

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3841280号  
(P3841280)

(45) 発行日 平成18年11月1日(2006.11.1)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>G03G 5/00 (2006.01)</b>	G03G 5/00	1 O 1	
<b>G03G 5/05 (2006.01)</b>	G03G 5/05	1 O 2	
<b>G03G 5/14 (2006.01)</b>	G03G 5/14	1 O 1 E	
	G03G 5/14	1 O 1 F	

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-49149 (P2002-49149)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成14年2月26日(2002.2.26)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2003-302773 (P2003-302773A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成15年10月24日(2003.10.24)	(74) 代理人	100116713
審査請求日	平成16年10月22日(2004.10.22)		弁理士 酒井 正己
(31) 優先権主張番号	特願2001-62194 (P2001-62194)	(74) 代理人	100078994
(32) 優先日	平成13年3月6日(2001.3.6)		弁理士 小松 秀岳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100094709
(31) 優先権主張番号	特願2002-27561 (P2002-27561)		弁理士 加々美 紀雄
(32) 優先日	平成14年2月5日(2002.2.5)	(72) 発明者	鈴木 康夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	杉野 顕洋
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体中間層用塗工液及びその製造方法、それを用いた電子写真感光体、電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子写真感光体の中間層用塗工液であって、溶剤中に少なくとも酸化チタンと飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーを含有し、該ポリカルボン酸ポリマーの酸価が  $180 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする電子写真感光体中間層用塗工液。

【請求項 2】

前記ポリカルボン酸ポリマーの含有量が、酸化チタン 100 重量部に対し 0.3 ~ 10 重量部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中間層用塗工液。

【請求項 3】

前記酸化チタンの純度が、99.0%以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体中間層用塗工液。

【請求項 4】

溶剤中に少なくとも酸化チタンと酸価が  $180 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$  である飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーとを添加して混合することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載の電子写真感光体中間層用塗工液の製造方法。

【請求項 5】

導電性支持体上に少なくとも中間層及び感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が、少なくとも酸化チタンと飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカル

ボン酸ポリマーを含有し、該ポリカルボン酸ポリマーの酸価が  $180 \sim 400 \text{ mg KOH} / \text{g}$  であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】

前記ポリカルボン酸ポリマーの含有量が、中間層に含有される酸化チタン100重量部に対し0.3～10重量部であることを特徴とする請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記酸化チタンの純度が、99.0%以上であることを特徴とする請求項5又は6に記載の電子写真感光体。

【請求項8】

少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、除電手段及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が、請求項5～7の何れか一つに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。 10

【請求項9】

少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が、請求項5～7の何れか一つに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗工性に優れ、かつ保存安定性に優れた電子写真感光体中間層用塗工液の製造方法に関する。また、本発明は、上記電子写真感光体中間層用塗工液を用いて作成した画像欠陥のない高画質な画像を与える電子写真感光体並びにこれを用いた電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジに関するものである。 20

【0002】

【従来技術】

従来、電子写真感光体用の光導電性素材として、Se、CdS、ZnO等の無機材料に対し、感度、熱安定性、毒性等に優位性を有する有機光導電性材料を用いた電子写真感光体の開発が盛んに行なわれており、多くの複写機およびプリンターにおいては、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体が搭載されるに到っている。

一般に、プリンターや複写機、ファクシミリといった画像形成装置では、帯電 - 露光 - 現像 - 転写という一連のプロセスで画像形成が行われる。従って、このような画像形成を実施する装置は、少なくとも帯電装置、画像露光装置、現像装置（特に反転現像装置）、転写装置及び電子写真感光体からなる。しかしながら、このような構成の画像形成装置では、長期連続使用時に異常画像を発生しやすい。 30

【0003】

また近年はデジタル化が急速に進展しているが、これらのプリンター、複写機にはデジタル化に対応して、単色光である半導体レーザーに対応した感光体処方があるが、このモアレ防止については感光体の導電性支持体表面に形成される中間層が大きな役割を示し、金属酸化物微粒子や有機微粒子をこの中間層に含有させてモアレを防止することも行われている。 40

【0004】

上記の中間層に関しては以下に示す事例がある。

(1) 特開平11-15181号公報(ミノルタ)：アルミニウム又はアルミニウム合金支持体の表面を陽極酸化した後、機械的研磨処理を行い、その後熱水封孔処理、蒸気封孔処理又は加湿封孔処理を施して得られる感光体基体上に感光層を設けてなることを特徴とする電子写真感光体。

(2) 特開平10-301314号公報(ミノルタ)：導電性支持体上に少なくとも下引き層と感光層とが設けられた電子写真感光体において、上記下引き層がある種のオルガノアルコキシシロキサンにコロイド状アルミナが混合された組成物を加熱硬化させたものから構成されている電子写真感光体。

(3) 特開平10-90931号公報(ミノルタ)：導電性支持体上に少なくとも下引き層と感光層とが設けられた電子写真感光体において、上記下引き層における樹脂中に熱処理された酸化チタンが含有されていることを特徴とする電子写真感光体。

(4) 特開平5-204181号公報(コニカ)：支持体上に導電性ポリアニリン層及び感光層を積層した電子写真感光体。

(5) 特開平8-44096号公報(リコー)：支持体上に酸化チタンと熱硬化性樹脂とを含有する下引き層及び感光層を有する電子写真感光体において、前記下引き層に含まれる熱硬化性樹脂の体積含有量が0.5~0.6で且つ前記下引き層中の酸化チタンの平均粒径が0.4 $\mu$ m以下である電子写真感光体、またこの感光体を用いた反転現像による電子写真装置。

10

(6) 特開平9-34152号公報(コニカ)：純アルミニウム、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-マグネシウム系合金又はアルミニウム-マグネシウム-シリカ系合金からなる導電性基体上に金属アルコキシド、有機金属キレート、シランカップリング剤及びその反応生成物から選ばれる化合物を含有する下引き層、光導電層をこの順に設けたことを特徴とする電子写真感光体。

(7) 特開平9-292730号公報(コニカ)：アルミニウム又はアルミニウム合金からなる導電性支持体上に陽極酸化層及び感光層が形成され、陽極酸化層表面の山間隔Smが0.3~250 $\mu$ m且つ最大高さRtが0.5~2.5 $\mu$ mであり、陽極酸化層表面における表面光沢度が60グロス以上であるような反転現像用電子写真感光体。

(8) 特開平10-83093号公報(リコー)：導電性支持体と感光層との間に、表面に少なくとも酸化ジルコニウムが存在する酸化チタン微粉体を含有する中間層が設けられた電子写真感光体。

20

(9) 特開平2000-66432号公報(シャープ)：導電性支持体上に中間層、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順番に積層してなり、中間層は結着樹脂、カルボン酸塩及び酸化チタンを含有してなる電子写真感光体。

#### 【0005】

前記(1)~(9)の文献に記載された感光体では、導電性支持体と感光層との間に形成される中間層の構成や含有する物質を変更したり又は導電性支持体表面に陽極酸化被膜を設けたりすることによって、反転現像時に導電性基体から感光層又は電荷発生層へのホールの注入を防止して、黒ポチ、黒斑点の発生を防ぐようにしている。また、前記特開平8-44096号公報には、中間層が帯電を安定化させる効果があることについても記述がある。

30

さらに前述したように、プリンターやデジタル複写機に使用する感光体に対しては、光の干渉によるモアレを防止することも目的としてとらえられており、上記技術からも明らかのように、中間層に酸化チタンを含有させた電子写真感光体が多く用いられている。

#### 【0006】

酸化チタンを含有する中間層は、酸化チタン及び樹脂を分散媒中に分散してなる塗工液を導電性支持体上に塗工することにより形成されるが、酸化チタン等の金属酸化物は、塗工液中の樹脂および分散媒に比べて比重が大きいため、分散安定性や塗工性が最適でないと、塗工液の長期保存による分散性の悪化や、酸化チタン粒子の沈降や凝集のため均一な塗布を行うことができず、塗膜に異物が混ざったり又は塗工液を廃棄しなければならない等、生産性が著しく悪化するという問題を有していた。

40

以上のような問題に対し、分散方法に関しては様々な提案がなされているが、感光体塗工液に対して求められる塗工性については満足できるものが得られていないのが現状である。また、従来技術を示す前記(1)~(9)の文献中にも前記問題の解決手段については何ら記載がない。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の問題点を解決することを目的とするものである。

具体的には、本発明の目的は、塗膜欠陥がなく塗工性に優れてかつ良好な安定性を示す電

50

子写真感光体中間層用塗工液及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記電子写真感光体中間層用塗工液を用いて作成した画像欠陥のない高画質な画像を与える電子写真感光体及びこの感光体を用いた電子写真装置並びに電子写真装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明の以下の構成によって解決することができる。

(1) 電子写真感光体の中間層用塗工液であって、溶剤中に少なくとも酸化チタンと飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーを含有し、該ポリカルボン酸ポリマーの酸価が180～400mg KOH/gであることを特徴とする電子写真感光体中間層用塗工液。

10

(2) 前記ポリカルボン酸ポリマーの含有量が、酸化チタン100重量部に対し0.3～10重量部であることを特徴とする上記(1)記載の電子写真感光体中間層用塗工液。

(3) 前記酸化チタンの純度が、99.0%以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の電子写真感光体中間層用塗工液

(4) 溶剤中に少なくとも酸化チタンと酸価が180～400mg KOH/gである飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーとを添加して混合することを特徴とする上記(1)～(3)の何れか一つに記載の電子写真感光体中間層用塗工液の製造方法。

(5) 導電性支持体上に少なくとも中間層及び感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が、少なくとも酸化チタンと飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーを含有し、該ポリカルボン酸ポリマーの酸価が、180～400mg KOH/gであることを特徴とする電子写真感光体。

20

(6) 前記ポリカルボン酸ポリマーの含有量が、中間層に含有される酸化チタン100重量部に対し0.3～10重量部であることを特徴とする上記(5)記載の電子写真感光体。

(7) 前記酸化チタンの純度が、99.0%以上であることを特徴とする上記(5)又は(6)に記載の電子写真感光体

(8) 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段、除電手段及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が、上記(5)～(7)の何れか一つに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

30

(9) 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が、上記(5)～(7)の何れか一つに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

#### 【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において使用される上記飽和または不飽和のポリカルボン酸ポリマーは、カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸エステル又はカルボン酸無水物のいずれかを含む単量体と、必要に応じその他単量体とが共重合しているものからなるものである。カルボン酸、カルボン酸塩、カルボン酸エステル又はカルボン酸無水物のいずれかを含む単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等の1価カルボン酸類、2価カルボン酸類、および必要により3価以上のカルボン酸類、並びに、これらカルボン酸の塩、エステル及び無水物等が挙げられる。その他単量体としては、分散溶媒に可溶であり、結着樹脂との相溶性が高ければ、いかなるものでも使用することが可能である。例えば、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、ポリエチレン(飽和、不飽和)、セルロース、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸又はこれらの金属塩等が挙げられる。

40

#### 【0010】

2価カルボン酸類の具体例としては、(1)マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；(2)シクロヘキサンジカルボン酸、メチル

50

メジック酸等の炭素数 8 ~ 20 の脂環式ジカルボン酸；(3) フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの炭素数 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸；(4) イソドデセニルコハク酸、n - ドデセニルコハク酸等の側鎖に炭素数 4 ~ 35 の炭化水素基を有するアルキルもしくはアルケニルコハク酸；並びに、これら 2 価カルボン酸の無水物や低級アルキル（メチル、ブチルなど）エステルが挙げられる。

【0011】

3 価以上のポリカルボン酸類の具体例としては、(1) 1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 2, 5 - ヘキサントリカルボン酸、1, 3 - ジカルボキシル - 2 - メチル - 2 - メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸等の炭素数 7 ~ 20 の脂肪族ポリカルボン酸；(2) 1, 2, 4 - シクロヘキサントリカルボン酸等の炭素数 9 ~ 20 の脂環式ポリカルボン酸；(3) 1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5 - ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7 - ナフタレントリカルボン酸および 1, 2, 4 - ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の炭素数 9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸；並びにこれらの無水物や低級アルキル（メチル、ブチル等）エステルが挙げられる。これらのポリカルボン酸ポリマー化合物は、市販品として、例えば、ビックケミー社製の商品名 BYK - P104、BYK - 220S や花王社製のホモゲノール L - 18、その他これらに準ずる構造を持つものとして入手できる。

【0012】

さらに本発明によれば、飽和または不飽和のポリカルボン酸ポリマー化合物の添加量が、中間層用塗工液中に含有される酸化チタン 100 重量部に対し 0.3 ~ 10 重量部であることが効果の点でより好ましい。添加量が前記の範囲であると分散安定性、塗工性等の製造特性と黒ボチ等の異常画像や静電特性上の変動等の電子写真特性を高い次元で両立することが可能となる。

【0013】

また、本発明によれば、飽和または不飽和のポリカルボン酸ポリマー化合物の酸価が、180 ~ 400 mg KOH / g であることが必要である。酸価がこの範囲であると分散安定性、塗工性等の製造特性と黒ボチ等の異常画像や静電特性上の変動等の電子写真特性を高い次元で両立することが可能となる。

【0014】

本発明において、ポリカルボン酸ポリマー化合物が中間層用塗工液中に含まれることにより長期分散安定性、塗工性が極めて良好となり、かつ優れた電気特性を有するという効果が得られる理由は明らかでない。カルボキシル基等の親水基は、炭化水素等の疎水性を有する有機分子構造中に一つ存在することによって上記の効果が得られるが、多数のカルボキシル基を有するポリカルボン酸はアニオン性が高くなることによって湿潤性や吸着性が向上し酸化チタン粒子の分散安定性が増すとともに、分散効率が著しく向上するものと考えられる。

【0015】

すなわちポリカルボン酸ポリマー化合物が有する複数のカルボキシル基のうちあるものは酸化チタン表面への吸着作用、あるものは他の酸化チタン粒子に吸着したポリカルボン酸ポリマー中のカルボキシル基との反発という 2 つの作用をもつことで、ポリカルボン酸ポリマー化合物は酸化チタンの凝集を立体的に防ぎ、さらに静電特性上悪影響を及ぼすような低分子酸・塩基化合物でないことにより、静電特性上・画像上も問題を発生することなく上記効果が発現されていると考えられる。

【0016】

本発明に示すポリカルボン酸ポリマーの分子量としては、数平均分子量で 300 ~ 30000 のオリゴマーあるいはポリマーが好ましく、より好ましくは 400 ~ 10000 である。これよりも分子量が小さいとフィラーに吸着した場合の立体障害が小さくなり、フィラー間の相互作用が増大することにより分散性やその安定性が低下する傾向がある。一方

10

20

30

40

50

、これよりも分子量が大きくなった場合には、湿潤性や吸着性が劣ってくる傾向があり、分子量が非常に大きい場合には一つのポリマーに複数のフィラーが吸着することになり、それによって逆に凝集を引き起こす傾向が見られる。

#### 【0017】

以下、図面に示した電子写真感光体の構成に基づいて本発明を説明する。

図1は本発明の電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上に少なくとも、酸化チタンを含有する中間層13と感光層15を積層した構成をとっている。

図2は本発明の電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体11上に少なくとも、酸化チタンを含有する中間層13、電荷発生層17及び電荷輸送層19を積層した構成をとっている。

図3は、本発明のさらに別の構成例を示す断面図であり、図2に示した電子写真感光体の電荷輸送層19の上に保護層21を設けたものである。

#### 【0018】

導電性支持体11としては、体積抵抗 $10^{10}$ ・cm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック又は紙に被覆したもの、あるいは、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理を施した管などを使用することができる。

#### 【0019】

アルミ素管についてはJIS3003系、JIS5000系、JIS6000系等のアルミニウム合金を、EI法、ED法、DI法、II法など一般的な方法により管状に成形をおこなったもの、さらにはダイヤモンドバイト等による表面切削加工や研磨、陽極酸化処理等を行ったものを用いることができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体11として用いることができる。

#### 【0020】

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したのも、本発明の導電性支持体11として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、また、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化チタン、導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉などがあげられる。

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン(登録商標)などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体11として良好に用いることができる。

#### 【0021】

また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、2-ブタノン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

#### 【0022】

中間層13は酸化チタンと樹脂を主成分とし、更に飽和または不飽和のポリカルボン酸ポリマーを含有する。これらの樹脂はその上に感光層が溶剤で塗布されることを考えると、

10

20

30

40

50

一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド・メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。

#### 【0023】

酸化チタンが好ましい理由は、光に対する屈折率が大きくモアレを防止する能力が大きいこと、電気的にも残留電荷等の蓄積が少なく好ましいこと等があげられる。特に、静電特性的な観点から考えると純度として99.0%以上の酸化チタンを用いることが好ましい。酸化チタンの純度は、例えば、JIS K5116に示される測定法により、求めるこ

10

とができる。一般に酸化チタンは、硫酸法又は塩素法により製造することができるが、本発明に好ましく用いられる高純度の酸化チタンを得るには塩素法の方が好ましい。塩素法は原料のチタン slag を塩素により塩素化し四塩化チタンとし、これを分離・凝縮・精製後酸化し、生成した酸化チタンを粉碎・分級、必要に応じ表面処理し、濾過・洗浄・乾燥後、粉碎することで酸化チタンを製造する製造法である。

#### 【0024】

本発明において飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーとの組み合わせで、酸化チタンの純度が99.0%以上であることが好ましい理由は明らかではないが、酸化チタンに含有される不純物は、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等の吸湿性物質およびイ

20

オン性物質が主であり、この不純物が少ないほど静電特性が向上する傾向があることに加えて、高純度であることにより粉体表面に不純物が存在せず、飽和ポリカルボン酸ポリマー及び/又は不飽和ポリカルボン酸ポリマーが効率よく吸着することで、分散性及び静電特性上に与える効果が大きくなったものと考えられる。また、酸化チタンと樹脂の重量比については、酸化チタン/樹脂 = 3/1 ~ 8/1 であることが好ましい。3/1以下であると中間層のキャリア輸送能が低下し残留電位が生じたり、光応答性が低下するようになる。8/1以上であると中間層中の空隙が増大し、中間層上に感光層を塗工した場合に気泡が生じるようになる。

#### 【0025】

中間層13は少なくとも酸化チタンと樹脂及び飽和または不飽和のポリカルボン酸ポリマーを適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散して塗工液を作成し、これを導電性支持体11上に塗布し、乾燥することにより形成されるが、ここで用いられる溶剤としては、例えばイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる。酸化チタンの粒径については0.02 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ で用いることが好ましいがこの範囲に限定されるものではない。

30

#### 【0026】

塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。中間層13の膜厚は0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ が適当である。

40

また本発明に示す中間層用塗工液の保管は、適当な攪拌下、10 ~ 30 の温度下で保管することが好ましい。攪拌下に保存することで本発明の効果が充分得られるが、未攪拌下では酸化チタンの沈降が生じる等、液性が変化してしまう事がある。また低温下では溶剤中樹脂又は分散剤が析出したりして本発明の効果が充分得られない。また、高温下では溶剤の蒸発等で固形分等の濃度を維持することが困難となる。

#### 【0027】

電荷発生層17は、少なくとも電荷発生物質と必要に応じて結着樹脂を含有する。この結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネ

50

ート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等があげられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。

#### 【0028】

電荷発生物質としては、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノ系顔料、キノイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノ及びナフトキノ系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、非対称ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、テトラアゾ顔料等のアゾ顔料を用いることができる。アゾ顔料としては、具体的にはカルバゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭5395033号公報に記載）、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料（特開昭53132547号公報に記載）、スチルスチルベン骨格を有するアゾ顔料（特開昭53138229号公報に記載）、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料（特開昭5421728号公報に記載）、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料（特開昭5422834号公報に記載）、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭5412742号公報に記載）、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料（特開昭5417733号公報に記載）、ジスチルルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭542129号公報に記載）、ジスチルルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料（特開昭5417734号公報に記載）などが挙げられる。

#### 【0029】

電荷発生層17は少なくとも電荷発生物質及び必要に応じて結着樹脂を適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し塗工液を作成、中間層13上に塗布し、乾燥することにより形成されるが、ここで用いられる溶剤としては、例えばイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサノール、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる。

#### 【0030】

塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビードコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層17の膜厚は、0.01~5µm程度が適当であり、好ましくは0.1~2µmである。

#### 【0031】

電荷輸送層19は電荷輸送物質を主成分としてなる層であり、電荷輸送物質およびバインダー樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、ジオキサソラン、アニソール、トルエン、モノクロルベンゼン、ジクロロエタン、塩化メチレン、シクロヘキサノンなどに溶解あるいは分散し、その溶液あるいは分散液を塗布し乾燥させることにより形成することができる。

#### 【0032】

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがあり、電子輸送物質としては、例えば、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、3,5-ジメチル-3,5-ジターシャリーブチル-4,4-ジフェノキノンなどの公知の電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は単独

10

20

30

40

50

または2種以上の混合物として用いることができる。

【0033】

正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、-フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ピレン誘導体、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられ、これらの正孔輸送物質は単独または2種以上の混合物として用いることができる。

10

【0034】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート(ビスフェノ-ルA型、ビスフェノ-ルZ型等)、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、特開平5-158250号公報・特開平6-51544号公報記載の各種ポリカーボネート共重合体等の熱可塑性または熱硬化性樹脂があげられる。

20

【0035】

また、結着樹脂としては、結着樹脂としての機能および電荷輸送物質としての機能を有する高分子電荷輸送物質を用いることもできる。このような高分子電荷輸送物質としては、次のものが使用できる。

(a) 主鎖および/または側鎖にカルバゾール環を有する重合体、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、特開昭50-82056号公報、特開昭54-9632号公報、特開昭54-11737号公報、特開平4-183719号公報に記載の化合物など。

30

(b) 主鎖および/または側鎖にヒドラゾン構造を有する重合体、例えば、特開昭57-78402号公報、特開平3-50555号公報に記載の化合物など。

(c) ポリシリレン重合体、例えば、特開昭63-285552号公報、特開平5-19497号公報、特開平5-70595号公報に記載の化合物など。

(d) 主鎖および/または側鎖に第3級アミン構造を有する重合体、例えば、N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アミノポリスチレン、特開平1-13061号公報、特開平1-19049号公報、特開平1-1728号公報、特開平1-105260号公報、特開平2-167335号公報、特開平5-66598号公報、特開平5-40350号公報に記載の化合物など。

40

結着樹脂の使用量は、電荷輸送物質100重量部に対して0~150重量部が適当である。

【0036】

また、電荷輸送層には、必要により、可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤などを添加することもできる。こうした可塑剤としては、例えばハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート等やポリエステル等の重合体及び共重合体などが挙げられる。レベリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、バインダー樹脂に対して0~1重量部程度が適当である。酸化防止剤としては、ヒンダ

50

ードフェノール系化合物、硫黄系化合物、燐系化合物、ヒンダードアミン系化合物、ピリジン誘導体、ピペリジン誘導体、モルホリン誘導体等の酸化防止剤を使用でき、その使用量は結着樹脂100重量部に対して0～5重量部程度が適当である。

このようにして形成される電荷輸送層の膜厚は、5～50 $\mu\text{m}$ 程度が適当である。

#### 【0037】

単層型感光体の感光層15は、電荷発生物質、本発明の分散剤、電荷輸送物質、及び結着樹脂からなる。電荷発生物質、分散剤、電荷輸送物質としては、前記の材料を用いることができる。このような単層型の感光層を形成するには、電荷発生物質、電荷輸送物質、分散剤および結着樹脂を適当な溶剤、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサソ、ジクロロエタン、ブタノンなどの溶剤にボールミル、アトライター、サンドミルなどにより溶解ないし分散させ、これを適度に希釈して塗布し乾燥させればよい。塗布は浸漬塗工法、スプレーコート法、ロールコート法、ブレード塗工法などを用いて行なうことができる。

10

#### 【0038】

結着樹脂としては、電荷輸送層の結着樹脂として例示した結着樹脂をそのまま用いることができ、また電荷発生層の結着樹脂として例示した結着樹脂と混合して用いてもよい。また、ピリリウム系染料およびビスフェノールA型ポリカーボネートから形成される共晶錯体に、電荷輸送物質を添加した単層型の感光層も、適当な溶媒を用い上記と同様な塗工法により形成することができる。

さらに単層型の感光層には、必要により可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤などを添加することもできる。このようにして形成される単層型の感光層の膜厚は、5～50 $\mu\text{m}$ 程度が適当である。

20

#### 【0039】

保護層21は感光体の耐久性向上の目的で設けられ、これに使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂、ポリエステル等に樹脂が挙げられる。

30

#### 【0040】

保護層21には、耐摩耗性を向上させる目的でポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂、シリコン樹脂、また酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、シリカ及びそれらの表面処理品等の無機材料を添加することができる、さらに電荷輸送物質を添加することができる。

保護層21の形成法としては、通常の塗布法を用いることができる。なお、保護層21の厚さは0.1～10 $\mu\text{m}$ が適当である。

また、以上の他に真空薄膜作成法にて形成したa-C, a-SiCなどの公知の材料も保護層21として用いることができる。

40

#### 【0041】

本発明においては感光層15と保護層21との間に別の中間層(図示せず)を設けることも可能である。

前記別の中間層は一般に樹脂を主成分としたものを用いる。これら樹脂としてはポリアミド、アルコール可溶性ナイロン樹脂、水溶性ブチラール樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

前記別の中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法を用いることができる。なお、膜厚は0.05～2 $\mu\text{m}$ が適当である。

#### 【0042】

50

次に、本発明で用いられる電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジについて説明する。

図4は、本発明の電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範囲に属するものである。

図4において、感光体41は導電性支持体上に前述の方法により作製された分散液を用いて製膜した感光層が設けられてなる。感光体41はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電チャージャ43、転写前チャージャ47、転写チャージャ50、分離チャージャ51、クリーニング前チャージャ53には、コロトロン、スコトロン、固体帯電器（ソリッド・ステート・チャージャ）、帯電ローラを始めとする公知の手段が用いられる。転写手段としては、一般に上記の帯電器が使用できる。

10

#### 【0043】

また、画像露光部45、除電ランプ42等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー（LD）、エレクトロルミネッセンス（EL）などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

かかる光源等は、図4に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

20

#### 【0044】

現像ユニット46により感光体41上に現像されたトナーは、転写紙49に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体41上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファークラシ54およびクリーニングブレード55により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブレードまたはクリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラシ、マグファークラシを始めとする公知のものが用いられる。但し、現像ユニットにクリーニング機能を持たせた場合は、ファークラシ54およびクリーニングブレード55等のクリーニング部を設ける必要はない。

#### 【0045】

電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行うと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

30

#### 【0046】

図示した電子写真装置は、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、電子写真装置を構成する画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内にプロセスカートリッジの形でその装置内に組み込まれていてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、イマジオMF200（（株）リコー製）に使用されているカートリッジを図5示す。

40

#### 【0047】

図5は電子写真プロセスカートリッジを使用した電子写真装置の一例を示す図であり、この装置について以下説明する。

図中101は電子写真用感光体である。まず帯電装置102により、感光体が帯電される。感光体が帯電された後、露光103を受け、露光された部分で、電荷が発生し、感光体表面に静電潜像が形成される。感光体表面に静電潜像を形成した後、現像装置104を介して現像剤と接触し、トナー像を形成する。感光体表面に形成されたトナー像は、転写装

50

置 106 により紙などの転写体 105 へ転写され、定着装置 109 を通過してハードコピーとなる。電子写真用感光体 101 上の残留トナーはクリーニングブレード 107 により除去され、残留電荷は除電ランプ 108 で除かれて、次の電子写真サイクルに移る。

この装置においては、転写体 105、転写装置 106、除電ランプ 108、定着装置 109 はカートリッジ部分には含まれていない。

一方、光照射工程は、画像露光、クリーニング前露光、除電露光が図 4 に図示されているが、他に転写前露光、画像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行うこともできる。

【0048】

【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例によって、限定されるものではない。なお、実施例中、部はすべて重量部を表わす。

<実施例 1>

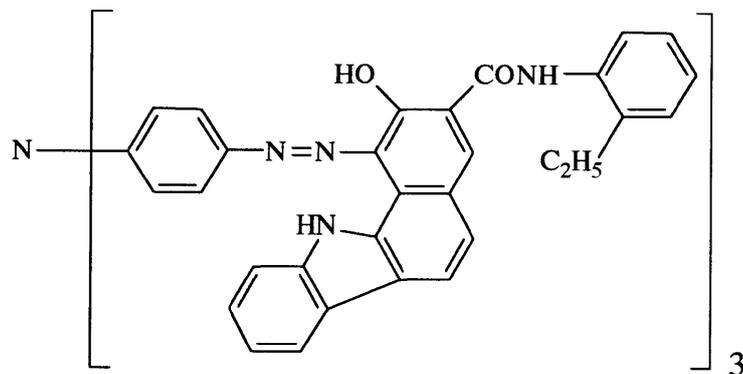
酸化チタン（CR-EL：石原産業製、純度 99.97%）70 重量部、アルキッド樹脂（ベッコライト M6401-50-S（固形分 50%）：大日本インキ化学工業製）18 重量部、メラミン樹脂（スーパーベッカミン G-821-60（固形分 60%）：大日本インキ化学工業製）10 重量部、メチルエチルケトン 100 重量部及び分散剤として酸価 180 mg KOH/g のポリカルボン酸ポリマー（BYK-P104：ビックケミー社製）2.0 重量部からなる混合物をボールミルで 72 時間分散し、中間層用塗工液（U-1）を作成した。これを直径 30 mm、長さ 340 mm のアルミニウムドラム上に塗布し、130 で 20 分間乾燥して、膜厚 4.5 μm の中間層を作成した。

【0049】

次に下記構造式（I）に示すトリスアゾ顔料 10 部、ポリビニルブチラール（BM-1：積水化学工業社製）4 部をシクロヘキサノン 150 部に溶解した樹脂液に添加し、ボールミルにて 72 時間分散を行った。分散終了後、シクロヘキサノン 210 重量部を加え 3 時間分散を行い、電荷発生層用塗工液を作成した。これを前記中間層上に塗布し、130 10 分間乾燥して膜厚 0.2 μm の電荷発生層を作成した。次に、下記構造式（II）に示す化合物 7 部、ポリカーボネート樹脂（ユーピロン Z300：三菱ガス化学社製）10 部、シリコンオイル（KF-50：信越化学工業社製）0.002 部をテトラヒドロフラン 100 部に溶解し、電荷輸送層用塗工液を作成した。これを前記電荷発生層上に塗布し、135 20 分間乾燥して平均膜厚 2.5 μm となるように電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0050】

【化 1】



構造式（I）

【0051】

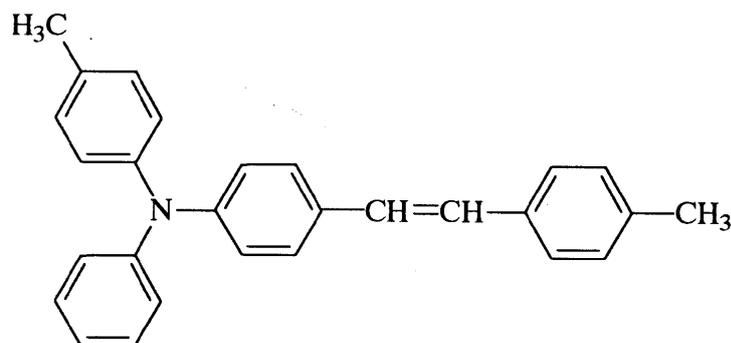
【化 2】

10

20

30

40



構造式 (II)

10

## 【0052】

上記のようにして得られた、実施例1に示す塗工液U-1と電子写真感光体につき以下のように評価した。なお、評価した電子写真感光体に用いた中間層用塗工液は塗工液作成後初期のものである。

まずこの塗工液について粒径、塗工性と分散安定性について評価した。

粒径はC A P A 7 0 0 (堀場製作所製)を用い2000回転にて平均粒径を測定した。塗工液U-1については、平均粒径は0.40 μmであった。

## 【0053】

液の分散安定性については、高さ10cmの沈降管に中間層塗工液を注ぎ、垂直を保持したまま一ヶ月間静置し、沈降の大きさすなわち塗工液に生じた上澄み部分の長さにより、分散安定性を評価した。つまり、上澄み部分の長さが小さい方が分散安定性が良好であると判断できる。塗工液U-1については、上澄み部分の長さは、20mmであった。

塗工性については塗工した中間層について0.5mm以上の顔料未分散物または凝集物に起因する異物の個数を目視にて測定した。塗工液U-1については、常温下(23±2°C)、初期、3ヶ月間、6ヶ月間保存した場合につき評価したが、異物の個数はいずれも0個であった。

## 【0054】

電子写真感光体についてはイマジオMF250M((株)リコー製)を用い、画像の評価を行った。

まず画像評価としては、連続2万枚ラン後0.5mm以上の黒斑点がA4の白紙上に現れた個数とその他異常画像の発生の有無について行った。塗工液U-1において、常温下(23±2°C)、初期、3ヶ月間、6ヶ月間攪拌保存した液を塗工した感光体につき評価を行ったが、黒斑点0個で異常画像は認められなかった。

また、感光体の静電特性として上記イマジオMF250M((株)リコー製)を用い、帯電ローラー電圧として-1680Vを印可した状態で、未露光部電位V<sub>D</sub>(-V)と露光部電位V<sub>L</sub>(-V)を初期と連続2万枚ラン後について測定した。

## 【0055】

<実施例2>

中間層用塗工液に用いた分散剤であるポリカルボン酸ポリマー(BYK-P104:ビッケミー社製)の添加量を0.5重量部に代えた以外は実施例1と同様にして実施例2の塗工液(U-2)及び電子写真感光体を作成し、実施例1と同様にして評価を行った。

## 【0056】

<実施例3>

中間層用塗工液に用いた分散剤であるポリカルボン酸ポリマー(BYK-P104:ビッケミー社製)の添加量を5.0重量部に代えた以外は実施例1と同様にして実施例3の塗工液(U-3)及び電子写真感光体を作成し、実施例1と同様にして評価を行った。

## 【0057】

<参考例1>

20

30

40

50

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価 100 mg KOH / g のポリカルボン酸ポリマー (BYK - 220S : ビックケミー社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にして参考例 1 の塗工液 (U - 4) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

【0058】

<参考例 2>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価 100 mg KOH / g のポリカルボン酸ポリマー (BYK - 104S : ビックケミー社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にして参考例 2 の塗工液 (U - 5) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

10

【0059】

<参考例 3>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価 35 mg KOH / g のポリカルボン酸ポリマー (Bykumen 固形分 46% : ビックケミー社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にして参考例 3 の塗工液 (U - 6) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

【0060】

<実施例 4>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価 365 mg KOH / g のポリカルボン酸ポリマー (BYK - P105 固形分約 98% : ビックケミー社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 4 の塗工液 (U - 7) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

20

【0061】

<参考例 4>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価 20 mg KOH / g のポリカルボン酸ポリマーを用いた以外は実施例 1 と同様にして参考例 4 の塗工液 (U - 8) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

【0062】

<参考例 5>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価 500 mg KOH / g のポリカルボン酸ポリマーを用いた以外は実施例 1 と同様にして参考例 5 の塗工液 (U - 9) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

30

【0063】

<実施例 5>

中間層用塗工液に用いた酸化チタンとして CR - EL の代わりに純度 99.0% の酸化チタンを用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 の塗工液 (U - 10) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

【0064】

<実施例 6>

中間層用塗工液に用いた酸化チタンとして CR - EL の代わりに純度 98.0% の酸化チタンを用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 6 の塗工液 (U - 11) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

40

【0065】

<比較例 1>

中間層用塗工液にポリカルボン酸ポリマー化合物を添加しない以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の塗工液 (H - 1) 及び電子写真感光体を作成し、実施例 1 と同様にして評価を行った。

【0066】

<比較例 2>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、アミン価 4 mg KOH / g、酸価 0 mg KOH /

50

gの変性アクリル系ブロック共重合体(Disperbyk-2000:ピクケミー社製)を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例2の塗工液(H-2)及び電子写真感光体を作成し、実施例1と同様にして評価を行った。

【0067】

<比較例3>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価0mg KOH/gの塩基性高分子共重合体(アジスパーPB711:味の素ファインテクノ社製)を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例3の塗工液(H-3)及び電子写真感光体を作成し、実施例1と同様にして評価を行った。

【0068】

<比較例4>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、アミン価12mg KOH/gを有する高分子量ブロック共重合体(Disperbyk-160:ピクケミー社製)を用いた以外は実施例1と同様にして、比較例4の塗工液(H-4)及び電子写真感光体を作成し、実施例1と同様にして評価を行った。

【0069】

<比較例5>

中間層用塗工液に用いた分散剤として、酸価129mg KOH/gのアニオン性ブロック共重合体(Disperbyk-111 固形分90%以上:ピクケミー社製)を用いた以外は実施例1と同様にして比較例5の塗工液(H-5)及び電子写真感光体を作成し、実施例1と同様にして評価を行った。

【0070】

上記で得られた、実施例1~6、比較例1~5、参考例1~5の中間層用塗工液及び電子写真感光体についての評価結果を下記に示す。

粒径、分散安定性(上澄み部分)、異物個数、黒斑点個数に関する評価結果を表1に示す。

また、イマジオMF250M((株)リコー製)における静電特性評価結果を表2に示す。

【0071】

【表1】

表1:塗工性・画像についての評価結果

参考例	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	上澄み部分 (mm)	異物個数(個)			黒斑点個数(個)		
			初期	3ヶ月後	6ヶ月後	初期	3ヶ月後	6ヶ月後
実施例1	0.4	20	0	0	0	0	0	0
実施例2	0.42	28	0	3	5	1	5	10
実施例3	0.4	15	0	0	0	0	0	0
参考例1	0.45	35	0	3	5	1	4	10
参考例2	0.4	18	0	0	0	0	0	0
参考例3	0.4	20	0	3	5	1	4	10
実施例4	0.4	20	0	0	0	0	0	0
参考例4	0.45	35	0	3	9	2	5	15
参考例5	0.38	10	0	0	0	0	0	0
実施例5	0.4	20	0	0	0	0	0	0
実施例6	0.45	20	0	3	5	0	3	5
比較例1	0.52	52	3	20	30	15	38	60
比較例2	0.52	52	3	15	25	10	25	35
比較例3	0.51	50	2	5	20	5	20	30
比較例4	0.45	30	0	3	5	1	5	10
比較例5	0.52	52	3	20	30	15	38	60

【0072】

【表2】

10

20

30

40

表 2：静電特性についての評価結果

	初期		2万枚後		画像評価
	VD(-V)	VL(-V)	VD(-V)	VL(-V)	
実施例1	900	120	900	120	良好
実施例2	905	120	900	130	良好
実施例3	890	110	880	100	良好
参考例1	900	120	905	125	良好
参考例2	900	120	900	120	良好
参考例3	900	120	900	125	良好
実施例4	890	115	875	120	良好
参考例4	900	120	910	130	良好
参考例5	885	115	840	115	若干地汚れ
実施例5	900	125	900	130	良好
実施例6	900	135	900	155	良好
比較例1	900	120	870	110	黒斑点多数
比較例2	900	170	930	250	濃度低下、黒斑点多数
比較例3	910	160	940	280	濃度低下
比較例4	920	180	950	280	濃度低下
比較例5	920	180	945	290	濃度低下、黒斑点多数

10

## 【0073】

上記の結果から明らかなように、酸化チタンを含有する中間層塗工液に分散剤として飽和または不飽和のポリカルボン酸ポリマーを用いることで、分散安定性、塗工性に優れた中間層塗工液を作成することができ、かつ画像上も、静電特性上も良好な電子写真感光体を得ることが可能となる。

20

また、本発明電子写真感光体を用いた電子写真装置及び電子写真装置用プロセスカートリッジとも良好な特性を示すものが得られるようになる。

## 【0074】

## 【発明の効果】

本発明によれば、塗工性及び保存安定性に優れた塗工液が得られ、また、この塗工液を用いて感光体を作製することにより、画像欠陥のない高画質の画像を与える電子写真感光体を得ることができる。

30

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 電子写真感光体の構成例を示す断面図

【図2】 導電性支持体上に中間層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次積層した電子写真感光体の構成例を示す断面図

【図3】 電子写真感光体の電荷輸送層の上に保護層を設けた電子感光体の断面図

【図4】 電子写真装置の構成例を示す概略図

【図5】 電子写真装置の他の構成例を示す概略図

## 【符号の説明】

11：導電性支持体

13：中間層

15：感光層

17：電荷発生層

19：電荷輸送層

21：保護層

41：電子写真用感光体

42：除電ランプ

43：帯電チャージャ

44：イレーサ

45：画像露光部

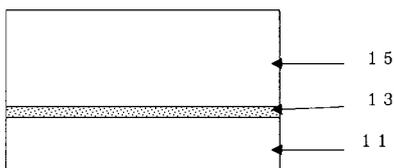
46：現像ユニット

40

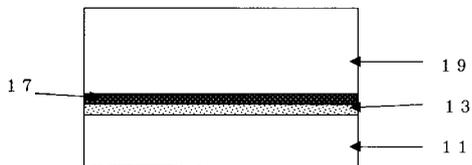
50

- 47 : 転写前チャージャ
- 48 : レジストローラ
- 49 : 転写紙
- 50 : 転写チャージャ
- 51 : 分離チャージャ
- 52 : 分離爪
- 53 : クリーニング前チャージャ
- 54 : ファーブラシ (クリーニングブラシ)
- 55 : クリーニングブレード
- 101 : 感光ドラム
- 102 : 帯電装置
- 103 : 露光
- 104 : 現像装置
- 105 : 転写体
- 106 : 転写装置
- 107 : クリーニングブレード
- 108 : 除電ランプ
- 109 : 定着装置

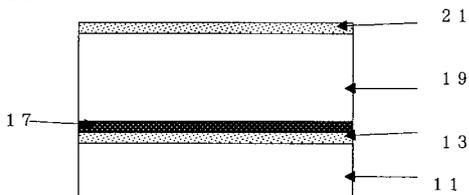
【 図 1 】



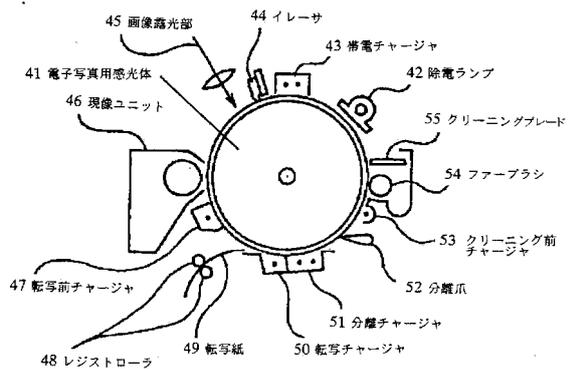
【 図 2 】



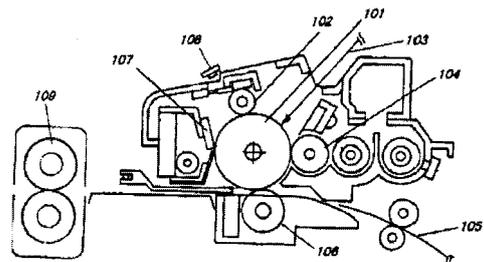
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開平08 - 234466 (JP, A)  
特開平06 - 059490 (JP, A)  
特開昭59 - 160150 (JP, A)  
特開2000 - 242016 (JP, A)  
特開平08 - 305059 (JP, A)  
特開平08 - 254838 (JP, A)  
特開平05 - 239384 (JP, A)  
特開平10 - 312068 (JP, A)  
特開2000 - 066432 (JP, A)

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