用する結着樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール、スルホキシド、ケトン、エ

50



ーテル、エステル、脂肪族ハロゲン化炭化水素、芳香族化合物などが挙げられる。

【0084】

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

【0085】

また、電荷発生層には、種々の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加することもできる。

【0086】

本発明の電子写真感光体に用いられる電荷輸送材料としては、例えば、トリアリールアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、チアゾール化合物、トリアリールメタン化合物などが挙げられる。これら電荷輸送材料は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。

【0087】

電荷輸送層には、結着樹脂として、少なくとも、上記式(1)で示される繰返し構造単位をポリアリレート樹脂に有される全繰返し構造単位中、モル比換算で80%以上100%以下含有するポリアリレート樹脂が用いられる。本発明の効果を損なわない範囲で、以下に例示する他の樹脂を併用することもできるが、その場合は、電荷輸送層における、上記式(1)で示される繰返し構造単位をポリアリレート樹脂に有される全繰返し構造単位中、モル比換算で80%以上100%以下含有するポリアリレート樹脂の割合は、電荷輸送層に含有される結着樹脂の全質量に対して50質量%以上であることが好ましく、さらには70重量%以上であることが好ましい。併用可能な樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ブチラル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリプロピレン樹脂、メタクリル樹脂、ユリア樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂などが挙げられる。特に、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などが好ましい。これらは単独、混合又は共重合体として1種又は2種以上用いてもよい。

【0088】

電荷輸送層は、電荷輸送材料と結着樹脂とを溶剤に溶解して得られる電荷輸送層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

【0089】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル；クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン原子で置換された炭化水素；などが用いられる。

【0090】

電荷輸送層の膜厚は5 ~ 40  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10 ~ 35  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0091】

また、電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを必要に応じて添加してもよい。

【0092】

また、上述のとおり、感光層上には、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。保護層は、結着樹脂を溶剤に溶解して得られる保護層用塗布液を塗布し、これを乾燥させることによって形成することができる。

【0093】

保護層の膜厚は0.5～10 μmであることが好ましく、特に1～5 μmであることが好ましい。

【0094】

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

【0095】

（プロセスカートリッジ及び電子写真装置）

図1は、本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び/又は電子写真装置の概略構成の一例を示す。

10

【0096】

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

【0097】

回転駆動される電子写真感光体1の表面は、帯電手段（一次帯電手段：帯電ローラーなど）3により、正又は負の所定電位に均一に帯電され、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（図示せず）から出力される露光光（画像露光光）4を受ける。こうして電子写真感光体1の表面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0098】

20

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

【0099】

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

【0100】

30

一方、トナー像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段（クリーニングブレードなど）7によって転写残りの現像剤（トナー）の除去を受けて清浄面化され、さらに前露光手段（図示せず）からの前露光光（図示せず）により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。

【0101】

上述の電子写真感光体1と、帯電手段3、現像手段5、転写手段6及びクリーニング手段7などの構成要素のうち、複数のものとを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。

【実施例】

40

【0102】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。また、「Mw」は「重量平均分子量」を意味する。

【0103】

（実施例1）

本発明の感光体の感光層（電荷輸送層）を作製する塗布液として、上記式（4-5）で示される電荷輸送材料6部及び上記式（1-2）で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂（Mw：130000）10部を、1，4-ジオキサン80部に溶解して、電荷輸送層用塗布液を調製した。この塗布液を、マイヤーバーを用いポリエチレンテ

50

レフターレートフィルム上に塗布した後、1時間120 で乾燥させて、膜厚10  $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成させ、この電荷輸送層をポリエチレンテレフターレートフィルムから剥離し、透過率測定用電荷輸送層を得た。

【0104】

次に、本発明の感光層を有する電子写真感光体の実施例を示す。

【0105】

直径30 mm、長さ357.5 mmのアルミニウムシリンダー支持体に対して、下記条件にて液体ホーニング処理を行った。

【0106】

<液体ホーニング条件>

研磨剤砥粒：ジルコニアビーズ 粒径70～125  $\mu\text{m}$ （商品名：ジルブラストB120 マテリアルサイエンス（株）製）

懸濁媒体：水

研磨剤／懸濁媒体＝1／9（体積比）

ホーニング後のシリンダー表面粗さは、JIS B 0601（1994）に準じ小坂研究所表面粗さ計サーフコーダSE3500を用い測定した。得た結果は、最大高さ（ $R_{\text{max}}D$ ）＝2.55  $\mu\text{m}$ 、十点平均粗さ（ $R_z$ ）＝1.52  $\mu\text{m}$ 、算術平均粗さ（ $R_a$ ）＝0.22  $\mu\text{m}$ であった。

【0107】

上述の処理を施した後、N-メトキシメチル化ナイロン3部及び共重合ナイロン3部をメタノール65部／n-ブタノール30部の混合溶剤に溶解して調製した中間層用塗布液をアルミニウムシリンダー支持体上に浸漬塗布し、10分間100 で乾燥させて、膜厚0.7  $\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0108】

次に、CuK 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2 \pm 0.2^\circ$ ）の9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°及び27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン顔料4部とポリビニルブチラル（エスレックBX-1、積水化学工業（株）製）2部と、シクロヘキサノン60部とを、直径1 mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて、電荷発生層用分散液を調製した。これを上述の中間層上に浸漬塗布法で塗布し、120 で10分間乾燥させ、膜厚0.25  $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0109】

次に、上述の電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、1時間120 で乾燥させて、膜厚30  $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【0110】

次に、評価について説明する。

【0111】

電荷輸送層の透過率は、紫外可視分光光度計（V-570）（日本分光（株）社製）を用いて評価した。実施例1で使用した上記式（1-2）で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂のみを1，4-ジオキサンに溶解した溶液を、マイヤーバーを用いて、ポリエチレンテレフターレートフィルム上に塗布し、膜厚10  $\mu\text{m}$ の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをポリエチレンテレフターレートフィルムから剥離し、透過率測定用の対照サンプルとした。この透過率測定用の対照サンプルと透過率測定用電荷輸送層を用いて透過率測定を行った。結果を表20に示す。

【0112】

感光体繰り返し使用時の電位変動評価は、キヤノン（株）製複写機iR400（感光体に接触配置された帯電部材から交流電圧を重畳した直流電圧を印加して感光体を帯電させるAC/DC帯電方式）を用いた。評価は、室温20、湿度10%の環境下で行った。電子写真感光体の表面電位の測定は、電子写真感光体の上端部より180 mmの位置に電

10

20

30

40

50

位測定用プローブが位置するように固定された治具と現像器とを交換して、現像器位置で測定を行った。感光体の初期の暗部電位が  $V_d = -700\text{ V}$  となるように電位を調整した後、A4サイズの普通紙を連続して複写する評価条件にて10000枚複写を行い、その後、繰り返し使用後の暗部電位  $V_d(10000)$  を測定し、電位変動  $V_d = (V_d) - (V_d(10000))$  を算出した。結果を表20に示す。

【0113】

(実施例2乃至14)

実施例1において、電荷輸送材料、この電荷輸送材料の感光層中の含有量及び感光層に含有されるポリアリレート樹脂を表19に示すとおりにした以外は、実施例1と同様にし

10

【0114】

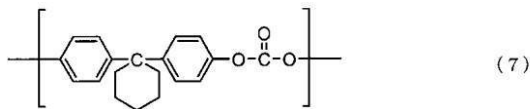
(実施例15)

実施例1において、上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂( $M_w: 130000$ )10部の代わりに、上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂( $M_w: 130000$ )8部と下記構造式(7)で示されるポリカーボネート樹脂(ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製)2部とを混合したものをを用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表20に示す。

【0115】

【化18】

20



(実施例16)

実施例1において、上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂( $M_w: 130000$ )10部の代わりに、感光層に含有される樹脂を上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂( $M_w: 130000$ )8部と、上記構造式(6-4)及び(6-15)の5:5の共重合ポリアリレート樹脂( $M_w: 130000$ )2部とを混合したものをを用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表20に示す。

30

【0116】

(比較例1乃至6)

実施例1において、電荷輸送材料、この電荷輸送材料の感光層中の含有量及び感光層に含有されるポリアリレート樹脂を表19に示すとおりにした以外は、実施例1と同様にして透過率測定用感光層及び電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表20に示す。

【0117】

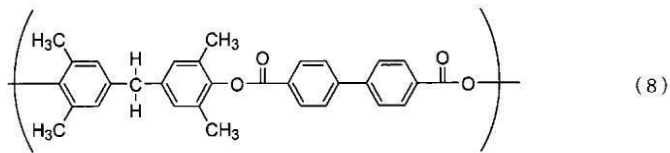
(比較例7及び8)

40

実施例1において、上記式(1-2)で示される繰り返し構造単位を有するポリアリレート樹脂( $M_w: 130000$ )10部の代わりに、下記式(8)で示される繰り返し構造単位と、上記構造式(6-15)で示される繰り返し構造単位との6:4の共重合ポリアリレート樹脂( $M_w: 90000$ )を用い、表19に示す感光層中の電荷輸送材料の含有量とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表20に示す。

【0118】

## 【化 1 9】



## 【 0 1 1 9】

## 【表 1 9】

	電荷輸送材料	電荷輸送材料含有量(質量部)	感光層の樹脂							備考	
			樹脂(A)			樹脂(B)					
			繰り返し構造単位(a)	繰り返し構造単位(b)	Mw	重合形式	繰り返し構造単位	Mw	重合形式		
実施例	1	(4-5)	6	(1-2)	—	130000	単独重合体	—	—	—	—
	2	(4-5)	10	(1-2)	—	130000	単独重合体	—	—	—	—
	3	(4-5)	6	(1-5)	—	90000	単独重合体	—	—	—	—
	4	(4-5)	10	(1-5)	—	90000	単独重合体	—	—	—	—
	5	(4-5)	6	(1-2)	(1-14)	150000	2元共重合体 a:b=7:3 (モル比)	—	—	—	—
	6	(4-5)	10	(1-2)	(1-14)	150000	2元共重合体 a:b=7:3 (モル比)	—	—	—	—
	7	(4-12)	6	(1-2)	—	130000	単独重合体	—	—	—	—
	8	(4-12)	10	(1-2)	—	130000	単独重合体	—	—	—	—
	9	(4-5)	6	(1-18)	—	160000	単独重合体	—	—	—	—
	10	(4-5)	6	(1-24)	—	100000	単独重合体	—	—	—	—
	11	(4-5)	6	(1-2)	(6-2)	130000	2元共重合体 a:b=8:2 (モル比)	—	—	—	—
	12	(4-5)	6	(1-2)	(6-13)	140000	2元共重合体 a:b=8:2 (モル比)	—	—	—	—
	13	(4-5)	6	(1-2)	(6-2)	130000	2元共重合体 a:b=5:5 (モル比)	—	—	—	—
	14	(4-5)	6	(1-2)	(6-13)	140000	2元共重合体 a:b=5:5 (モル比)	—	—	—	—
	15	(4-5)	6	(1-2)	—	130000	単独重合体	(7)	130000	単独重合体	2種混合 A:B=8:2 (質量比)
	16	(4-5)	6	(1-2)	—	130000	単独重合体	(6-4) (6-15)	130000	2元共重合体 5:5 (モル比)	2種混合 A:B=8:2 (質量比)
	電荷輸送材料	電荷輸送材料含有量(質量部)	樹脂(A)			樹脂(B)			備考		
			繰り返し構造単位(a)	繰り返し構造単位(b)	Mw	重合形式	繰り返し構造単位	Mw		重合形式	
比較例	1	(4-5)	6	(6-1)	(6-12)	100000	2元共重合体 a:b=5:5 (モル比)	—	—	—	—
	2	(4-5)	10	(6-1)	(6-12)	100000	2元共重合体 a:b=5:5 (モル比)	—	—	—	—
	3	(4-5)	6	(6-4)	(6-15)	120000	2元共重合体 a:b=6:4 (モル比)	—	—	—	—
	4	(4-5)	10	(6-4)	(6-15)	120000	2元共重合体 a:b=6:4 (モル比)	—	—	—	—
	5	(4-5)	6	(6-4)	(6-21)	140000	2元共重合体 a:b=7:3 (モル比)	—	—	—	—
	6	(4-5)	10	(6-4)	(6-21)	140000	2元共重合体 a:b=7:3 (モル比)	—	—	—	—
	7	(4-5)	6	(8)	(6-15)	90000	2元共重合体 a:b=6:4 (モル比)	—	—	—	—
	8	(4-5)	10	(8)	(6-15)	90000	2元共重合体 a:b=6:4 (モル比)	—	—	—	—

## 【 0 1 2 0】

10

20

30

【表 20】

	透過率評価 [%]	$\Delta V_d$ [V]
実施例	1	99
	2	98
	3	99
	4	97
	5	98
	6	97
	7	98
	8	97
	9	95
	10	95
	11	98
	12	96
	13	94
	14	93
	15	97
	16	99
比較例	1	85
	2	78
	3	90
	4	88
	5	89
	6	85
	7	88
	8	80

10

実施例と比較例を比較すると明らかなように、高感度な電荷輸送材料を含有する本発明の電子写真感光体においては、同時に感光層中に含有されるポリアリレート樹脂の構造によって感光体の膜性及び電子写真特性に差異が生じた。特に感光体感度を向上させるように感光層中の電荷輸送材料の含有量を多くした場合に、その傾向が顕著となる。詳細に結果を比較すると、実施例と比較例 1 乃至 6 の結果より、ポリアリレート樹脂のジカルボン酸部分が本発明中の電荷輸送材料とポリアリレート樹脂との相溶性に影響を与えていることが示唆される。本発明のポリアリレート樹脂ではジカルボン酸部分を特定構造のジカルボン酸を使用することにより特性が改善される。また、実施例と比較例 7 及び 8 の結果より、ポリアリレート樹脂のジカルボン酸部分として、本発明のポリアリレート樹脂に用いられるジカルボン酸が特性改善に効果的であることが示されている。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0121】

【図 1】接触帯電方式のプロセカートリッジ及び電子写真装置の一例を示す図である。

## 【符号の説明】

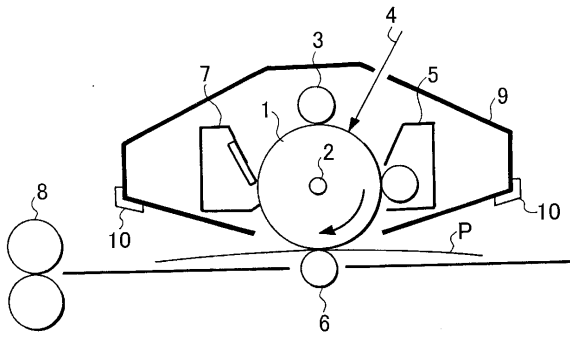
30

## 【0122】

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

40

【図 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 大地 敦  
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 野口 和範  
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 川口 真隆

- (56)参考文献 特開2002-174912(JP,A)  
特開平10-020514(JP,A)  
特開2005-121933(JP,A)  
特開2005-208111(JP,A)  
特開平10-020521(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |         |
|---------|---------|
| G 0 3 G | 5 / 0 5 |
| G 0 3 G | 5 / 0 6 |