

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-223835

(P2017-223835A)

(43) 公開日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03G 5/147 (2006.01)	G03G 5/147 504	2H068

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2016-119059 (P2016-119059)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成28年6月15日 (2016.6.15)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100094112
			弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100107401
			弁理士 高橋 誠一郎
		(74) 代理人	100106183
			弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、該電子写真感光体を有する電子写真装置およびプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】耐摩耗性と電気特性とを満足し、さらに画像欠陥の発生がない良好な電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、該電子写真感光体を有する電子写真装置およびプロセスカートリッジを提供する。

【解決手段】電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、特定の重合性化合物との共重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

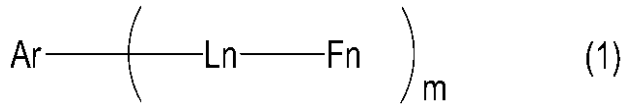
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体、および該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、下記一般式(1)で示される化合物との共重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】



(式(1)中、

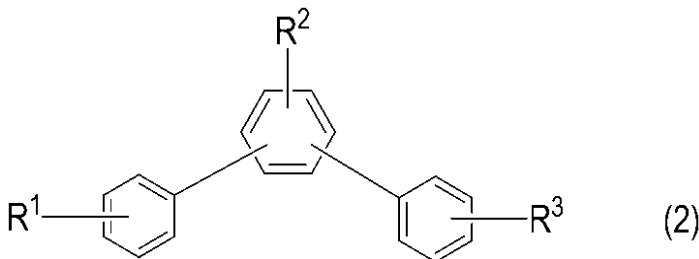
Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基であり、式(2)で示される化合物のベンゼン環に結合したm個の水素原子を除去して導き出されるm個の基であり、

Lnは、式(3)または式(4)で表される2価の基を表し、

Fnは重合性官能基を表し、

mは1~4の整数を表し、mが2以上のときm個の括弧内の構造は同一でも異なってもよい。

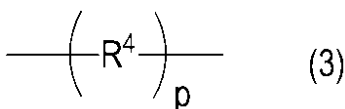
【化 2】



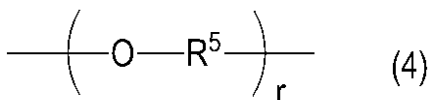
式(2)中、R¹、R²、R³は、夫々独立して、水素原子、または置換または無置換のフェニル基を表す。

該Ar、R¹、R²、R³が有する置換基は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシ基である。

【化 3】



【化 4】



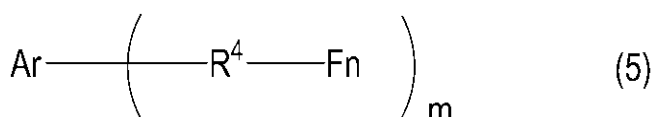
式(3)中、R⁴は炭素数1~6のアルキレン基を表し、pは0または1を表す。

式(4)中、Oは酸素原子を表し、R⁵は炭素数1~6のアルキレン基を表し、rは1~4の整数を表す。

【請求項 2】

前記一般式(1)で表される化合物が、下記式(5)で表される化合物である請求項1に記載の電子写真感光体。

【化 5】



(式(5)中、

Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基であり、前記式(2)で表される構造のベ

10

20

30

40

50

ンゼン環に結合した m 個の水素原子を除去して導き出される m 価の基であり、

F_n は重合性官能基を表し、

R^4 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表し、

m は 1 ~ 4 の整数を表し、 m が 2 以上のとき、 m 個の括弧内の構造は同一でも異なってもよい。))

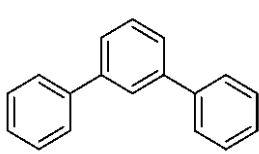
【請求項 3】

前記 A_r で表される芳香族炭化水素基に含まれるベンゼン環の数が 3 または 4 である請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体。

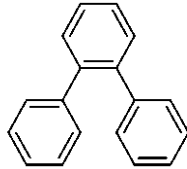
【請求項 4】

前記 A_r で表される芳香族炭化水素基の構造が、下記構造式 $A_r - 1$ から $A_r - 6$ で表される構造である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

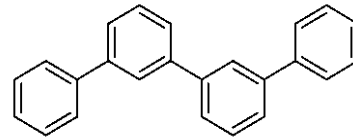
【化 6】



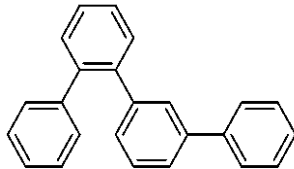
Ar-1



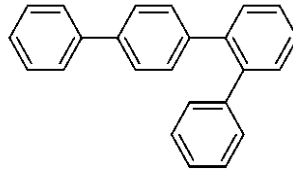
Ar-2



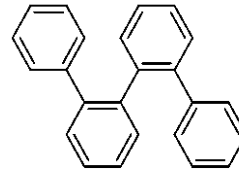
Ar-3



Ar-4



Ar-5



Ar-6

【請求項 5】

前記 A_r が有する重合性官能基の数 m が 2 または 3 である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】

前記 A_r が有する重合性官能基が 1 個のベンゼン環に対して 1 個導入された構造である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】

前記重合性官能基を有する電荷輸送物質と、前記一般式 (1) で示される化合物を合せた質量に対する、該一般式 (1) で示される化合物の質量比率が、5 質量% ~ 70 質量% である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】

前記重合性官能基が連鎖重合性官能基である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記連鎖重合性官能基が、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基である請求項 8 に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

前記一般式 (1) で示される化合物の分子量が 400 以上 700 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも 1 つの手段とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

10

20

30

40

50

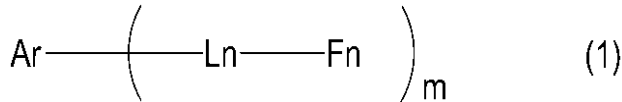
【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置。

【請求項 1 3】

導電性支持体、および導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体の製造方法であって、該製造方法が、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、下記一般式 (1) で示される化合物を混合して作製した塗布液を、該感光層上に塗布して得られた膜を重合させて、共重合することにより製造する電子写真感光体の製造方法。

【化 7】



10

(式 (1) 中、

A r は置換または無置換の芳香族炭化水素基であり、式 (2) で示される構造のベンゼン環に結合した m 個の水素原子を除去して導き出される m 個の基であり、

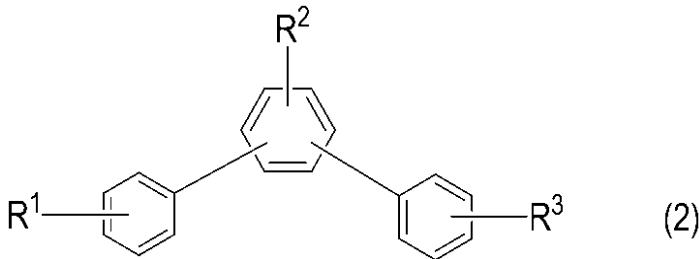
L n は、式 (3) または式 (4) で表される 2 個の基を表し、

F n は重合性官能基を表し、

m は 1 ~ 4 の整数を表し、m が 2 以上のとき m 個の括弧内の構造は同一でも異なってもよい。

【化 8】

20

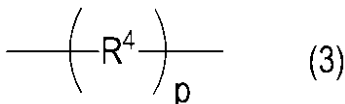


式 (2) 中、R¹、R²、R³ は、夫々独立して、水素原子、または置換または無置換のフェニル基を表す。

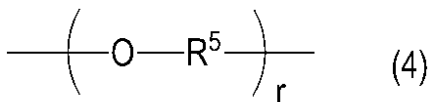
30

該 A r、R¹、R²、R³ が有する置換基は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基である。

【化 9】



【化 1 0】



40

式 (3) 中、R⁴ は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表し、p は 0 または 1 を表す。

式 (4) 中、O は酸素原子を表し、R⁵ は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表し、r は 1 ~ 4 の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法ならびに電子写真感光体を有する電子写真装置およびプロセスカートリッジに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

50

電子写真感光体の表面層には、帯電、露光、現像、転写、クリーニングといった一連の電子写真プロセスによるストレスが繰り返し付与されるため、耐摩耗性と安定性が要求される。耐摩耗性を向上させる手段としては、電子写真感光体の表面層に硬化性樹脂を含有させる方法が挙げられる。しかしながら、耐摩耗性の高い表面層を設けると、表面層が摩耗しにくくなることにより、感光体の表面が更新され難くなり、化学的な劣化等が蓄積しやすくなる。

【0003】

一方、電子写真装置における帯電手段に関しては、放電を伴う帯電、摩擦帯電、注入帯電などの方式があるが、放電を伴う帯電方式は帯電の均一性に優れており、広く利用されている。しかしながら、放電を伴う帯電は、活性ガス（窒素酸化物、オゾン）を発生して、それが電子写真感光体表面に付着し、電子写真感光体を劣化させることにより、所謂黒帯と呼ばれる帯状の画像欠陥が発生する。黒帯とは、出力画像に黒帯状の濃度差が生じる現象のことであり、帯電器下メモリーによる画像欠陥の1つである。この黒帯は、反転現像方式において、電子写真プロセス終了後に電子写真装置を数時間休止すると、その間、電子写真感光体のうち帯電器と対向する部分に変質し、再度、画像形成時に、出力画像の帯電器の位置に相当する部分が周囲と比べて濃くなる現象である。

10

【0004】

特に、近年、電子写真プロセスが高速化し、帯電器の出力を向上させて帯電手段の時間を短縮させることに伴って、活性ガスの発生が増加するため、黒帯を改善することが求められている。

20

【0005】

特許文献1には、感光体に特定の添加材を含有させることにより、感光層表面へのガスの侵入を阻害することが述べられている。特許文献2には、感光体に特定の安定剤を含有させることにより、画像欠陥を改善させる技術について記載されている。特許文献3には、感光層内に特定の添加材を含有させることで放電生成物によるメモリーや画像ボケ等を改善させる方法が述べられている。特許文献4及び特許文献5には、やはり感光層内に耐ガス性を有する添加材を含有させることにより、感光体の画像欠陥を改善する技術が記載されている。これら先行技術はいずれも、添加材等が重合性官能基を有するものではなく、感光体の耐久性との両立が図られたものではない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-242656号公報

【特許文献2】特開2002-278109号公報

【特許文献3】特開2006-64954号公報

【特許文献4】特開2007-279446号公報

【特許文献5】特開2012-163758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、電子写真感光体の高耐久化が著しく進んでおり、長時間電子写真装置内に感光体を放置した場合の画像欠陥等を改善する要求が増している。感光体帯電器下メモリーを改善するためには、感光体表面層自身が、耐摩耗性を犠牲にすることなく、放電性ガス等に対する耐久性を向上させ、透過性を低減する性質を有することが求められている。

40

特に、高耐久化を狙って電子写真感光体の表面層を高強度な硬化膜に形成する場合において、帯電器下メモリー等の画像欠陥が顕著となる。

【0008】

従って、本発明の目的は、耐摩耗性と耐ガス透過特性を満足し、さらに、帯電器下メモリー等の画像欠陥の発生が抑制された良好な電子写真感光体、該電子写真感光体の製造方法、ならびに該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供

50

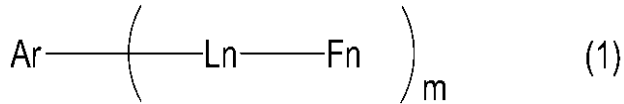
することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、導電性支持体、および該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、下記一般式(1)で示される化合物との共重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

【化1】



10

式(1)中、

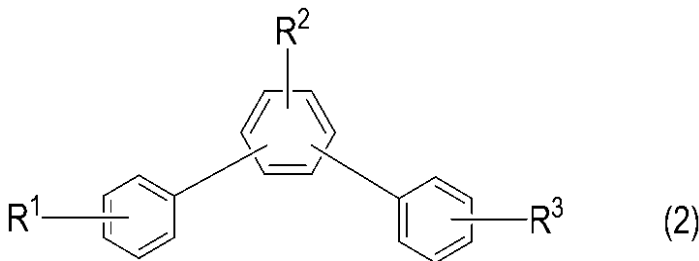
Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基であり、式(2)で示される構造のベンゼン環に結合したm個の水素原子を除去して導き出されるm個の基である。

Lnは、式(3)または式(4)で表される2個の基を表す。

Fnは重合性官能基を表す。

mは1~4の整数を表し、mが2以上のときm個の括弧内の構造は同一でも異なってもよい。

【化2】



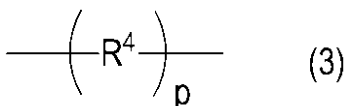
20

式(2)中、R¹、R²、R³は、夫々独立して、水素原子、または置換または無置換のフェニル基を表す。

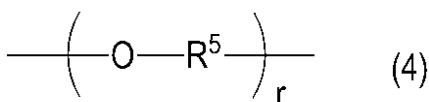
該Ar、R¹、R²、R³が有する置換基は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシ基である。

30

【化3】



【化4】



式(3)中、R⁴は炭素数1~6のアルキレン基を表し、pは0または1を表す。

40

式(4)中、Oは酸素原子を表し、R⁵は炭素数1~6のアルキレン基を表し、rは1~4の整数を表す。

【0010】

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

【0011】

また、本発明は、上記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有する電子写真装置である。

【0012】

50

また、本発明は、導電性支持体、および導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体の製造方法であって、該製造方法が、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、一般式(1)で示される化合物を混合して作製した塗布液を、該感光層上に塗布して得られた膜を重合させて、共重合することにより製造する電子写真感光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0013】

以上説明したように、本発明によれば、電気特性、耐摩耗性および帯電器下メモリーが良好な電子写真感光体、該電子写真感光体の製造方法、ならびに該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ、および電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】電子写真感光体を有するプロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

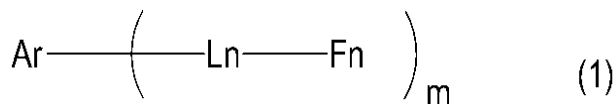
【図2】電子写真感光体を有する電子写真装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、導電性支持体、および該導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、下記一般式(1)で示される化合物との共重合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

【化5】



式(1)中、

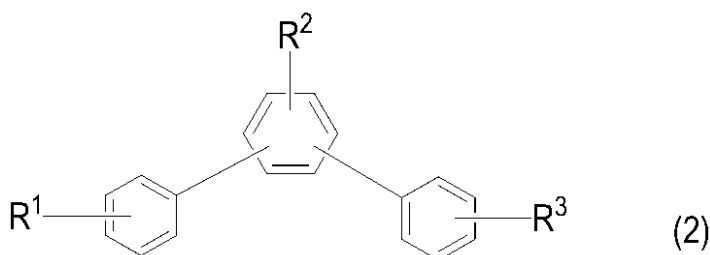
Arは置換または無置換の芳香族炭化水素基であり、式(2)で示される化合物のベンゼン環に結合したm個の水素原子を除去して導き出されるm個の基であり、

Lnは、式(3)または式(4)で表される2価の基を表し、

Fnは重合性官能基を表し、

mは1~4の整数を表し、mが2以上のときm個の括弧内の構造は同一でも異なってもよい。

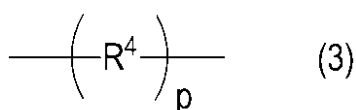
【化6】



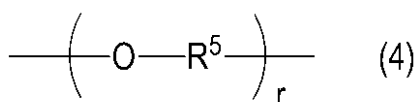
式(2)中、R¹、R²、R³は、夫々独立して、水素原子、または置換または無置換のフェニル基を表す。

ここで、該Ar、R¹、R²、R³が有する置換基は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシ基である。

【化7】



【化8】



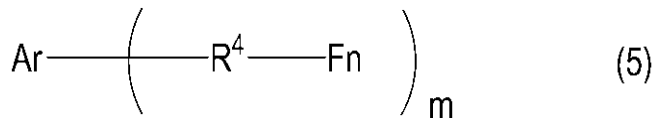
式(3)中、 R^4 は炭素数1~6のアルキレン基を表し、 p は0または1を表す。

式(4)中、 O は酸素原子を表し、 R^5 は炭素数1~6のアルキレン基を表し、 r は1~4の整数を表す。

【0016】

さらに、本発明は、前記一般式(1)で表される化合物が、下記式(5)で表される化合物である電子写真感光体に関する。

【化9】



10

式(5)中、

Ar は置換または無置換の芳香族炭化水素基であり、前記式(2)で表される構造のベンゼン環に結合した m 個の水素原子を除去して導き出される m 個の基であり、

Fn は重合性官能基を表し、

R^4 は炭素数1~6のアルキレン基を表し、

m は1~4の整数を表し、 m が2以上のとき、 m 個の括弧内の構造は同一でも異なってもよい。

【0017】

本発明の電子写真感光体は、表面層が重合性官能基を有する電荷輸送物質と、特定の芳香族基を有する重合性化合物を合せて使用して成膜することで形成される。

20

【0018】

本発明の特定の芳香族基を有する重合性化合物は、帯電器等で発生した放電性ガスが感光体内部に浸透するのを抑制する効果が有ると考えている。感光体表面の硬化性表面層は、硬化反応に伴う微小領域での応力変化等により、微小な空隙を持つことが考えられる。

微小な空隙を伝って、放電性ガス等が感光体表面から浸透し、感光体を徐々に変性させ、帯電器近傍の画像欠陥が発生すると考えられる。本発明に係る特定の芳香族基を有する重合性化合物は、この微小な空隙を適度に充填することができ、放電性ガス等を遮断する効果があると考えている。

【0019】

前記式(1)中、 Ar の芳香族炭化水素基がその働きを有すると考えられ、芳香族炭化水素基は、各種ターフェニル、クォーターフェニル、キンクフェニル等のオリゴフェニル構造を有する基から選択される。空隙に対して適度な大きさを有するベンゼン環の集合体が好適である。適度な大きさにするため、大き過ぎないベンゼン環のみが単結合で結合された構造で構成されるべきである。大きさとしては、ベンゼン環で3個~6個程度が好適であり、特に好ましくは3個及び4個である。

30

【0020】

即ち、本発明に係る重合性化合物の一般式(1)の Ar で表される、中心骨格の構造が、ベンゼン環が3個単結合で結合されたターフェニル構造、またはベンゼン環4個が単結合で結合されたクォーターフェニル構造であることが好ましい。

40

【0021】

ターフェニルの中でも、分子形状が屈曲している m -ターフェニル、または o -ターフェニルが好ましい。クォーターフェニル構造においても、分子形状に屈曲性を有する m -ターフェニルに1個のフェニル基が結合した構造、または o -ターフェニル構造に1個のフェニル基が結合した構造を有するものが好ましい。

【0022】

屈曲した構造を持つ分子は、対称性が小さく様々な配座を持つことが可能となる。これらの中でも更に好ましくは、骨格構造として、融点120以下である構造が好ましい。実際の本発明の重合性化合物の融点は、骨格構造の融点とは異なるが、本願の効果を発現させるためには、骨格構造として融点が低いことが好ましい。これらオリゴフェニル化合

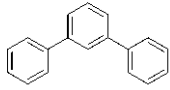
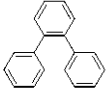
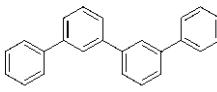
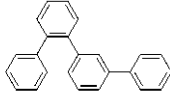
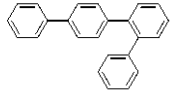

50

物に複数の配座が混在する場合に融点が低下する傾向が有る。特に好ましいオリゴフェニル構造、構造式 Ar - 1 から Ar - 6 で表される構造、を以下の表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

【 表 1 】

表1. 好ましいオリゴフェニル構造

	名称	構造	融点(実測値)
Ar-1	m-ターフェニル		87°C
Ar-2	o-ターフェニル		56.2°C
Ar-3	m-クォーターフェニル		86°C
Ar-4	o,m-クォーターフェニル		91°C
Ar-5	o,p-クォーターフェニル		118°C
Ar-6	o-クォーターフェニル		119°C

10

20

【 0 0 2 4 】

これらの構造が好適である理由は完全に解明されていないが、次の様に考えている。成膜構造物中の空隙等には、きまった形が有るわけではなく、不定形な空隙が様々な形態で混在していると考えている。不定形な空隙をカギ穴とし、そのカギ穴を埋める充填剤もいろいろな形を有することが好ましい。様々な配座を有するオリゴフェニル化合物がカギ状の充填剤となって、表面層中の空隙を埋めることができると推測している。そのために、オリゴフェニル化合物の中でも、屈曲性の構造を有するものがより好適である。

30

【 0 0 2 5 】

即ち、ベンゼン環同士が3個結合する場合、3個の位置関係がm-位、またはo-位に位置することが好ましい。ベンゼン環同士が4個結合する場合、構造内にm-ターフェニルまたはo-ターフェニル構造が含まれることが好ましい。

逆に、全てのベンゼン環がp-位で結合されたp-ターフェニル、またはp-クォーターフェニルは、配座の形態が限られているため、上記の観点から、あまり適切ではない。

また、一方で、屈曲している構造でも、トリフェニレン等のように環状構造を形成していると、配座が1種類しかなく、剛直な構造をしているため本発明の効果が発現されない。

40

【 0 0 2 6 】

本発明の重合性化合物は、置換基として、アルキル基およびアルコキシ基を有してもよい。これら置換基は、空隙を埋める際の微調整、相溶性等を調整する役割を呈すと考えている。そのため、大き過ぎず、必要に応じて任意に導入することが好ましい。アルキル基、アルコキシ基の大きさとしては、炭素数1~6個が好ましく、さらには1~4個が好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の重合性化合物は、重合性官能基を有するが、製膜、硬化する工程において効率的に重合反応を起こすために、主構造である前記式(1)中のArと、重合性官能基Fnとの間に、適度な距離を置くために、接続基となるLnを有することが好ましい。Lnは

50

【0036】

本発明の重合性化合物は、前記式(1)乃至式(4)で示される化合物である。具体的な構造を以下に示す。

【0037】

式(3)、(4)における R^4 および R^5 は、炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、*n*-ブチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、2,2-ジメチルエチレン基、1-エチルエチレン基、*n*-ペンチレン基、1-メチルブチレン基、2-メチルブチレン基、3-メチルブチレン基、4-メチルブチレン基、1,2-ジメチルプロピレン基、1,3-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、*n*-ヘキシレン基、1,1-ジメチルブチレン基、2,2-ジメチルブチレン基、3,3-ジメチルブチレン基、4,4-ジメチルブチレン基、1,2-ジメチルブチレン基、1,3-ジメチルブチレン基、1,4-ジメチルブチレン基、2,3-ジメチルブチレン基、2,4-ジメチルブチレン基、3,4-ジメチルブチレン基、1-エチルブチレン基、2-エチルブチレン基、3-エチルブチレン基、4-エチルブチレン基等が挙げられる。

10

【0038】

式(1)、(2)におけるAr及び R^1 、 R^2 、 R^3 が有することができる置換基について詳しく示す。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

20

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0039】

表面層に用いられる重合性化合物において、重合性官能基を有する電荷輸送物質と、本発明の一般式(1)で示される化合物を合せた質量に対する、本発明の一般式(1)で示される化合物の質量比率は、5質量%~70質量%であることが好ましい。本発明の一般式(1)で示される化合物が少なすぎると、本発明の効果が小さくなり、多すぎると表面層中に電荷輸送物質の濃度が低くなり過ぎ、電子写真感光体としての電気特性が悪化する。より好ましくは、20質量%~50質量%である。

30

【0040】

本発明の重合性化合物の分子量として、好適な値は分子量400以上700以下の化合物であることが好ましい。この範囲内であると、表面層中の微小空隙を充填する効果が向上すると思われる。また、塗布工程に必要な溶解性と成膜性を得ることができる。

【0041】

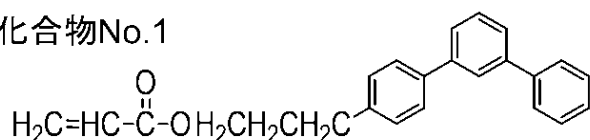
本発明の電荷輸送物質の化合物例を以下に示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。下記の例示化合物の反応性官能基は、上述の反応性官能基のいずれかに置き換えられてもよい。置換基についても同様に上述の置換基に書き換えてもよい。

40

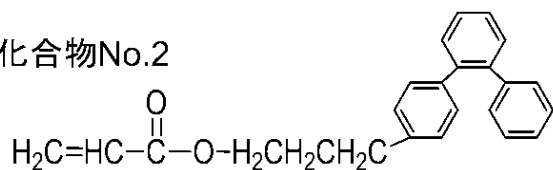
【0042】

【化 1 1】

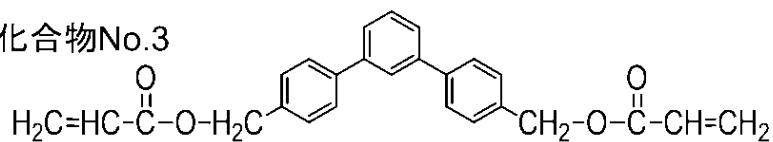
例示化合物No.1



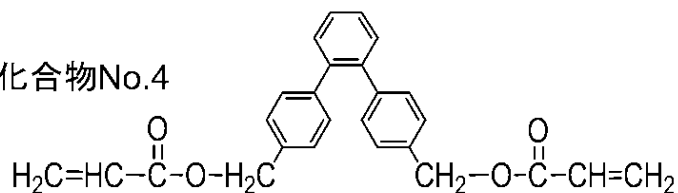
例示化合物No.2



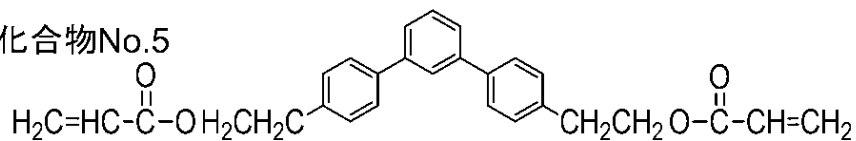
例示化合物No.3



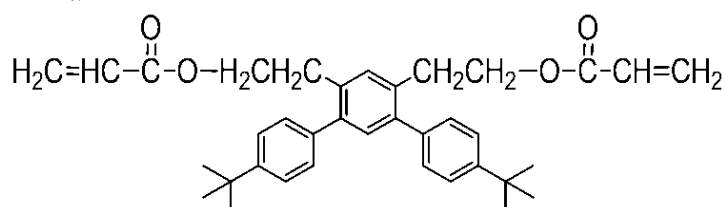
例示化合物No.4



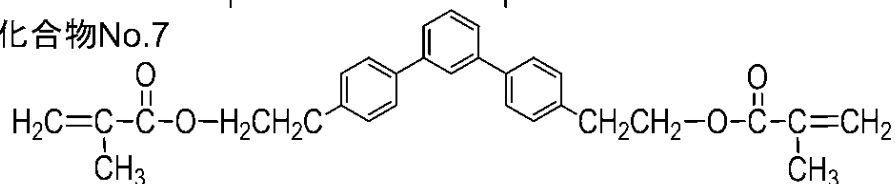
例示化合物No.5



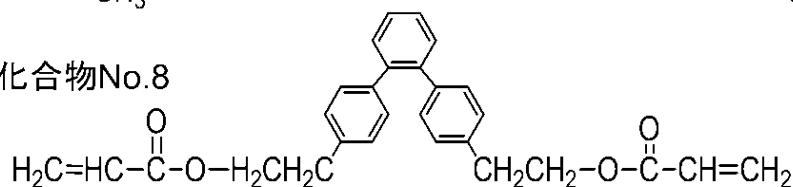
例示化合物No.6



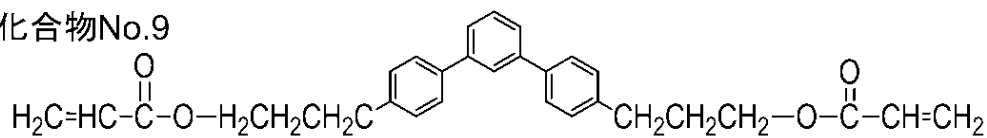
例示化合物No.7



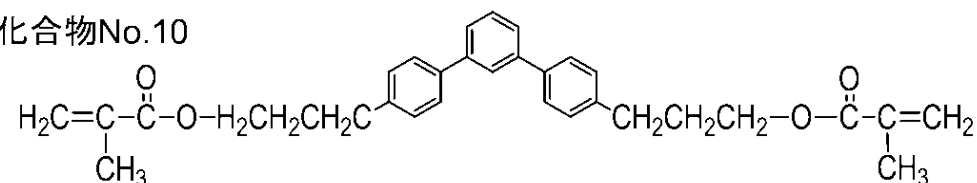
例示化合物No.8



例示化合物No.9



例示化合物No.10



【 0 0 4 3 】

10

20

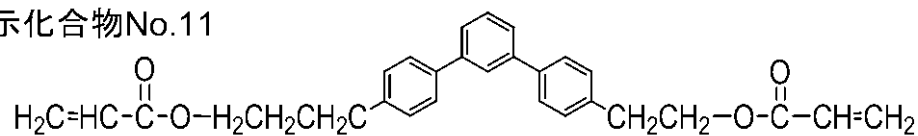
30

40

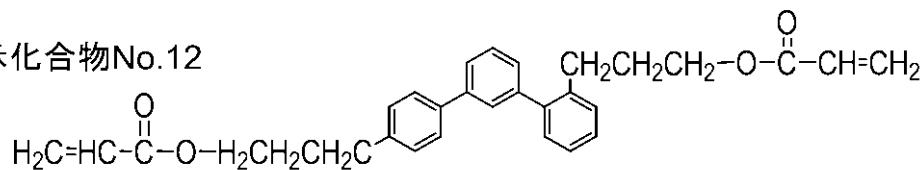
50

【化 1 2】

例示化合物No.11

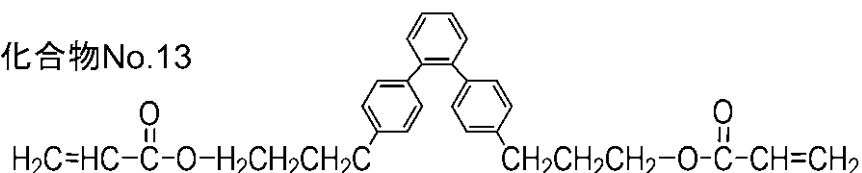


例示化合物No.12

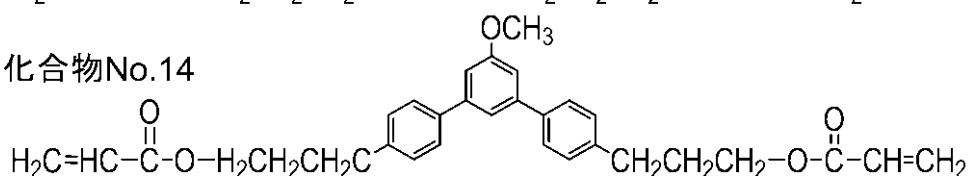


10

例示化合物No.13

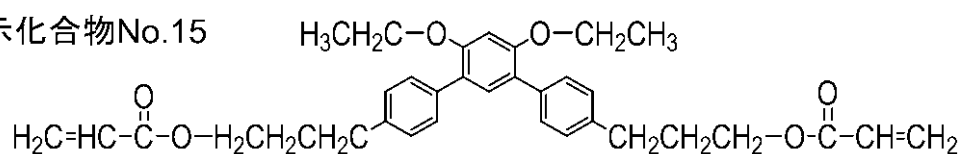


例示化合物No.14

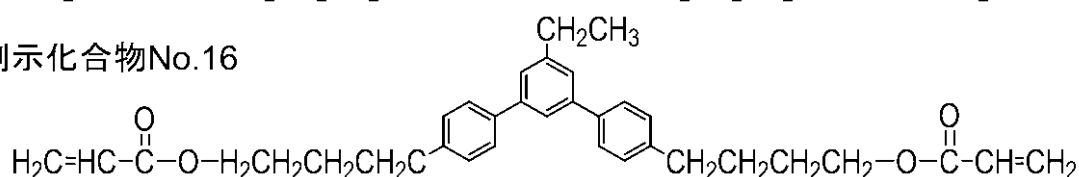


20

例示化合物No.15

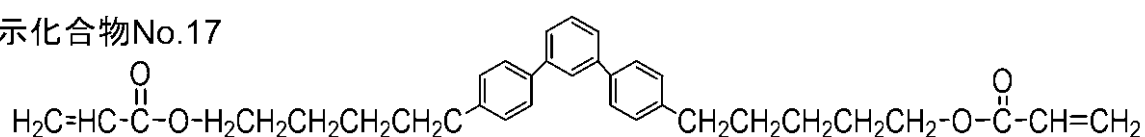


例示化合物No.16

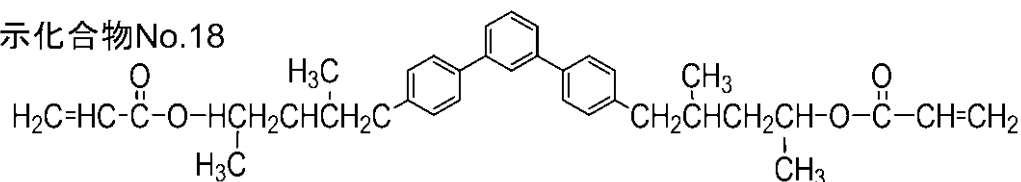


30

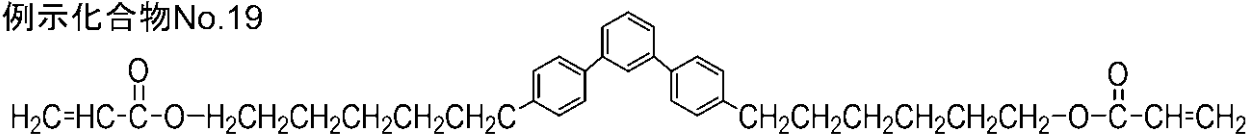
例示化合物No.17



例示化合物No.18

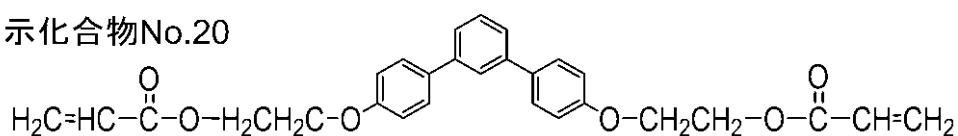


例示化合物No.19



40

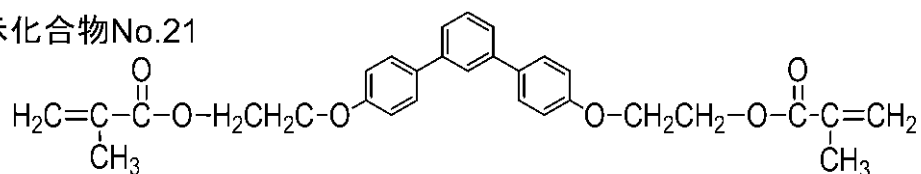
例示化合物No.20



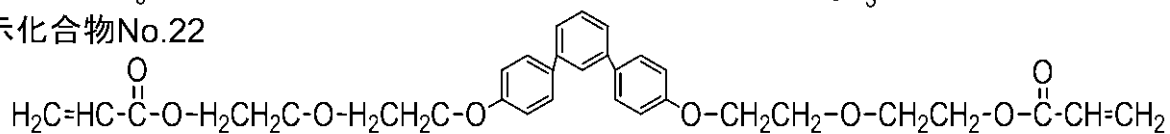
【 0 0 4 4 】

【化 1 3】

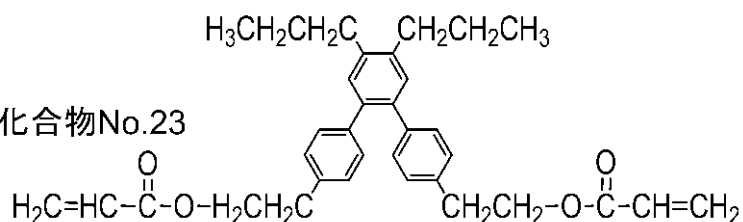
例示化合物No.21



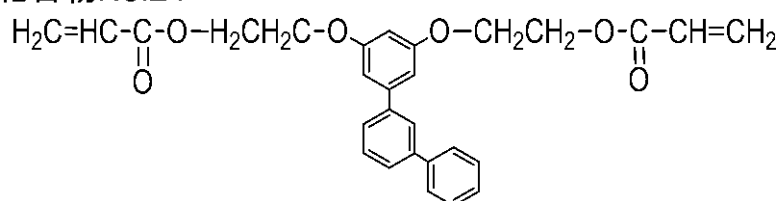
例示化合物No.22



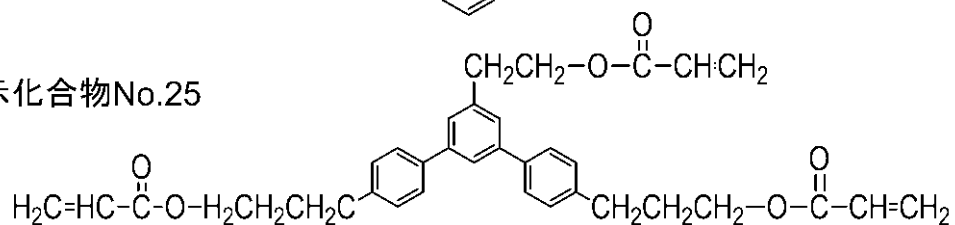
例示化合物No.23



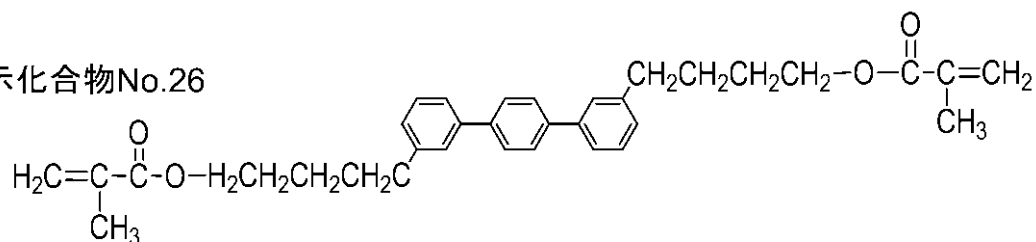
例示化合物No.24



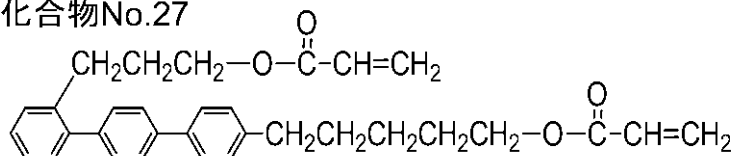
例示化合物No.25



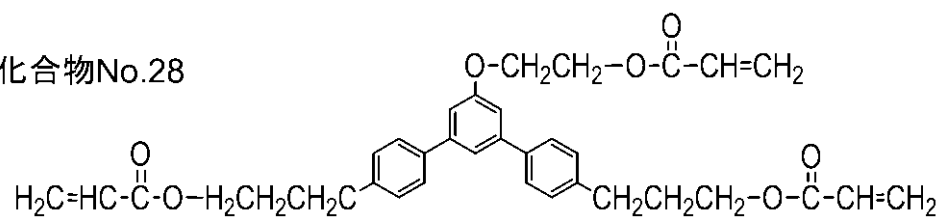
例示化合物No.26



例示化合物No.27



例示化合物No.28



【 0 0 4 5 】

10

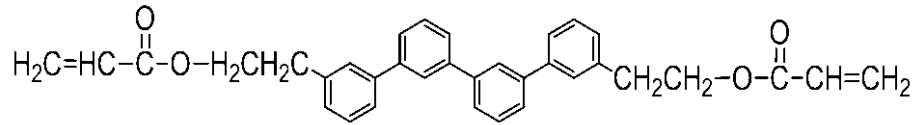
20

30

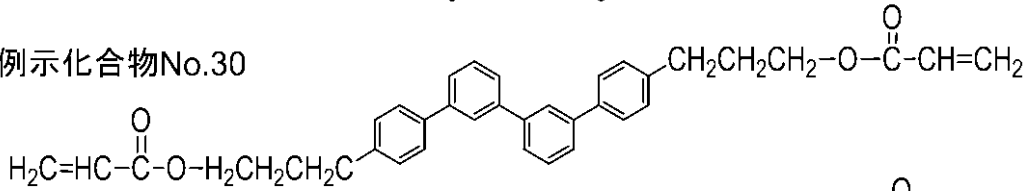
40

【化 1 4】

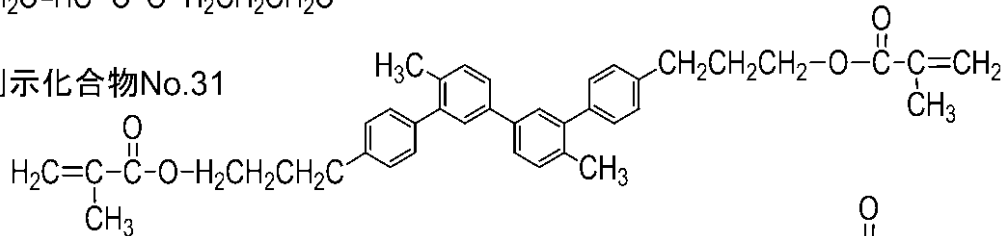
例示化合物No.29



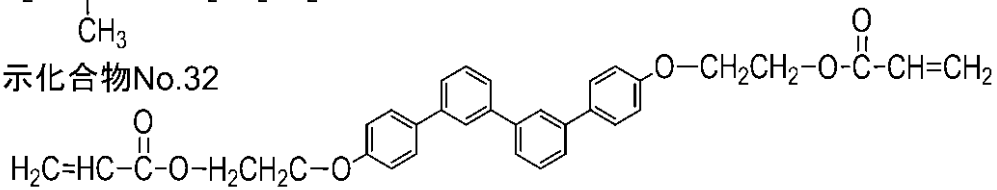
例示化合物No.30



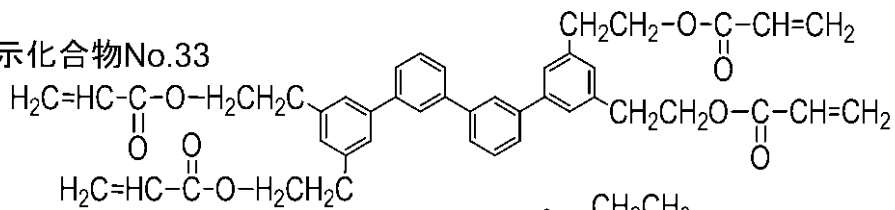
例示化合物No.31



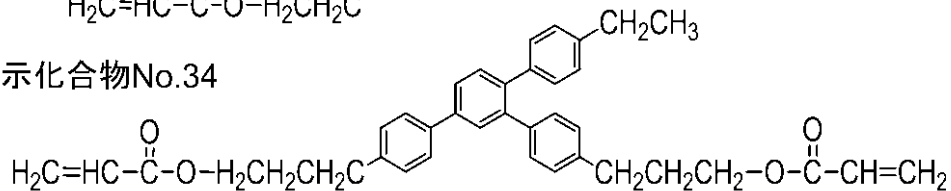
例示化合物No.32



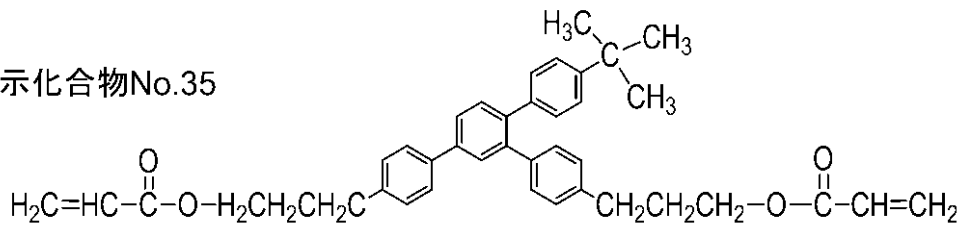
例示化合物No.33



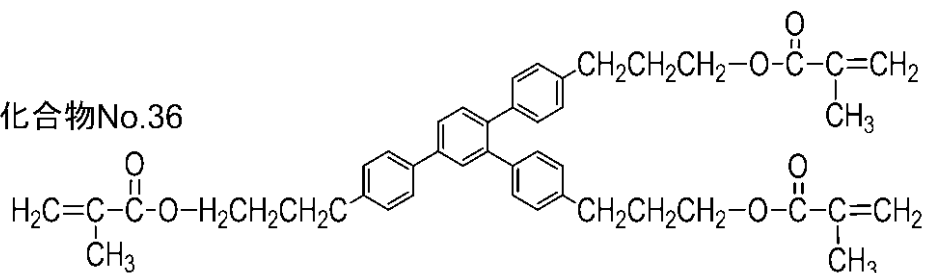
例示化合物No.34



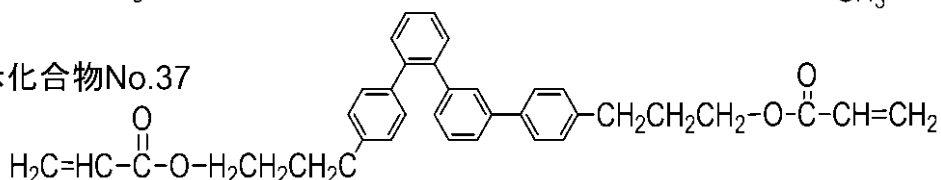
例示化合物No.35



例示化合物No.36



例示化合物No.37



【 0 0 4 6 】

10

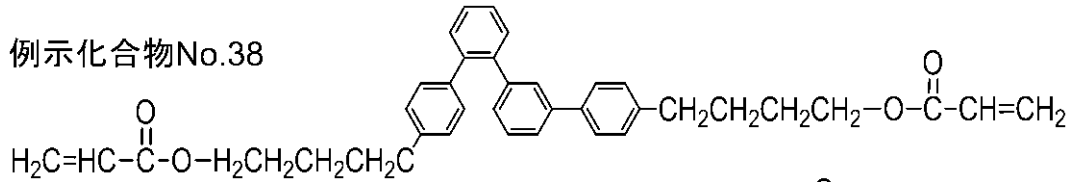
20

30

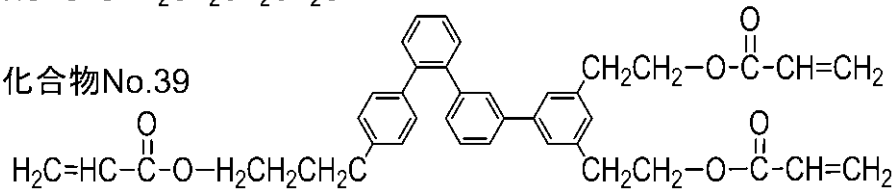
40

【化 1 5】

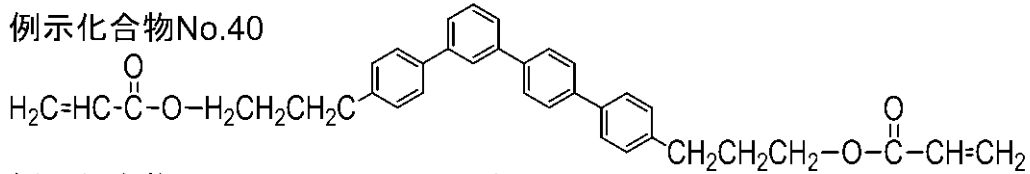
例示化合物No.38



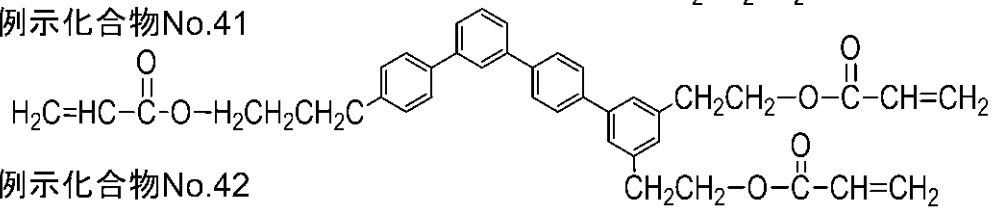
例示化合物No.39



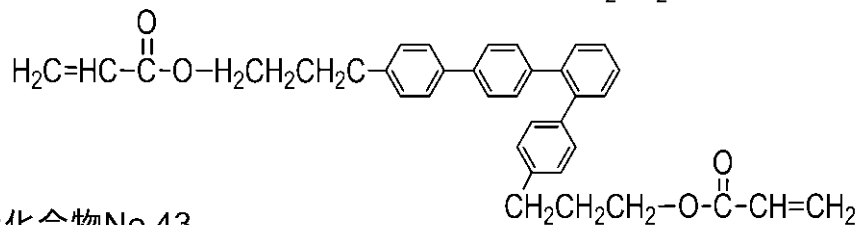
例示化合物No.40



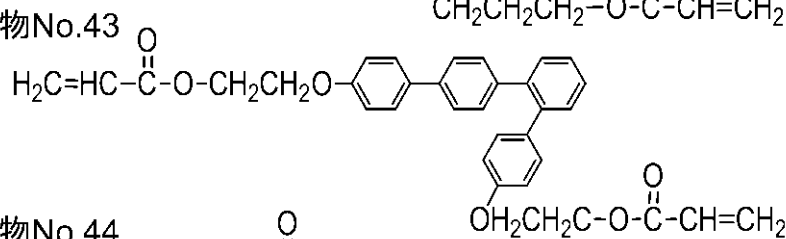
例示化合物No.41



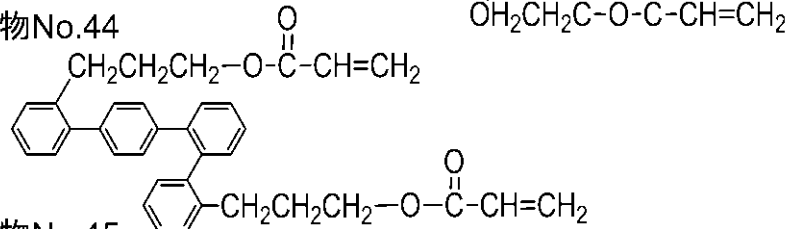
例示化合物No.42



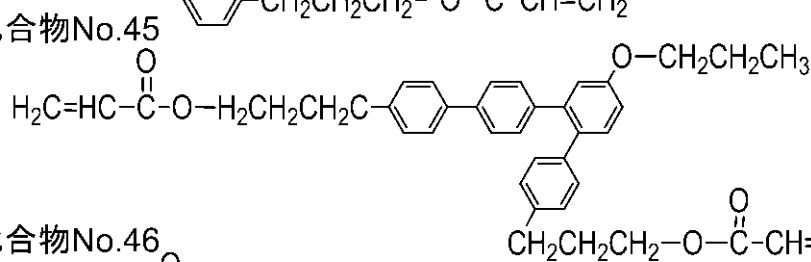
例示化合物No.43



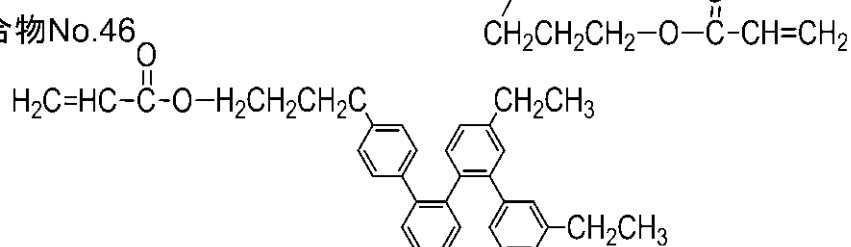
例示化合物No.44



例示化合物No.45



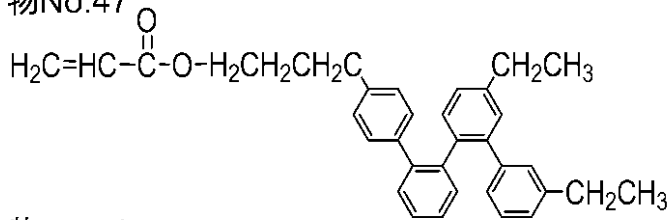
例示化合物No.46



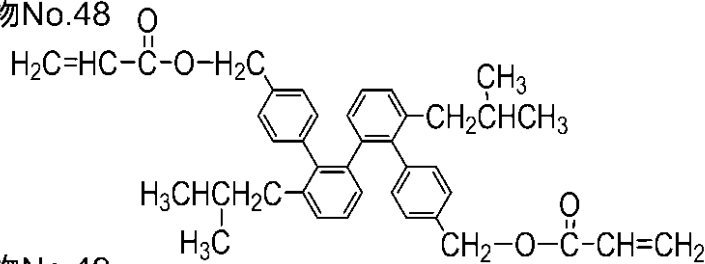
【 0 0 4 7 】

【化 1 6】

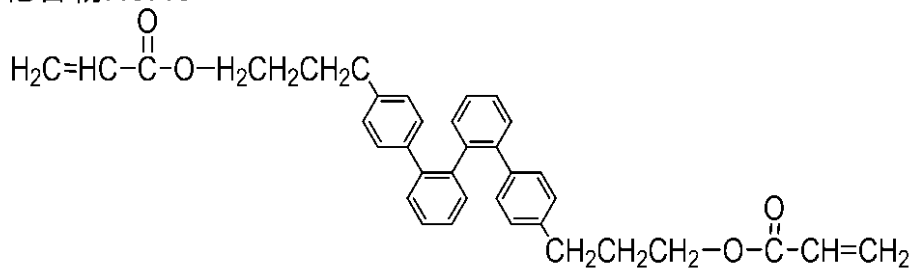
例示化合物No.47



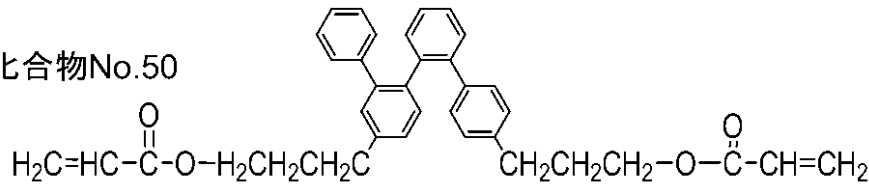
例示化合物No.48



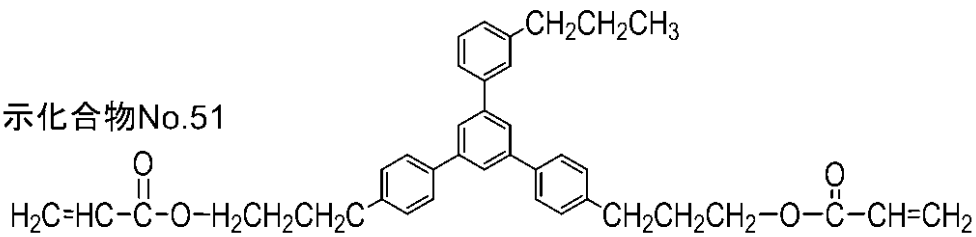
例示化合物No.49



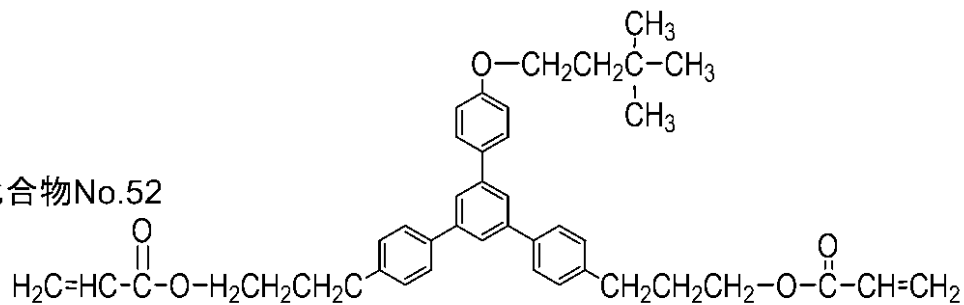
例示化合物No.50



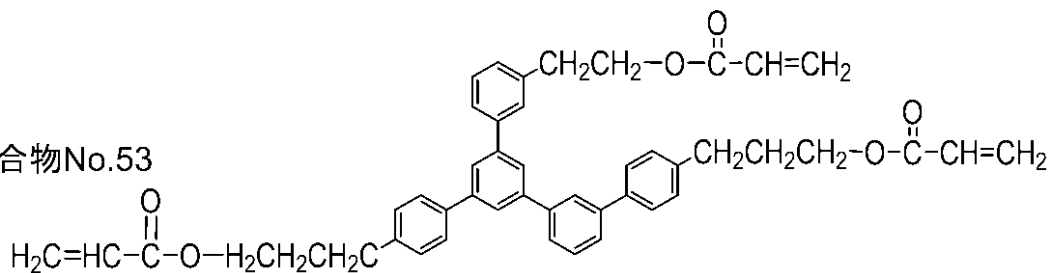
例示化合物No.51



例示化合物No.52



例示化合物No.53



【 0 0 4 8 】

10

20

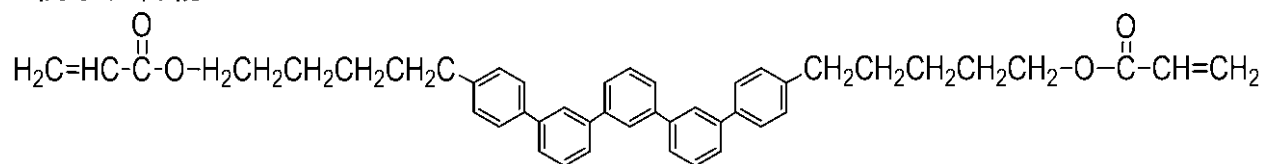
30

40

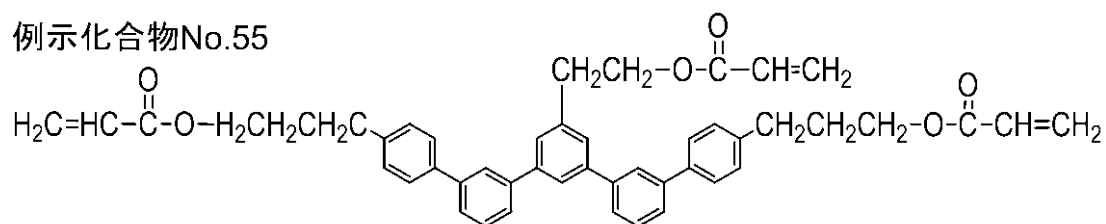
50

【化 1 7】

例示化合物No.54

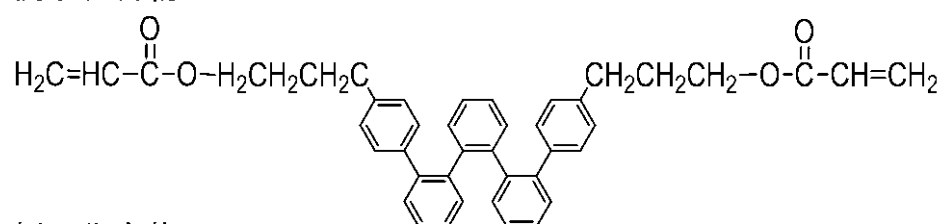


例示化合物No.55



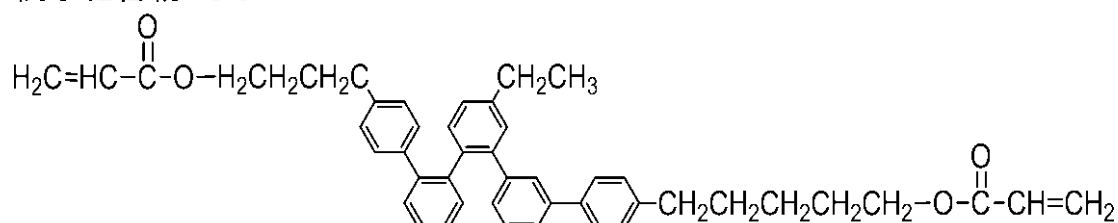
10

例示化合物No.56

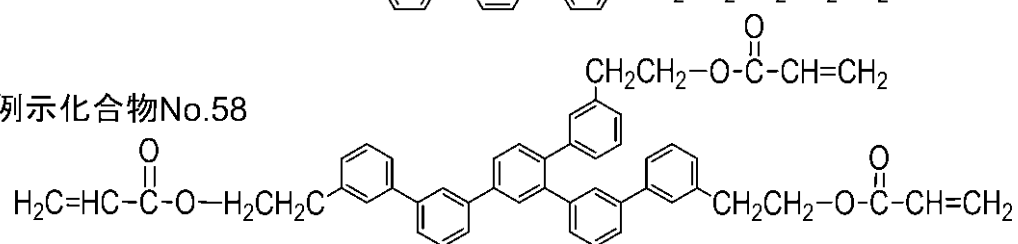


20

例示化合物No.57

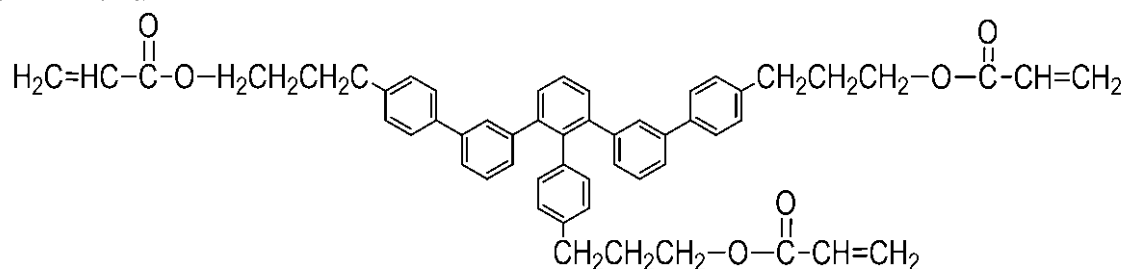


例示化合物No.58



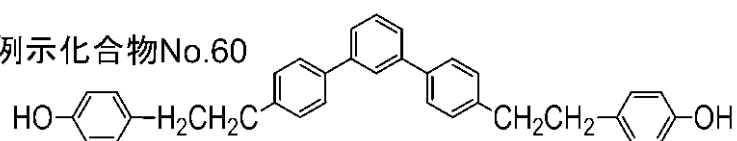
30

例示化合物No.59



40

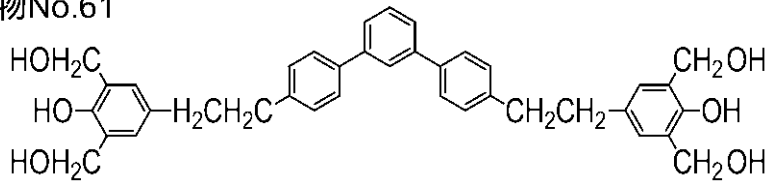
例示化合物No.60



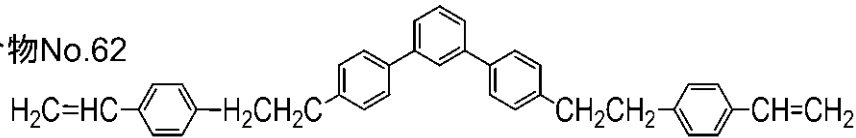
【 0 0 4 9 】

【化18】

例示化合物No.61

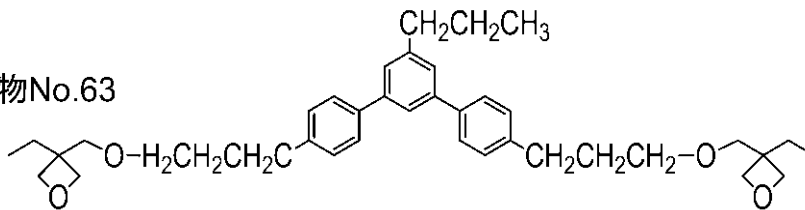


例示化合物No.62

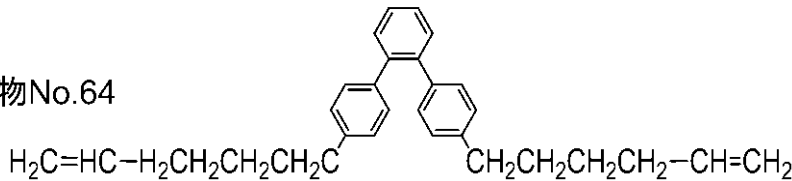


10

例示化合物No.63



例示化合物No.64



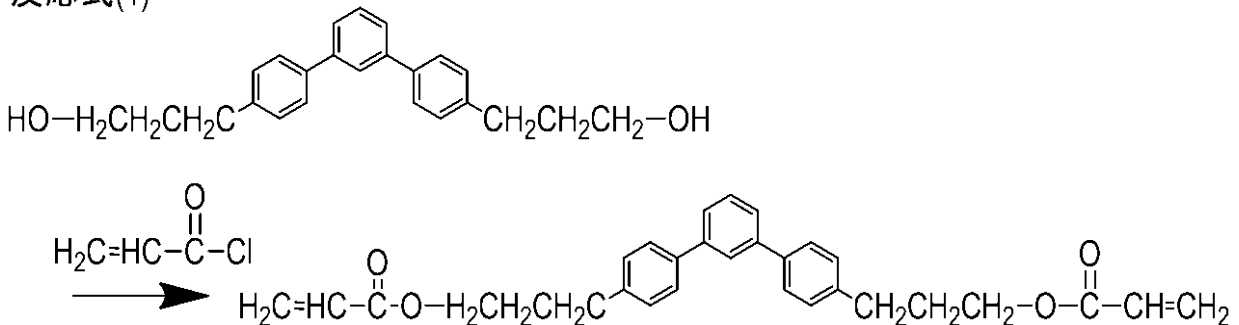
20

【0050】

本発明に用いられる電荷輸送物質の代表的な合成例を以下に示す。下記反応式(1)で示される反応により前記例示化合物No. 9の合成を行った。

【化19】

反応式(1)



30

【0051】

反応式(1)中で示されるジヒドロキシ化合物10部と、テトラヒドロフラン80部及びトリエチルアミン14.5部を三口フラスコに投入し混合物を溶解させた後、混合物を氷水で冷却した。次に、塩化アクリロイルの7.84部を5℃以下の冷却下で温度上昇に注意しながらゆっくり滴下した。滴下終了後、冷却した状態で1時間攪拌した。続けて反応混合物を内部温度が室温になるまで徐々に昇温させ、一晚攪拌を続けた。

40

【0052】

反応終了後、反応混合物に5%水酸化ナトリウム水溶液160部を加えた。その混合物に対し、酢酸エチルを180部投入し、有機層を分液して生成物を抽出した。さらに3回、酢酸エチル180部で抽出操作を行った。得られた有機層を、純水及び食塩水で3回程度水洗浄操作を行い、水層がpH7付近になるまで洗浄した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて脱水した。その後硫酸マグネシウムをろ過して除去した後、有機層を濃縮し粗生成物を得た。

50

【0053】

得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで不純物を除去し、目的物を含有するフラクションを収集した。得られた混合溶液から溶媒を除去し、目的とするジアクリル基導入電荷輸送物質を精製した。得られた例示化合物 No. 9 の収量は、6.8 部であり、収率は 51.9 % であった。

【0054】

上述のとおり、アクリレートモノマーをあげたが、必要に応じてアクリロイルオキシ基をメタクリロイルオキシ基、またはそれ以外の反応性官能基に置き換えて合成された反応性官能基を有する化合物を使用してもよい。

【0055】

表面層には、耐摩耗性の観点から、各種微粒子を含有させてもよい。微粒子は無機微粒子でも良く、有機微粒子でも良い。無機微粒子としては、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン等を含む粒子が用いられる。

【0056】

有機微粒子としては各種の有機樹脂微粒子を使用することができる。ポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0057】

表面層は、本発明の重合性化合物を含有する表面層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥および/または硬化させることによって表面層を形成することができる。

【0058】

表面層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキンド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤等を用いることができる。

【0059】

表面層の膜厚は、表面層が保護層である場合は、0.1 μm 以上 15 μm 以下であることが好ましい。また、表面層が電荷輸送層である場合は、5 μm 以上 40 μm 以下であることが好ましい。

【0060】

表面層用塗布液の塗膜を硬化させる（本発明の表面層を重合させる）方法としては、熱、光（紫外線など）、または、放射線（電子線など）を用いて重合させる方法が挙げられる。これらの中でも、放射線が好ましく、放射線の中でも電子線がより好ましい。

【0061】

電子線を用いて重合させると 3 次元網目構造が得られ、耐摩耗性が向上するため好ましい。また、短時間でかつ効率的な重合反応となるため、生産性も高くなる。電子線を照射する場合、加速器としては、例えば、スキャニング型、エレクトロカーテン型、ブロードビーム型、パルス型、ラミナー型などが挙げられる。

【0062】

電子線を用いる場合、電子線の加速電圧は、重合効率を損なわずに電子線による材料特性劣化を抑制できる観点から、150 kV 以下であることが好ましい。また、表面層用塗布液の塗膜の表面での電子線吸収線量は、5 kGy 以上 50 kGy 以下であることが好ましく、1 kGy 以上 10 kGy 以下であることがより好ましい。

【0063】

また、電子線を用いて本発明の電荷輸送物質を重合させる場合、酸素による重合阻害作用を抑制する目的で、不活性ガス雰囲気電子線を照射した後、不活性ガス雰囲気加熱することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。

【0064】

次に、本発明の電子写真感光体の全体的な構成について説明する。

10

20

30

40

50

< 電子写真感光体 >

本発明における電子写真感光体の好ましい構成は、支持体上に、電荷発生層、電荷輸送層をこの順で積層した構成である。必要に応じて、電荷発生層と支持体の間に導電層や下引き層を、電荷輸送層上に保護層を設けても良い。尚、本発明においては電荷発生層と電荷輸送層とを併せて感光層と呼ぶ。

本発明の電荷輸送物質は表面層に含有させる。本発明における表面層とは、電子写真感光体が保護層を設ける場合には感光層上の保護層を指し、保護層を設けない場合には電荷輸送層を指す。また、感光層は、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する単層型感光層で構成されてもよい。

【0065】

< 支持体 >

本発明で用いられる支持体としては、導電性を有する材料からなる、導電性支持体であることが好ましい。支持体の材質としては、例えば、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウム、クロム、アルミニウム合金、ステンレス等の金属または合金が挙げられる。また、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム - 酸化スズ合金などを真空蒸着によって形成した被膜を有する金属製支持体や樹脂製支持体を用いることもできる。また、カーボンブラック、酸化スズ粒子、酸化チタン粒子、銀粒子などの導電性粒子をプラスチックや紙に含浸してなる支持体や、導電性樹脂を含有する支持体を用いることもできる。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、シート状または板状等が挙げられるが、円筒状が最も一般的である。

支持体の表面は、レーザー光の散乱による干渉縞の抑制、支持体表面欠陥の改良、支持体の導電性の改良などの観点から、切削処理、粗面化処理、アルマイト処理などの処理を施してもよい。

【0066】

支持体と、後述の下引き層または電荷発生層との間には、レーザー等の散乱による干渉縞の抑制、抵抗制御あるいは支持体の傷の被覆を目的として、導電層を設けてもよい。

導電層は、カーボンブラック、導電性顔料、抵抗調節顔料等を結着樹脂とともに分散処理することによって得られる導電層用塗布液を支持体上に塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。導電層用塗布液には、加熱、紫外線照射、放射線照射などにより硬化重合する化合物を添加してもよい。導電性顔料や抵抗調節顔料を分散させてなる導電層は、その表面が粗面化される傾向にある。

【0067】

導電層の膜厚は、0.1 μm以上50 μm以下であることが好ましく、さらには0.5 μm以上40 μm以下であることがより好ましく、さらには1 μm以上30 μm以下であることがより好ましい。

【0068】

導電層に用いられる結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂およびイソシアネート樹脂が挙げられる。

【0069】

導電性顔料および抵抗調節顔料としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀、ステンレス等の金属（合金）の粒子や、これらをプラスチックの粒子の表面に蒸着したものが挙げられる。また、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズ等の金属酸化物の粒子でもよい。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0070】

10

20

30

40

50

支持体又は導電層と電荷発生層との間には、電荷発生層の接着性改良、支持体からの正孔注入性改良、電荷発生層の電氣的破壊に対する保護などを目的として、下引き層（中間層）を設けてもよい。

【0071】

下引き層は、結着樹脂を溶剤に溶解させることによって得られる下引き層用塗布液を塗布し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。

下引き層に用いられる結着樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド樹脂、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、カゼイン、ポリアミド樹脂、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂、共重合ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂あるいはポリエステル樹脂などが挙げられる。

10

【0072】

下引き層には、さらに、金属酸化物粒子を含有させてもよい。金属酸化物粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムを含有する粒子が挙げられる。また、金属酸化物粒子は、金属酸化物粒子の表面がシランカップリング剤などの表面処理剤で処理されている金属酸化物粒子であってもよい。

【0073】

下引き層の膜厚は、0.05 μm以上30 μm以下であることが好ましく、1 μm以上25 μm以下であることがより好ましい。下引き層には、さらに、有機樹脂微粒子、レベリング剤を含有させてもよい。

20

【0074】

次に電荷発生層について説明する。電荷発生層は、電荷発生物質を結着樹脂および溶剤とともに分散処理することによって得られた電荷発生層用塗布液を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を乾燥させることによって形成することができる。また、電荷発生層は、電荷発生物質の蒸着膜としてもよい。

【0075】

電荷発生層に用いられる電荷発生物質としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、インジゴ顔料、ペリレン顔料、多環キノロン顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、トリフェニルメタン色素、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、シアニン染料、アントアントロン顔料、ピラントロン顔料、キサントン色素、キノイミン色素、スチリル色素などが挙げられる。これら電荷発生物質は1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。これら電荷発生物質の中でも、感度の観点から、フタロシアニン顔料やアゾ顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料がより好ましい。

30

【0076】

フタロシアニン顔料の中でも、特にオキシチタニウムフタロシアニンあるいは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が優れた電荷発生効率を示す。さらに、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの中でも、感度の観点から、CuK特性X線回折におけるブラッグ角 2θ が $7.4^\circ \pm 0.3^\circ$ および $28.2^\circ \pm 0.3^\circ$ にピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶がより好ましい。

【0077】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン等のビニル化合物の重合体や、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

電荷発生物質と、結着樹脂の質量比は、1:0.3~1:4の範囲であることが好ましい。

【0078】

電荷発生層の膜厚は、0.05 μm以上1 μm以下であることが好ましく、0.1 μm

50

以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0079】

次に、電荷輸送層について説明する。電荷輸送層が表面層の場合は、上述の通り、本発明の電荷輸送物質と前記式(1)で示される化合物との共重合物を含有する。

【0080】

一方、電荷輸送層上に保護層を設ける場合は、電荷輸送層は、電荷輸送物質と結着樹脂を溶剤に混合した電荷輸送層用塗布液の塗膜を形成し、この塗膜を乾燥させることによって形成することができる。以下に、電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質と結着樹脂について説明する。

【0081】

電荷輸送物質としては、カルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N,N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物などが挙げられる。

【0082】

電荷輸送層に用いられる結着樹脂としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。また、硬化型フェノール樹脂、硬化型ウレタン樹脂、硬化型メラミン樹脂、硬化型エポキシ樹脂、硬化型アクリル樹脂、硬化型メタクリル樹脂等の硬化性樹脂を用いることもできる。

【0083】

電荷輸送層用塗布液に用いられる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

【0084】

電荷輸送層の膜厚は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、さらには $5 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0085】

本発明の電子写真感光体の各層には、各種添加剤を添加することが可能である。具体的には、有機顔料、有機染料、塗膜表面調整剤、電子輸送剤、オイル、ワックス、酸化防止剤、光吸収剤、重合開始剤、ラジカル失活剤、有機樹脂微粒子、無機粒子などが挙げられる。

【0086】

電子写真感光体の各層の表面には、研磨シート、形状転写型部材、ガラスビーズ、ジルコニアビーズなど用いて表面加工を施してもよい。また、塗布液の構成材料を使って表面に凹凸を形成させてもよい。

【0087】

上記各層の塗布液を塗布する際には、例えば、浸漬塗布法、スプレー塗布法、円形量規制型(リング)塗布法、スピン塗布法、ローラー塗布法、マイヤーバー塗布法、ブレード塗布法のような公知の如何なる塗布方法も用いることができる。

【0088】

次に、本発明の電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び画像形成プロセスについて説明する。

【0089】

本発明のプロセスカートリッジの構成の一例を図1に示す。図1において、円筒状の電子写真感光体1は、矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。回転駆動される電子写真感光体1の周面は、帯電手段2により、正または負の所定電位に均一に帯電される。次いで、帯電された電子写真感光体1の周面は、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段(不図示)から出力される露光光(画像露光光)3を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に、目的の画像に対応した静電潜像が順次形成されていく。帯電手段(

10

20

30

40

50

帯電ローラなど) 2 に印加する電圧は、直流成分に交流成分を重畳した電圧、又は直流成分のみの電圧のどちらを用いてもよい。

【0090】

電子写真感光体 1 の周面に形成された静電潜像は、現像手段 4 の現像剤に含まれるトナーにより現像されてトナー像となる。次いで、電子写真感光体 1 の周面に形成担持されているトナー像が、転写手段 (転写ローラなど) 5 からの転写バイアスによって、転写材 (紙や中間転写体など) 6 に順次転写されていく。転写材 6 は電子写真感光体 1 の回転と同期して給送される。

【0091】

トナー像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、前露光手段 (不図示) からの前露光光 7 により除電処理された後、クリーニング手段 8 によって転写残トナーの除去を受けて清浄面化され、電子写真感光体 1 は、画像形成に繰り返し使用される。なお、前露光手段はクリーニング工程の先でも後でもよいし、必ずしも前露光手段は必要ではない。

10

【0092】

電子写真感光体 1 を複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置に装着してもよい。また、電子写真感光体 1、帯電手段 2、現像手段 4 およびクリーニング手段 8 などの構成要素のうち、複数のものを容器に納めて一体に支持して構成したプロセスカートリッジ 9 を、電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。図 1 では、電子写真感光体 1 と、帯電手段 2、現像手段 4 およびクリーニング手段 8 とを一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ 9 としている。

20

【0093】

次に、本発明の電子写真感光体を備えた電子写真装置について説明する。

本発明の電子写真装置の構成の一例を図 2 に示す。イエロー色、マゼンタ色、シアン色、ブラック色、それぞれの色に対応したイエロー色用のプロセスカートリッジ 17、マゼンタ色用のプロセスカートリッジ 18、シアン色用のプロセスカートリッジ 19、ブラック色用のプロセスカートリッジ 20 が、中間転写体 10 に沿って並置されている。図 2 に示す通り、電子写真感光体の径や構成材料、現像剤、帯電方式、およびその他の手段は、各色で必ずしも統一する必要はない。例えば、図 2 の電子写真装置では、電子写真感光体の径がカラー色 (イエロー、マゼンタ、シアン) よりもブラック色の方が大きい。また、カラー色の帯電方式が直流成分に交流成分を重畳した電圧を印加する方式に対して、ブラック色ではコロナ放電を用いる方式を採用している。

30

【0094】

画像形成動作が始まると、上述の画像形成プロセスに従って、中間転写体 10 に各色のトナー像が順次重ねられていく。並行して、転写紙 11 が給紙経路 12 によって給紙トレイ 13 から送り出され、中間転写体の回転動作とタイミングを合わせて、二次転写手段 14 へと給送される。二次転写手段 14 からの転写バイアスによって、中間転写体 10 上のトナー像が転写紙 11 に転写される。転写紙 11 上に転写されたトナー像は、給紙経路 12 に沿って搬送され、定着手段 15 によって転写紙上に定着され、排紙部 16 から排紙される。なお、図 2 において、転写紙の給紙経路において符号標記していないローラは、搬送ローラまたはレジストローラを示す。

40

【実施例】

【0095】

以下、具体的な実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。また、電子写真感光体を以下単に「感光体」ともいう。

【0096】

< 電子写真感光体の作製 >

【実施例 1】

外径 84 . 0 mm、長さ 370 . 0 mm、肉厚 3 . 0 mm の円筒状アルミニウムシリンダーを支持体 (導電性支持体) とした。

【0097】

50

次に、酸化亜鉛粒子（比表面積：19 m² / g、粉体抵抗率：4.7 × 10⁶ ・ cm）10部をトルエン50部と攪拌混合し、これにシランカップリング剤0.08部を添加し、6時間攪拌した。その後、トルエンを減圧留去して、130 で6時間加熱乾燥し、表面処理された酸化亜鉛粒子を得た。シランカップリング剤として、信越化学工業（株）製のKBM602（化合物名：N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン）を用いた。

【0098】

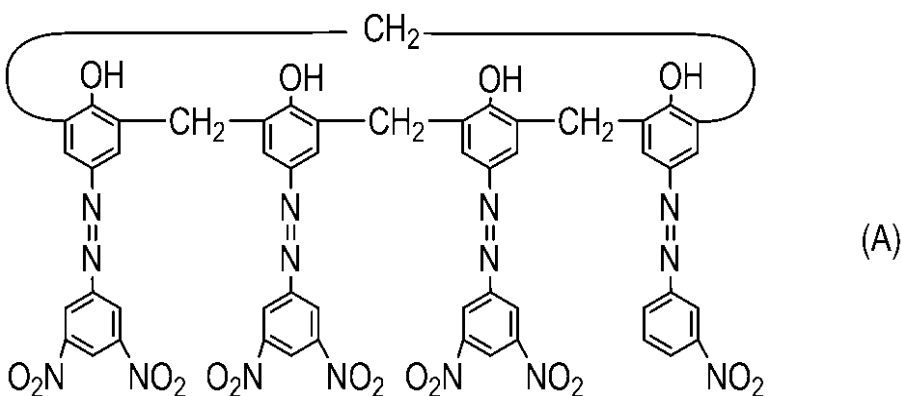
次に、ポリビニルブチラル樹脂（重量平均分子量：40000、商品名：BM-1、積水化学工業（株）製）15部およびブロック化イソシアネート（商品名：デュラネートTPA-B80E、旭化成ケミカルズ（株）製）15部をメチルエチルケトン73.5部と1-ブタノール73.5部の混合溶液に溶解させた。この溶液に前記表面処理された酸化亜鉛粒子80.8部、および2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン（和光純薬工業（株）製）0.8部を加え、これを直径0.8mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で23 ± 3 雰囲気下で3時間分散した。分散後、シリコンオイル（商品名：SH28PA、東レダウコーニング（株）製）0.01部、架橋ポリメタクリル酸メチル（PMMA）粒子（商品名：TECHPOLYMER SSX-102、積水化成品工業（株）製、平均一次粒径2.5 μm）を5.6部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。

この下引き層用塗布液を前記導電性支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を40分間160 で乾燥させて、膜厚が18 μmの下引き層を形成した。

【0099】

次に、CuK 特性X線回折におけるブラッグ角2 ± 0.2°の7.4°および28.2°にピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶（電荷発生物質）を用意した。このヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶2部、下記構造式（A）で示されるカリックスアレーン化合物0.02部、ポリビニルブチラル（商品名：エスレックBX-1、積水化学工業（株）製）1部、および、シクロヘキサノン60部を、直径1mmガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4時間分散処理した。その後、酢酸エチル70部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を15分間90 で乾燥させることによって、膜厚0.19 μmの電荷発生層を形成した。

【化20】



【0100】

次に、下記構造式（B）で示される化合物6部、下記構造式（C）で示される化合物3部、下記構造式（D）で示される化合物1部、および、ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンZ400、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）10部を、モノクロロベンゼン60部/ジメトキシメタン20部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を50分間100 で乾燥させることによって、膜厚21 μmの電荷輸送層を形成した。

10

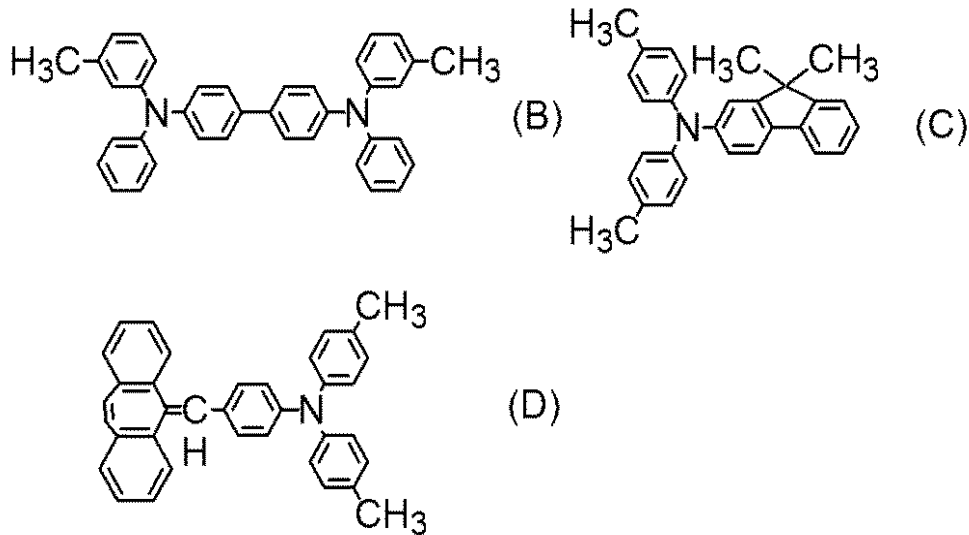
20

30

40

50

【化 2 1】



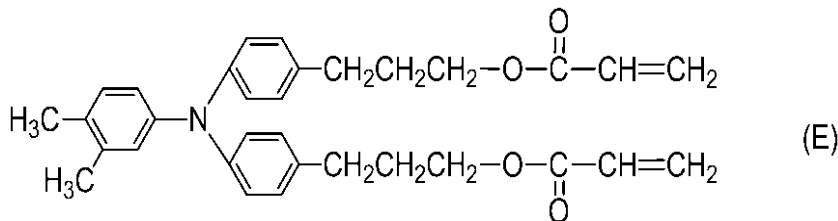
10

【 0 1 0 1】

次に、下記式 (E) で示される重合性官能基を有する電荷輸送物質 3.6 部と、例示化合物 No. 9 で示される化合物 2.4 部、および溶媒として 1-プロパノール 7 部およびゼオローラ H (日本ゼオン (株) 製) 7 部に溶解させて保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 10 分間 50℃ で乾燥させ、下記の条件で電子線照射と加熱による重合硬化処理を行った。

20

【化 2 2】



30

【 0 1 0 2】

酸素濃度 100 ppm 以下の雰囲気にて、アルミニウムシリンダーを 1000 rpm の速度で回転させながら、電子線照射装置を用いて、照射距離 30 mm、加速電圧 150 kV、ビーム電流 5.0 mA、照射時間 6.4 秒、の条件で電子線照射をした。電子線照射後、誘導加熱装置を用いて保護層塗膜表面を 90 秒かけて 130℃ に到達させた。次に、上記アルミニウムシリンダーを大気雰囲気に取り出し、さらに 10 分間 100℃ で加熱することによって、膜厚 4.5 μm の保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 を作製した。

【 0 1 0 3】

〔実施例 2〕

保護層を以下のように形成した。前記式 (E) で示される電荷輸送物質 4.2 部、例示化合物 No. 9 で示される化合物 1.8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体 (実施例感光体 2) を製造した。

40

【 0 1 0 4】

〔実施例 3〕

保護層を以下のように形成した。前記式 (E) で示される電荷輸送物質 4.8 部、例示化合物 No. 9 で示される化合物 1.2 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体 (実施例感光体 3) を製造した。

【 0 1 0 5】

〔実施例 4〕

保護層を以下のように形成した。前記式 (E) で示される電荷輸送物質 4.2 部、例示

50

化合物 No. 13 で示される化合物 1.8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（実施例感光体 4）を製造した。

【0106】

〔実施例 5〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4.2 部、例示化合物 No. 49 で示される化合物 1.8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（実施例感光体 5）を製造した。

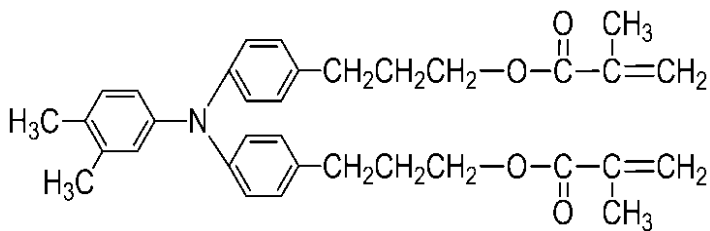
【0107】

〔実施例 6〕

実施例 1 と同様に電荷輸送層まで形成した。

次に、下記式（F）で示される重合性官能基を有する電荷輸送物質 3.6 部と、例示化合物 No. 10 で示される化合物 2.4 部、および溶媒として 1-プロパノール 7 部およびゼオローラ H（日本ゼオン（株）製）7 部に溶解させて保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 10 分間 50℃ で乾燥させ、下記の条件で電子線照射と加熱による重合硬化処理を行った。以上のようにして電子写真感光体（実施例感光体 6）を製造した。

【化 23】



10

20

【0108】

〔実施例 7〕

保護層を以下のように形成した。前記式（F）で示される電荷輸送物質 4.8 部、例示化合物 No. 21 で示される化合物 1.2 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（実施例感光体 7）を製造した。

【0109】

〔実施例 8〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4.2 部、例示化合物 No. 25 で示される化合物 1.8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（実施例感光体 8）を製造した。

【0110】

〔実施例 9〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4.2 部、例示化合物 No. 43 で示される化合物 1.8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（実施例感光体 9）を製造した。

【0111】

〔実施例 10〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体 10 を製造した。

フッ素原子含有樹脂（商品名：GF-400、東亜合成（株）製）1.5 部を、1-プロパノール 4.5 部及びゼオローラ H 4.5 部の混合溶媒に溶解した。その後、フッ化エチレン樹脂粉体（商品名：ルブロン L-2、ダイキン工業（株）製）3.0 部を添加し、高压分散機（商品名：マイクロフルイダイザー M-110EH、米 Microfluidics（株）製）で分散することで、フッ化エチレン樹脂分散液を得た。

前記式（E）で示される電荷輸送物質 2.4 部、例示化合物 No. 9 で示される化合物 1.6 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1-プロパノール 3 部およびゼオロー

30

40

50

ラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 0 を作製した。

【 0 1 1 2 】

〔実施例 1 1 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

前記式 (E) で示される電荷輸送物質 2 . 8 部、例示化合物 N o . 9 で示される化合物 1 . 2 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1 - プロパノール 3 部およびゼオローラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 1 を作製した。

10

【 0 1 1 3 】

〔実施例 1 2 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

前記式 (E) で示される電荷輸送物質 2 . 8 部、例示化合物 N o . 1 6 で示される化合物 1 . 2 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1 - プロパノール 3 部およびゼオローラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 2 を作製した。

20

【 0 1 1 4 】

〔実施例 1 3 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

前記式 (E) で示される電荷輸送物質 2 . 8 部、例示化合物 N o . 2 4 で示される化合物 1 . 2 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1 - プロパノール 3 部およびゼオローラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 3 を作製した。

30

【 0 1 1 5 】

〔実施例 1 4 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

前記式 (E) で示される電荷輸送物質 2 . 8 部、例示化合物 N o . 3 1 で示される化合物 1 . 2 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1 - プロパノール 3 部およびゼオローラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 4 を作製した。

40

【 0 1 1 6 】

〔実施例 1 5 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

前記式 (E) で示される電荷輸送物質 2 . 8 部、例示化合物 N o . 3 7 で示される化合物 1 . 2 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1 - プロパノール 3 部およびゼオローラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 1 5 を作製した。

【 0 1 1 7 】

〔実施例 1 6 〕

50

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体を製造した。

前記式 (E) で示される電荷輸送物質 3.2 部、例示化合物 No. 51 で示される化合物 0.8 部、前記フッ化エチレン樹脂分散液 8 部と、1-プロパノール 3 部およびゼオローラ H 3 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、実施例 1 と同様にして保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 16 を作製した。

【0118】

〔実施例 17〕

実施例 1 と同様のアルミニウムシリンダーに実施例 1 と同様の下引き層を形成した。

次に、CuK 特性 X 線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 27.2° にピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン結晶 (電荷発生物質) を用意した。このオキシチタニウムフタロシアニン結晶 2 部、ポリビニルブチラール (商品名: エスレック BM-S、積水化学工業 (株) 製) 1 部、および、シクロヘキサノン 50 部を、直径 1 mm ガラスビーズを用いたサンドミルに入れ、4 時間分散処理した。その後、酢酸エチル 40 部を加えることによって、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を下引き層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 10 分間 80° で乾燥させることによって、膜厚 $0.18 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。上記電荷発生層上に実施例 1 と同様の電荷輸送層を形成した。

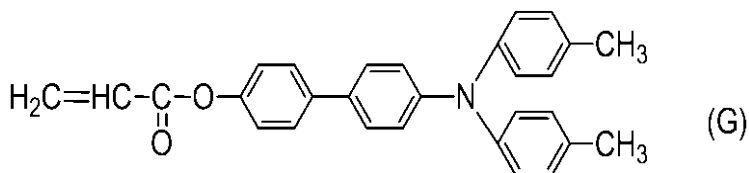
【0119】

下記式 (G) で示される電荷輸送物質 2 部、例示化合物 No. 25 で示される化合物 2 部、光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.3 部、テトラヒドロフラン 2.4 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。前記電荷輸送層上にスプレー塗布し、塗膜を 10 分間 45° で乾燥させた後、下記条件で光硬化処理した。

【0120】

酸素濃度 $6000 \sim 8000 \text{ ppm}$ の雰囲気下で、上記保護層用塗布液の塗膜を有するアルミニウムシリンダーを 100 rpm の速度で回転させ、出力 160 W/cm^2 のメタルハライドランプを用いて、照射距離 100 mm 、照射強度 600 mW/cm^2 、照射時間 2 分の条件で光照射した。光照射後、30 分間 135° で加熱処理することによって膜厚 $4.0 \mu\text{m}$ の保護層を形成した。以上のようにして実施例感光体 17 を作製した。

【化 24】



【0121】

〔実施例 18〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体 (実施例感光体 18) を製造した。

前記式 (G) で示される電荷輸送物質 2 部、例示化合物 No. 36 で示される化合物 2 部、テトラヒドロフラン 2.4 部を攪拌して均一に分散させて保護層用塗布液を調製した。実施例 17 と同様にして塗布、光硬化、加熱処理することによって同様の保護層を形成した。

【0122】

〔比較例 1〕

保護層を以下のように形成した。前記式 (E) で示される電荷輸送物質 4.2 部、下記比較化合物 No. 1 で示される化合物 1.8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体 (比較例感光体 1) を製造した。

10

20

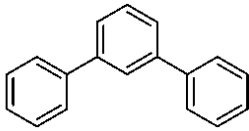
30

40

50

【化 2 5】

比較化合物No.1



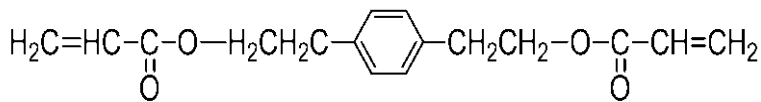
【 0 1 2 3 】

〔 比較例 2 〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4 . 2 部、下記比較化合物 N o . 2 で示される化合物 1 . 8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（比較例感光体 2 ）を製造した。 10

【化 2 6】

比較化合物No.2



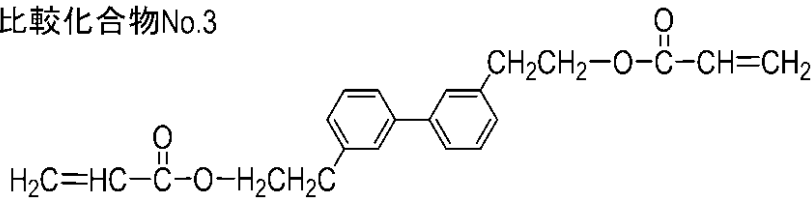
【 0 1 2 4 】

〔 比較例 3 〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4 . 2 部、下記比較化合物 N o . 3 で示される化合物 1 . 8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（比較例感光体 3 ）を製造した。 20

【化 2 7】

比較化合物No.3



30

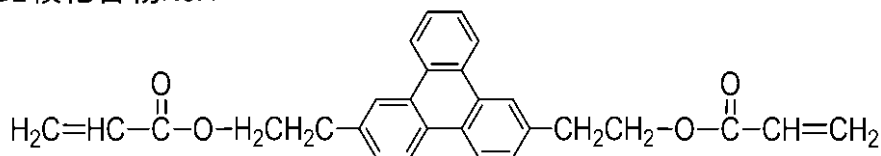
【 0 1 2 5 】

〔 比較例 4 〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4 . 2 部、下記比較化合物 N o . 4 で示される化合物 1 . 8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（比較例感光体 4 ）を製造した。

【化 2 8】

比較化合物No.4



40

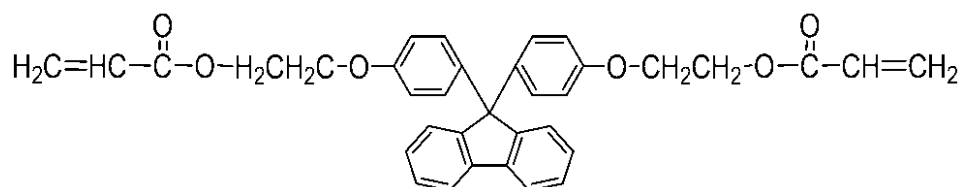
【 0 1 2 6 】

〔 比較例 5 〕

保護層を以下のように形成した。前記式（E）で示される電荷輸送物質 4 . 2 部、下記比較化合物 N o . 5 で示される化合物 1 . 8 部に変更した。それ以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（比較例感光体 5 ）を製造した。

【化 2 9】

比較化合物No.5



【 0 1 2 7 】

〔 比較例 6 〕

保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体 1 と同様にして電子写真感光体（比較例感光体 6）を製造した。

前記式（G）で示される電荷輸送物質 2 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 2 部、重合開始剤として 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.3 部、およびテトラヒドロフラン 2.4 部を混合して保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を実施例 17 と同様に保護層を作製した。

【 0 1 2 8 】

< 評価：感度および残留電位 >

作製した実施例感光体 1 ~ 18 と比較例感光体 1 ~ 6 について、以下の条件で感度と残留電位の評価を行った。

感光体試験装置（商品名：CYNTHIA 59、ジェンテック（株）製）を用いて、まず、温度 23 / 50% RH の環境下で、電子写真感光体の表面が -700V になるように帯電装置の条件を設定した。これに波長 780nm の単色光を照射して -700V の電位を -200V まで下げるのに必要な光量を測定し、感度（ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）とした。さらに、20（ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）の光量を照射した場合の感光体の電位を測定し、残留電位（V）とした。

【 0 1 2 9 】

< 評価：帯電器下メモリー >

作製した実施例感光体 1 ~ 18 と比較例感光体 1 ~ 6 を使用して、画像欠陥、特に帯電器下メモリーの評価を次のようにして行った。

評価装置としては、キヤノン（株）製の複写機 imagePRESS C1+II（コナネー帯電方式）を用いた。印字比率 5% の画像において、A4 サイズの普通紙にて 10 万枚通紙を使用した。この複写機から帯電器を取り出した。

【 0 1 3 0 】

もう 1 台別の複写機（imagePRESS C1+II）を準備し、帯電器を上記の 10 万枚使用済みの帯電器と交換し、製造した電子写真感光体を装着した。温度 23、湿度 5% RH の環境下にて、印字比率 5% の画像を、A4 サイズの普通紙にて 5000 枚通紙使用した後、複写機への給電を完全に停止し、15 時間休止させた。15 時間後に再び複写機に給電を開始し、A3 サイズの普通紙、シアン単色にて、1 ドット桂馬パターンのハーフトーン画像の出力を行った。ハーフトーンの濃度は、分光濃度計 X-rite 504（X-rite 社製）にて 0.85 となるように光量を設定した。このハーフトーン画像について、X-rite にて帯電器に対向していた部分と、帯電器に対向していない部分の濃度を測定した。その濃度の差を表 2 に示す。本発明において、濃度の差が 0.1 未満であれば、本発明の効果が得られていると判断した。一方、0.1 以上は本発明の効果が得られていないと判断した。

【 0 1 3 1 】

評価ランクは以下の通りとした。

ランク 5：ハーフトーンに濃度差は認められない。

ランク 4：ハーフトーンに軽微な濃度差が見られた。

ランク 3：ハーフトーンに 0.1 未満だが僅かに濃度差が見られる。

10

20

30

40

50

ランク 2 : ハーフトーンに 0 . 1 以上の濃度差が見られる。

ランク 1 : ハーフトーンに 0 . 2 以上の濃度差が見られる。

【 0 1 3 2 】

< 評価 : 電位変動及び摩耗量の評価 >

製造した実施例感光体 1 ~ 1 8 と比較例感光体 1 ~ 6 を使用して、以下の条件で保護層の摩耗量を評価した。

電子写真装置には、キヤノン (株) 製の複写機 i R A D V A N C E C 9 2 8 0 を使用した。

まず、電子写真感光体の初期における保護層膜厚を、干渉膜厚計 (商品名 : M C P D - 3 7 0 0 、大塚電子 (株) 製) を用いて測定した。次に、電子写真装置及び電子写真感光体を、温度 2 3 湿度 5 0 % R H の環境に 2 4 時間以上放置した後に、電子写真感光体を電子写真装置のブラック色のカートリッジに装着した。

次に、A 4 サイズ普通紙でブラック単色にて印字比率 5 % の画像の出力を行い、連続で 5 0 0 0 0 0 枚出力した。

この感光体を前記感光体試験装置に再装着し、電子写真感光体の表面が - 7 0 0 V になるように帯電装置の条件を設定し、初期の光量と同じ光量で光照射し、明部電位を読み取った。明部電位の初期との差を電位変動値として評価した。

【 0 1 3 3 】

次に、電子写真装置から電子写真感光体を取り出して 5 0 0 0 0 0 枚出力後の保護層膜厚を測定し、5 0 0 0 0 0 枚出力前後の保護層膜厚の差分 (すなわち、摩耗量) を算出した。以上の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 4 】

表 2 における添加量比率 (%) とは、表面層に含まれる、重合性官能基を有する電荷輸送物質、および本発明の重合性化合物、または比較化合物、の総量に対する本発明の重合性化合物の質量比率 (%) 、または比較化合物の質量比率 (%) を示す。

【 0 1 3 5 】

10

20

【表 2】

表2

	重合性化合物No.	添加量比率 (%)	感光体評価結果				
			感度 [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]	残留電位 [-V]	帯電器下メモリー評価	耐久電位変動 [V]	摩耗量 [μm]
実施例 1	例示化合物No.9	40	0.23	57	5	42	0.5
実施例 2	例示化合物No.9	30	0.23	54	4	40	0.5
実施例 3	例示化合物No.9	20	0.22	50	3	38	0.6
実施例 4	例示化合物No.13	30	0.23	52	5	41	0.5
実施例 5	例示化合物No.49	30	0.23	53	4	43	0.5
実施例 6	例示化合物No.10	40	0.23	47	5	38	0.5
実施例 7	例示化合物No.21	20	0.23	50	4	39	0.5
実施例 8	例示化合物No.25	30	0.23	55	4	44	0.4
実施例 9	例示化合物No.43	30	0.23	49	4	39	0.6
実施例 10	例示化合物No.9	40	0.23	62	5	40	0.6
実施例 11	例示化合物No.9	30	0.23	58	4	36	0.5
実施例 12	例示化合物No.16	30	0.23	52	5	38	0.5
実施例 13	例示化合物No.24	30	0.23	61	3	38	0.6
実施例 14	例示化合物No.31	30	0.23	57	4	39	0.5
実施例 15	例示化合物No.37	30	0.23	56	4	40	0.5
実施例 16	例示化合物No.51	20	0.23	59	3	40	0.6
実施例 17	例示化合物No.25	50	0.22	72	4	57	0.8
実施例 18	例示化合物No.36	50	0.22	78	3	60	0.8
比較例 1	比較化合物No.1	30	0.26	90	1	105	1.4
比較例 2	比較化合物No.2	30	0.24	94	1	89	1.1
比較例 3	比較化合物No.3	30	0.24	85	1	88	0.8
比較例 4	比較化合物No.4	30	0.24	87	1	66	0.8
比較例 5	比較化合物No.5	30	0.23	68	2	57	0.7
比較例 6	—	—	0.22	69	1	55	0.7

10

20

30

40

【0136】

表2の結果より、実施例感光体は電気特性、帯電器下メモリー、耐摩耗性については、比較例感光体よりも一段と良好な性能を有していた。本発明の重合性化合物は、添加量を増やしても電気特性が良好であった。

【0137】

比較例感光体に関しては、保護層中に比較化合物No.1で示される化合物が相溶していないと考えられ、電気特性、帯電器下メモリー共に悪化した。また、重合性官能基を有していないため耐摩耗性も悪化した。硬化性の層に対する添加は好適でないと思われる。比較化合物No.2およびNo.3も本発明の効果を示さなかった。主骨格部分が適合していなかったと考えている。比較化合物No.4、およびNo.5においては、化合物の配座

50

が固定的であるため帯電器下メモリが良好ではないと考えている。

【符号の説明】

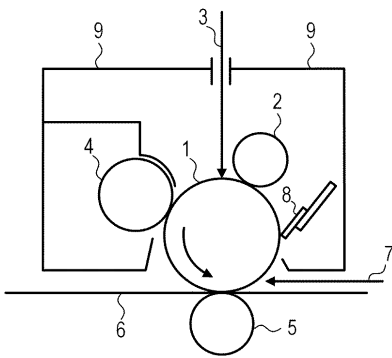
【 0 1 3 8 】

- 1 電子写真感光体
- 2 帯電手段
- 3 露光光
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 6 転写材
- 7 前露光光
- 8 クリーニング手段
- 9 プロセカートリッジ
- 10 中間転写体
- 11 転写紙
- 12 給紙経路
- 13 給紙トレイ
- 14 二次転写手段
- 15 定着手段
- 16 排紙部
- 17 イエロー色用のプロセカートリッジ
- 18 マゼンタ色用のプロセカートリッジ
- 19 シアン色用のプロセカートリッジ
- 20 ブラック色用のプロセカートリッジ

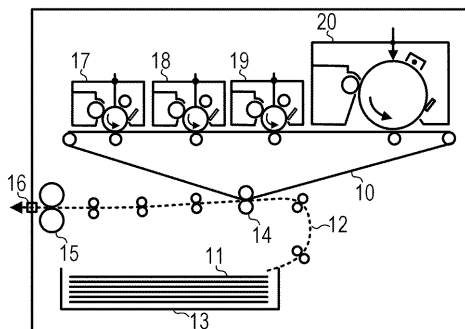
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (74)代理人 100174230
弁理士 田中 尚文
- (74)代理人 100114915
弁理士 三村 治彦
- (72)発明者 中田 浩一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 高木 進司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 野中 正樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 森 春樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- Fターム(参考) 2H068 AA04 BA12 BB06 FA27