

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143485 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 471/06 (2006.01) G03G 5/06 (2006.01)
G03G 5/05 (2006.01) G03G 5/147 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046986

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-212000 2022年12月28日(28.12.2022) JP
特願 2022-212003 2022年12月28日(28.12.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長谷川 司 (HASEGAWA, Tsukasa);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). オテロ ラミレス マヌエル エミリオ (OTERO

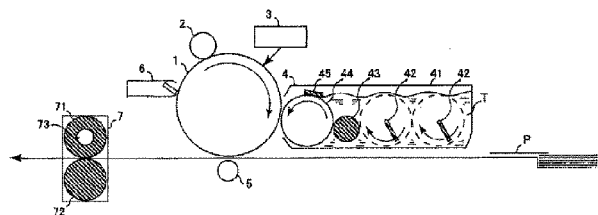
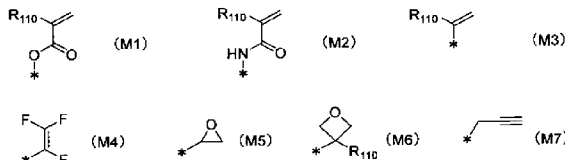
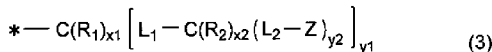
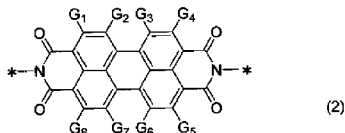
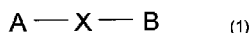
RAMIREZ Manuel Emilio); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 安藤 明(ANDO, Akira); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 五郎丸 英貴(GOROMARU, Hideki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.);
〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: COMPOUND, COMPOSITION, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(54) 発明の名称: 化合物、組成物及び電子写真感光体



(57) Abstract: Provided is a compound that is represented by formula (1) and has two or more polymerizable functional groups per molecule, the polymerizable functional groups being selected from formulas (M1) to (M7). (In formula (1), X represents a perylene diimide skeleton represented by formula (2). In formula (2), at least one of G₁ to G₈ represents a halogen atom. Preferably, at least one of A and B is a group represented by formula (3).) (R₁₁₀ represents a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group.)

(57) 要約: 1分子中に2つ以上の重合性官能基を有し、かつ、下記式(1)で表され、前記重合性官能基が、下記式(M1)～(M7)から選ばれる化合物。(式(1)中、Xは式(2)で表されるペリレンジイミド骨格を表す。式(2)中、G₁～G₈の少なくとも1つはハロゲン原子を表す。好ましくはA及びBの少なくとも1つは下記式(3)で表される基である。) (R₁₁₀は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：化合物、組成物及び電子写真感光体

技術分野

[0001] 本発明は、電子輸送性構造を有する化合物とこの化合物を含む組成物に関する。本発明の化合物及び組成物は、例えば複写機やプリンター等に用いられる電子写真感光体の保護層形成材料などとして有用である。

本発明はまた、この化合物を用いた電子写真感光体に関する。

背景技術

[0002] プリンター及び複写機などでは、帯電した有機系感光体（OPC）ドラムに光を照射すると、その部分が除電されて静電潜像が生じ、静電潜像にトナーが付着することにより画像を得ることができる。このように電子写真技術を利用した機器において、感光体は基幹部材である。

[0003] この種の有機系感光体は、材料選択の余地が大きく、感光体の特性を制御し易いことから、電荷の発生と移動の機能を別々の化合物に分担させる“機能分離型の感光体”が主流となってきた。例えば、電荷発生物質（CGM）と電荷輸送物質（CTM）を同一層中に有する単層型の電子写真感光体（以下、「単層型感光体」という）と、電荷発生物質（CGM）を含有する電荷発生層と電荷輸送物質（CTM）を含有する電荷輸送層を積層してなる積層型の電子写真感光体（以下、「積層型感光体」という）とが知られている。また、感光体の帯電方式としては、感光体表面を負電荷に帯電させる負帯電方式と、感光体表面を正電荷に帯電させる正帯電方式とがある。

現在実用化されている感光体の層構成と帯電方式の組み合わせとしては、“負帯電積層型感光体”と、“正帯電単層型感光体”とが挙げられる。

[0004] “負帯電積層型感光体”は、アルミニウム管等の導電性基体上に、樹脂等からなる下引き層（UC L）を設け、その上に電荷発生物質（CGM）と樹脂などからなる電荷発生層（CGL）を設け、さらにその上に、正孔輸送物質（HTM）と樹脂などからなる電荷輸送層（CTL）を設けてなる構成を

有するものが一般的である。

[0005] 一方で、“正帯電単層型感光体”は、アルミニウム管等の導電性基体上に、樹脂等からなる下引き層（UCL）を設け、その上に電荷発生物質（CGM）、正孔輸送物質（HTM）及び電子輸送物質（ETM）と樹脂などからなる単層の感光層を設けてなる構成を有するものが一般的である（例えば特許文献1参照）。

[0006] いずれの感光体においても、コロナ放電方式や接触方式で感光体表面を帯電させた後、感光体を露光して表面電荷を中和することで、周囲表面との電位差による静電潜像を形成する。その後、トナーを感光体表面に接触させて、静電潜像に対応するトナー像を形成し、これを紙などに転写・加熱溶融定着させることでプリントが完成する。

[0007] 上述のように、電子写真感光体は、導電性支持体上に感光層を形成したものが基本構成であるが、耐摩耗性等の改良目的で、感光層上に保護層を設けることも行われている。

[0008] 感光体表面の機械的強度ないし耐摩耗性を改良する技術としては、感光体の最表層にバインダー樹脂として連鎖重合性官能基を有する化合物を含有する層を形成し、これに熱や光、放射線などのエネルギーを与えることで重合させて硬化樹脂層を形成した感光体が開示されている（例えば特許文献1、2を参照）。

このような保護層は、連鎖重合性官能基を有する化合物を含有する硬化性組成物を有機溶媒に溶解して保護層形成用塗布液を調製し、該保護層形成用塗布液を感光体の表面に塗布して形成するのが一般的である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：米国特許第9417538号明細書

特許文献2：国際公開第2010/035683号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 前述のように、感光体の耐摩耗性向上のため、保護層を設けることが知られている。中でも、硬化性化合物（連鎖重合性官能基を有する化合物）を用いた保護層は、機械的強度に特に優れ、良好な保護効果を得ることができる。

一方で、感光体の電気特性向上の観点から、保護層には、機械的強度と共に電子輸送性が良好であることが求められる。感光体の電子輸送性の向上のためには、保護層に電子輸送性構造を有する化合物を含有させることが有効である。

しかしながら、電子輸送性構造を有する化合物の中には、保護層形成用塗布液を調製するための有機溶媒に対する溶解性や、形成された保護層を有する感光体の電気特性が不十分であるものがあることが判明した。

[0011] 本発明の課題は、電子輸送性構造を有する化合物であって、電子輸送性、有機溶媒に対する溶解性に優れ、電気特性、特に残留電位特性及び電位保持率に優れた感光体を製造し得る化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、電子輸送性構造としてハロゲン原子を導入したペリレンジイミド骨格を有する特定の化合物が、電子輸送性に優れ、保護層として電気特性、特に残留電位特性及び電位保持率に優れた感光体を製造し得る上に、有機溶媒に対する溶解性にも優れることを見出した。

本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

[0013] [1] 1分子中に2つ以上の重合性官能基を有し、かつ、下記式(1)で表され、

前記重合性官能基が、下記式(M1)～(M7)から選ばれる化合物。

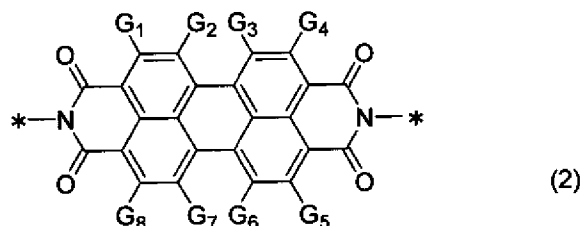
[0014] [化1]



[0015] (式(1)中、Xは式(2)で表されるペリレンジイミド骨格を表す。

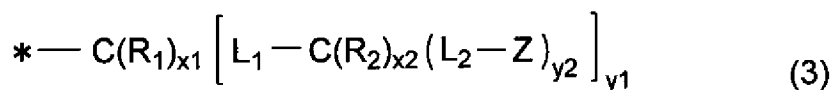
A及びBは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は下記式(3)で表される基を表す。AとBは同一であっても互いに異なってもよい。)

[0016] [化2]



[0017] (式(2)中、 $G_1 \sim G_8$ は各々独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。ただし、 $G_1 \sim G_8$ の少なくとも1つはハロゲン原子である。*はA又はBとの結合を表す。)

[0018] [化3]



[0019] (式(3)中、*はXとの結合を表す。

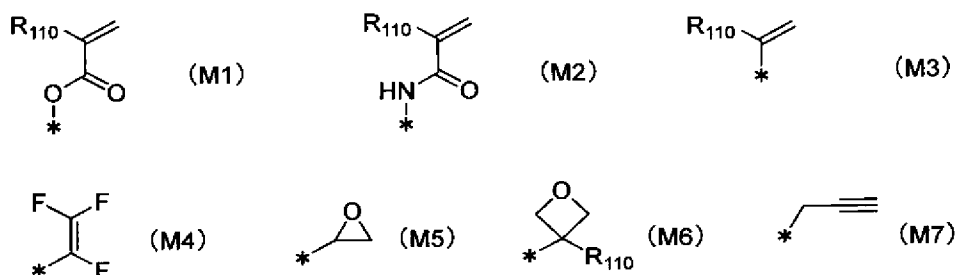
R_1 及び R_2 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

L_1 及び L_2 は各々独立して直接結合又は2価の基を表す。

Z は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

ただし、 $x_1 + y_1 = 3$ で、 x_1 は0から2の整数、 y_1 は1から3の整数であり、 $x_2 + y_2 = 3$ で、 x_2 は0から2の整数、 y_2 は1から3の整数であり、 x_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は同一でも互いに異なってもよく、 y_1 が2以上の整数のとき、 R_2 、 x_2 、 y_2 、 L_1 、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよく、 x_2 が2以上の整数のとき、 R_2 は同一でも互いに異なってもよく、 y_2 が2以上の整数のとき、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよい。)

[0020] [化4]

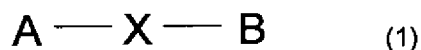


[0021] (下記式 (M1) ~ (M7) 中、 R_{110} は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、* は結合位置を表す。)

[0022] [2] 前記式 (3) 中、 L_1 および L_2 が各々独立して、アルキレン基、ケトン基を有する 2 価の基、エーテル結合を有する 2 価の基、エステル結合を有する 2 価の基、又はそれらが連結した基である [1] に記載の化合物。

[0023] [3] 1 分子中に下記式 (3A) で表される構造を少なくとも 1 つ有し、かつ、下記式 (1) で表される化合物。

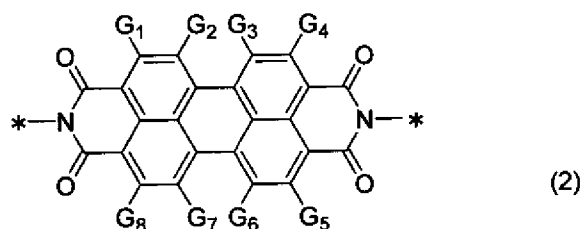
[0024] [化5]



[0025] (式 (1) 中、X は式 (2) で表されるペリレンジイミド骨格を表す。

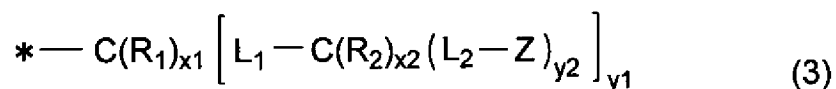
A 及び B は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、下記式 (3) で表される基、又は下記式 (3B) で表される基を表す。A と B は同一であっても互いに異なってもよい。)

[0026] [化6]



[0027] (式(2)中、 $G_1 \sim G_8$ は各々独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は下記式(3B)で表される基を表す。ただし、 $G_1 \sim G_8$ の少なくとも1つはハロゲン原子である。*はA又はBとの結合を表す。)

[0028] [化7]



[0029] (式(3)中、*はXとの結合を表す。

R_1 及び R_2 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は下記式(3B)で表される基を表す。

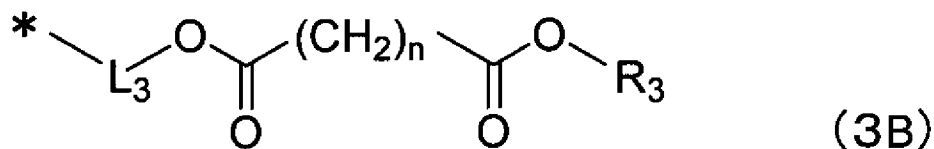
L_1 及び L_2 は各々独立して直接結合又は2価の基を表す。

Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

ただし、 $x_1 + y_1 = 3$ で、 x_1 は0から2の整数、 y_1 は1から3の整数であり、 $x_2 + y_2 = 3$ で、 x_2 は0から2の整数、 y_2 は1から3の整数であり、 x_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は同一でも互いに異なってもよく、 y_1 が2以上の整数のとき、 R_2 、 x_2 、 y_2 、 L_1 、 L_2 及びZのそれぞれは、同一でも互いに異なってもよく、 x_2 が2以上の整数のとき、

R_2 は同一でも互いに異なっているいてもよく、 y_2 が2以上の整数のとき、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なっているいてもよい。）

[0030] [化8]

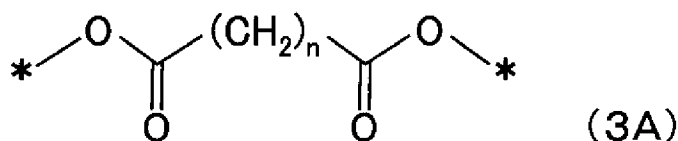


[0031] (式(3B)中、*は式(1)～(3)中の任意の原子との結合を表し、 n は1以上の整数である。

L_3 は直接結合又は2価の基を表す。

R_3 は水素原子、置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいアルコキシ基、置換基を有しているてもよいアリールオキシ基、置換基を有しているてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有しているてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有しているてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有しているてもよいジアリールアミノ基、置換基を有しているてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有しているてもよいアシル基、置換基を有しているてもよいハロアルキル基、置換基を有しているてもよいアルキルチオ基、置換基を有しているてもよいアリールチオ基、置換基を有しているてもよいシリル基、置換基を有しているてもよいシロキシ基、置換基を有しているてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有しているてもよい芳香族複素環基、又は重合性官能基を表す。)

[0032] [化9]



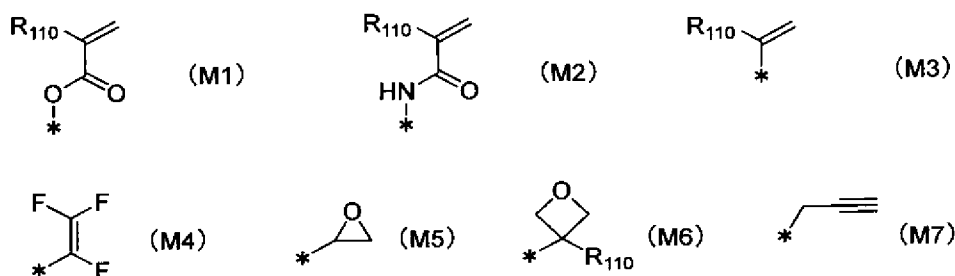
[0033] (式(3A)中、*は式(1)～(3)中の任意の原子との結合を表し、 n は1以上の整数である。)

[0034] [4] 前記式(3)中、 L_1 及び L_2 のうちの少なくとも1つは2価の基であり、該2価の基が前記式(3A)で表される基である[3]に記載の化合物。

[0035] [5] 1分子中に重合性官能基を少なくとも1つ有する[3]又は[4]に記載の化合物。

[0036] [6] 前記重合性官能基が、下記式(M1)～(M7)から選ばれる[5]に記載の化合物。

[0037] [化10]



[0038] (下記式(M1)～(M7)中、 R_{110} は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、*は結合位置を表す。)

[0039] [7] 前記式(1)中、A及びBの少なくとも1つが前記式(3)で表される基である[1]～[6]のいずれかに記載の化合物。

[0040] [8] 前記 $G_1 \sim G_8$ の2つ以上がハロゲン原子である[1]～[7]のいずれかに記載の化合物。

[0041] [9] 前記 $G_1 \sim G_8$ の4つ以上がハロゲン原子である[8]に記載の化合物。

[0042] [10] 前記式(3)中、 R_1 が置換基を有していてもよいアルキル基である[1]～[9]のいずれかに記載の化合物。

[0043] [11] [1]～[10]のいずれかに記載の化合物と電子輸送性骨格を有しない重合性化合物とを含む組成物。

[0044] [12] さらに電子供与性化合物を含む[11]に記載の組成物。

[0045] [13] 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次有する電子

写真感光体であって、前記保護層が〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の化合物の重合体を含有する電子写真感光体。

[0046] 〔１４〕 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次有する電子写真感光体であって、前記保護層が〔３〕～〔１０〕のいずれかに記載の化合物を含有する電子写真感光体。

発明の効果

[0047] 本発明の化合物は、電子輸送性に優れ、かつ有機溶媒、特に、保護層形成用塗布液の調製に汎用されるアルコール系溶媒に対する溶解性に優れる。

本発明の化合物を電子写真感光体の保護層形成用の硬化性化合物として用いることで、良好な溶媒溶解性のもとに、残留電位特性、電位保持率といった電気特性に優れた感光体を、良好な作業性のもとに効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0048] [図１]本発明の一例に係る電子写真感光体を用いて構成することができる画像形成装置の構成例を概略的に示した図である。

発明を実施するための形態

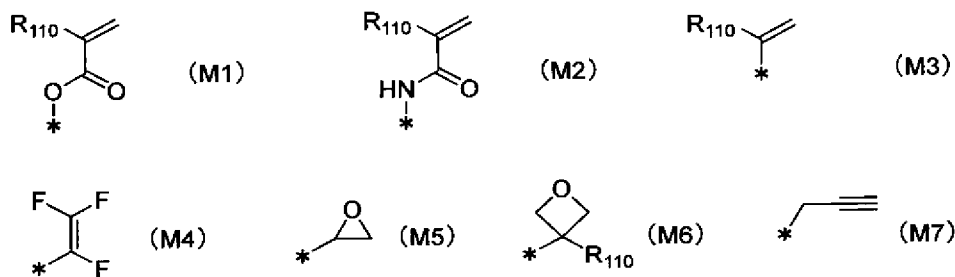
[0049] 以下、本発明を実施するための形態（以下、発明の実施の形態）について詳細に説明する。本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することが出来る。

[0050] <<化合物>>

本発明の第一の実施形態に係る化合物は、１分子中に２つ以上の重合性官能基を有し、かつ、下記式（１）で表され、前記重合性官能基が、下記式（Ｍ１）～（Ｍ７）から選ばれる、電子輸送性骨格であるハロゲン化ペリレンジイミド骨格を有する化合物である。

[0051]

[化11]



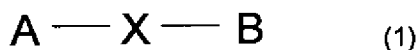
[0052] (下記式 (M1) ~ (M7) 中、R₁₁₀ は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、* は結合位置を表す。)

[0053] また、本発明の第二の実施形態に係る化合物は、1 分子中に下記式 (3A) で表される構造 (以下、「連結基 (3A)」とも称す。) を少なくとも 1 つ有し、かつ、下記式 (1) で表される、電子輸送性骨格であるハロゲン化ペリレンジイミド骨格を有する化合物である。

[0054] 本発明において「電子輸送性化合物」とは、電子輸送性を有する化合物、言い換えれば、電子輸送性骨格を有する化合物の意である。

[0055] 以下において、本発明の第一の実施形態に係る化合物と本発明の第二の実施形態に係る化合物を「本発明の化合物」と総称する。

[0056] [化12]

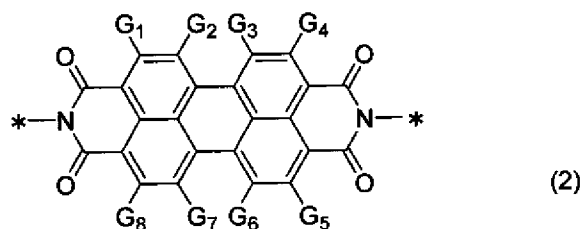


[0057] (式 (1) 中、X は式 (2) で表されるペリレンジイミド骨格を表す。

A 及び B は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアル

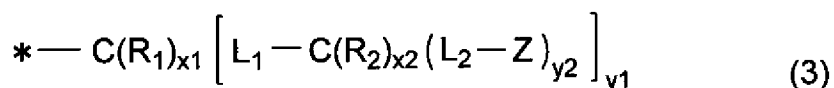
キルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は下記式（３）で表される基を表す。本発明の第二の実施形態に係る化合物においては、A及びBはさらに下記式（３B）で表される基であってもよい。（AとBは同一であっても互いに異なってもよい。）

[0058] [化13]



[0059] （式（２）中、 $G_1 \sim G_8$ は各々独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。本発明の第二の実施形態に係る化合物においては、 $G_1 \sim G_8$ はさらに下記式（３B）で表される基であってもよい。ただし、 $G_1 \sim G_8$ の少なくとも１つはハロゲン原子である。＊はA又はBとの結合を表す。）

[0060] [化14]



[0061] （式（３）中、＊はXとの結合を表す。

R_1 及び R_2 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置

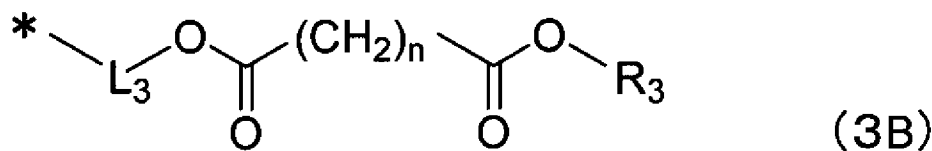
置換基を有していてもよいアリーールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリーールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。本発明の第二の実施形態に係る化合物においては、 R_1 及び R_2 はさらに下記式（3B）で表される基であってもよい。

L_1 及び L_2 は各々独立して直接結合又は2価の基を表す。

Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

ただし、 $x_1 + y_1 = 3$ で、 x_1 は0から2の整数、 y_1 は1から3の整数であり、 $x_2 + y_2 = 3$ で、 x_2 は0から2の整数、 y_2 は1から3の整数であり、 x_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は同一でも互いに異なってもよく、 y_1 が2以上の整数のとき、 R_2 、 x_2 、 y_2 、 L_1 、 L_2 及びZのそれぞれは、同一でも互いに異なってもよく、 x_2 が2以上の整数のとき、 R_2 は同一でも互いに異なってもよく、 y_2 が2以上の整数のとき、 L_2 及びZのそれぞれは、同一でも互いに異なってもよい。）

[化15]



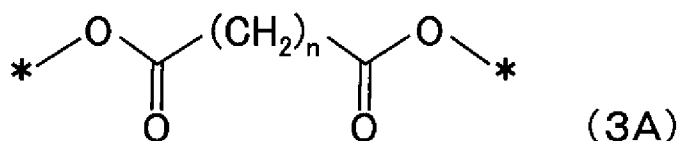
[0062] 式（3B）中、*は式（1）～（3）中の任意の原子との結合を表し、 n は1以上の整数である。

L_3 は直接結合又は2価の基を表す。

R_3 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリーールオキシ基、置換基を有していてもよい

アルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は重合性官能基を表す。)

[化16]



[0063] (式(3A)中、*は式(1)～(3)中の任意の原子との結合を表し、 n は1以上の整数である。)

[0064] 本発明において「置換基を有していてもよい」とは、置換基を有することができるという意味であり、置換基を有する場合及び有さない場合の両方を包含する意味である。

[0065] 本発明の化合物において、上記式(2)及び式(3)における置換基を有していてもよいアルキル基等の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールアルキルアミノ基、アシル基、ハロアルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シロキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基等が挙げられるが、溶解性の観点からは、これらの基が置換基を有する場合、当該置換基はアルキル基が好ましく、置換基を有さないことがより好ましい。

[0066] <メカニズム>

本発明の化合物が、有機溶媒に対する溶解性に優れるという効果を奏するメカニズムについては、以下のように考えられる。

ペリレンジイミド骨格は、電子親和力が高く電子輸送性に優れるが、大きな π 共役系の骨格のために、有機溶媒に対する溶解性、特にアルコール系溶媒に対する溶解性に劣るものであった。

しかし、このペリレンジイミド骨格に、ハロゲン原子を導入することで、ペリレンジイミド骨格がねじれ、アルコール系溶媒等の有機溶媒への溶解性が向上し、保護層形成用塗布液への適用が可能となる。

[0067] 本発明の第一の実施形態に係る化合物では、1分子中に2つ以上の重合性官能基を有する構造とすることで、ペリレンジイミド骨格の凝集を抑制することが可能となるため、アルコール系溶媒等への有機溶媒への溶解性がさらに向上する。

[0068] 本発明の第二の実施形態に係る化合物では、このペリレンジイミド骨格の窒素原子に結合するように、特定の構造を有する側鎖を導入することで、アルコール系溶媒との親和性が向上し、ペリレンジイミド骨格の凝集を抑制することが可能となるため、アルコール系溶媒等の有機溶媒への溶解性がより向上し、保護層形成用塗布液への適用が容易となる。

[0069] いずれの実施形態に係る化合物においても、さらには、ペリレンジイミド骨格にハロゲン原子、特に塩素原子を導入することで、電子親和力が大きくなり、電子輸送性がより良好となることから、本発明の化合物を用いて感光体の保護層を形成することで、残留電位特性、電位保持率といった電気特性に優れた電子写真感光体を提供することができる。

[0070] 特に、本発明の第一の実施形態に係る化合物に、式(3)で表される重合性官能基を有する側鎖を導入することで、有機溶媒、特にアルコール系溶媒に対する溶解性がさらに良好となると共に、保護層形成時に重合して硬化することで、機械的強度に優れた保護層を形成することができる。

[0071] また、本発明の第二の実施形態に係る化合物は、重合性官能基を有することが好ましく、また、重合性官能基を有する側鎖は分岐している構造である

ことが好ましい。重合性官能基を有することで、保護層形成時に本発明の化合物は硬化性化合物として機能し、機械的強度に優れた保護層を形成することができる。また、重合性官能基を有する側鎖が分岐していることにより、本発明の化合物の立体障害が顕著になって結晶性が低下するため、有機溶媒、特にアルコール系溶媒に対する溶解性がさらに良好となると考えられる。

[0072] <X>

前記式(1)におけるXは、前記式(2)で表されるハロゲン原子含有ペリレンジイミド骨格を表す。式(2)で表されるハロゲン原子含有ペリレンジイミド骨格において、 $G_1 \sim G_8$ は各々独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基である。本発明の第二の実施形態に係る化合物においては、 $G_1 \sim G_8$ はさらに前記式(3B)で表される基であってもよい。ただし、本発明の第一及び第二の実施形態に係る化合物のいずれも、 $G_1 \sim G_8$ の少なくとも1つはハロゲン原子である。

[0073] $G_1 \sim G_8$ のハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子の1種又は2種以上が挙げられるが、化合物の安定性及び電子輸送性の観点から、好ましくは塩素原子である。

[0074] 有機溶媒に対する溶解性の観点から、式(2)で表されるハロゲン原子含有ペリレンジイミド骨格は、少なくとも2つのハロゲン原子を有することが好ましく、少なくとも4つのハロゲン原子を有することが好ましい。ハロゲン原子の数の上限には特に制限はなく、 $G_1 \sim G_8$ のすべてがハロゲン原子であってもよいが、通常4つ以下であることが好ましい。

[0075] 式(2)で表されるハロゲン原子含有ペリレンジイミド骨格において、 $G_1 \sim G_8$ のうちのハロゲン原子は、左右対称位置にあることが好ましく、特に G_2 、 G_3 、 G_6 、及び G_7 の4つがハロゲン原子、とりわけ塩素原子であることが、化合物の安定性及び電子輸送性の観点から、好ましい。

[0076] 本発明の第一の実施形態に係る化合物では、 $G_1 \sim G_8$ のうち、ハロゲン原子以外のものは、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアル

キル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基であることが好ましく、特に水素原子であることが好ましい。

[0077] 本発明の第二の実施形態に係る化合物では、 $G_1 \sim G_8$ のうち、ハロゲン原子以外のものは、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は前記式（3 B）で表される基であることが好ましく、特に水素原子であることが好ましい。

[0078] <A及びB>

式（1）におけるA及びBは各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は前記式（3）で表される基を表す。本発明の第二の実施形態に係る化合物においては、A及びBはさらに前記式（3 B）で表される基であってもよい。

[0079] 本発明の第一の実施形態に係る化合物では、有機溶媒への溶解性及び硬化性の観点からは、A及びBは各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、又は式（3）で表される基が好ましく、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、又は式（3）で表される基がより好ま

しく、A及びBの少なくとも1つは前記式(3)で表される基であることが特に好ましい。

[0080] 本発明の第二の実施形態に係る化合物では、有機溶媒への溶解性及び硬化性の観点からは、A及びBは各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、前記式(3)で表される基、又は前記式(3B)で表される基が好ましく、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基、前記式(3)で表される基、又は前記式(3B)で表される基がより好ましく、前記式(3)で表される基であることが特に好ましい。

[0081] A及びBは、同一でも互いに異なってもよいが、有機溶媒への溶解性及び硬化性の観点から同一であることが好ましい。

[0082] <式(3)で表される基>

前記式(3)において、 R_1 及び R_2 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。本発明の第二の実施形態に係る化合物においては、 R_1 及び R_2 はさらに前記式(3B)で表される基であってもよい。

有機溶媒への溶解性の観点から、 R_1 は、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。また硬化性の観点から、 R_2 は、水素原子が好ましい。

[0083] L_1 及び L_2 は各々独立して直接結合又は2価の基を表す。

Z は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

ただし、 $x_1 + y_1 = 3$ で、 x_1 は0から2の整数、 y_1 は1から3の整数であり、 $x_2 + y_2 = 3$ で、 x_2 は0から2の整数、 y_2 は1から3の整数であり、 x_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は同一でも互いに異なってもよく、 y_1 が2以上の整数のとき、 R_2 、 x_2 、 y_2 、 L_1 、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよく、 x_2 が2以上の整数のとき、 R_2 は同一でも互いに異なってもよく、 y_2 が2以上の整数のとき、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよい。

[0084] y_1 は、有機溶媒への溶解性及び硬化性の観点から1又は2であることが好ましく、従って、 x_1 は2又は1であることが好ましい。

$x_1 = 1$ の場合、 R_1 としては水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基であることがより好ましく、該アルキル基は直鎖又は分岐の炭素数4以上のアルキル基であることが更に好ましい。

$x_1 = 2$ の場合、2つの R_1 としては各々独立して、水素原子、直鎖又は分岐のアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基であることが好ましく、一方の R_1 が水素原子で、他方の R_1 が直鎖又は分岐の炭素数4以上のアルキル基であることがより好ましい。

[0085] 本発明の第一の実施形態に係る化合物において、 L_1 、 L_2 は各々独立して直接結合又は2価の基を表すが、有機溶媒への溶解性の観点から、 L_1 、 L_2 は各々独立して、アルキレン基、ケトン基を有する2価の基、エーテル結合

を有する2価の基、エステル結合を有する2価の基、又はそれらが連結した基であることが好ましく、さらにアルキレン基、エーテル結合を有する2価の基、エステル結合を有する2価の基、又はそれらが連結した基であることが好ましく、特にアルキレン基、エステル結合を有する2価の基であることが好ましい。

[0086] 本発明の第二の実施形態に係る化合物において、 L_1 及び L_2 がとりうる2価の基としては、成膜性の観点から、アルキレン基、ケトン基を有する2価の基、エーテル結合を有する2価の基、エステル結合を有する2価の基、又はそれらが連結した基（このうち、アルキレン基とエステル基とが連結した基に連結基（3A）が含まれる。）であることが好ましく、有機溶媒への溶解性の観点から、特に L_1 及び L_2 はいずれも連結基（3A）であることが好ましい。

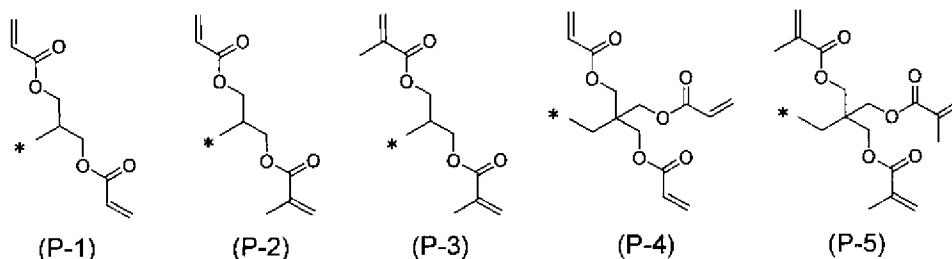
前記式（3A）における n は、1以上の整数であるが、特に2以上であることが好ましく、一方、8以下、特に4以下であることが好ましい。 n が上記下限以上であれば有機溶媒への溶解性に優れるである。 n が上記上限以下であれば電子輸送性に優れる。

[0087] Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

これらのうち、有機溶媒への溶解性及び硬化性の観点から、Zはアミド基、又は重合性官能基であることが好ましく、重合性官能基であることがより好ましい。

[0088] また、前記重合性官能基としては、置換基を有していてもよいアクリロイル基、置換基を有していてもよいメタクリロイル基、置換基を有していてもよいアクリルアミド基、置換基を有していてもよいメタクリルアミド基等が挙げられる。その中でも、置換基を有していてもよいアクリロイル基、置換基を有していてもよいメタクリロイル基が好ましく、下記式（P-1）～（P-5）で表される基がより好ましく、下記式（P-3）で表される基がさらに好ましい。

[0089] [化17]



[0090] 上記式（P-1）～式（P-5）中、*は L_2 との結合箇所を表す。

[0091] y_2 は、硬化性の観点から、2であることが好ましく、従って x_2 は1であることが好ましい。

[0092] R_2 としては、好ましくは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基、置換基を有していてもよいアシル基が挙げられるが、硬化性の観点から、水素原子であることがより好ましい。

[0093] y_2 が2の場合、 (L_2-Z) は同一でも互いに異なってもよいが、有機溶媒への溶解性の観点から同一であることが好ましい。

[0094] 式（3）において、Zが重合性官能基であって、 y_2 及び／又は y_1 が2であることにより、本発明の化合物における重合性官能基を有する側鎖は分岐を有するものとなるため、有機溶媒に対する溶解性がより良好となり好ましい。即ち、重合性官能基を有する側鎖が分岐していることにより、本発明の化合物の立体障害が顕著になって結晶性が低下するため、有機溶媒、特にアルコール系溶媒に対する溶解性が良好となる。

[0095] <式（3B）で表される基>

前記式（3B）において、 n は1以上の整数である。特に2以上であることが好ましく、一方、8以下、特に4以下であることが好ましい。 n が上記下限以上であれば有機溶媒への溶解性に優れるである。 n が上記上限以下であれば電子輸送性に優れる。

[0096] L_3 は直接結合又は2価の基を表す。前記2価の基としては、成膜性の観点から、アルキレン基、ケトン基を有する2価の基、エーテル結合を有する2

価の基、エステル結合を有する2価の基、又はそれらが連結した基であることが好ましく、有機溶媒への溶解性の観点から、特に L_3 はエーテル結合を有する2価の基、エステル結合を有する2価の基、又はそれらが連結した基であることが好ましい。

[0097] R_3 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は重合性官能基を表す。その中でも、有機溶媒への溶解性の観点から、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は重合性官能基であることが好ましい。

[0098] <重合性官能基>

本発明の第一の実施形態に係る化合物は、2つ以上の重合性官能基を有する。

重合性官能基が2つ以上であれば保護層形成時に重合して硬化することで、機械的強度に優れた保護層を形成することが可能であり、好ましい。

重合性官能基は、本発明の第一の実施形態に係る化合物中に2つ以上存在すればよいが、有機溶媒への溶解性及び硬化性の観点から、3つ以上であることが好ましく、4つ以上であることがより好ましい。一方で、化合物の安定性の観点から、本発明の化合物が有する重合性官能基の数は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下がより好ましい。

[0099] 本発明の第二の実施形態に係る化合物は、少なくとも1つの重合性官能基

を有することが好ましい。重合性官能基を有することにより、機械的強度に優れた保護層を形成することが可能である。

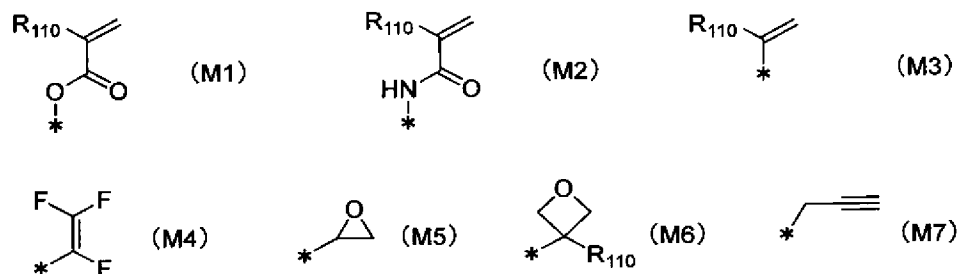
本発明の第二の実施形態に係る化合物が有する重合性官能基の数は、成膜性及び硬化性の観点から、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、4以上であることがさらに好ましい。一方で、化合物の安定性の観点から、本発明の第二の実施形態に係る化合物が有する重合性官能基の数は、12以下が好ましく、10以下がより好ましく、8以下がより好ましい。

[0100] 重合性官能基としては、重合性を有する官能基であればよく、特に制限はないが、下記式(M1)～(M7)で表される重合性官能基が挙げられる。

本発明の第一の実施形態に係る化合物では、重合性官能基は、下記式(M1)～(M7)から選ばれる。その中でも、化学的安定性、重合の反応性及び成膜後の膜の硬度の観点から、式(M1)、(M2)、(M4)～(M7)が好ましく、式(M1)又は式(M2)がより好ましい。

本発明の第二の実施形態に係る化合物では、重合性官能基は、化学的安定性、重合の反応性及び成膜後の膜の硬度の観点から、式(M1)、(M2)、(M4)～(M7)が好ましく、式(M1)又は式(M2)がより好ましい。

[0101] [化18]



[0102] (下記式(M1)～(M7)中、R₁₁₀は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、*は結合位置を表す。)

[0103] 上記式(M1)～(M7)中のR₁₁₀としては、水素原子又は置換基を有さ

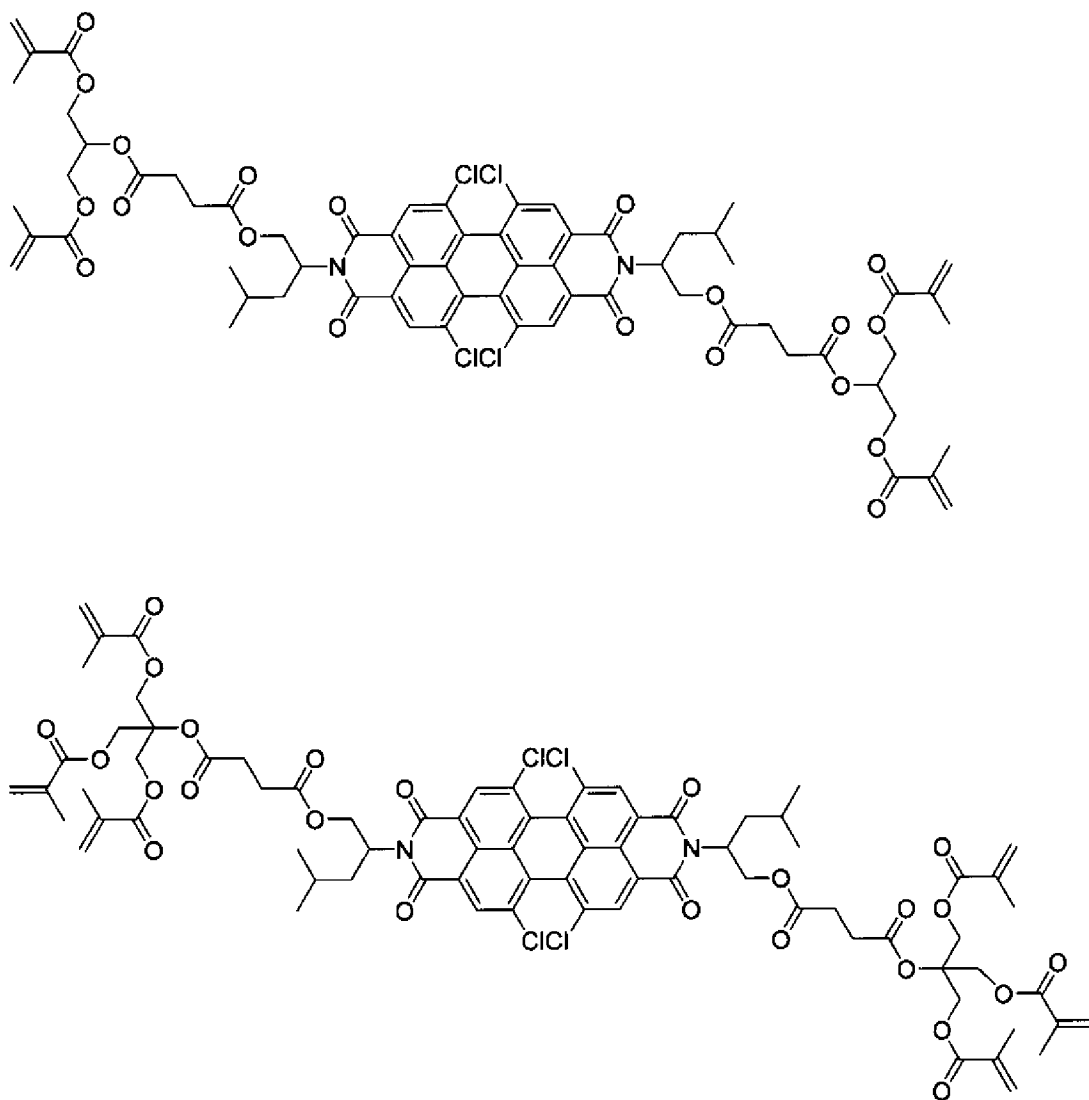
ないアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、特に水素原子又はメチル基が好ましい。

本発明の化合物が有する重合性官能基は、すべて同一である必要はなく、異なるものであってもよいが、硬化性の観点から同一であることが好ましい。

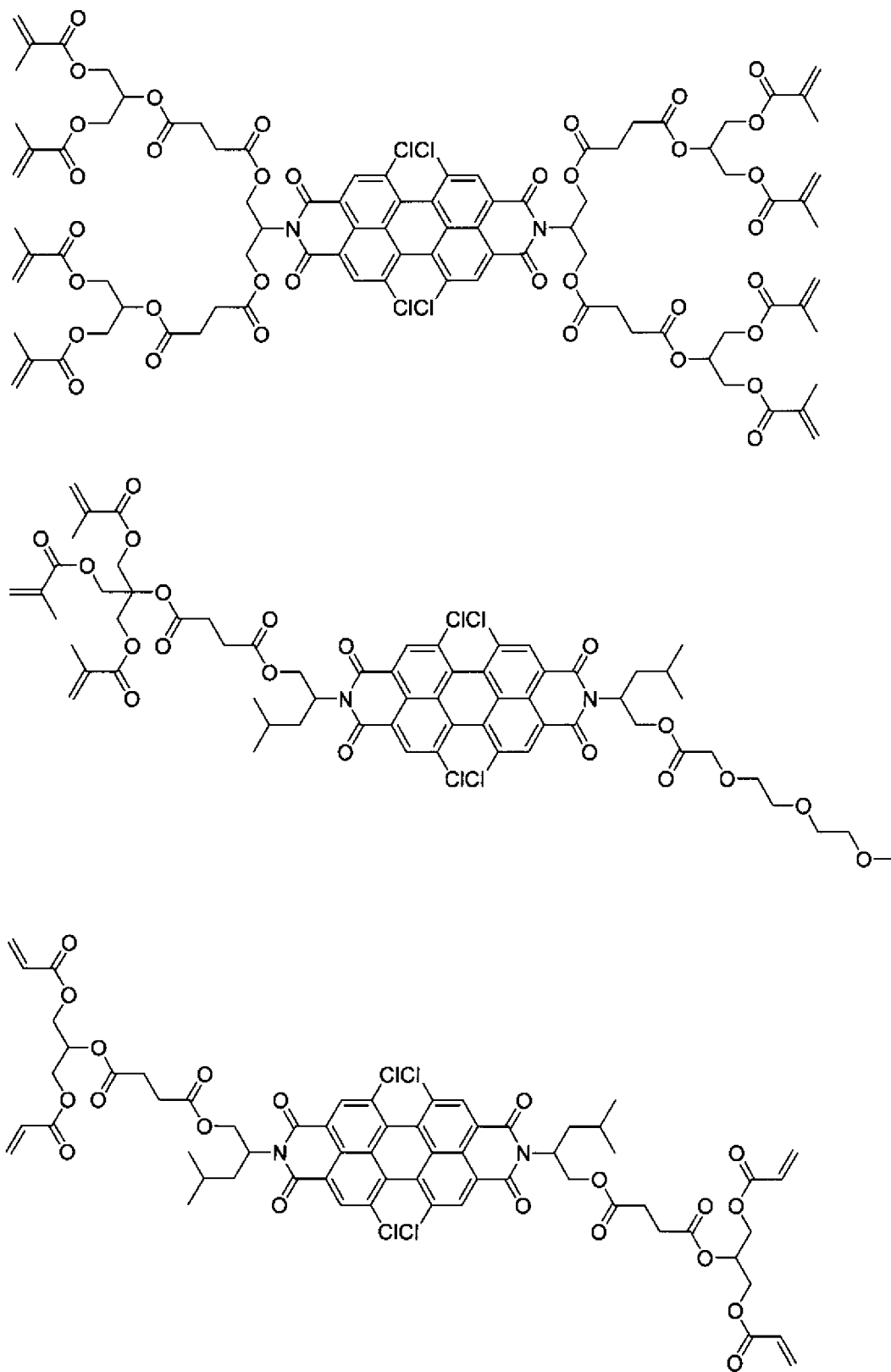
[0104] <具体例>

本発明の化合物としては、具体的には以下に例示するものが挙げられるが、何ら以下の化合物に限定されるものではない。

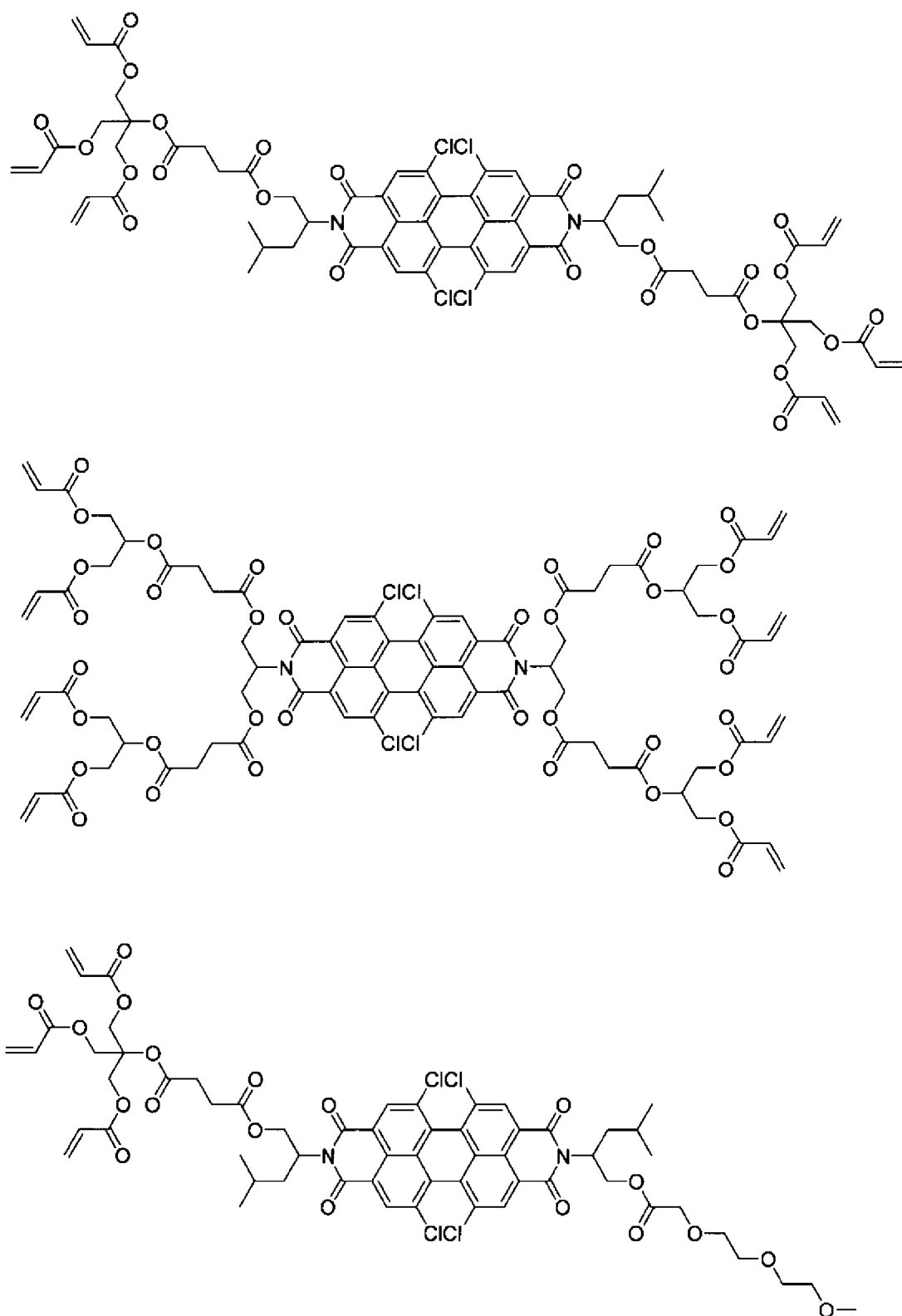
[0105] [化19]



[0106] [化20]

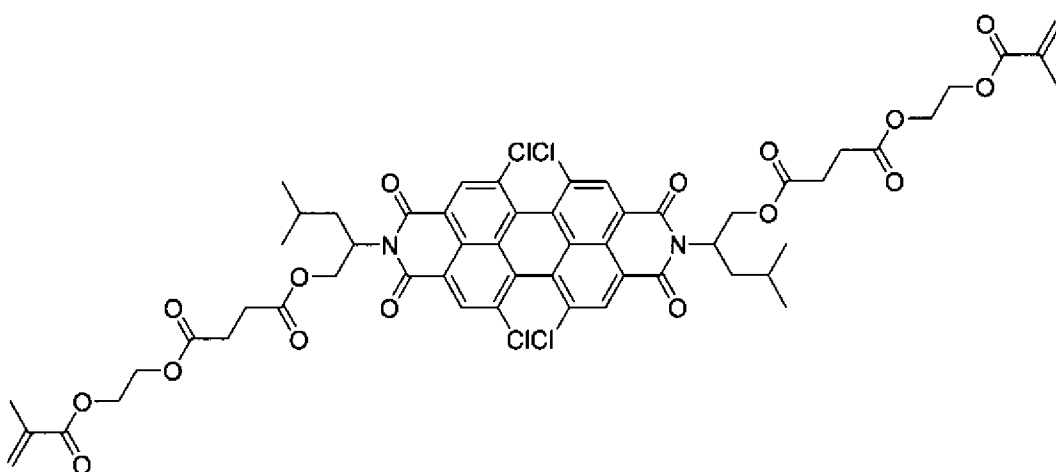
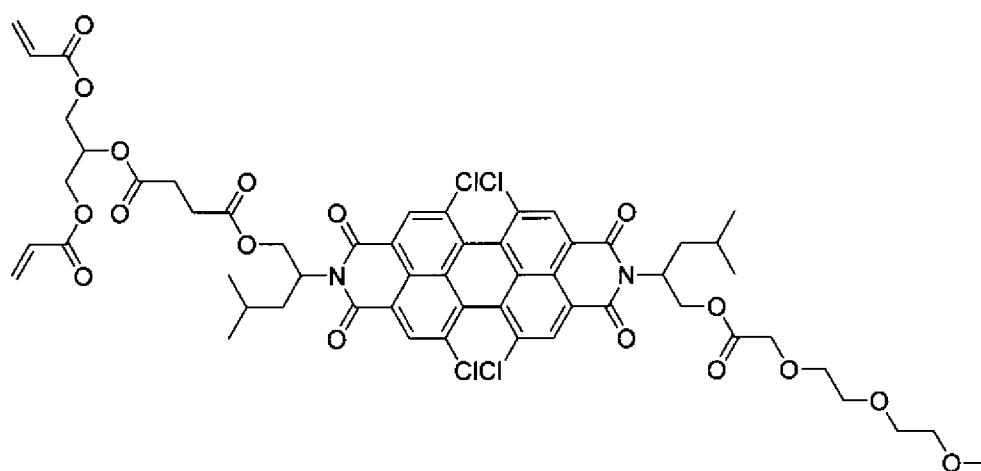
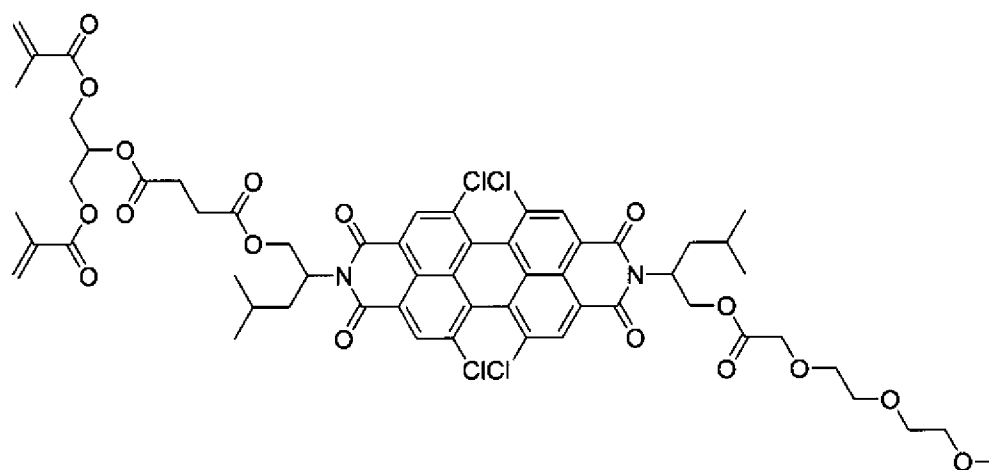


[0107] [化21]



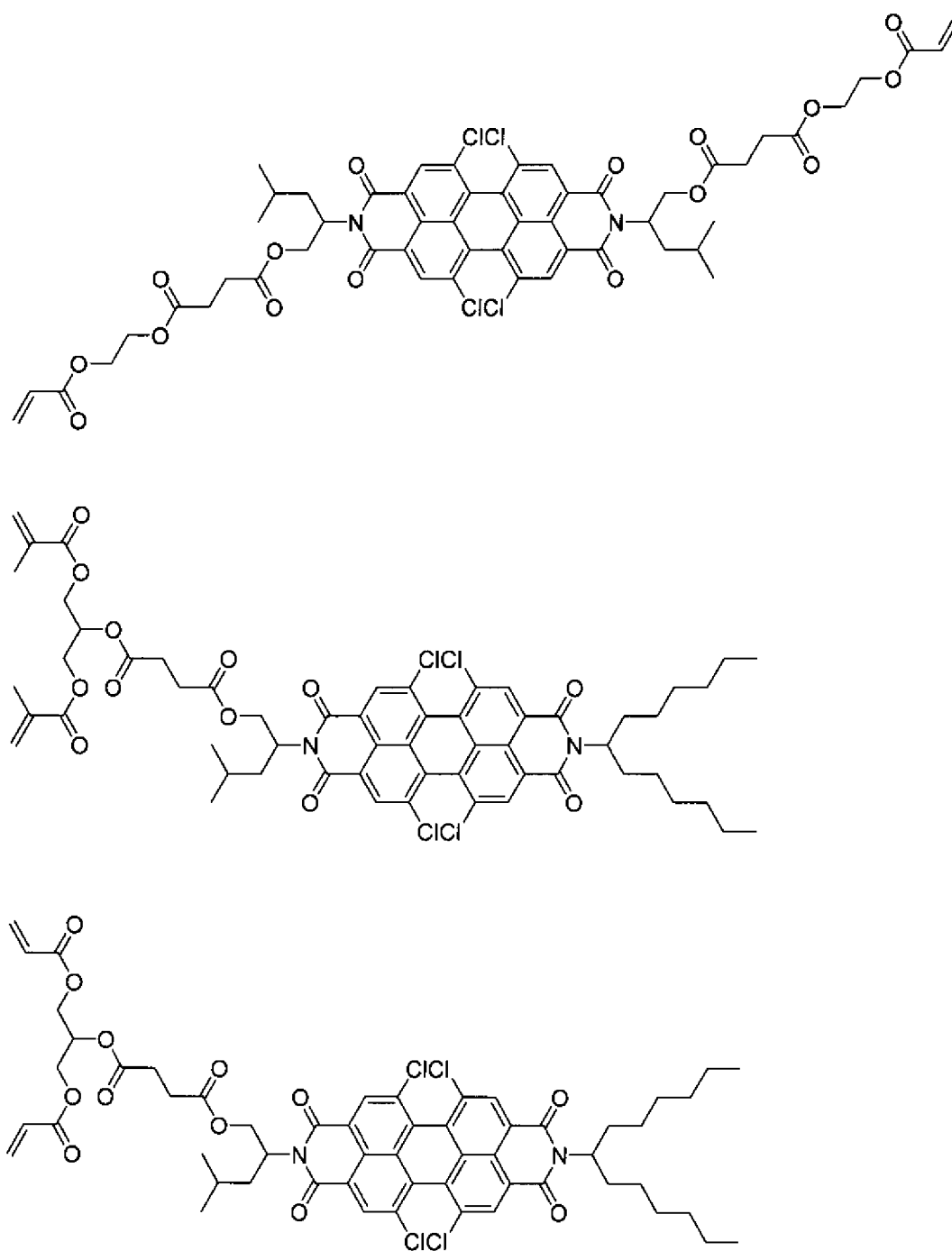
[0108]

[化22]



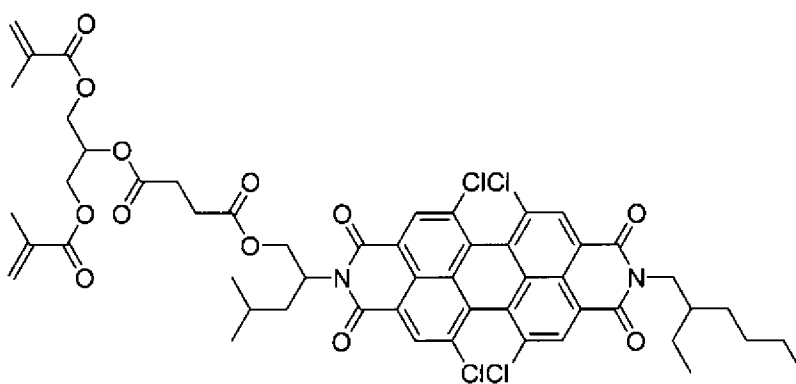
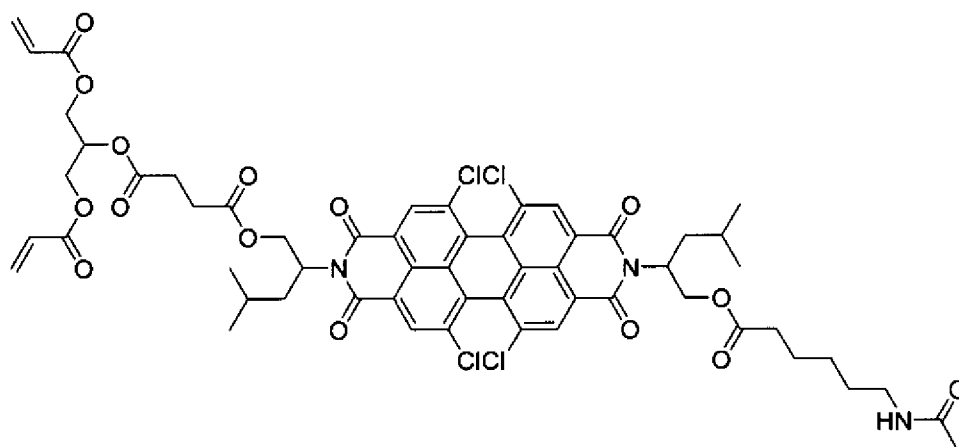
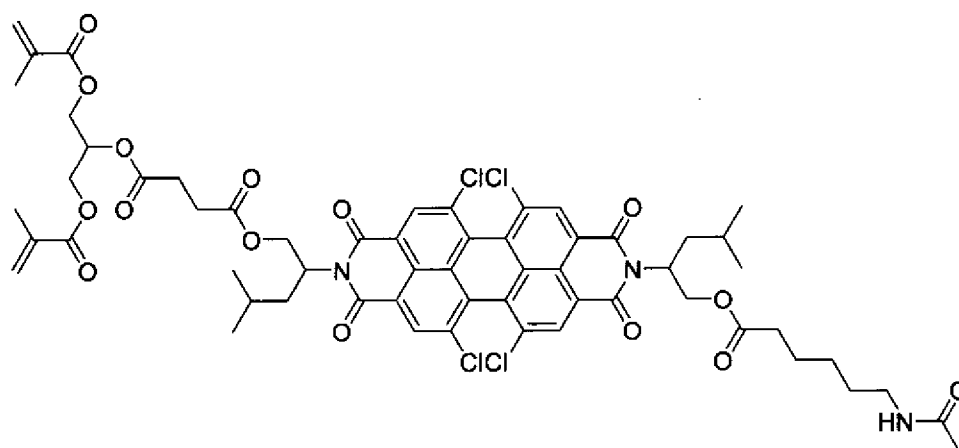
[0109]

[化23]



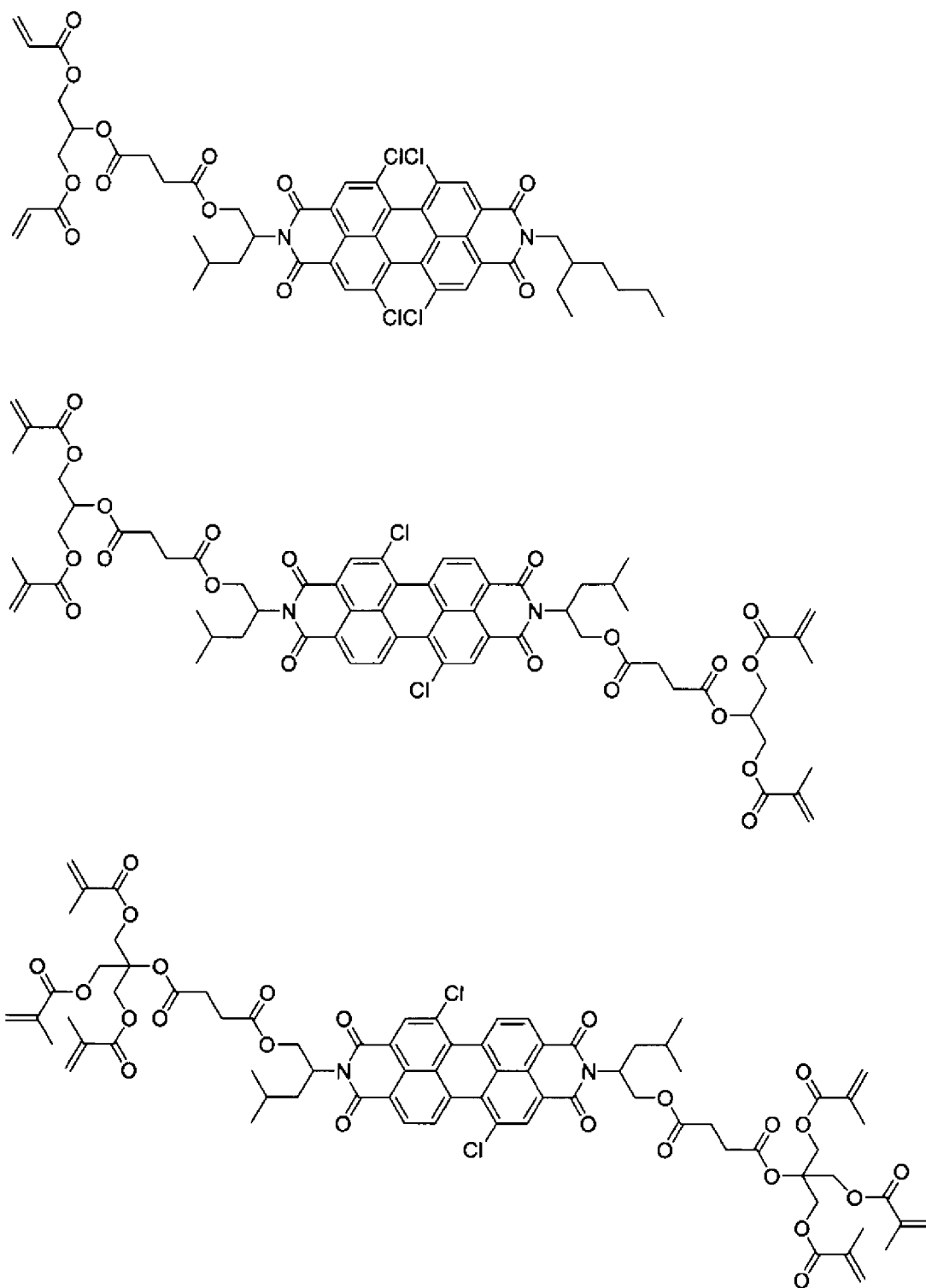
[0110]

[化24]



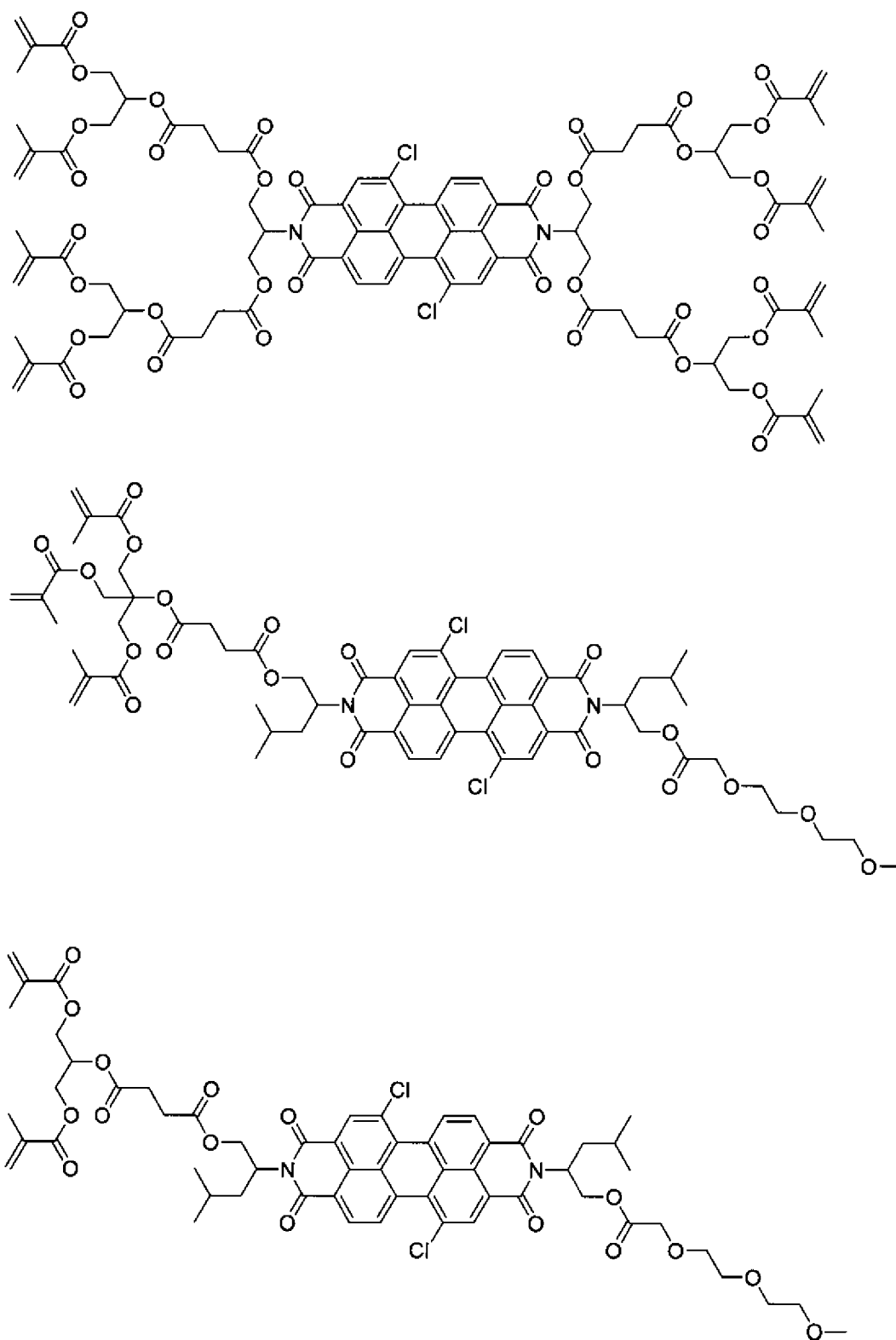
[0111]

[化25]

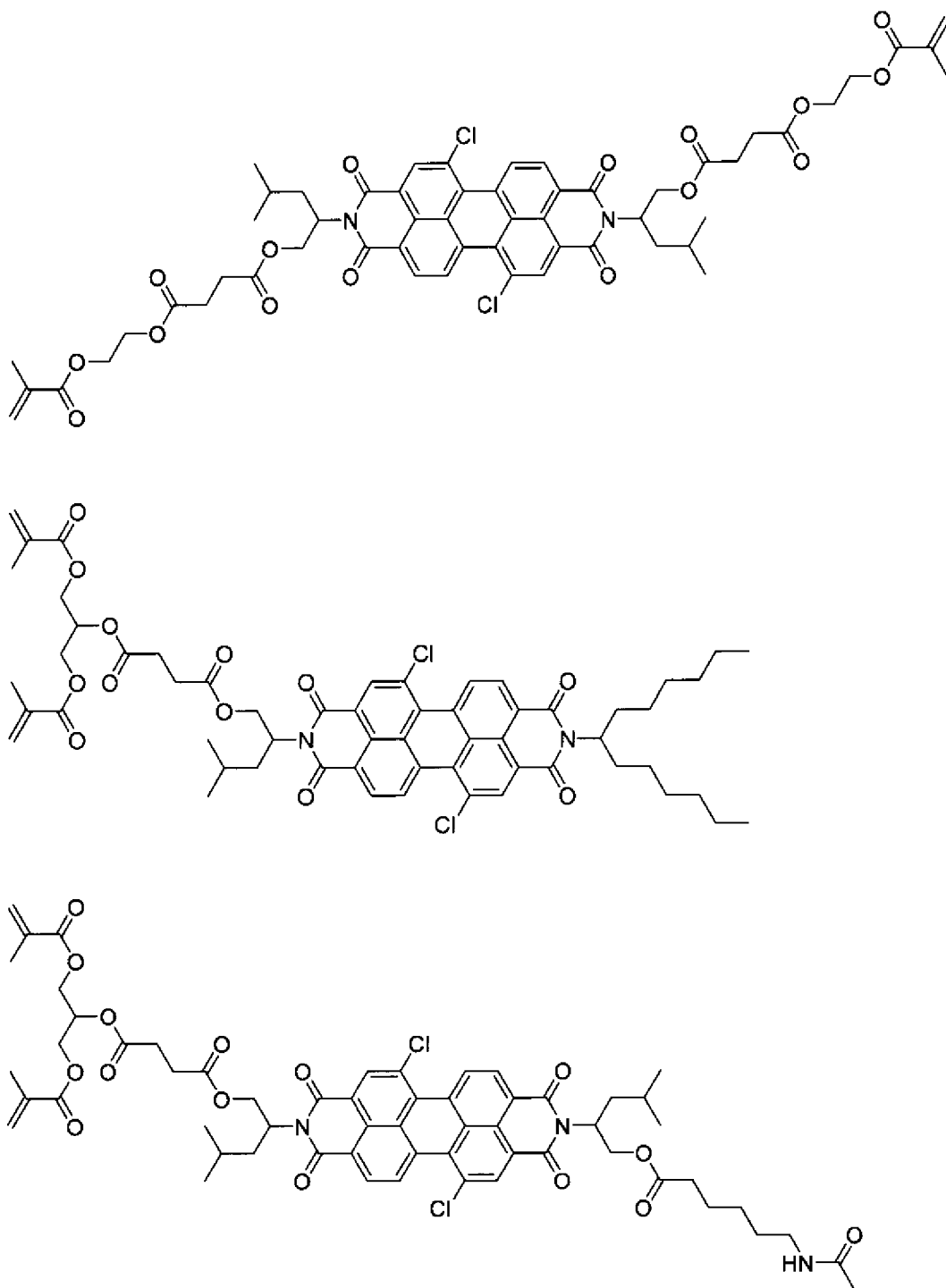


[0112]

[化26]

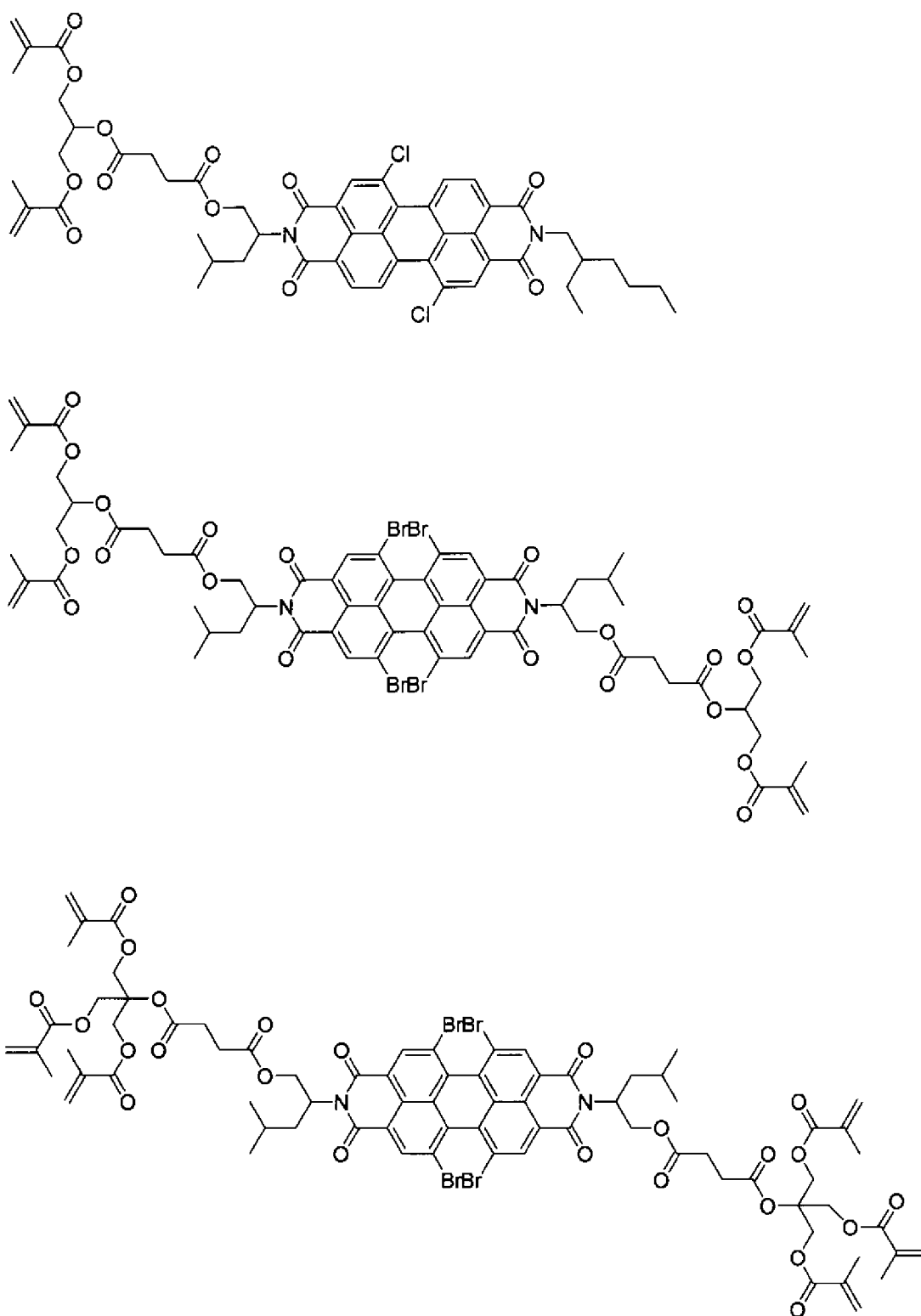


[0113] [化27]



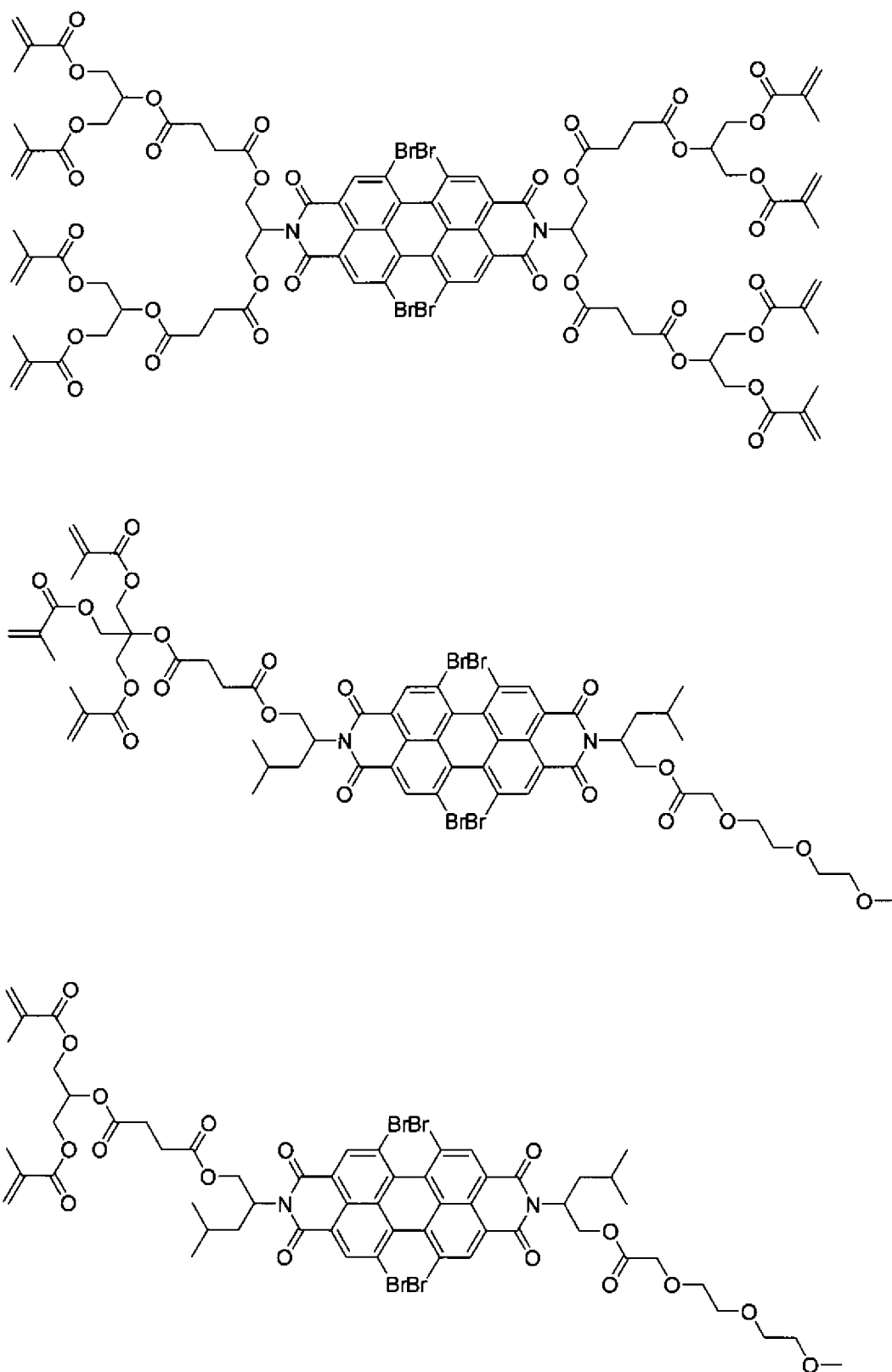
[0114]

[化28]

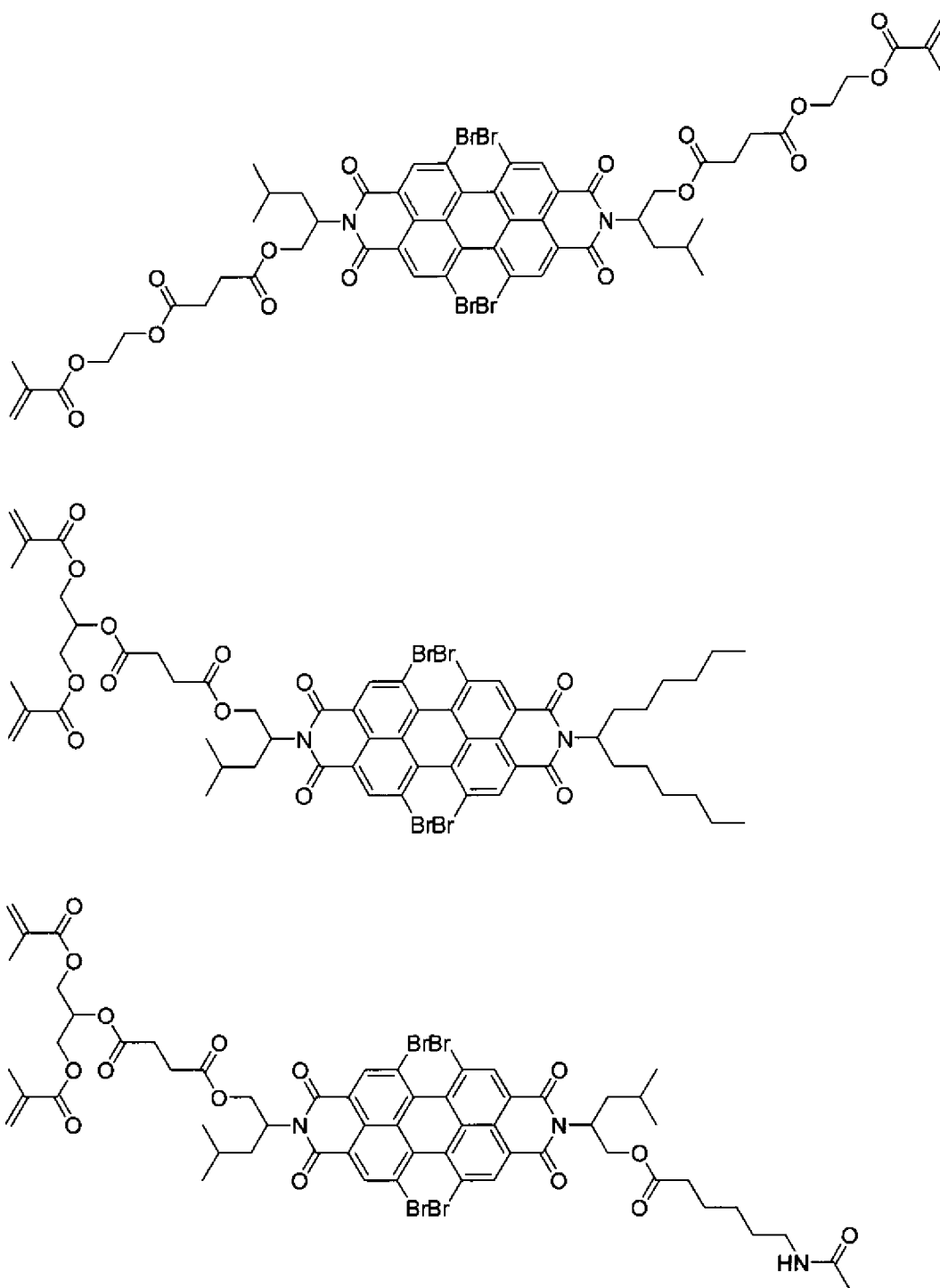


[0115]

[化29]

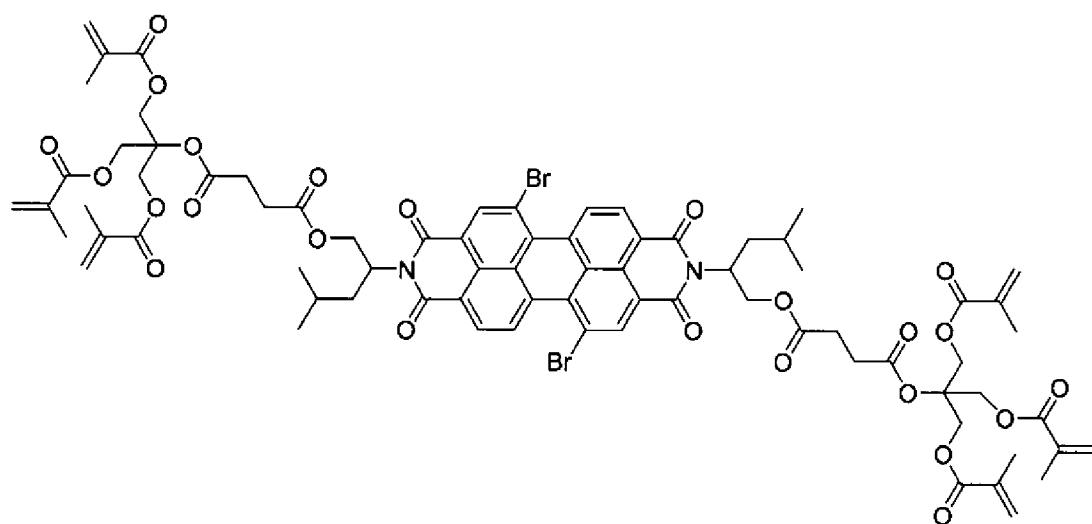
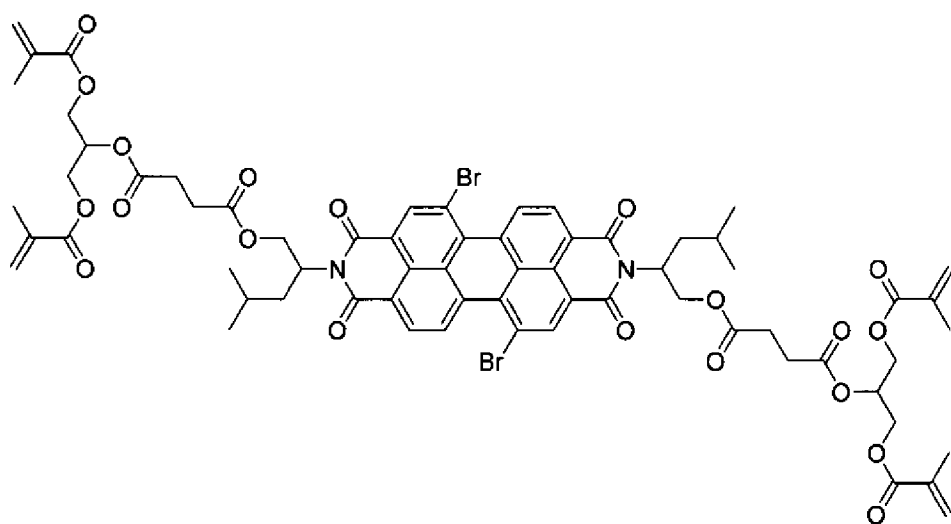
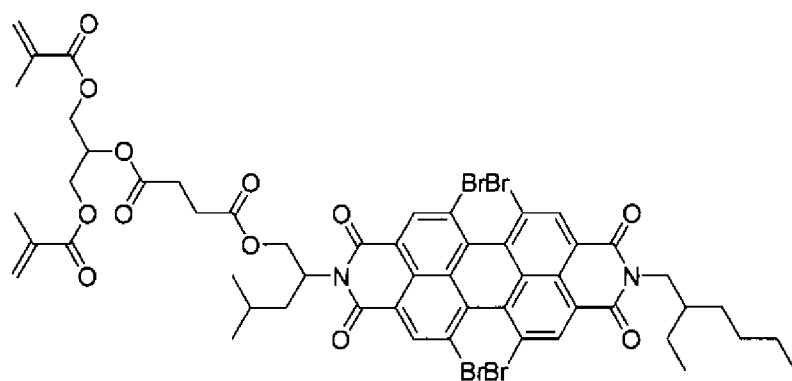


[0116] [化30]

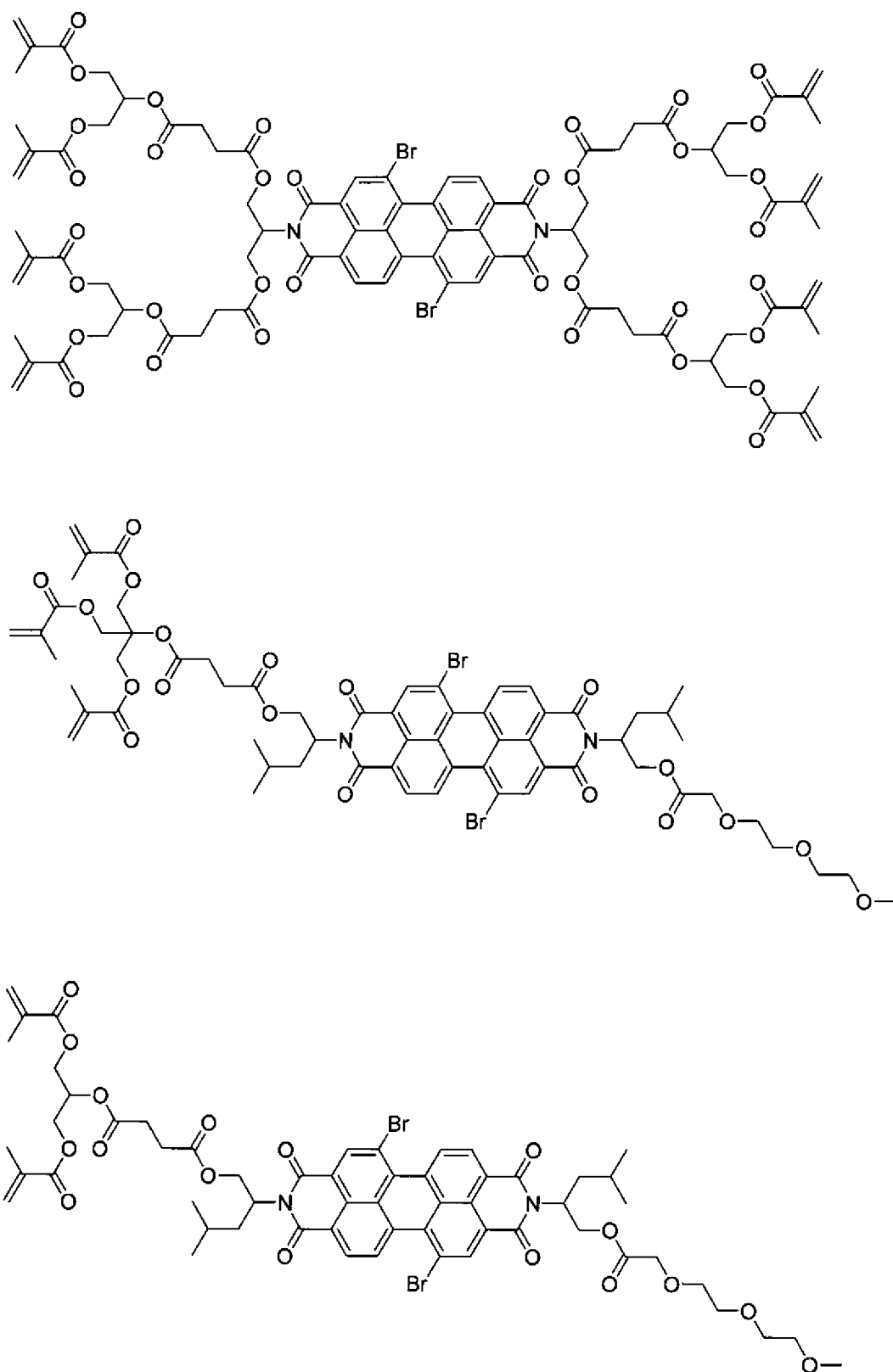


[0117]

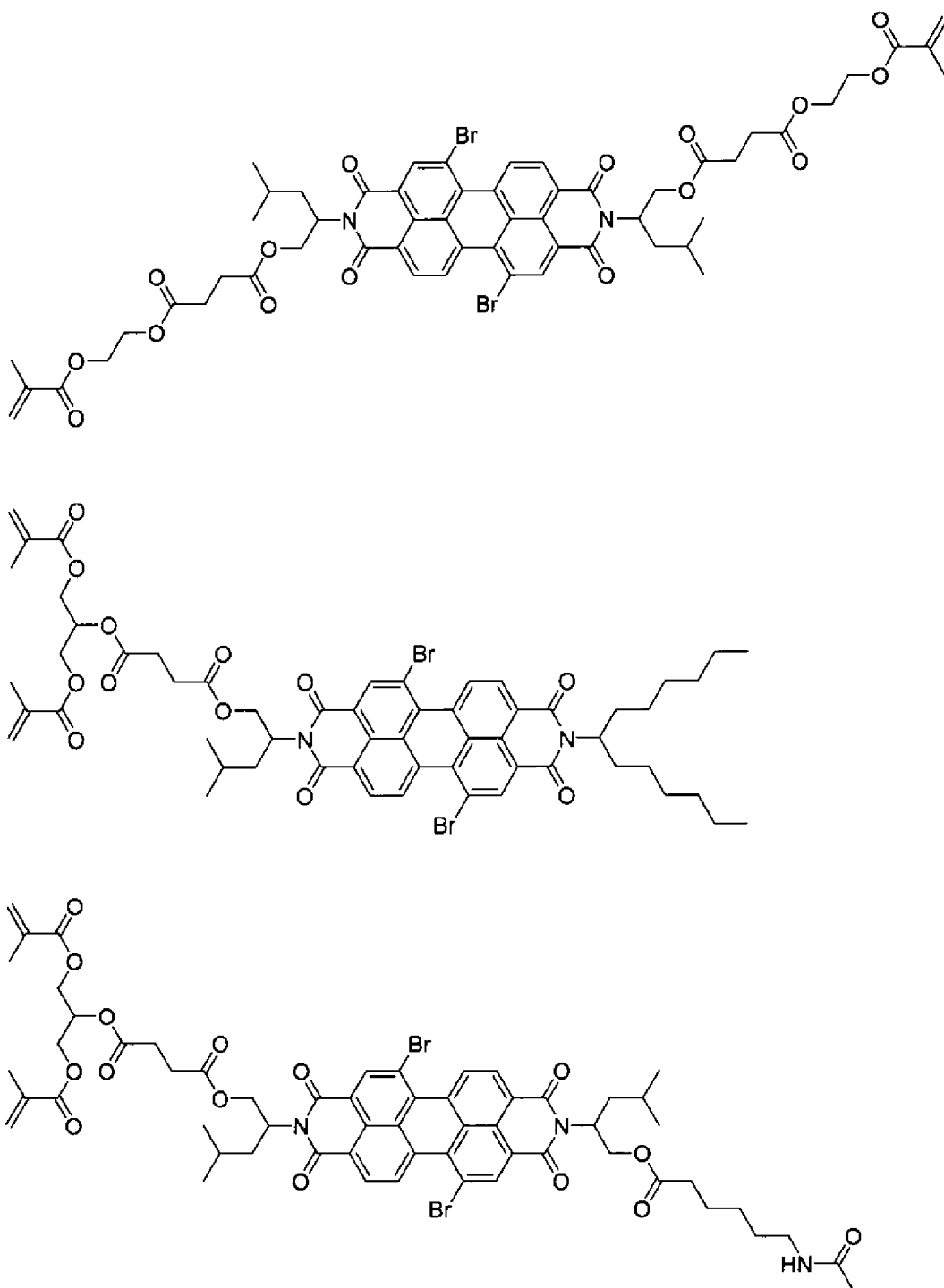
[化31]



[0118] [化32]

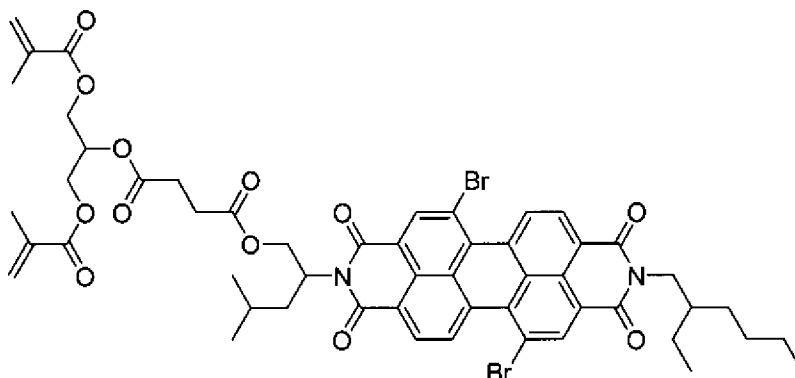


[0119] [化33]



[0120]

[化34]



[0121] <化合物の製造方法>

本発明の化合物は、例えば、後掲の実施例に記載する方法に準じて製造することができる。

[0122] <化合物の溶解性>

本発明の化合物は、有機溶媒、特にアルコール系溶媒やアルコール系溶媒を含有する混合溶媒に対する溶解性に優れるものであり、トルエンと2-プロパノールとの混合溶媒（トルエン30質量%、2-プロパノール70質量%）に対して3質量%以上、特に6質量%以上溶解することが好ましい。

[0123] <用途>

本発明の化合物は、その優れた電子輸送性と有機溶媒溶解性から、電子写真感光体の保護層形成材料として有用であるが、保護層形成材料に限らず、電子写真感光体の感光層形成材料及び下引き層形成材料、又は電子写真感光体用材料以外の用途、例えば有機電界発光素子用材料、有機熱電変換素子用材料等にも用いることができる。

[0124] 《組成物》

本発明の組成物（以下、「本組成物」とも称する。）は、上述した本発明の化合物を含むものであり、特に、電子写真感光体の保護層形成用塗布液の調製に用いる硬化性組成物として有用である。

以下に、電子写真感光体の保護層形成用塗布液の調製に用いる硬化性組成

物を例示して本組成物を説明するが、本組成物は何らこのような硬化性組成物に限定されるものではない。

[0125] この実施形態において、本組成物は、本発明の化合物を少なくとも含む電子輸送性化合物を含有し、必要に応じて電子輸送性骨格を有しない重合性化合物、電子供与性化合物、重合開始剤、無機粒子、その他の材料を含有する。

なお、本発明において、「組成物」とは溶媒を含有しない固形分のみの成分からなるものとする。

従って、以下に説明する本組成物 100 質量部中の本発明の化合物等の各成分の含有量は、本組成物を用いて形成される保護層の全質量 100 質量部中の各成分の含有量に該当する。

なお、保護層の全質量とは、硬化後の保護層についての全質量を意味し、これはすなわち、後述の保護層形成用塗布液中の固形分の全質量と一致する。

[0126] <電子輸送性化合物>

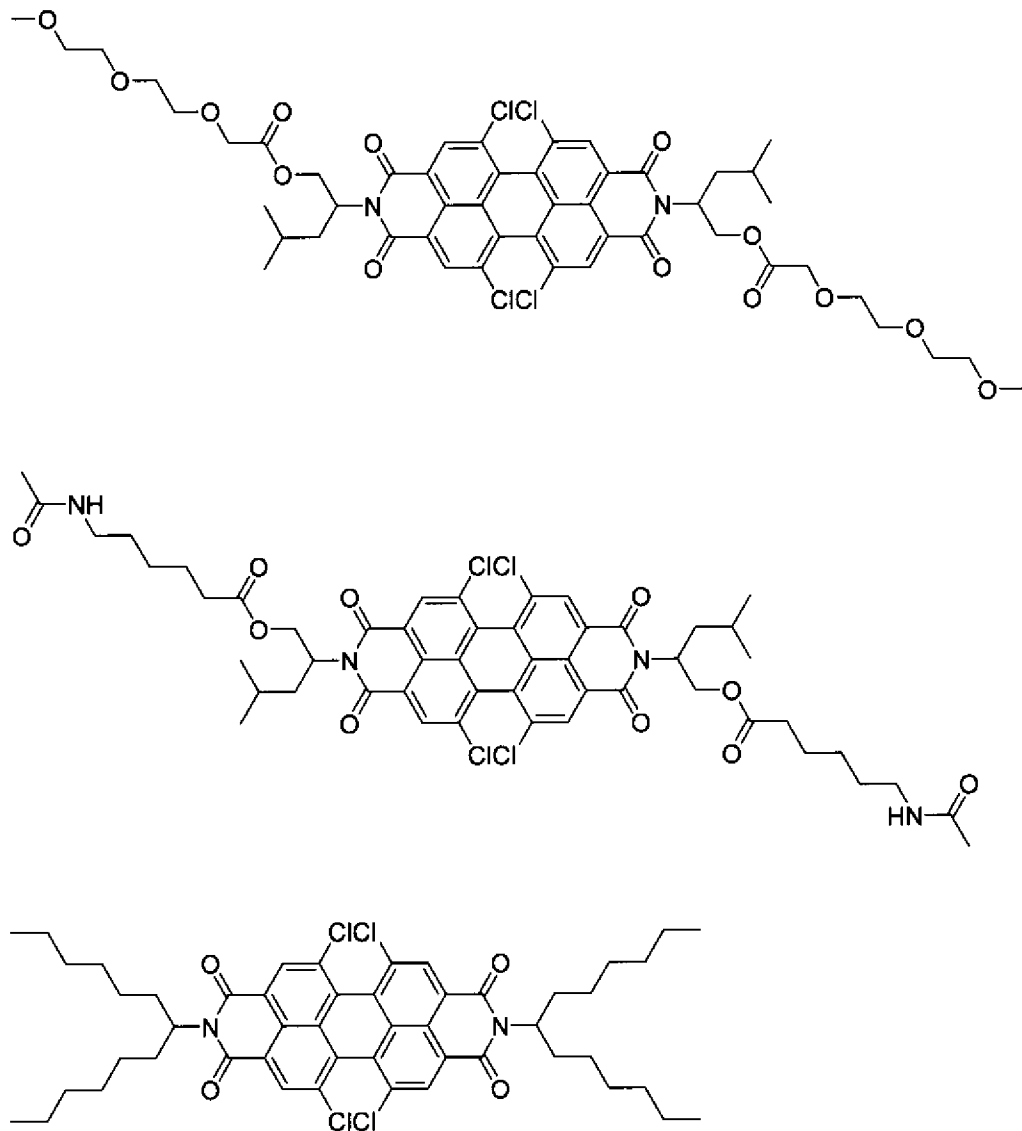
本組成物に含まれる電子輸送性化合物は、少なくとも本発明の化合物を含み、必要に応じて本発明の化合物以外の電子輸送性化合物を含有していてもよい。

本組成物には本発明の化合物の 1 種のみが含まれていてもよく、2 種以上が含まれていてもよい。

[0127] 本発明の化合物以外の電子輸送性化合物としては、以下に示すような化合物等が挙げられる。

[0128]

[化35]



[0129] 本発明の化合物以外の電子輸送性化合物についても、本発明の組成物中に1種のみが含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0130] 本組成物における電子輸送性化合物の含有量は、電子輸送性の観点から、本組成物の全質量100質量部に対して40質量部以上が好ましく、50質量部以上がより好ましく、60質量部以上がさらに好ましい。一方、保護層の硬度と弾性変形率の観点から、90質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、70質量部以下がさらに好ましい。

なお、本組成物が本発明の化合物以外の電子輸送性化合物を含有する場合、本発明の化合物による優れた溶媒溶解性を有効に得る観点から、本組成物における電子輸送性化合物の全質量 100 質量部に対して、本発明の化合物の含有量は 40 質量部以上が好ましく、50 質量部以上がより好ましく、60 質量部以上がさらに好ましく、100 質量部であってもよい。

[0131] <電子輸送性骨格を有しない重合性化合物>

本組成物は、電子輸送性骨格を有しない重合性化合物を含有していてもよい。

本発明の第一の実施形態に係る化合物の場合、ないし、本発明の第二の実施形態に係る化合物が重合性官能基を有する場合、それらは硬化性化合物の役割も兼ねることができる。このため、それらを用いた組成物は、電子輸送性骨格を有しない重合性化合物を含有していなくても、後述の方法により良好な硬化性で保護層を形成することができるが、本発明の化合物に加えて電子輸送性骨格を有しない重合性化合物を用いることで、形成される保護層の機械的強度をより一層十分に得ることができるようになる。

[0132] 電子輸送性骨格を有しない重合性化合物は、連鎖重合性官能基を有する化合物であればよい。中でも、ラジカル重合性官能基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーが好ましい。その中でも、架橋性を有する硬化性化合物、特に光硬化性化合物が好ましい。例えば、2 個以上のラジカル重合性官能基を有する硬化性化合物を挙げることができる。ラジカル重合性官能基を 1 個有する化合物を併用することもできる。

[0133] ラジカル重合性官能基としては、アクリロイル基（アクリロイルオキシ基を包含する）及びメタクリロイル基（メタクリロイルオキシ基を包含する）のいずれか、又は、これらの両方の基を挙げることができる。

[0134] 以下に、ラジカル重合性官能基を有する硬化性化合物として好ましい化合物を例示する。

アクリロイル基またはメタクリロイル基を有するモノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、トリメチロ

ールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、2, 2, 5, 5-テトラヒドロキシメチルシクロペンタノンテトラアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、PO変性ビスフェノールAジアクリレート、9, 9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、デカンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、デカンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート等が挙げられる。

[0135] また、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有するオリゴマー、ポリマーとして、例えば、ウレタンアクリレート、エステルアクリレート、アクリルアクリレート、エポキシアクリレート等を挙げることができる。その中でも、ウレタンアクリレート、エステルアクリレートが好ましく、その中でもエステルアクリレートがより好ましい。

[0136] 以上の化合物は、単独で用いることもできるし、又、2種類以上を併用することもできる。

[0137] 本組成物が、このような電子輸送性骨格を有しない重合性化合物を含有する場合、本組成物中の電子輸送性化合物に対する該重合性化合物の含有比率（質量比）は、電子輸送性の観点から、1.5以下が好ましく、1.0以下がより好ましく、0.75以下がさらに好ましい。一方、保護層の硬度と弾

性変形率の観点から、この含有比率（質量比）は0.2以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.4以上がさらに好ましい。

[0138] <電子供与性化合物>

本組成物は、更に電子供与性化合物を含有していてもよい。

[0139] 本発明において「電子供与性化合物」とは、保護層に電子を供与できる化合物の意味である。言い換えれば、「電子供与性化合物」とは、任意の機構によって保護層中の目的化合物（電子輸送性化合物）における電子移動時のエネルギー障壁（エネルギーバリア）を減少させ、目的化合物に電子注入を行うことができる化合物の意味である。前記機構としては、例えば、電子供与性化合物から目的化合物に直接電子を引き渡すのでもよく、電子供与性化合物と目的化合物が水素結合を形成することで電子を引き渡すのでもよく、電子供与性化合物と目的化合物が水素結合を形成することで電子移動時のエネルギー障壁（エネルギーバリア）を減少させ、感光層から移動してきた電子を保護層中に存在する目的化合物に注入してもよい。

[0140] 現在公知の電子供与性化合物として、例えばトリフェニルメタン、アクリジン、アミン、アミジン、アニリン、ピリジン、キサントゲン、ベンゾイミダゾール、グアニジン、ホスファゼンなどの構造を有する化合物などを挙げることができる。将来、このような作用が認められた化合物も包含する。

[0141] 上記の通り、電子供与性化合物としては、例えば、トリフェニルメタン、アクリジン、アミン、アミジン、アニリン、ピリジン、キサントゲン、ベンゾイミダゾール、グアニジン、ホスファゼンなどの構造を有する化合物を挙げることができる。その中でも、安定性の観点から、ベンゾイミダゾール構造またはグアニジン構造を有する化合物が好ましい。また、グアニジン構造としては、鎖状グアニジン構造と環状グアニジン構造のいずれも用いることができるが、安定性の観点から、環状グアニジン構造であることが好ましい。

[0142] 電子供与性化合物としては、分子中にヘテロ原子を1つ以上有する化合物であることが好ましく、その中でも、分子中に窒素原子（N原子）を1つ以上有する化合物であることがより好ましい。安定性の観点から、電子供与性

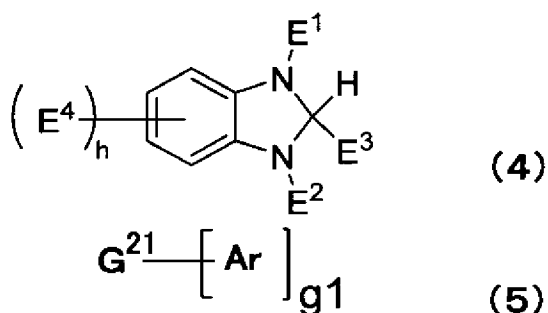
化合物の一分子中のヘテロ原子の数は、1つ以上が好ましく、2つ以上がより好ましく、3つ以上がさらに好ましい。また、電子供与能の観点から、電子供与性化合物の一分子中の窒素原子（N原子）の数は、1つ以上が好ましく、2つ以上がより好ましく、3つ以上がさらに好ましい。

また、電子供与性化合物としては、安定性の観点から、環状構造を1つ以上有する化合物であることが好ましい。

[0143] 前記電子供与性化合物は、下記式（4）又は下記式（5）で表される電子供与性化合物であるのが好ましい。

これらの電子供与性化合物は例えば室温以上に加熱されると活性化して、保護層に電子を供与することができる。具体的には、下記式（4）で表される電子供与性化合物は約80℃以上に加熱されると活性化して、保護層に電子を供与することができる。下記式（5）で表される電子供与性化合物は室温以上に加熱されると活性化して、保護層に電子を供与することができる。よって、例えば保護層を形成する際に紫外線照射に伴う温度上昇によってこれらの化合物は活性化して保護層に電子を供与することができる。

[0144] [化36]



[0145] 式（4）中、E¹～E⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいチオアルキル基、置換基を有していてもよいチオアリール基、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、置換基を有していてもよいヒドロキシ基、置換基を有していてもよい

いアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシルアミノ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいカルボキシ基、置換基を有していてもよいカルボキサミド基、置換基を有していてもよいカルボアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいスルホニル基、置換基を有していてもよいシアノ基、又は、置換基を有していてもよいニトロ基、又は、これら何れかの基の誘導体であるのが好ましい。

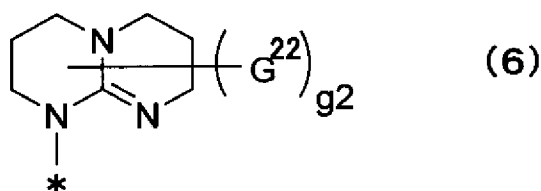
また、 $E^1 \sim E^4$ は互いに結合して環を形成してもよい。

[0146] 上記式(4)中、 h は0以上の整数であり、中でも安定性の観点から、2以下が好ましく、中でも1以下がより好ましく、中でも0がさらに好ましい。

[0147] 上記式(5)中、 g_1 は1以上の整数であり、中でも電気特性の観点から、4以下が好ましく、中でも3以下がより好ましく、中でも2以下がさらに好ましい。

[0148] 上記式(5)中、 A_r は下記式(6)で表されるものであるのが好ましい。

[0149] [化37]



[0150] 式(6)中、*は式(5)における G^{21} との結合を表す。

G^{22} は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であるのが好ましい。

[0151] 式(6)中、 g_2 は0以上の整数であり、中でも安定性の観点から、2以下が好ましく、中でも1以下がより好ましく、中でも0が最も好ましい。

[0152] 式(5)中の G^{21} は、置換基を有していてもよい炭化水素基であるのが好ましい。前記炭化水素基の炭素数としては、1以上が好ましく、3以上がよ

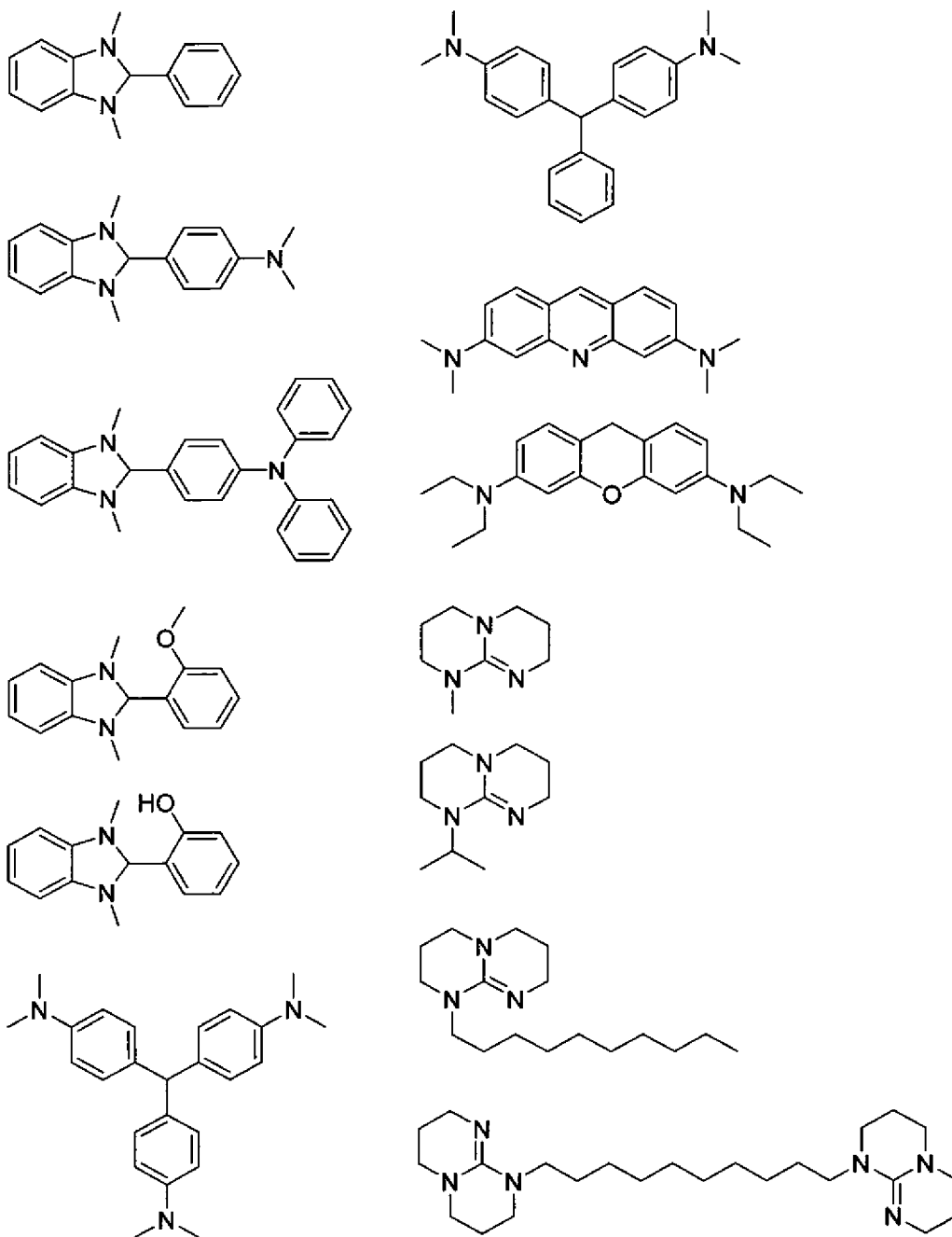
り好ましく、一方、12以下が好ましく、10以下がより好ましい。g1が1である場合、前記炭化水素基はアルキル基であることが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などを挙げることができる。g1が2である場合、前記炭化水素基はアルキレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基などを挙げることができる。

[0153] 本組成物における電子供与性化合物の含有量は、電気特性の観点から、本組成物の全質量100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1.0質量部以上がさらに好ましい。他方、電気特性の観点から、本組成物の全質量100質量部に対して25質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、5.0質量部以下がさらに好ましい。

[0154] 以下に、電子供与性化合物の具体例を示す。但し、これらに限定されるものではない。

[0155]

[化38]



[0156] これらの電子供与性化合物は1種のみが本組成物中に含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0157] <重合開始剤>

重合開始剤としては、熱重合開始剤、光重合開始剤等を挙げることができ

る。

熱重合開始剤としては、例えば、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイドなどの過酸化物系化合物、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)などのアゾ系化合物を挙げることができる。

[0158] 光重合開始剤は、ラジカル発生機構の違いにより、直接開裂型と水素引き抜き型に分類できる。

直接開裂型の光重合開始剤は、光エネルギーを吸収すると、分子内の共有結合の一部が開裂することでラジカルを発生する。一方、水素引き抜き型の光重合開始剤は、光エネルギーを吸収することで励起状態となった分子が、水素供与体から水素を引き抜くことでラジカルを発生する。

[0159] 直接開裂型の光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2-ベンゾイル-2-プロパノール、1-ベンゾイルシクロヘキサノール、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルフォリノプロピオフェノン、などのアセトフェノン系またはケタール系化合物、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、O-トシルベンゾイン、などのベンゾインエーテル系化合物、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキサイド、フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキサイド、リチウムフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フォスフォネート、などのアシルフォスフィンオキサイド系化合物を挙げることができる。

[0160] 水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-ベンゾイル安息香酸、2-ベンゾイル安息香酸、2-ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイル蟻酸メチル、ベンジル、p-アニシル、2-ベンゾイルナフタレン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、1, 4-ジベンゾイルベンゼン、などのベンゾフェノン系化合物、2-エチルアントラキノン、2-イソプロピルチオキサン

トン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、などのアントラキノン系またはチオキサントン系化合物等を挙げることができる。

その他の光重合開始剤としては、例えば、カンファークイノン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、アクリジン系化合物、トリアジン系化合物、イミダゾール系化合物、を挙げることができる。

[0161] 光重合開始剤は、効率的に光エネルギーを吸収してラジカルを発生させるために、光照射に用いられる光源の波長領域に、吸収波長を有することが好ましい。その中でも、比較的長波長側に吸収波長を有する、アシルフォスフィンオキサイド系化合物を含有することが好ましい。

また、硬化性を補う観点から、アシルフォスフィンオキサイド系化合物と水素引き抜き型開始剤を併用することがさらに好ましい。この際、アシルフォスフィンオキサイド系化合物に対する水素引き抜き型開始剤の含有割合は、特に限定されるものではない。表面硬化性を補う観点から、アシルフォスフィンオキサイド系化合物1質量部に対し、0.1質量部以上が好ましく、内部硬化性を維持する観点から、5質量部以下が好ましい。

[0162] また、光重合促進効果を有するものを、単独または上記光重合開始剤と併用して用いることもできる。光重合促進効果を有するものとしては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノンなどを挙げることができる。

[0163] 重合開始剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性を有する総含有物100質量部に対し、0.5~40質量部、好ましくは1~20質量部である。

なお、前記ラジカル重合性を有する総含有物には、本発明の化合物及び前記電子輸送性骨格を有しない重合性化合物を含む。

[0164] <無機粒子>

本組成物は、形成される保護層に強露光特性や機械的強度を向上させる観点、ないし電荷輸送能を付与する観点から、無機粒子を含有させてもよい。但し、無機粒子は本発明の組成物の必須成分ではない。

本発明では、本発明の化合物を用いることにより、無機粒子を含有させなくてもよく、機械的強度に優れた保護層を形成することができる。

[0165] 当該無機粒子としては、例えば、金属粉末、金属酸化物、金属フッ化物、チタン酸カリウム、窒化硼素などが挙げられ、通常、電子写真感光体に使用可能な如何なる無機粒子も使用することができる。

無機粒子は、一種類の粒子のみを用いてもよいし、複数の種類の粒子を混合して用いてもよい。

[0166] <その他の材料>

本組成物、必要に応じて、上記以外の他の材料を含んでいてもよい。他の材料としては、例えば、安定剤（熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤など）、分散剤、帯電防止剤、着色剤、潤滑剤などを挙げることができる。これらは適宜1種単独で、または2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いることができる。

[0167] <<電子写真感光体>>

本発明の実施形態の一例に係る電子写真感光体（以下、「本電子写真感光体」とも称する）は、導電性支持体上に、少なくとも感光層と保護層とを順次備えた電子写真感光体であって、保護層が本発明の化合物の重合体を含有するものである。

[0168] 本電子写真感光体は、感光層及び保護層以外の層を有することは任意に可能である。

また、本電子写真感光体の帯電方式は、感光体表面を負電荷に帯電させる負帯電方式、感光体表面を正電荷に帯電させる正帯電方式のいずれであってもよい。中でも、保護層に電子輸送性を求める観点から、正帯電方式の方が本発明の効果をより一層享受できると考えられるため、正帯電方式であるこ

とが好ましい。

[0169] 本電子写真感光体においては、導電性支持体とは反対側が、上側又は表面側となり、導電性支持体側が、下側又は裏面側となる。

[0170] <保護層>

本電子写真感光体が有する保護層（以下、「本保護層」とも称する。）は、本発明の第一の実施形態に係る化合物を用いた場合、本発明の第一の実施形態に係る化合物の重合体を含有する。本保護層は本発明の第一の実施形態に係る化合物の重合体を含有することで、優れた電子輸送性を有し、電気特性に優れた感光体とすることができると共に、感光体の保護効果にも優れる。

本保護層は、本発明の第二の実施形態に係る化合物を用いた場合、本発明の第二の実施形態に係る化合物を有する。本保護層は、本発明の第二の実施形態に係る化合物を有することで優れた電子輸送性を有する。

本発明の第二の実施形態に係る化合物が重合性官能基を有する場合、本発明の第二の実施形態に係る化合物を用いた本保護層は、本発明の第二の実施形態に係る化合物の重合体を含有する。本保護層が、本発明の第二の実施形態に係る化合物の重合体を含有することで、優れた電子輸送性を有し、電気特性に優れた感光体とすることができると共に、感光体の保護効果にも優れる。

[0171] 本発明の化合物が前述の重合性官能基を有することで、本発明の化合物は、以下に説明する保護層の形成工程で重合し、重合体となって機械的強度に優れた保護層を形成することができる。このとき、重合体としては、本発明の化合物同士で重合した重合体であってもよく、保護層中に電子輸送性骨格を有しない重合性化合物を含む場合にはそれと本発明の化合物とが重合した共重合体であってもよい。

[0172] 本保護層は、本発明の化合物による効果がより有効に得られる観点から、最表層、すなわち導電性支持体と反対側に位置する最表層であるのが好ましい。但し、本保護層は必ずしも最表層でなくても、本発明の効果を享受する

ことができる。例えば感光体の最表層に、何らかの偏析層が存在する場合など、本保護層が最表層でなくても効果を享受できる。

[0173] 本保護層は、好ましくは、前述の本組成物により形成される。

以下に、本組成物を用いた本保護層の形成方法について説明する。

[0174] (保護層形成用塗布液)

本保護層は、前述の本組成物、即ち、本発明の化合物を含む電子輸送性化合物を含有し、必要に応じて電子輸送性骨格を有しない重合性化合物、電子供与性化合物、重合開始剤、無機粒子、その他の材料を含有する硬化性の組成物を、溶媒に溶解した塗布液または分散媒に分散した塗布液（以下、「本保護層形成用塗布液」とも称する）を本感光層上に塗布し、硬化することにより形成することができる。

[0175] 本保護層形成用塗布液における本発明の化合物を含む電子輸送性化合物の含有量は、保護層の膜均一性と溶解性の観点から、溶媒 100 質量部に対して 30 質量部以下が好ましく、20 質量部以下がより好ましく、10 質量部以下がさらに好ましい。

本保護層形成用塗布液中の硬化性化合物、即ち、本発明の化合物と電子輸送性骨格を有しない重合性化合物との合計の含有量は、残留電位の観点から、溶媒 100 質量部に対して 30 質量部以下が好ましく、20 質量部以下がより好ましく、10 質量部がさらに好ましい。一方、保護層の硬度と弾性変形率の観点から、0.5 質量部以上が好ましく、1.0 質量部以上がより好ましく、1.5 質量部以上がさらに好ましい。

[0176] 本保護層形成用塗布液中の他の成分、即ち、本組成物に含まれる上記電子輸送性化合物、硬化性化合物以外の成分の含有量は、前述の本組成物中の各成分の含有量に準ずる。

[0177] 本保護層形成用塗布液に用いる溶媒としては、例えば有機溶媒を用いることができる。

前記有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-

ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類；ギ酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素類；n-ブチルアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の含窒素化合物類；アセトニトリル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤類等を挙げることができる。これらの中から任意の組み合わせ及び任意の割合の混合溶媒を用いることもできる。その中でも、溶解性及び塗布性の観点から、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、非プロトン性極性溶剤類が好ましく、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類がより好ましく、アルコール類、エーテル類がさらに好ましく、アルコール類が最も好ましい。

[0178] また、単独では本電子写真感光体の保護層に用いる電子輸送性化合物を溶解しない有機溶媒であっても、例えば、上記の有機溶媒との混合溶媒とすることで溶解可能であれば、使用することができる。一般に、混合溶媒を用いた方が塗布ムラを少なくすることができる。後述の塗布方法において浸漬塗布法を用いる場合、下層を溶解しない溶媒を選択することが好ましい。この観点から、アルコール類を含有させることが特に好ましい。

[0179] 本保護層形成用塗布液に用いる溶媒と、固形分の量比は、保護層形成用塗布液の塗布方法により異なり、適用する塗布方法において均一な塗膜が形成されるように適宜変更して用いればよい。

[0180] (本保護層形成用塗布液の塗布方法)

本保護層を形成するための本保護層形成用塗布液の塗布方法は特に限定されず、例えば、スプレー塗布法、スパイラル塗布法、リング塗布法、浸漬塗布法等を挙げることができる。

[0181] 上記塗布法により塗布膜を形成した後、塗膜を乾燥させる。この際、必要且つ十分な乾燥が得られれば、乾燥の温度、時間は問わない。ただし、感光層塗布後に風乾のみで保護層の塗布を行った場合は、後述する感光層の形成方法に記載の方法で十分な乾燥を行うことが好ましい。

[0182] (本保護層の硬化方法)

本保護層は、本保護層形成用塗布液を塗布後、外部からエネルギーを与えて硬化させて形成することができる。このとき用いられる外部エネルギーとしては熱、光、放射線を挙げることができる。

[0183] 熱のエネルギーを加える方法としては、空気、窒素などの気体、蒸気、あるいは各種熱媒体、赤外線、電磁波を用いた加熱方法を挙げることができる。また、該加熱は、塗工表面側あるいは支持体側から行うことができる。加熱温度は100℃以上170℃以下が好ましい。

[0184] 光のエネルギーとしては、主に紫外光(UV)に発光波長をもつ高圧水銀灯や、メタルハライドランプ、無電極ランプバルブ、発光ダイオードなどのUV照射光源を利用することができる。また、重合性化合物や光重合開始剤の吸収波長に合わせて可視光光源の選択も可能である。

[0185] 光照射量は、硬化性の観点から、10J/cm²以上が好ましく、15J/cm²以上がより好ましく、20J/cm²以上がさらに好ましい。また、電気特性の観点から、400J/cm²以下が好ましく、200J/cm²以下がより好ましく、150J/cm²以下がさらに好ましい。

他方、放射線のエネルギーとしては、電子線(EB)を用いるものを挙げることができる。

[0186] これらのエネルギーの中で、反応速度制御の容易さ、装置の簡便さ、ポッドライフの長さの観点から、光のエネルギーを用いたものが好ましい。

[0187] 該保護層を硬化した後、残留応力の緩和、残留ラジカルの緩和、電気特性改良の観点から、加熱工程を加えてもよい。加熱温度としては、好ましくは60℃以上、より好ましくは100℃以上であり、好ましくは200℃以下、より好ましくは150℃以下である。

[0188] (層厚)

本保護層の厚さは、耐摩耗性の観点から、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、中でも $1\ \mu\text{m}$ 以上であるのがさらに好ましい。他方、電気特性の観点から、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、中でも $4\ \mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

また、同様の観点から、本保護層の厚さは、本感光層の厚さに対して $1/50$ 以上であるのが好ましく、中でも $1/40$ 以上であるのがより好ましく、その中でも $1/30$ 以上であるのがさらに好ましい。他方、 $1/5$ 以下であるのが好ましく、中でも $1/10$ 以下であるのがより好ましく、その中でも $1/20$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0189] <感光層>

本電子写真感光体における感光層（以下、「本感光層」とも称する）は、少なくとも電荷発生物質（CGM）および電荷輸送物質を含有する層であればよい。

[0190] 本感光層は、同一層内に、電荷発生物質、電荷輸送物質をともに含有する単層型感光層であってもよいし、また、電荷発生層と電荷輸送層とに分離された積層型感光層であってもよい。

[0191] <単層型感光層>

本感光層が単層型感光層の場合、少なくとも、電荷発生物質（CGM）、正孔輸送物質（HTM）及び電子輸送物質（ETM）と、バインダー樹脂とを同一層内に含有するのが好ましい。

[0192] (電荷発生物質)

本感光層に用いる電荷発生物質（CGM）としては、例えば、無機系光導電材料や有機顔料などの各種光導電材料が使用できる。中でも、特に有機顔料が好ましく、更に、フタロシアニン顔料、アゾ顔料がより好ましい。

[0193] 特に、電荷発生物質としてフタロシアニン顔料を用いる場合、A型、B型、D型等のチタニルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン等が好適である。

[0194] またアゾ顔料を使用する場合には、各種公知のビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料が好適に用いられる。

[0195] また、電荷発生物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0196] さらに、単層型感光層内の電荷発生物質の量は、感度の観点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。また、感度及び帯電性の観点から、50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

[0197] (電荷輸送物質)

電荷輸送物質は、主に正孔輸送能を有する正孔輸送物質と、主に電子輸送能を有する電子輸送物質に分類される。但し、本感光層が単層型感光層である場合は、少なくとも正孔輸送物質及び電子輸送物質を同一層内に含有するのが好ましい。

[0198] (正孔輸送物質)

正孔輸送物質 (H T M) は、公知の材料の中から選択して用いることができる。例えば、カルバゾール誘導体、インドール誘導体、イミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾフラン誘導体等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体及びエナミン誘導体並びにこれらの化合物の複数種が結合したもの、及びこれらの化合物からなる基を主鎖若しくは側鎖に有する重合体等の電子供与性物質等を挙げることができる。

[0199] これらの中でも、カルバゾール誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体及びエナミン誘導体並びにこれらの化合物の複数種が結合したものが好ましく、アリールアミン誘導体、エナミン誘導体がより好ましい。

[0200] 正孔輸送物質は、1種のみを単独で用いてもよく、また2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

[0201] 単層型感光層内の正孔輸送物質の量は、正孔輸送性の観点から、本感光層の全体100質量%に対して20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、溶解性の観点から、55質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましい。

[0202] (電子輸送物質)

電子輸送物質(ETM)は、公知の材料の中から選択して用いることができる。例えば、2,4,7-トリニトロフルオレノン等の芳香族ニトロ化合物、テトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物、ジフェノキノン等のキノン化合物等の電子吸引性物質や、公知の環状ケトン化合物やペリレン顔料(ペリレン誘導体)などを挙げることができる。これらの中でも、電気特性の観点から、キノン化合物、ペリレン顔料(ペリレン誘導体)が好ましく、キノン化合物がより好ましい。

前記キノン化合物の中でも、電気特性の観点から、ジフェノキノン又はジナフチルキノンが好ましい。その中でも、ジナフチルキノンがより好ましい。

[0203] 電子輸送物質は、1種のみを単独で用いてもよく、また2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いてもよい。

[0204] 単層型感光層内の電子輸送物質の量は、電子輸送性の観点から、本感光層の全体100質量%に対して15質量%以上が好ましく、25質量%以上がより好ましい。また、溶解性の観点から、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

[0205] (バインダー樹脂)

本感光層に用いるバインダー樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体またはその共重合体；ビニルアルコール樹脂；ポリビニルブチラル樹脂；ポリビニルホルマール樹脂；部分変性ポリビニルアセタール樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリアミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；ポリエステルカーボネート樹脂；ポリイミド樹脂；フェノキシ樹脂；エポ

キシ樹脂；シリコン樹脂；及びこれらの部分的架橋硬化物を挙げることができる。また上記樹脂は珪素試薬等で修飾されていてもよい。またこれらは1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いることもできる。

[0206] (その他の物質)

上記材料以外にも、本感光層中には、成膜性、可撓性、塗布性、耐汚染性、耐ガス性、耐光性等を向上させるために周知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤などの添加物を含有させてもよい。また、本感光層には、必要に応じて増感剤、染料、顔料（但し、前記した電荷発生物質、正孔輸送物質、電子輸送物質であるものを除く）、界面活性剤等の各種添加剤を含んでもよい。界面活性剤の例としては、シリコンオイル、フッ素系化合物などを挙げることができる。本発明では、これらを適宜、1種単独で、または2種以上を任意の比率及び組み合わせで用いることができる。

[0207] また、感光層表面の摩擦抵抗を軽減する目的で、本感光層にフッ素系樹脂、シリコン樹脂等を含んでもよく、これらの樹脂からなる粒子や酸化アルミニウム等の無機化合物の粒子を含有させてもよい。

[0208] (層厚)

本感光層が単層型感光層の場合、本感光層の厚さは、耐絶縁破壊性の観点から、 $20\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、中でも $25\mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましい。他方、電気特性の観点から、 $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、中でも $40\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0209] <積層型感光層>

本電子写真感光体が積層型感光層である場合、例えば電荷発生物質（CGM）を含有する電荷発生層（CGL）上に、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層（CTL）を積層してなる構成を挙げることができる。この際、電荷発生層（CGL）及び電荷輸送層（CTL）以外の他の層を備えることも可能である。

[0210] (電荷発生層 (CGL))

電荷発生層 (CGL) は、通常、電荷発生物質 (CGM) とバインダー樹脂を含有する。

電荷発生物質 (CGM) 及びバインダー樹脂は、上記単層型感光層で説明したものと同様である。

[0211] 電荷発生層は、電荷発生物質及びバインダー樹脂のほかに、必要に応じて、他の成分を含有することができる。例えば、公知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤、充填剤等の添加物を含有させてもよい。

[0212] 電荷発生層において、電荷発生物質の比率が高過ぎると、電荷発生物質の凝集等により塗布液の安定性が低下するおそれがある一方で、電荷発生物質の比率が低過ぎると、感光体としての感度の低下を招くおそれがあるため、電荷発生物質の配合比 (質量) は、バインダー樹脂 100 質量部に対して、電荷発生物質を 10 質量部以上であるのが好ましく、中でも 30 質量部以上であるのがより好ましい。他方、電荷発生物質の配合比 (質量) は、バインダー樹脂 100 質量部に対して、1000 質量部以下であるのが好ましく、中でも 500 質量部以下であるのがより好ましく、膜強度の観点からは、300 質量部以下の割合あるのがさらに好ましく、200 質量部以下であるのが特に好ましい。

[0213] 電荷発生層の厚さは、0.1 μm 以上であるのが好ましく、中でも 0.15 μm 以上であるのがより好ましい。他方、10 μm 以下であるのが好ましく、中でも 0.6 μm 以下であるのがより好ましい。

[0214] (電荷輸送層 (CTL))

電荷輸送層 (CTL) は、通常、電荷輸送物質と、バインダー樹脂とを含有する。

電荷輸送物質及びバインダー樹脂は、上記単層型感光層で説明したものと同様である。

[0215] 電荷輸送層 (CTL) において、バインダー樹脂に対する前記電荷輸送物

質の配合割合は、バインダー樹脂 100 質量部に対して電荷輸送物質を 20 質量部以上の割合で配合するのが好ましく、中でも、残留電位低減の観点から、30 質量部以上の割合で配合することがより好ましく、更に繰り返し使用した際の安定性や電荷移動度の観点から、40 質量部以上の割合で配合することがさらに好ましい。一方、感光層の熱安定性の観点からは、バインダー樹脂 100 質量部に対して電荷輸送物質を 200 質量部以下の割合で配合することが好ましく、更に電荷輸送物質とバインダー樹脂との相溶性の観点から、150 質量部以下の割合で配合することがより好ましく、ガラス転移温度の観点から、120 質量部以下の割合で配合することが特に好ましい。

[0216] 電荷輸送層は、電荷輸送物質及びバインダー樹脂のほかに、必要に応じて他の成分を含有することができる。例えば、公知の酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、電子吸引性化合物、レベリング剤、可視光遮光剤、充填剤等の添加物を含有させてもよい。

[0217] 電荷輸送層の層厚は、特に制限するものではない。電気特性、画像安定性の観点、更には高解像度の観点から、5 μm 以上 50 μm 以下であるのが好ましく、中でも 10 μm 以上 40 μm 以下であるのがより好ましく、その中でも 15 μm 以上 35 μm 以下であるのがさらに好ましい。

[0218] <感光層の形成方法>

積層型及び単層型のいずれにおいても、上記各層は次のように形成することができる。

含有させる物質を溶剤に溶解又は分散させて得られた塗布液を、導電性支持体上に浸漬塗布、スプレー塗布、ノズル塗布、バーコート、ロールコート、ブレード塗布等の公知の方法により、各層ごとに順次塗布・乾燥工程を繰り返すことにより形成することができる。

但し、このような形成方法に限定するものではない。

[0219] 塗布液の作製に用いられる溶媒又は分散媒は、特に制限は無い。具体例としては、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、塩素化炭化水素類等を挙げることができる。また、これらは 1 種を単独で用いてもよいし、2

種以上を任意の組み合わせ及び種類で併用してもよい。

[0220] 溶媒又は分散媒の使用量は特に制限されない。各層の目的や選択した溶媒・分散媒の性質を考慮して、塗布液の固形分濃度や粘度等の物性が所望の範囲となるように適宜調整するのが好ましい。

塗布膜の乾燥は、室温における指触乾燥後、通常30℃以上、200℃以下の温度範囲で、1分から2時間の間、静止又は送風下で加熱乾燥させることが好ましい。また、加熱温度は一定であってもよく、乾燥時に温度を変更させながら加熱を行ってもよい。

[0221] <導電性支持体>

本電子写真感光体の導電性支持体（以下、「本導電性支持体」とも称する）としては、その上に形成される層を支持し、導電性を示すものであれば、特に限定されない。

本導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属材料や金属、カーボン、酸化錫などの導電性粉体を共存させて導電性を付与した樹脂材料や、アルミニウム、ニッケル、ITO（酸化インジウム酸化錫合金）等の導電性材料をその表面に蒸着または塗布した樹脂、ガラス、紙等を主として使用することができる。

本導電性支持体の形態としては、ドラム状、シリンダー状、シート状、ベルト状などのものが用いられる。

本導電性支持体は、金属材料からなる導電性支持体の上に、導電性・表面性などの制御のためや欠陥被覆のため、適当な抵抗値を持つ導電性材料を塗布したものでよい。

[0222] 本導電性支持体としてアルミニウム合金等の金属材料を用いる場合、金属材料に陽極酸化被膜を施して用いてもよい。

[0223] 本導電性支持体の表面は、平滑であってもよく、また特別な切削方法を用いたり、研磨処理を施したりすることにより、粗面化されていてもよい。また、支持体を構成する材料に適当な粒径の粒子を混合することによって、粗面化されたものであってもよい。

[0224] <本下引き層>

本電子写真感光体は、本導電性支持体と本感光層との間に、接着性やブロッキング性等の改善のために、下引き層（「本下引き層」とも称する）を有していてもよい。

[0225] 本下引き層としては、例えば、樹脂、樹脂に有機顔料や金属酸化物等の粒子を分散したもの等を用いることができる。また、下引き層には、公知の酸化防止剤等を含んでいてもよい。

[0226] 下引き層に用いる有機顔料の例としては、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料などを挙げることができる。中でも、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、具体的には、前述した電荷発生物質として用いる場合のフタロシアニン顔料やアゾ顔料を挙げることができる。

[0227] 本下引き層に用いる金属酸化物粒子の例としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の1種の金属元素を含む金属酸化物粒子、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複数の金属元素を含む金属酸化物粒子を挙げることができる。下引き層には、上記1種類の粒子のみを用いてもよく、複数の種類の粒子を任意の比率及び組み合わせで混合して用いてもよい。

[0228] 本下引き層に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂；ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、スチレンーアルキッド樹脂等の絶縁性樹脂等の中から選択し、用いることができる。但し、これらポリマーに限定されるものではない。また、これらバインダー樹脂は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよく、硬化剤とともに硬化した形で使用してもよい。

[0229] 本下引き層の膜厚は、任意に選ぶことができる。電子写真感光体の特性、および上記分散液の塗布性から0.1 μm 以上であるのが好ましく、20 μm

m以下であるのがさらに好ましい。

[0230] <その他の層>

本電子写真感光体は、上述した本導電性支持体、本感光層、本保護層及び本下引き層以外に、必要に応じて適宜他の層を有していてもよい。

[0231] <残留電位特性>

本電子写真感光体では、実用上十分な残留電位特性を備える観点から、その残留電位が200V以下であることが好ましく、中でも150V以下、その中でも100V以下であることがより好ましい。

本発明において、感光体の残留電位とは、感光体の帯電後、露光光照射後の電位を意味する。

前記残留電位は、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0232] <電位保持率>

本電子写真感光体はまた、実用上十分な電位保持率を備える観点から、その電位保持率は60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

本発明において、感光体の電位保持率（暗減衰、DDR）とは、表面を帯電させた感光体を一定時間放置したときの、表面電位の保持率（%）を意味する。

前記電位保持率は、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0233] <<本画像形成装置>>

本電子写真感光体を用いて画像形成装置（以下、「本画像形成装置」とも称する）を構成することができる。

[0234] 図1に示すように、本画像形成装置は、本電子写真感光体1、帯電装置2、露光装置3及び現像装置4を備えて構成され、更に、必要に応じて転写装置5、クリーニング装置6及び定着装置7が設けられる。

[0235] 本電子写真感光体1は、上述した本電子写真感光体であれば特に制限はない。図1ではその一例として、円筒状の導電性支持体の表面に上述した感光層を形成したドラム状の感光体を示している。この本電子写真感光体1の外

周面に沿って、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5 及びクリーニング装置 6 がそれぞれ配置されている。

[0236] 帯電装置 2 としては、コロトロンやスコロトロン等の非接触のコロナ帯電装置、或いは電圧印加された帯電部材を感光体表面に接触させて帯電させる接触型帯電装置（直接型帯電装置）を挙げることができる。接触帯電装置の例としては、帯電ローラー、帯電ブラシ等を挙げることができる。なお、図 1 では、帯電装置 2 の一例としてローラー型の帯電装置（帯電ローラー）を示している。

[0237] 露光装置 3 は、本電子写真感光体 1 に露光を行って本電子写真感光体 1 の感光面に静電潜像を形成することができるものであれば、その種類に特に制限はない。

また、感光体内部露光方式によって露光を行うようにしてもよい。露光を行う際の光は任意である。

[0238] トナー T の種類は任意であり、粉状トナーのほか、懸濁重合法や乳化重合法等を用いた重合トナー等を用いることができる。

[0239] 転写装置 5 は、その種類に特に制限はなく、コロナ転写、ローラー転写、ベルト転写等の静電転写法、圧力転写法、粘着転写法等、任意の方式を用いた装置を使用することができる。

[0240] クリーニング装置 6 は、特に制限はない。例えばブラシクリーナー、磁気ローラークリーナー、ブレードクリーナー等、任意のクリーニング装置を用いることができる。感光体表面に残留するトナーが少ないか、ほとんど無い場合には、クリーニング装置 6 は無くても構わない。

なお、画像形成装置は、上述した構成に加え、例えば除電工程を行うことができる構成としてもよい。

[0241] また、画像形成装置は更に変形して構成してもよく、例えば、前露光工程、補助帯電工程等の工程を行うことができる構成としたり、オフセット印刷を行う構成としたり、更には複数種のトナーを用いたフルカラータンデム方式の構成としてもよい。

[0242] <<本電子写真カートリッジ>>

本電子写真感光体 1 を、帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5、クリーニング装置 6 及び定着装置 7 のうち 1 つ又は 2 つ以上と組み合わせて、一体型のカートリッジ（「本電子写真カートリッジ」と称する）として構成することができる。

[0243] 本電子写真カートリッジは、複写機やレーザービームプリンタ等の電子写真装置本体に対して着脱可能な構成とすることができる。その場合、例えば本電子写真感光体 1 やその他の部材が劣化した場合に、この電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体から取り外し、別の新しい電子写真感光体カートリッジを画像形成装置本体に装着することにより、画像形成装置の保守・管理が容易となる。

[0244] <<語句の説明>>

本発明において「X～Y」（X、Y は任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X 以上 Y 以下」の意と共に、「好ましくは X より大きい」或いは「好ましくは Y より小さい」の意も包含する。

また、「X 以上」（X は任意の数字）或いは「Y 以下」（Y は任意の数字）と表現した場合、「X より大きいことが好ましい」或いは「Y 未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

実施例

[0245] 以下、実施例を示して本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下に示した実施例に限定されるものではなく任意に変形して実施することができる。

[0246] 以下の実施例、及び比較例中の「部」の記載は、特に指定しない限り「質量部」を示す。

各略字は以下の通りである。

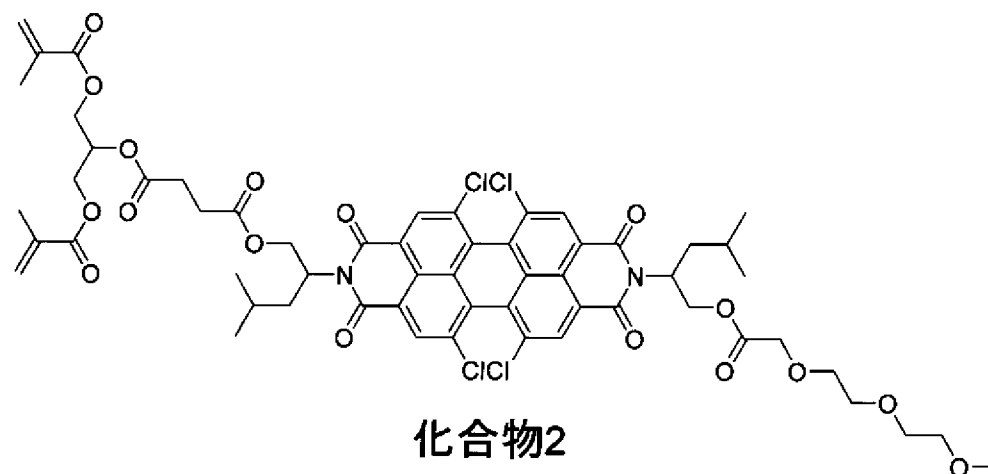
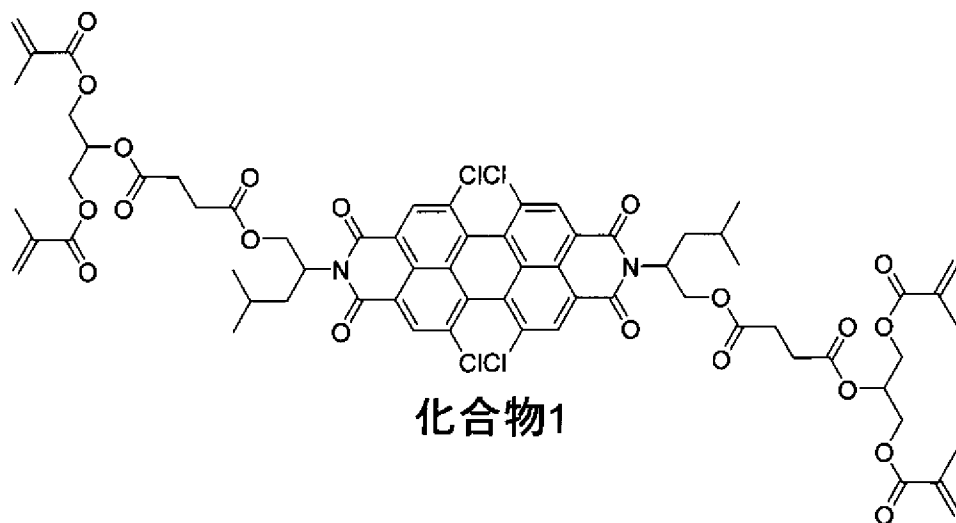
MEHQ：4-メトキシフェノール

NMP：N-メチルピロリドン

[0247] [化合物の合成]

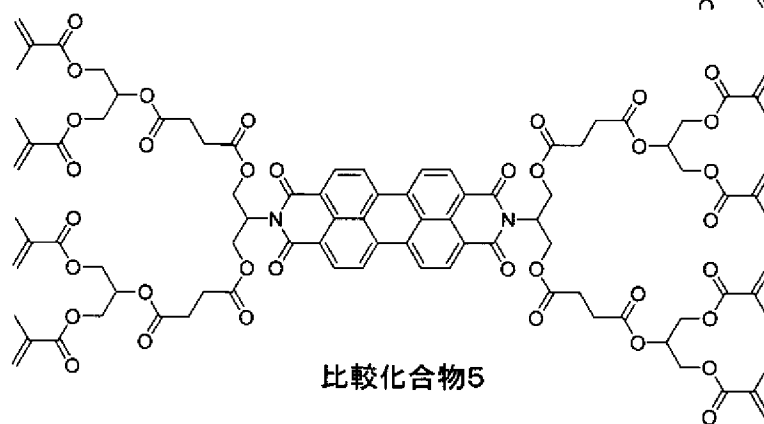
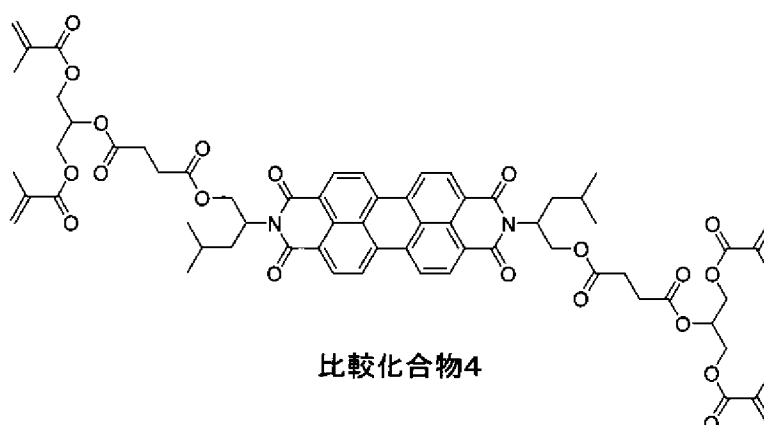
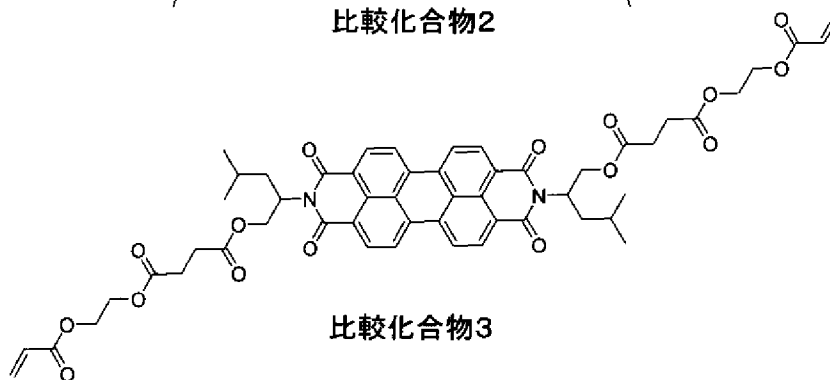
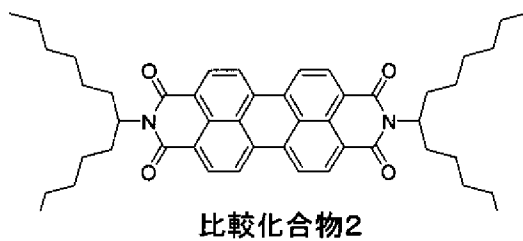
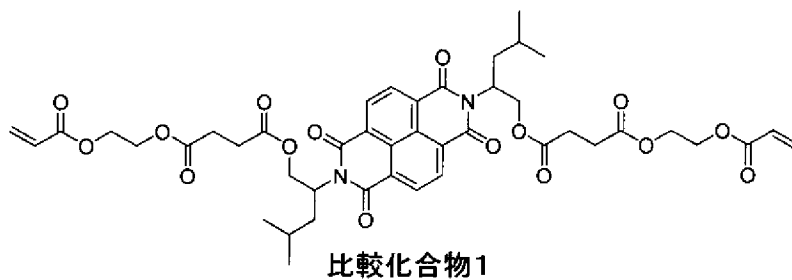
以下に示す本発明の化合物である化合物 1, 2 と、比較用の化合物である比較化合物 1 ~ 5 の合成方法について説明する。

[0248] [化39]



[0249]

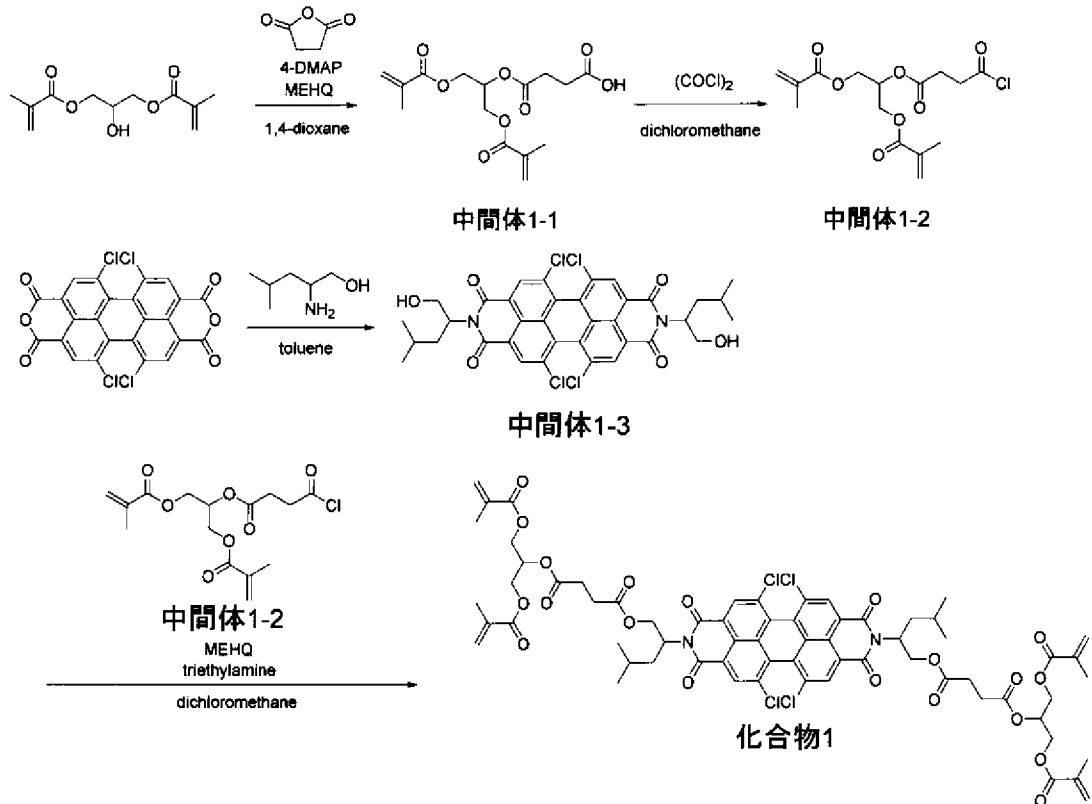
[化40]



[0250] <化合物 1 の合成>

化合物 1 の合成スキームを下記に示す。

[0251] [化41]



[0252] 化合物 1 の合成手順を下記に示す。

[0253] (中間体 1 - 1 の合成)

窒素雰囲気下、コハク酸無水物（11.0g、109.5mmol）と4-DMAP（4-ジメチルアミノピリジン、0.26g、2.19mmol）に1,4-ジオキサン100mLを加えた。この溶液に、1,4-ジオキサン50mLに溶かしたグリセロールジメタクリレート（25g、109.5mmol）とMEHQ（27mg、0.22mmol）の溶液を滴下し、80℃で9時間攪拌した。室温まで冷却後、水200mLに注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣を乾燥後、中間体1-

1 (収量 30 g、収率 83%) を得た。

[0254] (中間体 1-2 の合成)

窒素雰囲気下、中間体 1-1 (21.6 g, 65.8 mmol) に脱水ジクロロメタン 100 mL、脱水ジメチルホルムアミド 1 mL を加え、氷冷した。オキサリルクロリド (11.2 mL, 131.6 mmol) を滴下し、氷冷下で 2 時間、室温で 12 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去後、残渣を乾燥し、中間体 1-2 (収量 21.5 g、収率 94%) を得た。

[0255] (中間体 1-3 の合成)

窒素雰囲気下、5, 6, 12, 13-Tetrachloroperylo[3, 4-cd:9, 10-c'd']dipyran-1, 3, 8, 10-tetrone (13.0 g, 24.5 mmol) と、L-(+)-ロイシノール (7.2 g, 61.3 mmol) を、トルエン 200 mL に加え、110℃で 9 時間攪拌した。室温まで冷却後、この溶液を氷水 200 mL に注ぎ込み、1 N の塩酸を加えて反応溶液を酸性にした。トルエン及びテトラヒドロフランで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣を乾燥し、中間体 1-3 (収量 11.8 g、収率 66%) を得た。

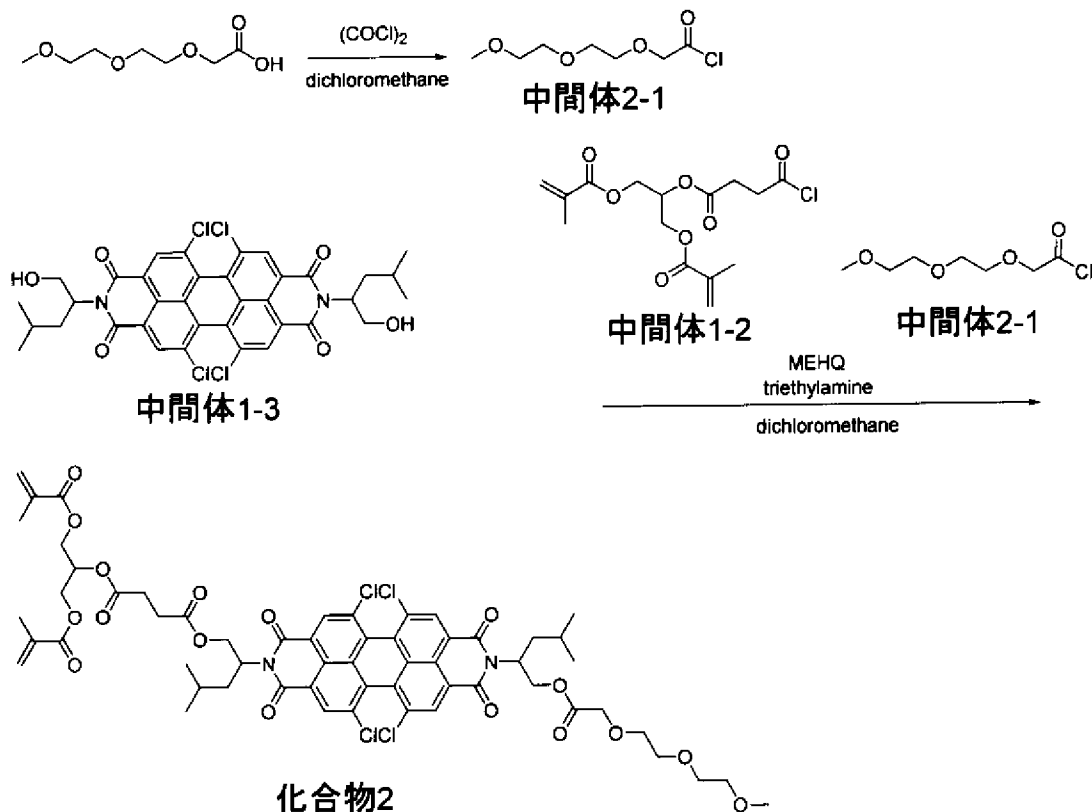
[0256] (化合物 1 の合成)

窒素雰囲気下、中間体 1-3 (5.8 g, 7.96 mmol)、4-メトキシフェノール (0.05 g)、に脱水ジクロロメタン 100 mL、トリエチルアミン (6.6 mL, 47.8 mmol) を加え、氷冷した。脱水ジクロロメタン 70 mL に溶解させた中間体 1-2 (8.3 g, 23.9 mmol) を滴下し、氷冷下で 1 時間、室温で 12 時間攪拌した。反応溶液を氷水 200 mL に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、化合物 1 (収量 5.7 g、収率 53%) を得た。

[0257] <化合物 2 の合成>

化合物 2 の合成スキームを下記に示す。

[0258] [化42]



[0259] 化合物 2 の合成手順を下記に示す。

[0260] (中間体 2 - 1 の合成)

窒素雰囲気下、[2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] 酢酸 (6.3 g, 35.3 mmol) に脱水ジクロロメタン 100 mL を加え、氷冷した。この溶液に N, N - ジメチルホルムアミドを 0.5 mL 加えた後、オキサリルクロリド (6.1 mL, 70.7 mmol) を滴下し、氷冷下で 1 時間、室温で 12 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去後、残渣を乾燥し、中間体 2 - 1 (収量 6.9 g、収率 99%) を得た。

[0261] (化合物 2 の合成)

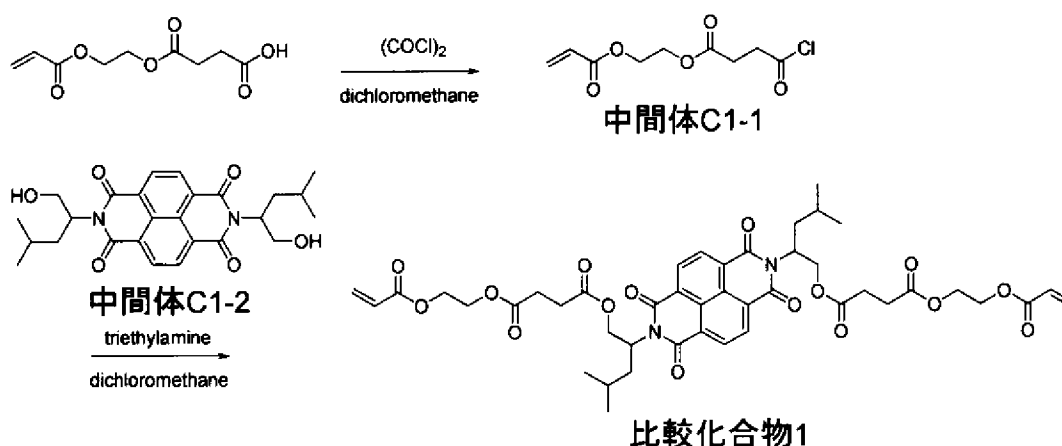
窒素雰囲気下、中間体 1 - 3 (11.7 g, 16.1 mmol)、4 - メトキシフェノール (0.05 g) に脱水ジクロロメタン 150 mL、トリエ

チルアミン（13.4 mL、96.6 mmol）を加え、氷冷した。脱水ジクロロメタン50 mLに溶解させた中間体1-2（8.36 g、24.1 mmol）と中間体2-1（4.79 g、24.1 mmol）を滴下し、氷冷下で1時間、室温で12時間攪拌した。反応溶液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、化合物2（収量8.2 g、収率42%）を得た。

[0262] <比較化合物1の合成>

比較化合物1の合成スキームを下記に示す。

[0263] [化43]



[0264] 比較化合物1の合成手順を下記に示す。

[0265] (中間体C1-1の合成)

窒素雰囲気下、コハク酸モノ（2-アクリロイルオキシエチル）（21.7 g、100.4 mmol）に脱水ジクロロメタン200 mLを加え、氷冷した。オキサリルクロリド（11.2 mL、130.5 mmol）を滴下し、氷冷下で1時間、室温で12時間攪拌した。反応溶液中の溶媒を減圧下で留去し、残渣を乾燥させ、化合物C1-1（収量23 g、収率97%）を得た。

[0266] (比較化合物1の合成)

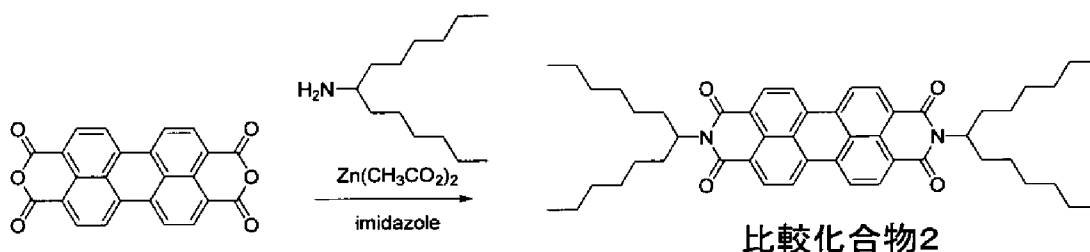
窒素雰囲気下、中間体C1-2（4.3 g、9.21 mmol）に脱水ジ

クロロメタン 50 mL、トリエチルアミン (5.1 mL、36.8 mmol) を加え、氷冷した。脱水ジクロロメタン 50 mL に溶解させた中間体 C1-1 (4.8 g、20.3 mmol) を滴下し、氷冷下で 1 時間、室温で 1 時間攪拌した。反応溶液を水 100 mL に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、比較化合物 1 (収量 3.5 g、収率 45%) を得た。

[0267] [比較化合物 2 の合成]

比較化合物 2 の合成スキームを下記に示す。

[0268] [化 44]



[0269] 比較化合物 2 の合成手順を下記に示す。

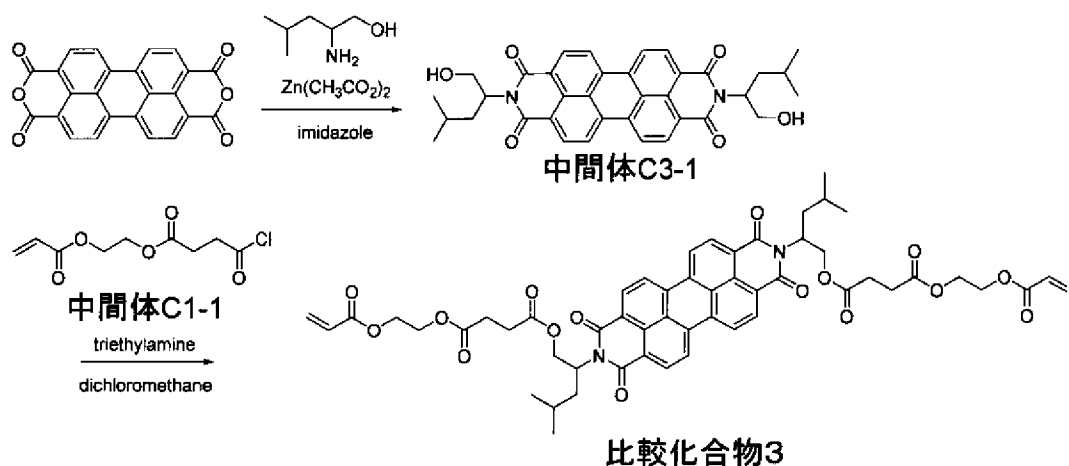
[0270] (比較化合物 2 の合成)

窒素雰囲気下、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (2.62 g、6.69 mmol)、酢酸亜鉛 (0.92 g、5.02 mmol)、イミダゾール 10 g、トリデカン-7-アミン (4.00 g、20.1 mmol) を 160℃ で 5 時間攪拌した。室温まで冷却後、ジクロロメタンに溶かし、この溶液を氷水 200 mL に注ぎ込み、1 N の塩酸を加えて反応溶液を酸性にした。ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、比較化合物 2 (収量 4.2 g、収率 83%) を得た。

[0271] <比較化合物 3 の合成>

比較化合物 3 の合成スキームを下記に示す。

[0272] [化45]



[0273] 比較化合物3の合成手順を下記に示す。

[0274] (中間体C3-1の合成)

窒素雰囲気下、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (11.4 g、29.0 mmol)、酢酸亜鉛 (5.32 g、29.0 mmol)、イミダゾール 50 g、L-(+)-ロイシノール (8.5 g、72.5 mmol) を 160℃ で 7 時間攪拌した。室温まで冷却後、ジクロロメタンに溶かし、この溶液を氷水 200 mL に注ぎ込み、1 N の塩酸を加えて反応溶液を酸性にした。ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体C3-1 (収量 12.0 g、収率 70%) を得た。

[0275] (比較化合物3の合成)

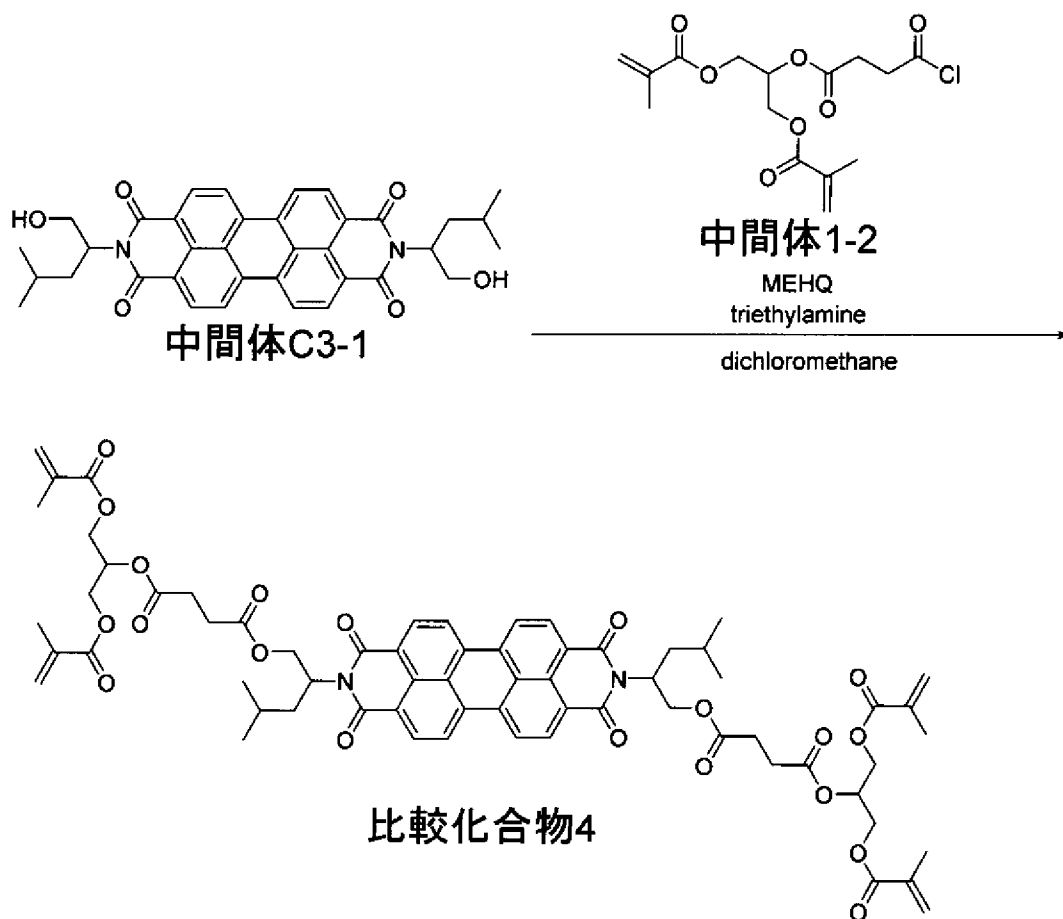
窒素雰囲気下、中間体C3-1 (1.6 g、2.71 mmol) に脱水ジクロロメタン 100 mL、トリエチルアミン (1.5 mL、10.8 mmol) を加え、氷冷した。脱水ジクロロメタン 10 mL に溶解させた中間体C1-1 (1.4 g、5.96 mmol) を滴下し、氷冷下で 1 時間、室温で 1 時間攪拌した。反応溶液を水 100 mL に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽

出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、比較化合物 3（収量 2.3 g、収率 85%）を得た。

[0276] <比較化合物 4 の合成>

比較化合物 4 の合成スキームを下記に示す。

[0277] [化46]



[0278] 比較化合物 4 の合成手順を下記に示す。

[0279] (比較化合物 4 の合成)

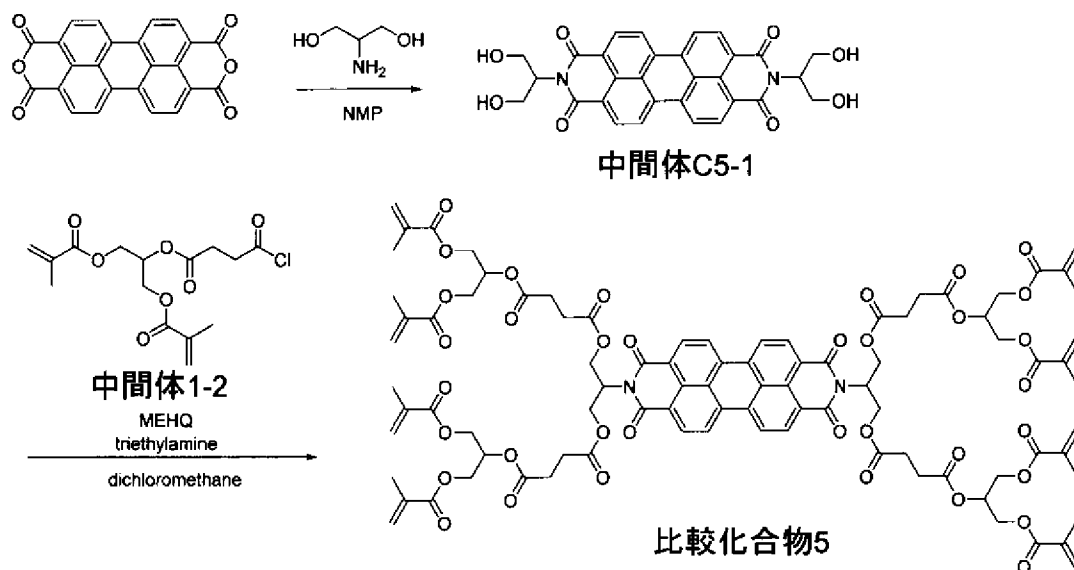
窒素雰囲気下、中間体C3-1（21.0 g、35.5 mmol）、4-メトキシフェノール（0.05 g）に脱水ジクロロメタン150 mL、トリエチルアミン（29.5 mL、213 mmol）を加え、氷冷した。脱水ジクロロメタン50 mLに溶解させた中間体1-2（36.9 g、107 mmol）を加え、室温で2時間攪拌した。反応液を水で洗浄し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、比較化合物 4（収量 2.3 g、収率 85%）を得た。

o l) を滴下し、氷冷下で 1 時間、室温で 2 時間攪拌した。反応溶液を水 100 mL に注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、比較化合物 4 (収量 32.5 g、収率 76%) を得た。

[0280] <比較化合物 5 の合成>

比較化合物 5 の合成スキームを下記に示す。

[0281] [化47]



[0282] 比較化合物 5 の合成手順を下記に示す。

[0283] (中間体 C 5 - 1 の合成)

窒素雰囲気下、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (7.6 g、19.4 mmol)、2-アミノ-1, 3-プロパンジオール (3.5 g、38.7 mmol)、NMP 200 mL を 150℃ で 8 時間攪拌した。室温まで冷却後、この溶液を氷水 400 mL に注ぎ込み、1 N の塩酸を加えて反応溶液を酸性にした。得られた固体を濾過し、ろ取物を水で洗浄した。ろ取物を乾燥し、中間体 C 5 - 1 (収量 10.0 g、収率 96%) を

得た。

[0284] (比較化合物5の合成)

窒素雰囲気下、中間体C5-1 (10.0 g、18.6 mmol)、4-メトキシフェノール (0.05 g) に脱水ジクロロメタン200 mL、トリエチルアミン (30.9 mL、223 mmol) を加え、氷冷した。脱水ジクロロメタン100 mLに溶解させた中間体1-2 (38.6 g、111 mmol) を滴下し、氷冷下で1時間、室温で12時間攪拌した。反応溶液を水200 mLに注ぎ込み、ジクロロメタンで抽出し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた固体を濾過し、濾液の溶媒を減圧下で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、比較化合物5 (収量6.80 g、収率21%) を得た。

[0285] [有機溶媒に対する溶解性の評価]

室温 (25℃) のトルエン/2-プロパノール=3/7 (質量比) である混合溶媒に対して、化合物1~2又は比較化合物1~5をそれぞれ8質量%の濃度となるように加え、加熱及び冷却することなく、ローターにて10分間攪拌し、その後、溶解状態を目視にて観察し、下記基準で溶解性を評価した。

溶け残りが観察された場合は、下記の通り、一定温度 (40℃) のウォーターバスにて10分間加熱した後、改めて溶解状態を目視にて観察し、溶解性を評価した。「S」又は「A」を有機溶媒に対する溶解性に特に優れると判断した。評価結果を表1に示す。

S: 室温で完全に溶解した。

A: 室温ではわずかに溶け残りが観察されたが、40℃で10分以内の条件で加熱すると完全に溶解した。

B: 室温では溶け残りがあり、40℃で10分以上加熱すると完全に溶解した。

C: 40℃で10分以上加熱した場合、溶け残りが観察された。

[0286] 上記有機溶媒に対する溶解性の評価で「C」以外のものについて、以下の

方法で電子写真感光体を作製し、以下の方法で残留電位及び電位保持率の評価を行った。

評価結果を表 1 に示す。

[0287] [電子写真感光体の作製]

<下引き層形成用塗布液 P 1 の作製>

CuK α 線を用いた粉末X線回折において、回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 27.3° に明瞭なピークを示すD型チタニルフタロシアニン20部と、1,2-ジメトキシエタン280部を混合し、サンドグラインドミルで2時間粉碎して微粒化分散処理を行った。ここにさらにポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、商品名「デンカブチラール」#6000C）の2.5%1,2-ジメトキシエタン溶液400部と、170部の1,2-ジメトキシエタンとを加えて混合し、固形分濃度3.4質量%の下引き層形成用塗布液P1を作製した。

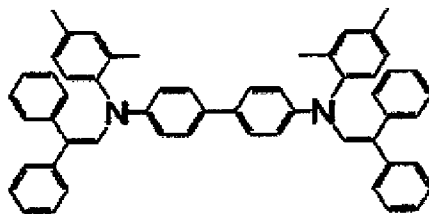
[0288] <単層型感光層形成用塗布液 Q 1 の作製>

CuK α 線を用いた粉末X線回折において、回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 27.3° に明瞭なピークを示すD型チタニルフタロシアニンを2.6部、下記構造のペリレン顔料1を1.3部、ポリビニルブチラール樹脂を0.5部、下記正孔輸送物質（HTM48、分子量748）を90部、下記電子輸送物質（ET-2、分子量424.2）を70部、ビフェニル構造を有するポリカーボネート樹脂を100部、レベリング剤としてシリコンオイル（信越シリコン社製：商品名KF-96）0.05部を、テトラヒドロフラン（以下適宜THFと略）とトルエン（以下適宜TLと略）の混合溶媒（THF90質量%、TL10質量%）793.35部と混合し、固形分濃度25質量%の単層型感光層形成用塗布液Q1を作製した。

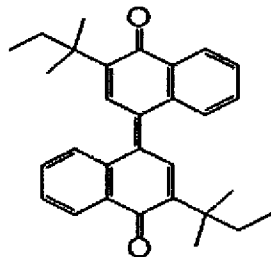
[0289]

[化48]

ペリレン顔料 1



HTM48

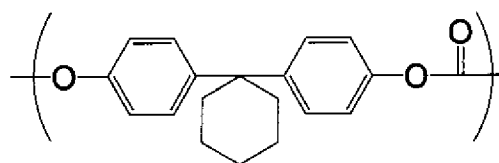


ET-2

[0290] <保護層形成用塗布液 S 1 ～ S 5 の作製>

トルエン／2-プロパノールの混合溶媒に溶解した硬化性化合物（ジペンタエリスリトールポリアクリレート：新中村化学工業株式会社製 製品名「NKエステル A-DPH」）又は下記構造の繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量 40,000）と、重合開始剤としてベンゾフェノン及びOmni-rad TPO H（2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド）と、電子輸送性化合物として化合物 1～2 又は比較化合物 1、4、5 とをそれぞれ混合して、下記組成の保護層形成用塗布液 S 1 ～ S 5（固形分濃度約 8.0 質量％）を得た。

[0291] [化49]



[0292] S 1, S 2, S 4, S 5 : 電子輸送性化合物 / A-D P H / ベンゾフェノン / O m n i r a d T P O H = 1 0 0 / 5 0 / 1 / 2 (質量比) であり、溶媒組成がトルエン / 2-プロパノール = 3 / 7 (質量比)

S 3 : 電子輸送性化合物 / ポリカーボネート樹脂 / ベンゾフェノン / O m n i r a d T P O H = 1 0 0 / 1 0 0 / 1 / 2 (質量比) であり、溶媒組成がトルエン / 2-プロパノール = 3 / 7 (質量比)

なお、比較化合物 2 及び 3 は、いずれも溶解性が悪かったため、保護層形成用塗布液を作製することができなかった。

[0293] <単層型感光体 A 1 ~ A 5 の作製>

以下の手順により、単層型感光体を作製した。

表面が切削加工された 3 0 m m ϕ 、長さ 2 4 4 m m のアルミニウム製シリンダーに下引き層形成用塗布液 P 1 を浸漬塗布し、乾燥後の膜厚が 0. 3 μ m となるように下引き層を設けた。下引き層上に単層型感光層形成用塗布液 Q 1 を浸漬塗布し、1 0 0 $^{\circ}$ C で 2 4 分間乾燥し、乾燥後の膜厚が 3 2 μ m になるように単層型感光層を設けた。単層型感光層上に保護層形成用塗布液 S 1 ~ S 5 をそれぞれリング塗布し、塗布直後に窒素雰囲気下で感光体を 6 0 r p m で回転させながら、3 6 5 n m の L E D 光を、感光体 A 1 及び A 4 に対しては 0. 9 W / c m 2 の強度で 3 0 秒間、感光体 A 2 及び A 5 に対しては 0. 9 W / c m 2 の強度で 6 0 秒間、感光体 A 3 に対しては 0. 9 W / c m 2 の強度で 1 2 0 秒間照射することにより、硬化後の膜厚が 1. 5 μ m になるように保護層を設け、感光体 A 1 ~ A 5 をそれぞれ作製した。

[0294] [残留電位の測定]

得られた感光体 A 1 ~ A 5 について、電子写真学会測定標準に従って作製された電子写真特性評価装置（続電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、4 0 4 ~ 4 0 5 頁 記載）に装着し、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性を以下のように測定した。

初めに、グリッド電圧を調整して、感光体の初期表面電位 (V 0) が + 7 0 0 V となるように帯電させた。次に、露光光を 1. 3 μ J / c m 2 照射し、

照射してから60ミリ秒後の残留電位（VL）を測定した。なお、露光光は、ハロゲンランプの光を干渉フィルターで780nmの単色光としたものを用いた。測定環境は、温度25℃、相対湿度50%下（N/N環境）で行った。

残留電位（V）の絶対値が小さいほど、十分に電荷が輸送されて電位が下がったことになるため、良い結果といえる。

[0295] [電位保持率の測定]

得られた感光体A1～A5について、以下の方法で電位保持率を測定した。

電子写真学会測定標準に従って作製された電子写真特性評価装置（続電子写真技術の基礎と応用、電子写真学会編、コロナ社、404～405頁 記載）に装着し、帯電、露光、電位測定、除電のサイクルによる電気特性を以下のように測定した。

電気特性評価として+700Vに帯電して5秒放置後の暗減衰（DDR）を測定した（%）。測定環境は、温度25℃、相対湿度50%下（N/N環境）で行った。

電位保持率を表1に示す。電位保持率は表面を帯電させた感光体を一定時間放置したときの、表面電位の保持率（%）を表す。表面電位の保持率（%）が大きい方が、時間が経っても電位が保持されていて帯電性が良好なため、良い結果といえる。

[0296] 本実施例では、残留電位200V以下を「合格」、電位保持率は60%以上を「合格」とした。

[0297]

[表1]

	電子輸送性化合物		感光体		
	種類	溶解性	種類	残留電位 (V)	電位 保持率 (%)
実施例1	化合物1	S	感光体A1	110	85.6
実施例2	化合物2	S	感光体A2	68	83.4
比較例1	比較化合物1	B	感光体A3	261	84.9
比較例2	比較化合物2	C	—	評価不可	
比較例3	比較化合物3	C	—	評価不可	
比較例4	比較化合物4	S	感光体A4	236	32.2
比較例5	比較化合物5	A	感光体A5	316	84.9

[0298] 表1より、本発明の第一の実施形態及び第二の実施形態に係る化合物によれば、有機溶媒に対する溶解性に優れ、製造される感光体に、残留電位特性、電位保持率等の優れた電気特性を付与し得る電子輸送性保護層を、良好な成膜性で形成することができることが分かる。

これに対して、電子輸送性骨格がペリレンジイミド骨格ではなく、かつ、ハロゲン原子も含有しない比較化合物1は、有機溶媒溶解性が十分ではなく、また、残留電位特性が大きく劣る。

電子輸送性骨格がペリレンジイミド骨格であるが、ハロゲン原子を含有しない場合は、連結基（3A）の有無や重合性官能基の数により、有機溶媒溶解性が異なることが分かる。

その中でも、比較化合物4、5は、有機溶媒に対する溶解性には優れるが、残留電位特性が悪く、比較化合物4では更に電位保持率も悪い。

[0299] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、発明の効果が奏される範囲内で様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2022年12月28日付で出願された日本特許出願2022-212000、及び日本特許出願2022-212003に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

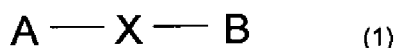
- [0300] 1 本電子写真感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置

請求の範囲

[請求項1] 1分子中に2つ以上の重合性官能基を有し、かつ、下記式(1)で表され、

前記重合性官能基が、下記式(M1)～(M7)から選ばれる化合物。

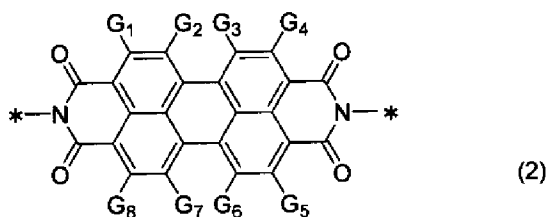
[化1]



(式(1)中、Xは式(2)で表されるペリレンジイミド骨格を表す。

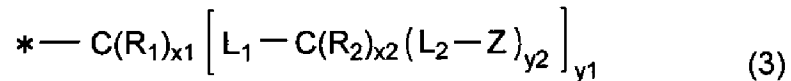
A及びBは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は下記式(3)で表される基を表す。AとBは同一であっても互いに異なってもよい。)

[化2]



(式(2)中、 $G_1 \sim G_8$ は各々独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。ただし、 $G_1 \sim G_8$ の少なくとも1つはハロゲン原子である。*はA又はBとの結合を表す。)

[化3]



(式(3)中、*はXとの結合を表す。

R_1 及び R_2 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

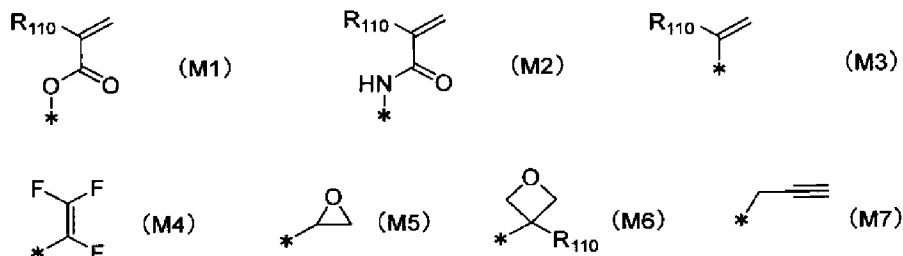
L_1 及び L_2 は各々独立して直接結合又は2価の基を表す。

Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

ただし、 $x_1 + y_1 = 3$ で、 x_1 は0から2の整数、 y_1 は1から3の整数であり、 $x_2 + y_2 = 3$ で、 x_2 は0から2の整数、 y_2 は1から3の整数であり、 x_1 が2以上の整数のとき、 R_1 は同一でも互いに異なってもよく、 y_1 が2以上の整数のとき、 R_2 、 x_2

, y_2 , L_1 , L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよく、 x_2 が 2 以上の整数のとき、 R_2 は同一でも互いに異なってもよく、 y_2 が 2 以上の整数のとき、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよい。))

[化4]



(下記式 (M1) ~ (M7) 中、 R_{110} は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表し、* は結合位置を表す。)

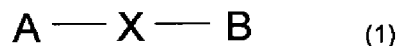
[請求項2]

前記式 (3) 中、 L_1 および L_2 が各々独立して、アルキレン基、ケトン基を有する 2 価の基、エーテル結合を有する 2 価の基、エステル結合を有する 2 価の基、又はそれらが連結した基である請求項 1 に記載の化合物。

[請求項3]

1 分子中に下記式 (3A) で表される構造を少なくとも 1 つ有し、かつ、下記式 (1) で表される化合物。

[化5]

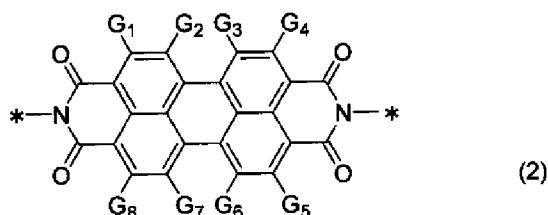


(式 (1) 中、 X は式 (2) で表されるペリレンジイミド骨格を表す。

A 及び B は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有し

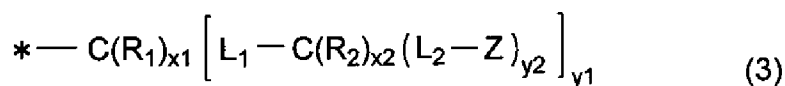
ていてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、下記式（３）で表される基、又は下記式（３Ｂ）で表される基を表す。
 AとBは同一であっても互いに異なってもよい。）

[化6]



（式（２）中、 $G_1 \sim G_8$ は各々独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は下記式（３Ｂ）で表される基を表す。ただし、 $G_1 \sim G_8$ の少なくとも１つはハロゲン原子である。＊はA又はBとの結合を表す。）

[化7]



（式（３）中、＊はXとの結合を表す。

R_1 及び R_2 は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル

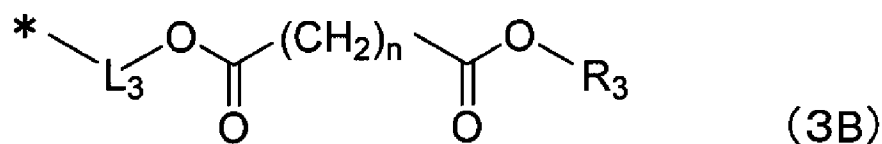
基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は下記式（3 B）で表される基を表す。

L_1 及び L_2 は各々独立して直接結合又は 2 価の基を表す。

Z は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基、又は重合性官能基を表す。

ただし、 $x_1 + y_1 = 3$ で、 x_1 は 0 から 2 の整数、 y_1 は 1 から 3 の整数であり、 $x_2 + y_2 = 3$ で、 x_2 は 0 から 2 の整数、 y_2 は 1 から 3 の整数であり、 x_1 が 2 以上の整数のとき、 R_1 は同一でも互いに異なってもよく、 y_1 が 2 以上の整数のとき、 R_2 , x_2 , y_2 , L_1 , L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよく、 x_2 が 2 以上の整数のとき、 R_2 は同一でも互いに異なってもよく、 y_2 が 2 以上の整数のとき、 L_2 及び Z のそれぞれは、同一でも互いに異なってもよい。）

[化8]



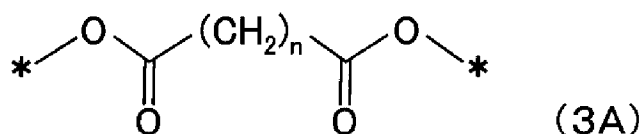
（式（3 B）中、* は式（1）～（3）中の任意の原子との結合を表し、 n は 1 以上の整数である。

L_3 は直接結合又は 2 価の基を表す。

R_3 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を

有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいジアリールアミノ基、置換基を有していてもよいアリールアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいハロアルキル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、置換基を有していてもよいアリールチオ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、又は重合性官能基を表す。)

[化9]



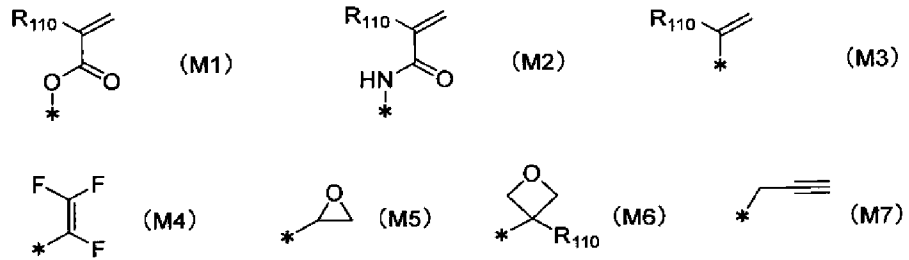
(式(3A)中、*は式(1)～(3)中の任意の原子との結合を表し、nは1以上の整数である。)

[請求項4] 前記式(3)中、 L_1 及び L_2 のうちの少なくとも1つは2価の基であり、該2価の基が前記式(3A)で表される基である請求項3に記載の化合物。

[請求項5] 1分子中に重合性官能基を少なくとも1つ有する請求項3に記載の化合物。

[請求項6] 前記重合性官能基が、下記式(M1)～(M7)から選ばれる請求項5に記載の化合物。

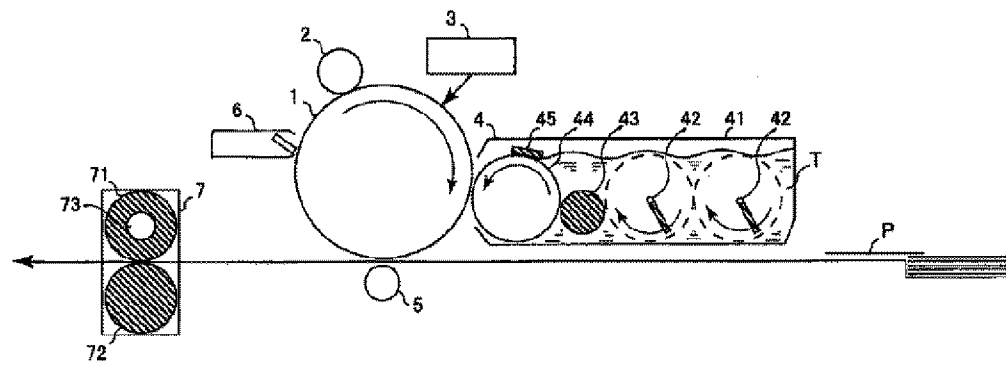
[化10]



(下記式 (M1) ~ (M7) 中、 R_{110} は水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、* は結合位置を表す。)

- [請求項7] 前記式 (1) 中、A 及び B の少なくとも 1 つが前記式 (3) で表される基である請求項 1 又は 3 に記載の化合物。
- [請求項8] 前記 $\text{G}_1 \sim \text{G}_8$ の 2 つ以上がハロゲン原子である請求項 1 又は 3 に記載の化合物。
- [請求項9] 前記 $\text{G}_1 \sim \text{G}_8$ の 4 つ以上がハロゲン原子である請求項 8 に記載の化合物。
- [請求項10] 前記式 (3) 中、 R_1 が置換基を有していてもよいアルキル基である請求項 1 又は 3 に記載の化合物。
- [請求項11] 請求項 1 又は 3 に記載の化合物と電子輸送性骨格を有しない重合性化合物とを含む組成物。
- [請求項12] さらに電子供与性化合物を含む請求項 11 に記載の組成物。
- [請求項13] 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次有する電子写真感光体であって、前記保護層が請求項 1 に記載の化合物の重合体を含有する電子写真感光体。
- [請求項14] 導電性支持体上に少なくとも感光層と保護層とを順次有する電子写真感光体であって、前記保護層が請求項 3 に記載の化合物を含有する電子写真感光体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07D 471/06**(2006.01)i; **G03G 5/05**(2006.01)i; **G03G 5/06**(2006.01)i; **G03G 5/147**(2006.01)i

FI: C07D471/06 CSP; G03G5/147 502; G03G5/05 101; G03G5/06 315Z; G03G5/147 504

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D471/06; G03G5/05; G03G5/06; G03G5/147

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUN, Y. et al., In situ polymerization of supramolecular nanorods assembled from polymerizable perylene bisimide, Polymer Chemistry, 2017, 8(30), pp. 4422-4427, DOI: 10.1039/c7py00895c Scheme 1, P4-M, p. 4423, left column, column of Synthesis and characterization	1-2, 7-12
X	LIU, J. et al., Perylene diimide-based supramolecular polymer with temperature-sensitive ratiometric fluorescence responsiveness in solution and gels, Materials Advances, 2020, 1(5), pp. 1330-1336, Supporting Information, DOI: 10.1039/d0ma00053a Supporting Information, Scheme S2, compound 3b	1-2, 7-12
X	LAV, T. X. et al., Synthesis and characterization of p and n dopable interpenetrating polymer networks for organic photovoltaic devices, Thin Solid Films, 2008, 516(20), pp. 7223-7229, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.12.126 fig. 1, Pery-DA, p. 7224, right column to p. 7225, left column, column 2.3.2.	1-2, 7-12
X	CN 105085756 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY) 25 November 2015 (2015-11-25) example, compounds 1-3	1-2, 7-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2024

Date of mailing of the international search report

26 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHENG, Huan-ren et al., Intramolecular fluorescence resonance energy transfer in a novel PDI-BODIPY dendritic structure: Synthesis, Hg ²⁺ sensor and living cell imaging, <i>Sensors and Actuators, B: Chemical</i> , 2015, 219, pp. 57-64, DOI: 10.1016/j.snb.2015.04.086 Scheme 1, p. 59, left column, compound PDI-Q1	1-2, 7-12
X	SONG, Wei et al., Functionalization and metathesis polymerization induced self-assembly of an alternating copolymer into giant vesicles, <i>RSC Advances</i> , 2021, 11(25), pp. 15153-15159, DOI: 10.1039/d1ra00835h Scheme 1, M 1	1-2, 7-12
X	SONG, Wei et al., Precisely designed perylene bisimide-substituted polyethylene with a high glass transition temperature and an ordered architecture, <i>RSC Advances</i> , 2015, 5(84), pp. 68765-68772, DOI: 10.1039/c5ra10049f Scheme 1, compound 1	1-2, 7-12
X	ZENG, Yang et al., Synthesis, helical columnar liquid crystalline structure, and charge transporting property of perylene diimide derivative bearing oligosiloxane chains, <i>Dyes and Pigments</i> , 2018, 152, pp. 139-145, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.01.048 Scheme 1, compound 6, p. 141, right column to p. 142, left column, column 2.2.6	1-2, 7-12
X	CN 113201122 A (NANCHANG HANGKONG UNIVERSITY) 03 August 2021 (2021-08-03) p. 4, compound PDIBr, examples, step 1	1-2, 7-8, 10-12
X	JP 2021-510765 A (BASF SE) 30 April 2021 (2021-04-30) example I. 1	1-2, 8-12
X	CN 105820272 A (HEBEI UNIVERSITY) 03 August 2016 (2016-08-03) example 1, compound 1	1-2, 8-12
X	NIELSEN, C. B. et al., Copolymers of Polyethylene and Perylenediimides through Ring-Opening Metathesis Polymerization, <i>Macromolecules</i> , 2008, 41(4), pp. 1094-1103, DOI: 10.1021/ma702350r Scheme 2, compound 4	1-2, 8, 10-12
X	LEI, H. et al., Diverse superlattices constructed via perylene bisimide type of giant shape amphiphiles: Assisted with unimolecular nanoparticles, <i>Thermochimica Acta</i> , 2023, 719, p. 179411, Supporting Information, DOI: 10.1016/j.tca.2022.179411, Available online: 5 December 2022 in particular, fig. S1, material of b	1-2, 8-10
X	BAFFREAU, J. et al., Fullerene C ₆₀ -Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Light-Harvesting Dyads: Spacer-Length and Bay-Substituent Effects on Intramolecular Singlet and Triplet Energy Transfer, <i>Chemistry - A European Journal</i> , 2008, 14(16), pp. 4974-4992, DOI: 10.1002/chem.200800156 Scheme 4, compounds 12a, 12b	3-4, 7-10
X	ZHU, M. et al., Novel room-temperature perylene liquid crystals: synthesis of 1,7-dibrominated cholesterol-peryene bisimides with different ester-bridging chains and their mesomorphic properties, <i>Liquid Crystals</i> , 2016, 43(12), pp. 1875-1883, DOI: 10.1080/02678292.2016.1218073 Scheme 1, compounds 6a, 6c	3-4, 7-8, 10
A	JP 2014-29479 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 13 February 2014 (2014-02-13) claims, formula (A8), compound A822	1-14
A	JP 2003-327587 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 19 November 2003 (2003-11-19) claims, examples, paragraphs [0010], [0118]	1-14
A	JP 2004-269441 A (KYOCERA MITA CORP.) 30 September 2004 (2004-09-30) claims, examples, paragraphs [0016], [0017]	1-14
P, A	WO 2023/190690 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 05 October 2023 (2023-10-05) claims, paragraphs [0111]-[0116], examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046986

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/127783 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 06 July 2023 (2023-07-06) claims, paragraphs [0117], [0147], [0149]	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046986

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	105085756	A	25 November 2015	(Family: none)	
CN	113201122	A	03 August 2021	(Family: none)	
JP	2021-510765	A	30 April 2021	US 2020/0362235 A1 example I. 1 WO 2019/137975 A2 EP 3737682 A2 TW 201938695 A KR 10-2020-0108017 A CN 111699186 A	
CN	105820272	A	03 August 2016	(Family: none)	
JP	2014-29479	A	13 February 2014	US 2014/0004455 A1 claims, formula (A8), compound A822 EP 2680078 A2 KR 10-2014-0002553 A CN 103529667 A	
JP	2003-327587	A	19 November 2003	(Family: none)	
JP	2004-269441	A	30 September 2004	(Family: none)	
WO	2023/190690	A1	05 October 2023	(Family: none)	
WO	2023/127783	A1	06 July 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 471/06(2006.01)i; G03G 5/05(2006.01)i; G03G 5/06(2006.01)i; G03G 5/147(2006.01)i FI: C07D471/06 CSP; G03G5/147 502; G03G5/05 101; G03G5/06 315Z; G03G5/147 504		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D471/06; G03G5/05; G03G5/06; G03G5/147		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	SUN, Y. et al., In situ polymerization of supramolecular nanorods assembled from polymerizable perylene bisimide, Polymer Chemistry, 2017, 8(30), pp. 4422-4427, DOI: 10.1039/c7py00895c Scheme 1、P4-M、第4423頁左欄、Synthesis and characterization欄	1-2, 7-12
X	LIU, J. et al., Perylene diimide-based supramolecular polymer with temperature-sensitive ratiometric fluorescence responsiveness in solution and gels, Materials Advances, 2020, 1(5), pp. 1330-1336, Supporting Information, DOI: 10.1039/d0ma00053a Supporting Information, Scheme S2、化合物3b	1-2, 7-12
X	LAV, T. X. et al., Synthesis and characterization of p and n dopable interpenetrating polymer networks for organic photovoltaic devices, Thin Solid Films, 2008, 516(20), pp. 7223-7229, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.12.126 Fig. 1、Pery-DA、第7224頁右欄-第7225頁左欄、2.3.2.欄	1-2, 7-12
X	CN 105085756 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY) 25.11.2015 (2015-11-25) 実施例、化合物1-3	1-2, 7-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14. 03. 2024	国際調査報告の発送日 26. 03. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 早乙女 智美 4P 3759 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CHENG, Huan-ren et al., Intramolecular fluorescence resonance energy transfer in a novel PDI-BODIPY dendritic structure: Synthesis, Hg ²⁺ sensor and living cell imaging, Sensors and Actuators, B: Chemical, 2015, 219, pp. 57-64, DOI: 10.1016/j.snb.2015.04.086 Scheme 1、第59頁左欄、化合物PDI-Q1	1-2, 7-12
X	SONG, Wei et al., Functionalization and metathesis polymerization induced self-assembly of an alternating copolymer into giant vesicles, RSC Advances, 2021, 11(25), pp. 15153-15159, DOI: 10.1039/d1ra00835h Scheme 1、M1	1-2, 7-12
X	SONG, Wei et al., Precisely designed perylene bisimide-substituted polyethylene with a high glass transition temperature and an ordered architecture, RSC Advances, 2015, 5(84), pp. 68765-68772, DOI: 10.1039/c5ra10049f Scheme 1、化合物1	1-2, 7-12
X	ZENG, Yang et al., Synthesis, helical columnar liquid crystalline structure, and charge transporting property of perylene diimide derivative bearing oligosiloxane chains, Dyes and Pigments, 2018, 152, pp. 139-145, DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.01.048 Scheme 1、化合物6、第141頁右欄-第142頁左欄、2.2.6欄	1-2, 7-12
X	CN 113201122 A (NANCHANG HANGKONG UNIVERSITY) 03.08.2021 (2021 - 08 - 03) 第4頁、化合物PDIBr、実施例、ステップ1	1-2, 7-8, 10-12
X	JP 2021-510765 A (ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパエア) 30.04.2021 (2021 - 04 - 30) 実施例 I. 1	1-2, 8-12
X	CN 105820272 A (HEBEI UNIVERSITY) 03.08.2016 (2016 - 08 - 03) 実施例 1、化合物A	1-2, 8-12
X	NIELSEN, C. B. et al., Copolymers of Polyethylene and Perylenediimides through Ring-Opening Metathesis Polymerization, Macromolecules, 2008, 41(4), pp. 1094-1103, DOI: 10.1021/ma702350r Scheme 2、化合物4	1-2, 8, 10-12
X	LEI, H. et al., Diverse superlattices constructed via perylene bisimide type of giant shape amphiphiles: Assisted with unimolecular nanoparticles, Thermochemica Acta, 2023, 719, p. 179411, Supporting Information, DOI: 10.1016/j.tca.2022.179411, Available online: 5 December 2022 特に、Figure S1、bの原料	1-2, 8-10
X	BAFFREAU, J. et al., Fullerene C60-Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Light-Harvesting Dyads: Spacer-Length and Bay-Substituent Effects on Intramolecular Singlet and Triplet Energy Transfer, Chemistry - A European Journal, 2008, 14(16), pp. 4974-4992, DOI: 10.1002/chem.200800156 Scheme 4、化合物12a, 12b	3-4, 7-10
X	ZHU, M. et al., Novel room-temperature perylene liquid crystals: synthesis of 1,7-dibrominated cholesterol-peryene bisimides with different ester-bridging chains and their mesomorphic properties, Liquid Crystals, 2016, 43(12), pp. 1875-1883, DOI: 10.1080/02678292.2016.1218073 Scheme 1、化合物6a, 6c	3-4, 7-8, 10
A	JP 2014-29479 A (キャノン株式会社) 13.02.2014 (2014 - 02 - 13) 特許請求の範囲、式(A8)、化合物A822	1-14
A	JP 2003-327587 A (キャノン株式会社) 19.11.2003 (2003 - 11 - 19) 特許請求の範囲、実施例、段落[0010], [0118]	1-14
A	JP 2004-269441 A (京セラミタ株式会社) 30.09.2004 (2004 - 09 - 30) 特許請求の範囲、実施例、段落[0016]-[0017]	1-14

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	W0 2023/190690 A1 (三菱ケミカル株式会社) 05.10.2023 (2023 - 10 - 05) 請求の範囲、段落[0111]-[0116]、実施例	1-14
P, A	W0 2023/127783 A1 (三菱ケミカル株式会社) 06.07.2023 (2023 - 07 - 06) 請求の範囲、段落[0117], [0147], [0149]	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046986

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	105085756	A	25.11.2015	(ファミリーなし)	
CN	113201122	A	03.08.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-510765	A	30.04.2021	US 2020/0362235	A1
				実施例 I. 1	
				WO 2019/137975	A2
				EP 3737682	A2
				TW 201938695	A
				KR 10-2020-0108017	A
				CN 111699186	A
CN	105820272	A	03.08.2016	(ファミリーなし)	
JP	2014-29479	A	13.02.2014	US 2014/0004455	A1
				特許請求の範囲、式(A8)、 化合物A822	
				EP 2680078	A2
				KR 10-2014-0002553	A
				CN 103529667	A
JP	2003-327587	A	19.11.2003	(ファミリーなし)	
JP	2004-269441	A	30.09.2004	(ファミリーなし)	
WO	2023/190690	A1	05.10.2023	(ファミリーなし)	
WO	2023/127783	A1	06.07.2023	(ファミリーなし)	