

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4174391号
(P4174391)

(45) 発行日 平成20年10月29日 (2008. 10. 29)

(24) 登録日 平成20年8月22日 (2008. 8. 22)

(51) Int. Cl. F I

G O 3 G 5/06 (2006. 01)

C O 7 D 307/91 (2006. 01)

C O 7 D 333/76 (2006. 01)

G O 3 G 5/05 (2006. 01)

C O 7 C 211/54 (2006. 01)

G O 3 G 5/06 3 1 2

C O 7 D 307/91

C O 7 D 333/76

G O 3 G 5/05 1 0 1

C O 7 C 211/54

請求項の数 13 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-297680 (P2003-297680)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成15年8月21日 (2003. 8. 21)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-109999 (P2004-109999A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成16年4月8日 (2004. 4. 8)	(74) 代理人	100090538
審査請求日	平成18年6月12日 (2006. 6. 12)		弁理士 西山 恵三
(31) 優先権主張番号	特願2002-253631 (P2002-253631)	(74) 代理人	100096965
(32) 優先日	平成14年8月30日 (2002. 8. 30)		弁理士 内尾 裕一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大垣 晴信
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	田中 孝和
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

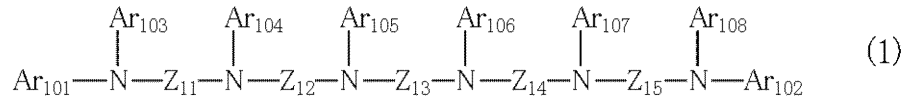
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式（１）で示される構造を有しかつ分子量が１５００～４０００である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して９０質量％～１００質量％であることを特徴とする電子写真感光体。

【化１】

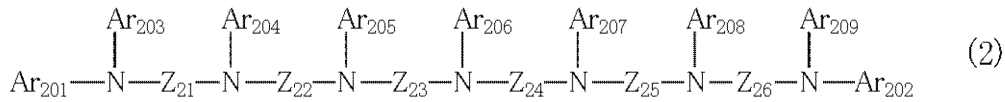


（式（１）中、Ar₁₀₁～Ar₁₀₈は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。Z₁₁～Z₁₅のうち、１つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフエニレン基を示し、その他が置換または無置換のピフェニレン基を示す。）

【請求項 2】

支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
 該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(2)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%~100質量%であることを特徴とする電子写真感光体。

【化2】



10

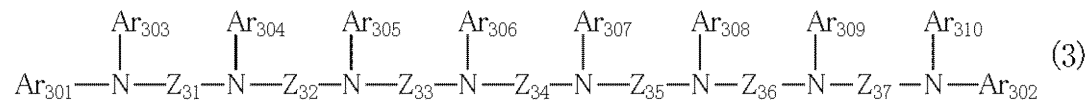
(式(2)中、 $\text{Ar}_{201} \sim \text{Ar}_{209}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{21} \sim \text{Z}_{26}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

【請求項3】

支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
 該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(3)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%~100質量%であることを特徴とする電子写真感光体。

20

【化3】



30

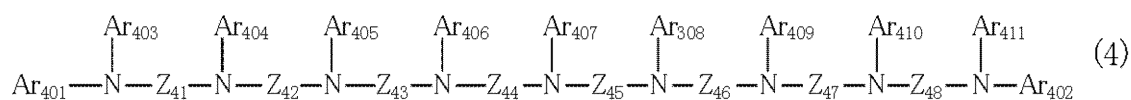
(式(3)中、 $\text{Ar}_{301} \sim \text{Ar}_{310}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{31} \sim \text{Z}_{37}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

【請求項4】

支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
 該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(4)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%~100質量%であることを特徴とする電子写真感光体。

40

【化4】



(式(4)中、 $\text{Ar}_{401} \sim \text{Ar}_{411}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{41} \sim \text{Z}_{48}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

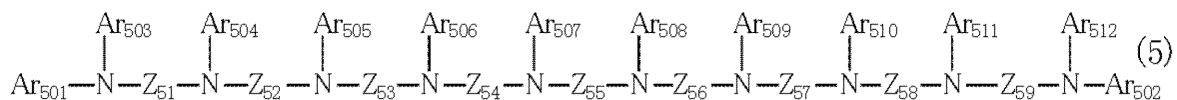
50

1 ~ Z₄₈のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

【請求項5】

支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(5)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%~100質量%である
 ことを特徴とする電子写真感光体。

【化5】



(式(5)中、Ar₅₀₁~Ar₅₁₂は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。Z₅₁~Z₅₉のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

【請求項6】

前記感光層に含有される電荷輸送物質のうち、前記式(1)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、前記感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して100質量%である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項7】

前記感光層に含有される電荷輸送物質のうち、前記式(2)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、前記感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して100質量%である請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項8】

前記感光層に含有される電荷輸送物質のうち、前記式(3)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、前記感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して100質量%である請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項9】

前記感光層に含有される電荷輸送物質のうち、前記式(4)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、前記感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して100質量%である請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項10】

前記感光層に含有される電荷輸送物質のうち、上記式(5)で示される構造を有しかつ分子量が1500~4000である電荷輸送物質が占める割合が、前記感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して100質量%である請求項5に記載の電子写真感光体。

【請求項11】

前記感光層が前記支持体側から前記電荷発生物質を含有する電荷発生層および前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層の順に積層してなる積層型の感光層であり、該電荷輸送層が前記電子写真感光体の表面層である請求項1~10のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項12】

請求項1~11のいずれかに記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段およびクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも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 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段および転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電子写真感光体、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関し、詳しくは、特定の電荷輸送物質を感光層中に含有する電子写真感光体、その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に関する。

【背景技術】

10

【0002】

電子写真装置に用いられる像保持部材として、電子写真感光体があり、高生産性、材料設計の容易性および将来性の観点から、有機光導電性物質による有機電子写真感光体の開発が盛んに行われている。電子写真感光体としての機能性に関しては、無機電子写真感光体より優れた電子写真感光体が生産されるに至ったが、有機電子写真感光体における高感度化や繰り返し使用時の画像の安定性、耐久性という点において更なる改善が望まれている。

【0003】

これらの課題に対し、電荷輸送物質の改善による提案がなされてきている（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照。）。特許文献 1 及び特許文献 2 の中では、電荷輸送物質の分子内に、窒素原子にフェニル基が結合した 3 級アミンを有する構造（以下、トリフェニルアミン構造とする）を 3 個または 4 個有する電荷輸送物質を電子写真感光体を使用することで、高感度化を達成しており、この優れた電荷輸送特性が電荷輸送物質中にトリフェニルアミン構造を 3 個または 4 個有することにより発現していると記載されている。しかしながら、窒素原子に置換または無置換の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の芳香族複素環基のいずれかが結合した 3 級アミンを有する構造（以下、トリアリールアミン構造とする）を 5 個以上有する電荷輸送物質に関しては記載されていない。また、電子写真感光体の機械的強度における耐久性に関しても記載されていない。

20

【0004】

同様に特許文献 3 では、電荷輸送物質中にトリフェニルアミン構造を 2 個 ~ 4 個有するものが挙げられている。この特許文献 3 では、トリフェニルアミン構造を 2 個 ~ 4 個有する電荷輸送物質により、電荷輸送層のガラス転移温度が上昇することが記載されているが、この電荷輸送物質を含有することだけでは耐久性の向上を図ることができないことが比較例で挙げられている。

30

【0005】

このように、電荷輸送物質を改良することにより、優れた電子輸送特性を達成しているが、低分子量電荷輸送物質を結着樹脂中に混合して用いるため、必ずしも結着樹脂本来の機械的強度を十分に活かしているわけではない。

【0006】

低分子量電荷輸送物質の添加による機械的強度の低下を改善する目的で、特許文献 4 及び特許文献 5 には、トリアリールアミン構造を多数個含有するポリマー型の高分子量電荷輸送物質が提案されている。これらの特許文献中では、トリアリールアミン構造を多数個含有するポリマー型の高分子量電荷輸送物質を電子写真感光体を使用することで、繰り返し使用に対する耐久性が良好になることが記載されている。これら特許文献中では重合反応により高分子量電荷輸送物質を合成しているため、さまざまな分子量の電荷輸送物質を含む混合体として生成している。しかしながら、特許文献 5 には、繰り返し構造単位の繰り返し回数が 10 回以下であれば、分子量分布を持たない高分子量電荷輸送物質とほとんど差がないとも記載されている。

40

【0007】

同様にポリマー型の高分子量電荷輸送物質を電子写真感光体を使用する例としては、特

50

許文献 6 および特許文献 7 が挙げられる。特許文献 6 に記載されている高分子量電荷輸送物質は、低分子量モノマーの重合反応により製造される分子量分布を有するポリマー型の高分子量電荷輸送物質であり、この電荷輸送物質を電子写真感光体に使用することにより、耐久性の向上と電荷輸送特性の向上による高感度化を達成できることを示している。

【 0 0 0 8 】

さらに、特許文献 6 にはトリフェニルアミン構造を多数個含有するポリマー型の高分子量電荷輸送物質を分子量フラクションに分離する方法が提案されており、さらに分子量フラクションに分離することで電荷輸送特性が向上することが記載されている。さらに、特許文献 7 では、ポリマー型の高分子量電荷輸送物質を使用することで、電子写真感光体の耐久性が向上すると記載されており、高い電荷輸送能と高い耐久性を有する電子写真感光体が提案されている。

10

【 0 0 0 9 】

しかしながら、繰り返し構造単位の繰り返し回数が少ないものであったとしても、また、分子量フラクションに分離したとしても、ポリマー型の高分子量電荷輸送物質は分子量分布を有しており、さまざまな分子量の電荷輸送物質を同時に含んでいるため、より高性能な電荷輸送物質が求められるなか、ポリマー型の高分子量電荷輸送物質すべてが必ずしも十分な機械的強度や電子写真特性を有しているわけではない。また、ある程度の機械的強度を有する場合でも、製造コストが非常に高く、実用には向かないなどの欠点がある。

【 0 0 1 0 】

また、耐摩耗性が向上すると、摩耗量が減少するため、感光層寿命が長期化し、感光層が受ける帯電、画像露光、トナー現像、転写工程からの電気的外力の影響が相対的に大きくなるため、繰り返し使用した際に、その影響が出やすくなる。例えば、電子写真感光体表面の劣化による高湿環境下での画像流れなどが挙げられる。このように、電子写真感光体の耐久性との両立が必須な解決すべき問題点も生じてきている。

20

【特許文献 1】特開平 9 - 2 9 2 7 2 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 9 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 2 0 6 7 2 1 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 1 - 1 5 1 5 4 5 号公報

【特許文献 5】特公平 5 - 4 9 1 0 6 号公報

【特許文献 6】国際公開番号 WO 0 0 / 0 7 8 8 4 3

30

【特許文献 7】国際公開番号 WO 9 9 / 3 2 5 3 7

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決し、結着樹脂と特定の電荷輸送物質を感光層中に含有することにより、耐摩耗性及び耐傷性の機械的強度が強く、かつ、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明の目的は上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真感光体を提供することにある。

40

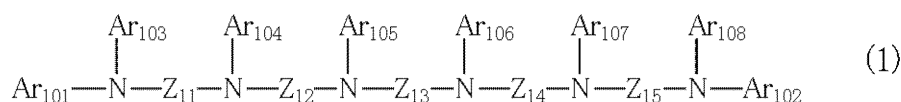
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式（１）で示される構造を有しかつ分子量が 1 5 0 0 ～ 4 0 0 0 である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して 9 0 質量％～ 1 0 0 質量％であることを特徴とする電子写真感光体である。

【 0 0 1 4 】

【化 1】



(式(1)中、 $\text{Ar}_{101} \sim \text{Ar}_{108}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{11} \sim \text{Z}_{15}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

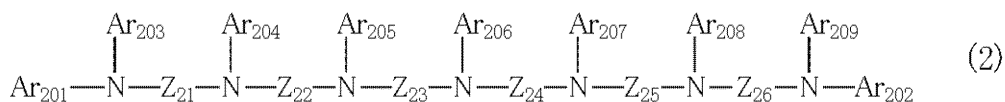
10

【0015】

また、本発明は、支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(2)で示される構造を有しかつ分子量が1500～4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%～100質量%であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0016】

【化 2】



(式(2)中、 $\text{Ar}_{201} \sim \text{Ar}_{209}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{21} \sim \text{Z}_{26}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

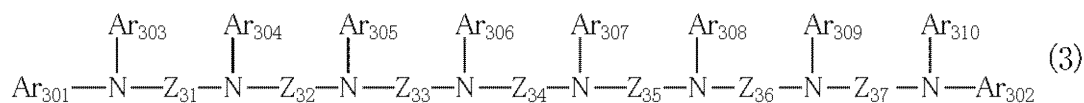
30

【0017】

また、本発明は、支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(3)で示される構造を有しかつ分子量が1500～4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%～100質量%であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0018】

【化 3】



(式(3)中、 $\text{Ar}_{301} \sim \text{Ar}_{310}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{31} \sim \text{Z}_{37}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

【0019】

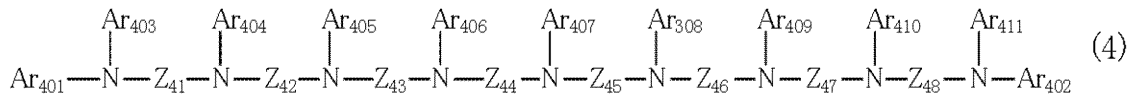
40

50

また、本発明は、支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
 該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(4)で示される構造を有しかつ分子量が1500～4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%～100質量%であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0020】

【化4】



10

(式(4)中、 $\text{Ar}_{401} \sim \text{Ar}_{411}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{41} \sim \text{Z}_{48}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

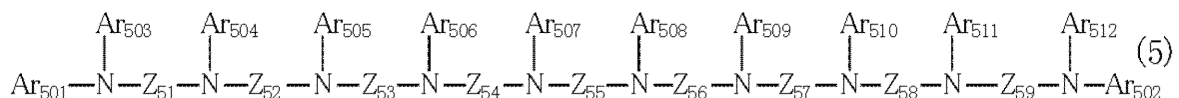
【0021】

また、本発明は、支持体ならびに該支持体上に形成された電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を有する電子写真感光体において、
 該感光層に含有される電荷輸送物質のうち、下記式(5)で示される構造を有しかつ分子量が1500～4000である電荷輸送物質が占める割合が、該感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して90質量%～100質量%であることを特徴とする電子写真感光体である。

20

【0022】

【化5】



30

(式(5)中、 $\text{Ar}_{501} \sim \text{Ar}_{512}$ は、それぞれ独立して、置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基、または、置換または無置換の一価の芳香族複素環基を示す。 $\text{Z}_{51} \sim \text{Z}_{59}$ のうち、1つが置換または無置換のジベンゾフラニレン基、または、置換または無置換のジベンゾチオフェニレン基を示し、その他が置換または無置換のビフェニレン基を示す。)

【0023】

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ばれた少なくとも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。

40

【0024】

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ことを特徴とする電子写真装置である。

【発明の効果】

【0025】

本発明において、上記電子写真感光体を使用することにより、高い機械的強度、高い耐摩耗性、良好な電子写真特性を有することにより長期の繰り返し使用時においても良好な品質の画像を形成する電子写真感光体を提供可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 6 】

本発明における電荷輸送物質は、特定の化学構造式で記述できる高分子量の電荷輸送物質 (Macro-Molecular Charge Transfer Materials) を指す。

【 0 0 2 7 】

感光層に含有される電荷輸送物質は、上記式 (1) ~ (5) のいずれかで示される構造を有し、かつ、分子量が 1500 ~ 4000 である電荷輸送物質に加えて、低分子量の電荷輸送物質や高分子量の電荷輸送物質を同時に含有しても良いが、電子写真感光体の機械的強度や電子写真特性の点から、上記式 (1) で示される構造を有し、かつ、分子量が 1500 ~ 4000 である電荷輸送物質の占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して 90 質量% ~ 100 質量% であることが必要であり、好ましくは 95 質量% ~ 100 質量% であって、更に好ましくは 100 質量% である。

10

【 0 0 2 8 】

または、上記式 (2) で示される構造を有し、かつ、分子量が 1500 ~ 4000 である電荷輸送物質の占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して 90 質量% ~ 100 質量% であることが必要であり、好ましくは 95 質量% ~ 100 質量% であって、更に好ましくは 100 質量% である。

【 0 0 2 9 】

または、上記式 (3) で示される構造を有し、かつ、分子量が 1500 ~ 4000 である電荷輸送物質の占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して 90 質量% ~ 100 質量% であることが必要であり、好ましくは 95 質量% ~ 100 質量% であって、更に好ましくは 100 質量% である。

20

【 0 0 3 0 】

または、上記式 (4) で示される構造を有し、かつ、分子量が 1500 ~ 4000 である電荷輸送物質の占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して 90 質量% ~ 100 質量% であることが必要であり、より好ましくは 95 質量% ~ 100 質量% であって、更に好ましくは 100 質量% である。

【 0 0 3 1 】

または、上記式 (5) で示される構造を有し、かつ、分子量が 1500 ~ 4000 である電荷輸送物質の占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して 90 質量% ~ 100 質量% であることが必要であり、好ましくは 95 質量% ~ 100 質量% であって、更に好ましくは 100 質量% である。

30

【 0 0 3 2 】

上記式 (1) 中の Ar₁₀₁ ~ Ar₁₀₈、上記式 (2) 中の Ar₂₀₁ ~ Ar₂₀₉、上記式 (3) 中の Ar₃₀₁ ~ Ar₃₁₀、上記式 (4) 中の Ar₄₀₁ ~ Ar₄₁₁、及び、上記式 (5) 中の Ar₅₀₁ ~ Ar₅₁₂ で示される置換または無置換の一価の芳香族炭化水素環基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられ、置換または無置換の一価の芳香族複素環基としては、ピリジル基、インドール基、キノリニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基などが挙げられる。なかでも、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基が好ましい。これらが有する置換基としては、水素原子、炭素数が 1 ~ 8 のいずれかであるアルキル基、炭素数が 3 ~ 12 のいずれかである芳香族炭化水素環基、炭素数が 1 ~ 8 のいずれかであるアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ化アルキル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

これらの二価の芳香族炭化水素環基または二価の芳香族複素環基が有する置換基としては、水素原子、炭素数が 1 ~ 8 のいずれかであるアルキル基、炭素数が 3 ~ 12 のいずれかである芳香族炭化水素環基、炭素数が 1 ~ 8 のいずれかであるアルコキシ基、ハロゲン

50

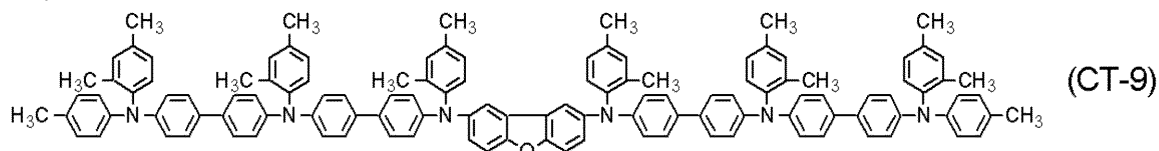
原子、フッ化アルキル基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の電荷輸送物質の具体的な例を挙げるが、必ずしも提示した構造に限定されない。

【 0 0 3 5 】

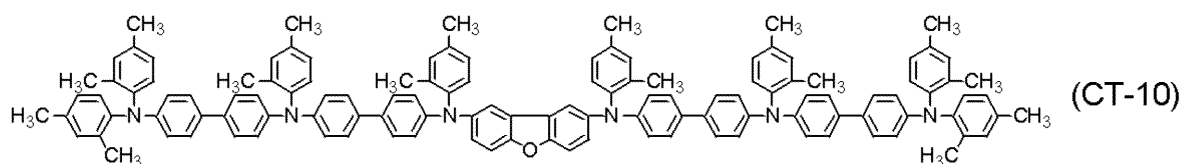
【 化 6 】



10

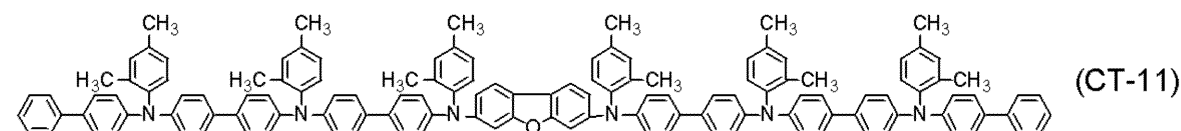
【 0 0 3 6 】

【 化 7 】



【 0 0 3 7 】

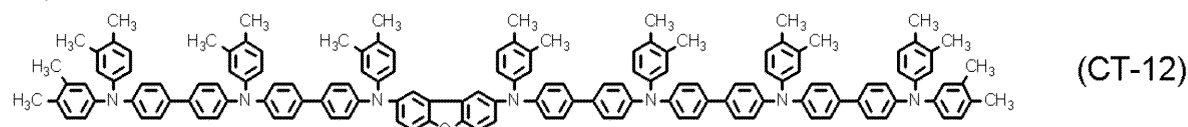
【 化 8 】



20

【 0 0 3 8 】

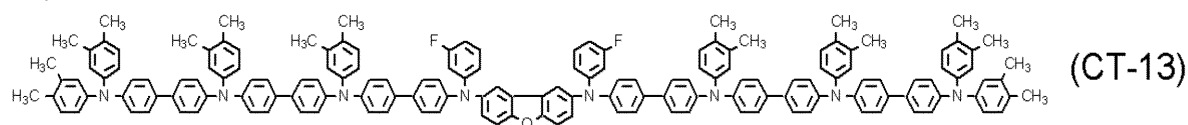
【 化 9 】



30

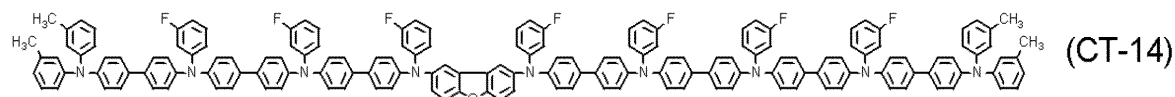
【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 0 】

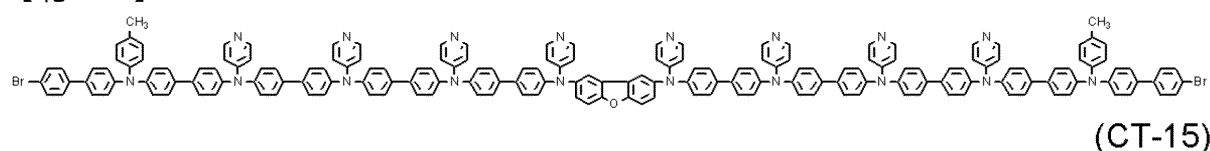
【 化 1 1 】



40

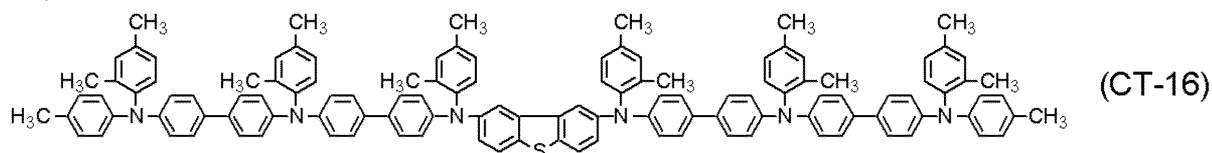
【 0 0 4 1 】

【 化 1 2 】



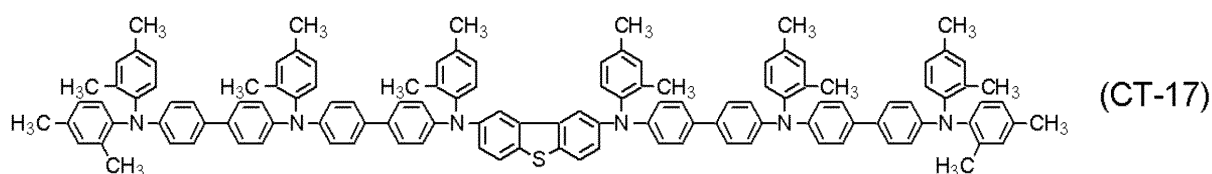
【 0 0 4 2 】

【化 1 3】



【 0 0 4 3 】

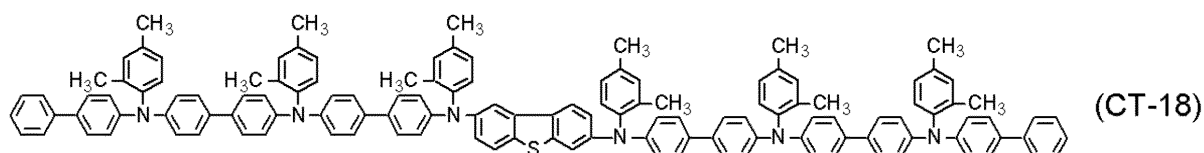
【化 1 4】



10

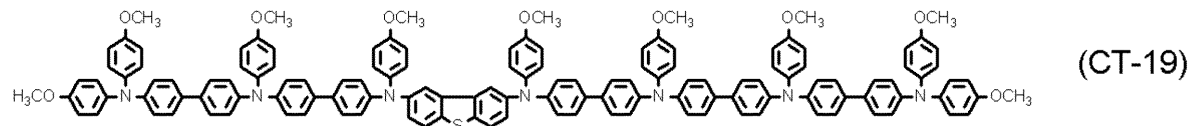
【 0 0 4 4 】

【化 1 5】



【 0 0 4 5 】

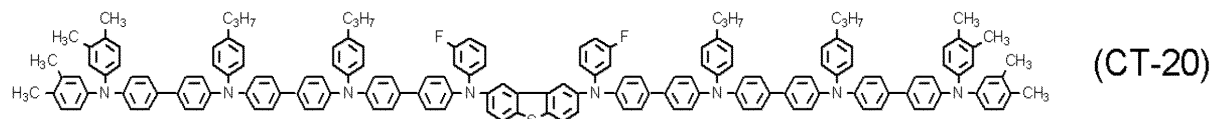
【化 1 6】



20

【 0 0 4 6 】

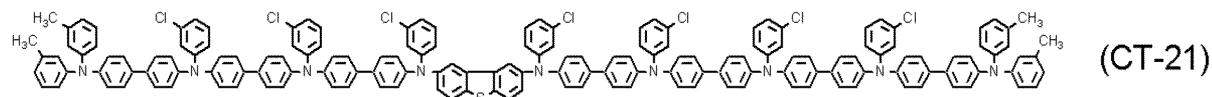
【化 1 7】



30

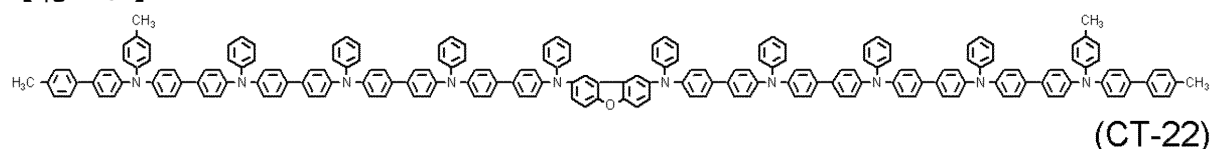
【 0 0 4 7 】

【化 1 8】



【 0 0 4 8 】

【化 1 9】



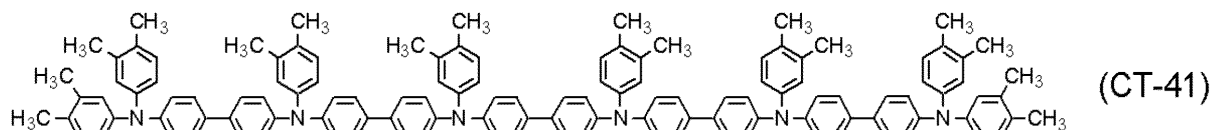
40

【 0 0 4 9 】

次に、後述の参考例で用いた電荷輸送物質の例を挙げる。

【 0 0 5 0 】

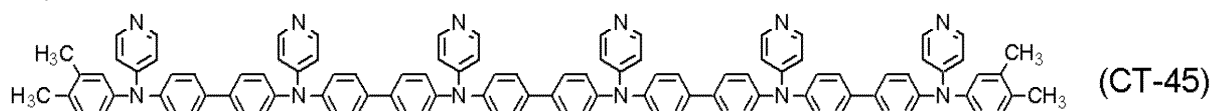
【化 2 0】



【 0 0 5 1 】

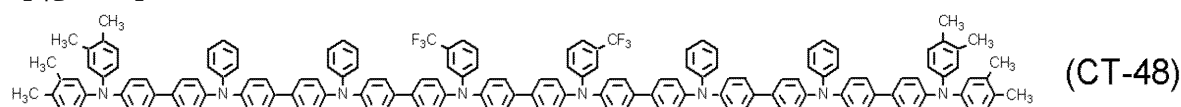
50

【化 2 1】



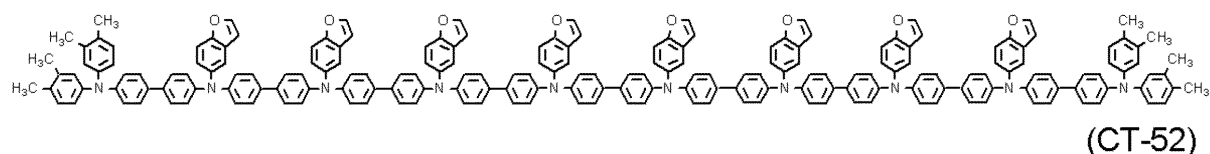
【 0 0 5 2】

【化 2 2】



【 0 0 5 3】

【化 2 3】



【 0 0 5 4】

本発明における上記式(1)～(5)のいずれかで示される構造を有する電荷輸送物質の分子量は1500～4000であり、好ましくは1500～3500である。

【 0 0 5 5】

本発明における電荷輸送物質は、特定の化学構造式のみによって示される単一性の高い高分子量の電荷輸送物質であることを特徴としているため、モノマーの繰り返し重合反応による製造法では製造困難である。従って、低分子量電荷輸送物質の製造で使用していた合成法を繰り返し行う逐次合成法によって合成された電荷輸送物質を用いることが好ましい。逐次合成法とは、原材料と反応対象物との化学反応により主生成物として単一の化合物を生成する反応を多段階で行う合成法であり、重合反応により分子量分布を有する化合物を合成する製造法とは異なり、分子量分布を持たないほどの単一性の高い電荷輸送物質が選択的に製造できる。

【 0 0 5 6】

逐次合成法に用いられる合成反応は、従来からの低分子量電荷輸送物質の製造で使用していた合成反応が用いられる。すなわち、ウルマン反応や金属触媒による合成方法が利用される。また、多段階の合成を順次連続して製造してもよく、また、合成の一工程終了後、次段階の合成までの工程の間に精製工程をいれてもよい。また、最終工程終了後、従来から一般に用いられている精製方法を使用することができる。すなわち、活性白土、活性炭、シリカ、アルミナといった吸着剤による処理や、シリカまたはアルミナなどによるカラムクロマトグラフィー、ポリスチレン微粒子などを利用したゲルパーミッションカラムクロマトグラフィーなどの精製、再結晶や晶析などの結晶化による精製手法を使用してもよい。

【 0 0 5 7】

次に、本発明における電荷輸送物質の製造例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 0 5 8】

(製造例1) 電荷輸送物質の例示化合物(CT-10)の製造

<ビス(2,4-ジメチルフェニル)アミンの製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した1Lの3口反応容器に、2,4-ジメチルフェニルアミン133g(1.1mol)、1-ブロモ-2,4-ジメチルベンゼン185g(1.0mol)、酢酸パラジウム11.2g(0.05mol)、2-tert-ブチルフォスフィノイル-2-メチルプロパン32.4g(0.2mol)、リン酸三カリウム212g(1.0mol)、ジメチルホルムアミド500mLを入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、12時間還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧蒸留し、目的のビス(2,

10

20

30

40

50

4 - ジメチルフェニル) アミンを得た。得られた化合物の収量は 189 g、収率は 84% であった。得られた化合物を元素分析器 (CHNコーダー MT-5、YANACO (株) 製) を用いて測定した。なお、以下の元素分析による実測値及び計算値の単位は質量% である。実測値: C, 85.24、H, 8.53、N, 6.63 (計算値: C, 85.28、H, 8.50、N, 6.22)。

【0059】

<ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (プロモフェニル) フェニル] アミンの製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した 2 L の 3 口反応容器に、(2, 4 - ジメチルフェニル) アミン 112.5 g (0.5 mol)、4, 4' - ジブロモビフェニル 156 g (0.5 mol)、酢酸パラジウム 5.6 g (0.025 mol)、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 27.7 g (0.05 mol)、tert - ブトキシナトリウム 63.7 g (0.7 mol)、キシレン 800 mL を入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、5 時間還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧蒸留し、シリカゲルカラム (展開溶媒ヘキサン/トルエン = 2 : 1) にて精製を行い、目的の(ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (プロモフェニル) フェニル] アミンを得た。得られた化合物の収量は 155.2 g、収率は 68 質量% であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて測定した。実測値: C, 73.44、H, 5.62、N, 2.98 (計算値: C, 73.68、H, 5.74、N, 3.07)。

【0060】

<ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) (4 - {4 - [(2, 4 - ジメチルフェニル) アミノ]フェニル}フェニル) アミンの製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した 1 L の 3 口反応容器に、(ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (プロモフェニル) フェニル] アミン 91.3 g (0.2 mol)、2, 4 - ジメチルフェニルアミン 36.3 g (0.3 mol)、酢酸パラジウム 2.24 g (0.01 mol)、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 11.1 g (0.02 mol)、tert - ブトキシナトリウム 26.9 g (0.28 mol)、キシレン 500 mL を入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、3 時間還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧蒸留し、シリカゲルカラム (展開溶媒ヘキサン/トルエン = 1 : 1) にて精製を行い、目的のビス(2, 4 - ジメチルフェニル) (4 - {4 - [(2, 4 - ジメチルフェニル) アミノ]フェニル}フェニル) アミンを得た。得られた化合物の収量は 83.4 g、収率は 84 質量% であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて測定した。実測値: C, 87.03、H, 7.26、N, 5.71 (計算値: C, 87.05、H, 7.31、N, 5.64)。

【0061】

<ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (4 - {(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (4 - プロモフェニル) フェニル] アミノ}フェニル) フェニル] アミンの製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した 1 L の 3 口反応容器に、ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) (4 - {4 - [(2, 4 - ジメチルフェニル) アミノ]フェニル}フェニル) アミン 49.7 g (0.1 mol)、4, 4' - ジブロモビフェニル 31.2 g (0.1 mol)、酢酸パラジウム 1.13 g (0.005 mol)、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 5.54 g (0.01 mol)、tert - ブトキシナトリウム 13.4 g (0.14 mol)、キシレン 300 mL を入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、5 時間還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧蒸留し、シリカゲルカラム (展開溶媒ヘキサン/トルエン = 2 : 1) にて精製を行い、目的のビス(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (4 - {(2, 4 - ジメチルフェニル) [4 - (4 - プロモフェニル) フェニル] アミノ}フェニル) フェニル] アミンを得た。得られた化合物の収量は 50.9 g、収率は 70

質量%であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて実測値を測定した。実測値：C, 79.26、H, 5.98、N, 3.83 (計算値：C, 79.22、H, 5.96、N, 3.85)。

【0062】

<(2,4-ジメチルフェニル){8-[(2,4ジメチルフェニル)アミノ]ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル}アミンの製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した500mLの3口反応容器に、2,8-ジブロモジベンゾフラン65.2g(0.2mol)、2,4-ジメチルフェニルアミン72.6g(0.6mol)、酢酸パラジウム2.24g(0.01mol)、トリ(o-トリル)ホスフィン12.2g(0.04mol)、tert-ブトキシナトリウム51.8g(0.54mol)、キシレン300mLを入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、5時間還流させた。反応終了後、減圧蒸留により過剰量の2,4-ジメチルフェニルアミン、および溶媒を留去、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧により溶媒留去、再結晶により目的の(2,4-ジメチルフェニル){8-[(2,4ジメチルフェニル)アミノ]ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル}アミンを得た。得られた化合物の収量は71.5g、収率は88質量%であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて測定した。実測値：C, 82.68、H, 6.44、N, 6.92 (計算値：C, 82.73、H, 6.45、N, 6.89)。

【0063】

<電荷輸送物質の例示化合物(CT-10)の製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した500mLの3口反応容器に、ビス(2,4-ジメチルフェニル)[4-(4-{(2,4-ジメチルフェニル)[4-(4-ブロモフェニル)フェニル]アミノ}フェニル)フェニル]アミン36.4g(0.05mol)、(2,4-ジメチルフェニル){8-[(2,4ジメチルフェニル)アミノ]ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル}アミン10.2g(0.025mol)、酢酸パラジウム0.57g(0.0025mol)、ピフェニル-2-イル-ジ-tert-ブチルフォスフィン3.0g(0.01mol)、tert-ブトキシナトリウム6.7g(0.07mol)、キシレン200mLを入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、4時間還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧により溶媒留去し、シリカゲルカラム(展開溶媒ヘキサン/トルエン=1:1)にて精製を行い、例示化合物(CT-10)で示された目的の電荷輸送物質を得た。得られた化合物の収量は39.1g、収率は89質量%であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて測定した。実測値：C, 84.80、H, 5.81、N, 4.83 (計算値：C, 84.85、H, 5.85、N, 4.79)。また、得られた化合物の質量分析をレーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF-MASS)装置(REFLEXIII、BRUKER社製、マトリックス;9-ニトロアントラセン)を用いて行った。このとき得られた質量スペクトルの測定結果を図1に示す。なお、この質量スペクトルの横軸は質量電荷比(生成イオンの質量(m)/生成イオンの電荷の価数(z))、縦軸は検出した生成イオンの強度を示す。

【0064】

(製造例2)電荷輸送物質の例示化合物(CT-17)の製造

<(2,4-ジメチルフェニル){8-[(2,4ジメチルフェニル)アミノ]ジベンゾ[b]ベンゾ[b]チオフェン-2-イル}アミンの製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した500mLの3口反応容器に、2,8-ジブロモジベンゾチオフェン68.4g(0.2mol)、2,4-ジメチルフェニルアミン72.6g(0.6mol)、酢酸パラジウム2.24g(0.01mol)、トリ(o-トリル)ホスフィン12.2g(0.04mol)、tert-ブトキシナトリウム51.8g(0.54mol)、キシレン300mLを入れ、窒素ガス雰囲気下、オイルバスで加熱、5時間還流させた。反応終了後、減圧蒸留により過剰量の2,4-ジメチ

ルフェニルアミン、および溶媒を留去、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧により溶媒留去、再結晶により目的の(2, 4-ジメチルフェニル){8-[(2, 4ジメチルフェニル)アミノ]ジベンゾ[*b*]ベンゾ[*b*]チオフェン-2-イル}アミンの製造を得た。得られた化合物の収量は71.0 g、収率は84質量%であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて測定した。実測値：C, 79.60、H, 6.24、N, 6.52(計算値：C, 79.58、H, 6.20、N, 6.63)。

【0065】

<電荷輸送物質の例示化合物(CT-17)の製造>

冷却管、およびメカニカルスターラーを付した500 mLの3口反応容器に、ビス(2, 4-ジメチルフェニル)[4-(4-{(2, 4-ジメチルフェニル)[4-(4-ブ
10
ロモフェニル)フェニル]アミノ}フェニル)フェニル]アミン36.4 g(0.05 mol)、(2, 4-ジメチルフェニル){8-[(2, 4ジメチルフェニル)アミノ]ジ
ベンゾ[*b*]ベンゾ[*b*]チオフェン-2-イル}アミン10.6 g(0.025 mol)、酢酸パラジウム0.57 g(0.0025 mol)、ピフェニル-2-イル-ジ-*t*
e r t -ブチルフォスフィン3.0 g(0.01 mol)、*t* e r t -ブトキシナトリウム6.7 g(0.07 mol)、キシレン200 mLを入れ、窒素ガス雰囲気下、オイル
バスで加熱、4時間還流させた。反応終了後、室温まで放冷し、トルエン/水により抽出、塩酸水で洗浄し、その後、有機層を減圧により溶媒留去し、シリカゲルカラム(展開溶
媒ヘキサン/トルエン=1:1)にて精製を行い、例示化合物(CT-17)で示された
20
目的の電荷輸送物質を得た。得られた化合物の収量は37.3 g、収率は87質量%であった。得られた化合物を上述と同様の元素分析器を用いて測定した。実測値：C, 86.80、H, 6.40、N, 4.86(計算値：C, 86.78、H, 6.46、N, 4.90)。また、得られた化合物の質量分析を上述と同様の装置を用いて行った。このとき得られた質量スペクトルの測定結果を図2に示す。

【0066】

本発明において、電子写真感光体の耐久寿命の向上、特に電子写真感光体上の傷の発生による画質低下が著しく改善されている点、電子写真感光体の高感度化が達成されている点、および画像安定性が優れている点に関しては以下のように考えられる。

【0067】

電子写真感光体の高感度化に大きく寄与する電荷輸送物質の高い電荷輸送能は、窒素原子に芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基のいずれかが結合した3級アミンにより発現し、そのような3級アミンを多数、分子内に配置することにより、電荷輸送能の高効率化が達成される。しかしながら、上記の3級アミンを多数、分子内に配置することで電荷輸送物質の溶剤に対する溶解性は低下し易くなる。また、電子写真感光体の感光層塗工用塗布液を電子写真感光体の支持体上に塗布後、結着樹脂と電荷輸送物質との相溶性が低下し、分離状態を形成し易くなり、作製した電子写真感光体の特性悪化を発生する傾向にある。本発明においては、電荷輸送物質の分子内に適当な数の上記の3級アミンを有しているため、電荷輸送物質の溶剤に対する溶解性低下、あるいは結着樹脂との相溶性低下による特性悪化を生むことなく、電荷輸送機能の高効率化による高感度化が達成できていると
40
考えられる。

【0068】

さらに、電子写真感光体の耐久寿命の向上、特に電子写真感光体上の傷の発生による画質低下が著しく改善された点に関しては、上記式(1)~(5)のいずれかで示される構造を有する本発明の電荷輸送物質の分子構造が剛直なためであると考えられ、この点が従来から使用されてきた低分子電荷輸送物質では結着樹脂中に分散させた電子写真感光体では達成できなかった耐久寿命の向上を生み出していると考えられる。

【0069】

また、本発明において、電荷輸送物質の分子量が1500~4000であって、上記(1)~(5)で示される電荷輸送物質が占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質
50

の全質量に対して90質量%～100質量%であることも、上記特性の向上が図られている要因であると考えられる。これは、上記式(1)～(5)で示される電荷輸送物質以外の電荷輸送物質の占める割合が、感光層に含有される電荷輸送物質の全質量に対して10質量%以上になると、上記電荷輸送物質が有する高感度化に寄与する特性が妨げられると考えられる。同様の理由から、同時に画像安定性、特に高湿環境下での画像安定性に関しても、本発明で使用する電荷輸送物質は優位性を有していると考えられる。また、電子写真感光体の耐久寿命の向上に関しても、上記式(1)～(5)で示される電荷輸送物質以外の低分子量成分の電荷輸送物質の存在が機械的強度の低下を生むと考えられる。

【0070】

以下、本発明に用いる電子写真感光体の構成について説明する。

10

【0071】

本発明の電子写真感光体の感光層としては、電荷発生物質と電荷輸送物質を単一の層に含有する単層型感光層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と電荷発生物質を含有する電荷発生層に機能分離した機能分離型(積層型)感光層のどちらの形態でもいいが、電子写真特性の点で、機能分離型(積層型)が好ましく、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した機能分離型(積層型)がより好ましい。以下、機能分離型(積層型)と表現する場合は、支持体側から電荷発生層、電荷輸送層の順に積層したものを意味する。

【0072】

本発明の電子写真感光体に用いる支持体としては、導電性を有するものであればいずれのものでもよく、例えば、アルミニウム、銅、クロム、ニッケル、亜鉛、ステンレスなどの金属をドラムまたはシート状に成型したもの、アルミニウムや銅などの金属箔をプラスチックフィルムにラミネートしたもの、アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズなどをプラスチックフィルムに蒸着したものなどが挙げられる。

20

【0073】

LBPなど画像入力レーザー光の場合は、散乱による干渉縞防止、または、支持体の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。これは、カーボンブラック、金属粒子などの導電性粒子を結着樹脂に分散させて形成することができる。

【0074】

導電層の膜厚は、5～40μmが好ましく、10～30μmがより好ましい。

【0075】

また、支持体または導電層の上に、接着機能を有する中間層を設けてもよい。

30

【0076】

中間層の材料としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン、ポリエーテルウレタンなどが挙げられる。これらを適当な溶剤に溶解して支持体または導電層上に塗布し、中間層が形成される。

【0077】

中間層の膜厚は、0.05～5μmが好ましく、0.3～1μmがより好ましい。

【0078】

機能分離型(積層型)感光層の場合、支持体、導電層、または中間層の上には電荷発生層が形成される。

40

【0079】

電荷発生層は、電荷発生物質を0.3～4倍量の結着樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミルおよび液衝突型高速分散機などの方法でよく分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。

【0080】

電荷発生層の膜厚は、5μm以下が好ましく、0.1～2μmがより好ましい。

【0081】

電荷発生物質としては、通常知られているものが使用可能であり、例えば、セレン-テルル、ピリリウム、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、アントアントロン、ジ

50

ベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、モノアゾ、インジゴ、キナクドリンなどの各顔料が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

これらの顔料は 0 . 3 ~ 4 倍の質量の結着樹脂および溶剤とともにホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ミル、サンドミルアトライター、ロールミル、液衝突型高速分散機などを使用して、良く分散した分散液とする。機能分離型（積層型）感光層の場合、この分散液を支持体、導電層、または中間層上に塗布し、乾燥することによって電荷発生層が得られる。

【 0 0 8 3 】

機能分離型（積層型）感光層の場合、電荷発生層の上には電荷輸送層が形成される。

10

【 0 0 8 4 】

電荷輸送層または感光層は、電荷輸送物質自身が結着性を有している場合は、結着樹脂は必ずしも必要としないが、機械的強度や電子写真特性の観点から、感光層に結着樹脂を含有していることが好ましい。また、結着樹脂は絶縁性であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

また、該感光層は電子写真感光体の表面層であることが好ましい。

【 0 0 8 6 】

電荷輸送層は上記電荷輸送物質と結着樹脂を溶剤に溶解させ塗布液とし、この塗布液を電荷発生層上に塗布後、乾燥することによって作製される。

【 0 0 8 7 】

20

塗布液中の電荷輸送物質と結着樹脂の比率（電荷輸送物質 / 結着樹脂）は、質量比で 1 / 1 0 ~ 1 2 / 1 0 が好ましく、電子写真感光体の電荷輸送特性、あるいは電荷輸送層の強度といった観点より、2 / 1 0 ~ 1 0 / 1 0 がより好ましい。

【 0 0 8 8 】

結着樹脂としては、通常、感光層または電荷輸送層に使用できる樹脂ならば、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂など、いずれの樹脂においても使用可能であるが、樹脂の透過性、成膜性の観点から、また、感光層または電荷輸送層が電子写真感光体の表面層である場合には耐摩耗性の観点からも、ポリカーボネートまたはポリアリレート樹脂が好ましい。

30

【 0 0 8 9 】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は、2 0 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 であることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

ポリカーボネート樹脂を構成する二価の有機残基部分は、置換または無置換の二価のビフェニル残基、置換または無置換の二価のビスフェニル残基、置換または無置換の二価のビフェニルエーテル残基、置換または無置換の二価のビフェニルチオエーテル残基など、二価の有機残基であればどのような構造であっても可能であるが、置換または無置換の二価のビフェニル残基、置換または無置換の二価のビスフェニル残基、または、置換または無置換の二価のビフェニルエーテル残基であることが好ましい。

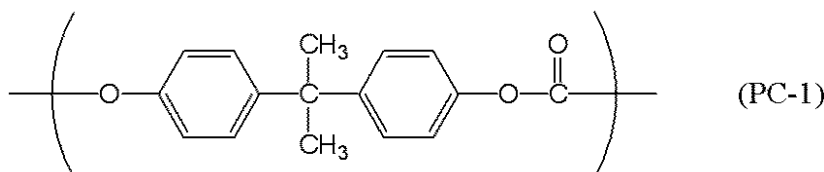
40

【 0 0 9 1 】

以下に、ポリカーボネート樹脂の繰り返し構造単位的具体例を示すが、これらの構造に特に限定はされない。

【 0 0 9 2 】

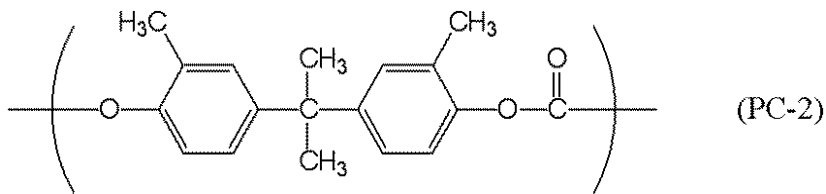
【 化 2 4 】



50

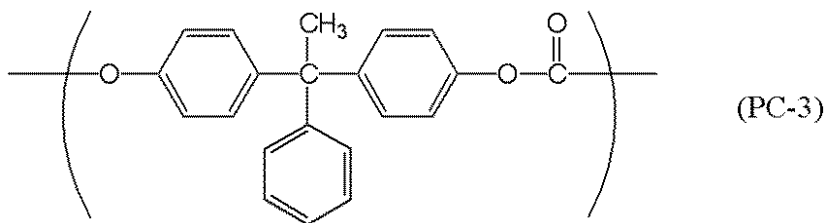
【 0 0 9 3 】

【 化 2 5 】



【 0 0 9 4 】

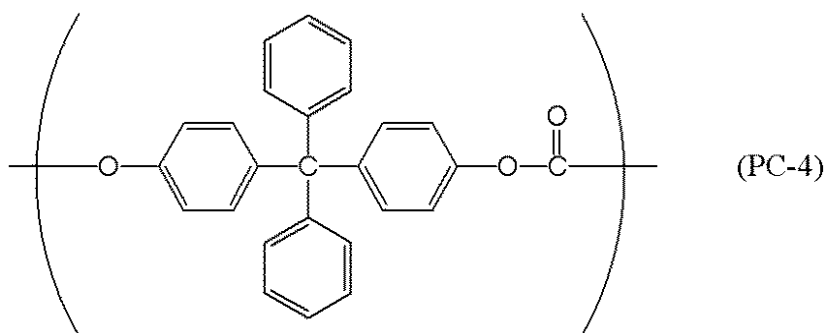
【 化 2 6 】



10

【 0 0 9 5 】

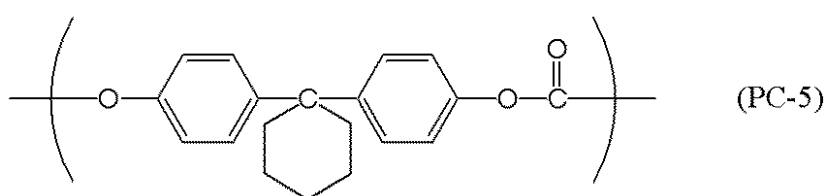
【 化 2 7 】



20

【 0 0 9 6 】

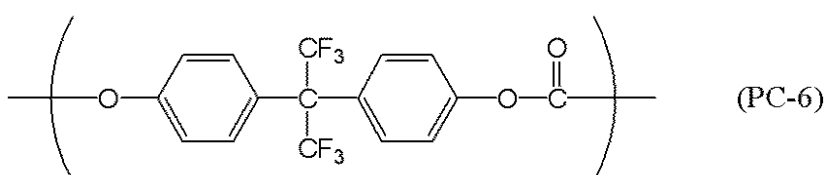
【 化 2 8 】



30

【 0 0 9 7 】

【 化 2 9 】



40

【 0 0 9 8 】

また、生産性の向上などのために、ポリカーボネート樹脂中の二価の有機残基部分に異種の二価の有機残基を使用する共重合樹脂を使用することも可能である。混合の効果を効率よく発現させるためには、混合比率は、5 / 95 ~ 95 / 5であることが好ましく、20 / 80 ~ 80 / 20であることがより好ましい。

【 0 0 9 9 】

ポリアリレート樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、50000 ~ 200000であることが好ましく、強度、生産性などの面から、80000 ~ 150000であることがより

50

好ましい。

【 0 1 0 0 】

ポリアリレート樹脂に用いられるフタル酸部位の構造に関しては、イソフタル酸またはテレフタル酸が使用される。樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の比率（イソフタル酸／テレフタル酸）は質量比で 0 / 1 0 0 ~ 1 0 0 / 0 まで任意に可能であるが、ポリアリレート樹脂の溶媒に対する溶解性の観点から、イソフタル酸／テレフタル酸 = 2 0 / 8 0 ~ 8 0 / 2 0 であることが好ましい。さらには、ポリアリレート樹脂の強度の観点より、イソフタル酸／テレフタル酸 = 3 0 / 7 0 ~ 7 0 / 3 0 が好ましい。

【 0 1 0 1 】

ポリアリレート樹脂を構成する二価の有機残基部分は、置換または無置換の二価のビフェニル残基、置換または無置換の二価のビスフェニル残基、置換または無置換の二価のビフェニルエーテル残基、置換または無置換の二価のビフェニルチオエーテル残基など、二価の有機残基であればどのような構造であっても可能であるが、置換または無置換の二価のビフェニル残基、置換または無置換の二価のビスフェニル残基、または、置換または無置換の二価のビフェニルエーテル残基であることが好ましい。

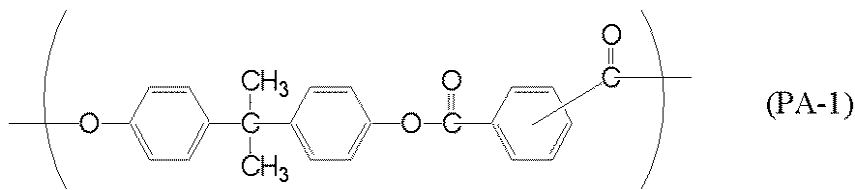
10

【 0 1 0 2 】

以下に、ポリアリレート樹脂の繰り返し構造単位の実例を示すが、これらの構造に特に限定はされない。

【 0 1 0 3 】

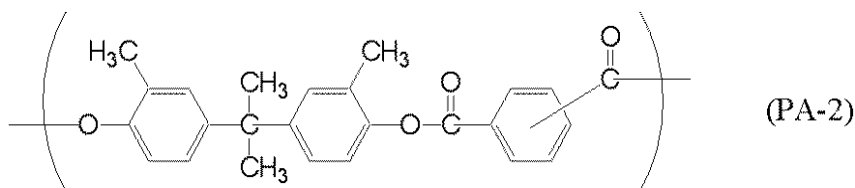
【 化 3 0 】



20

【 0 1 0 4 】

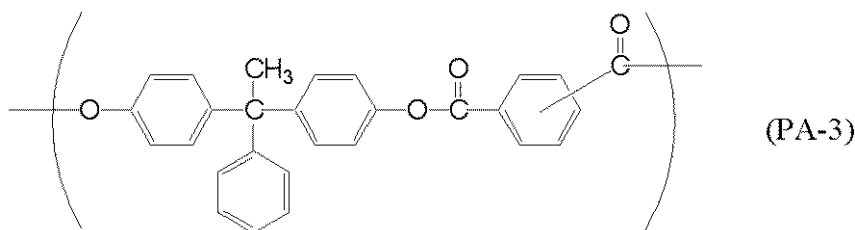
【 化 3 1 】



30

【 0 1 0 5 】

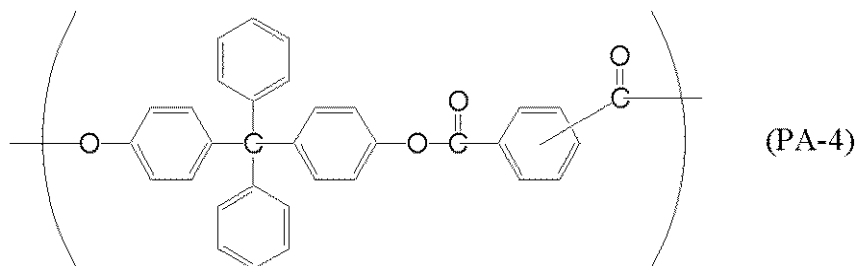
【 化 3 2 】



40

【 0 1 0 6 】

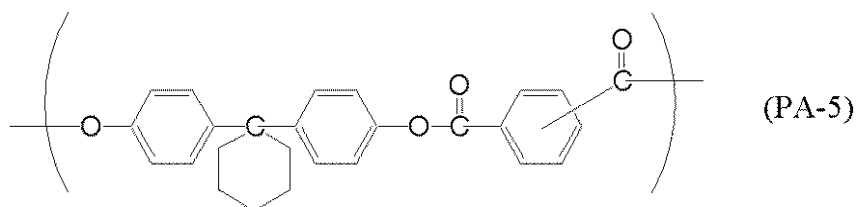
【化 3 3】



【 0 1 0 7 】

10

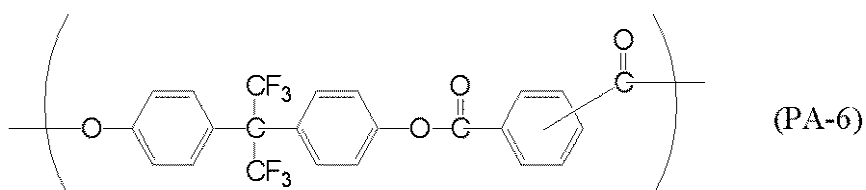
【化 3 4】



【 0 1 0 8 】

20

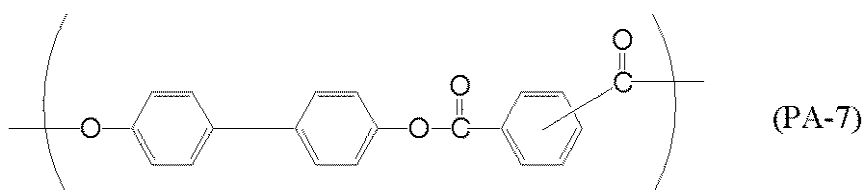
【化 3 5】



【 0 1 0 9 】

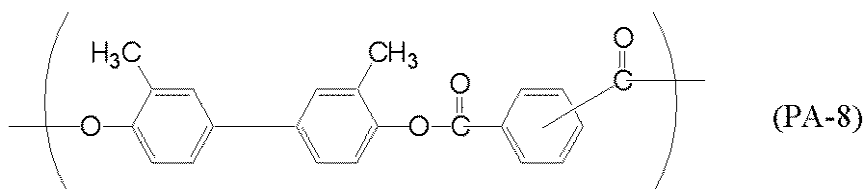
30

【化 3 6】



【 0 1 1 0 】

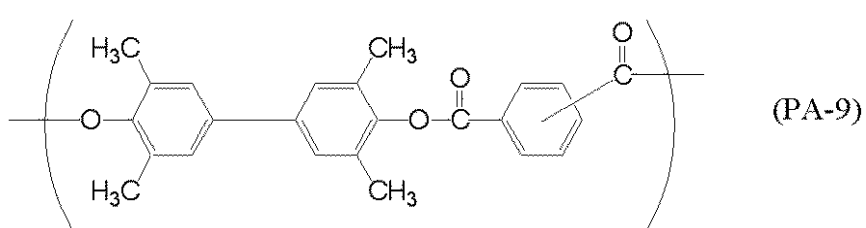
【化 3 7】



40

【 0 1 1 1 】

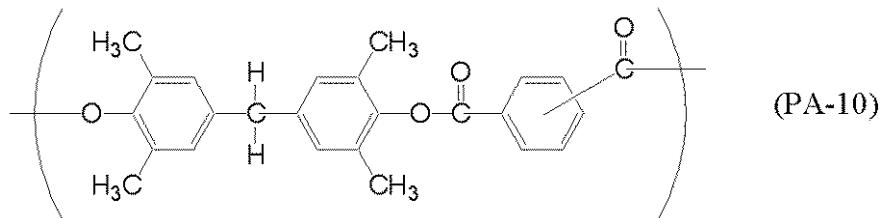
【化 3 8】



【 0 1 1 2 】

50

【化 3 9】



【0113】

また、溶解性の向上などのために、ポリアリレート樹脂中の二価の有機残基部分に異種の二価の有機残基を使用する共重合樹脂を使用することも可能である。混合の効果を効率よく発現させるためには、混合比率は、5 / 95 ~ 95 / 5 であることが好ましく、20 / 80 ~ 80 / 20 であることがより好ましい。

10

【0114】

さらに、生産性の向上などのために、ポリカーボネート樹脂、またはポリアリレート樹脂に、他構造のポリアリレート樹脂やポリカーボネート樹脂をブレンドすることも可能である。混合の効果を効率よく発現させるためには、混合比率は質量比で、5 / 95 ~ 95 / 5 であることが好ましく、20 / 80 ~ 80 / 20 であることがより好ましい。

【0115】

また、電荷輸送層中に酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤を必要に応じて添加してもよい。

20

【0116】

電荷輸送層が電子写真感光体の表面層である場合、必要に応じて、潤滑剤や微粒子を使用してもよい。潤滑剤あるいは微粒子としては、ポリテトラフルオロエチレン微粒子、ポリスチレン微粒子といった樹脂微粒子、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、酸化スズ微粒子といった金属酸化物微粒子、およびそれら微粒子に表面処理を施した微粒子、ステアリン酸亜鉛といった固体潤滑剤、アルキル基により置換されたシリコーン、フッ化アルキル基を有する脂肪族系オイル、ワニスなどが挙げられる。

【0117】

電荷輸送層の膜厚は、5 ~ 40 μm が好ましく、15 ~ 30 μm が好ましい。

【0118】

また、電子写真感光体の表面層として、感光層を保護するための層、すなわち、保護層を感光層上に別途設けてもよい。

30

【0119】

保護層に使用する樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂が好ましく、さらには、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂がより好ましい。また、残留電位の低減あるいは膜強度の向上を目的として、導電性粒子や潤滑剤を含有させてもよい。

【0120】

保護層の成膜方法は、熱、光あるいは電子線での硬化が可能であり、必要に応じて重合開始剤や酸化防止剤を含有してもよい。

40

【0121】

電子写真感光体の各層の形成工程において、使用する溶剤としては、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、トルエン、キシレンなどが挙げられ、単独で用いても複数の溶剤を用いてもよい。

【0122】

また、上記塗布の方法としては、浸漬塗布法、スプレー塗布法、バーコート法など通常知られている方法が使用できる。

【0123】

次に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置について説明する。

50

【 0 1 2 4 】

図 3 に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。

【 0 1 2 5 】

図 3 において、1 はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸 2 を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体 1 は、回転過程において、一次帯電手段 3 によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光などの露光手段（不図示）からの露光光 4 を受ける。こうして電子写真感光体 1 の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【 0 1 2 6 】

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

【 0 1 2 7 】

像転写を受けた転写材 7 は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段 8 へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリントまたはコピー）として装置外へプリントアウトされる。

【 0 1 2 8 】

像転写後の電子写真感光体 1 の表面は、クリーニング手段 9 によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、さらに前露光手段（不図示）からの前露光光 10 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段 3 が図 3 のように帯電ローラーなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【 0 1 2 9 】

本発明においては、上述の電子写真感光体 1、一次帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 などの構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンターなどの電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば、一次帯電手段 3、現像手段 5 およびクリーニング手段 9 の少なくとも 1 つを電子写真感光体 1 と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール 12 などの案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ 11 とすることができる。

【 0 1 3 0 】

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

【 0 1 3 1 】

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRT プリンター、LED プリンター、液晶プリンターおよびレーザー製版など電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【 0 1 3 2 】

以下、実施例にしたがって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。

【 0 1 3 3 】

（実施例 1）

直径 30 mm、長さ 357 mm のアルミニウムシリンダー上に、以下の材料より構成される塗料を浸漬塗布法にて塗布し、140 で 30 分熱硬化することにより、膜厚が 15 μ m の導電層を形成した。

導電性顔料：SnO₂ コート処理硫酸バリウム 10 部

抵抗調整用顔料：酸化チタン 2 部

結着樹脂：フェノール樹脂 6 部

レベリング材：シリコンオイル 0.001部

溶剤：メタノール/メトキシプロパノール = 2/8 20部

【0134】

次に、この導電層上に、N-メトキシメチル化ナイロン3部及び共重合ナイロン3部をメタノール65部及びn-ブタノール30部の混合溶剤に溶解した溶液を浸漬塗布法で塗布し、乾燥することによって、膜厚が0.7 μmの中間層を形成した。

【0135】

次にCuK α のX線回折スペクトルにおける回折角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 7.4° 、 28.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン4部と、ポリビニルブチラール（エスレックBX-1、積水化学（株）製）2部と、シクロヘキサノン60部とを、直径1mmのガラスビーズを用いたサンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて、電荷発生層用分散液を調製した。これを中間層上に浸漬塗布法で塗布し、膜厚が0.25 μmの電荷発生層を形成した。

【0136】

次に、例示化合物（CT-9）で示される電荷輸送物質4部と、ポリカーボネート樹脂（繰返し構造単位の例（PC-5）；ユーピロンZ-400、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製）10部とを、モノクロロベンゼン80部とジメトキシメタン10部の混合溶媒に溶解し、電荷輸送層用塗布液を調製した。これを電荷発生層上に浸漬塗布法で塗布し、120分、1時間乾燥して、膜厚が25 μmの電荷輸送層を形成した。このようにして実施例1に用いられる電子写真感光体を作製した。

【0137】

次に、本発明の電子写真感光体の評価方法について説明する。

【0138】

評価装置はキヤノン（株）製LBP-950（プロセススピード144.5 mm/sec、接触帯電方式）を改造して用いた。改造は一次帯電の制御を定電流制御から定電圧制御（電子写真感光体上の非露光部位の電位が常に-680V）とした。評価は、常温高湿環境下（23℃、90%）で行った。作製した電子写真感光体の明部電位（V1）、電子写真感光体の繰返し使用時の明部電位の変動（ $\Delta V1$ ）の評価は、装置の光源を像露光量が電子写真感光体面上での光量が $0.5 \mu J/cm^2$ となるように設定して行った。電子写真感光体の繰返し使用による電位特性の変動評価は、A4サイズの普通紙を連続して画像出力を10000枚行い、その前後での表面電位を測定した。電子写真感光体の表面電位の測定は、電子写真感光体上端より180mmの位置に電位測定用プローブが位置するように固定された治具と現像器とを交換して、現像器位置で行った。

【0139】

また、A4サイズの普通紙を1枚画像出力ごとに1度停止する間欠モードにて40000枚の画像出力を行い、画像評価を1000枚ごとに実施し、画像悪化が確認された時点を経久限界値とした。さらに、40000枚の画像出力後、電子写真感光体上の傷の評価を行った。傷の評価は、表面粗さ測定器（サーフコーダーSE-3400、（株）小西研究所）を用いて、JIS B 0601：2001における十点平均粗さ（Rzjis）評価に則った評価（評価長さ8mm）を行い、電子写真感光体上端より180mmの位置を測定した。

【0140】

（実施例2～7、参考例1～2）

電荷輸送物質に表1で示した電荷輸送物質を使用した以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0141】

（実施例8～9、参考例3）

電荷輸送物質に表1で示した電荷輸送物質を使用し、結着樹脂として繰返し単位構造の例（PA-2）で示される樹脂（重量平均分子量（Mw）=120000、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比：テレフタル酸/イソフタル酸=50/50）

を使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 2 】

(実施例 1 0 、 参考例 4)

電荷輸送物質に表 1 で示した電荷輸送物質を使用し、結着樹脂として繰り返し単位構造の例 (P A - 1 0) で示される樹脂 (重量平均分子量 (M w) = 1 3 0 0 0 0 、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 7 0 / 3 0) を使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 3 】

(実施例 1 1 ~ 1 2 、 参考例 5)

電荷輸送物質に表 1 で示した電荷輸送物質を使用し、結着樹脂として繰り返し単位構造の例 (P A - 2) および (P A - 9) で示される構造の共重合樹脂 (重量平均分子量 (M w) = 1 2 5 0 0 0 、樹脂中におけるテレフタル酸とイソフタル酸の質量比 : テレフタル酸 / イソフタル酸 = 5 0 / 5 0) を使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

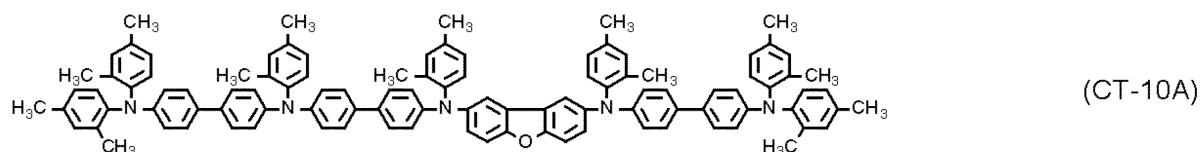
【 0 1 4 4 】

(実施例 1 3)

電荷輸送物質に上記式 (C T - 1 0) で示される化合物を 3 . 6 部と、下記式 (C T - 1 0 A) で示される化合物を 0 . 2 部と、下記式 (C T - 1 0 B) で示される化合物を 0 . 2 部とを使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

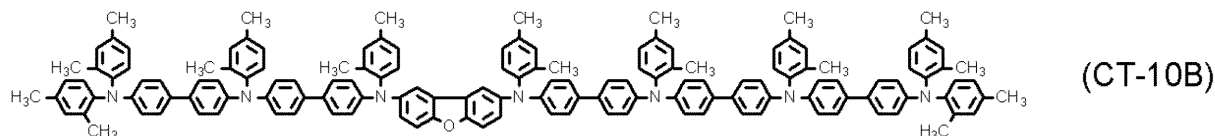
【 0 1 4 5 】

【 化 4 0 】



【 0 1 4 6 】

【 化 4 1 】



【 0 1 4 7 】

(実施例 1 4)

電荷輸送物質に上記式 (C T - 1 0) で示される化合物を 3 . 8 部と、上記式 (C T - 1 0 A) で示される化合物を 0 . 1 部と、上記式 (C T - 1 0 B) で示される化合物を 0 . 1 部とを使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 8 】

(実施例 1 5)

電荷輸送物質に上記式 (C T - 1 0) で示される化合物を 3 . 9 部と、上記式 (C T - 1 0 A) で示される化合物を 0 . 0 5 部と、上記式 (C T - 1 0 B) で示される化合物を 0 . 0 5 部とを使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 9 】

(実施例 1 6)

電荷輸送物質に上記式 (C T - 1 7) で示される化合物を 3 . 6 部と、下記式 (C T - 1 7 A) で示される化合物を 0 . 2 部と、下記式 (C T - 1 7 B) で示される化合物を 0

10

20

30

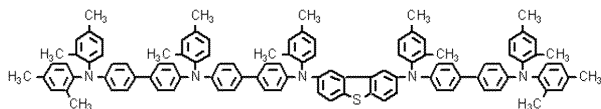
40

50

．2部とを使用した以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行っ
た。結果を表1に示す。

【0150】

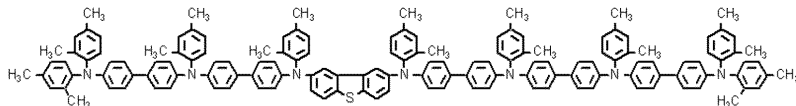
【化42】



(CT-17A)

【0151】

【化43】



(CT-17B)

10

【0152】

(実施例17)

電荷輸送物質に上記式(CT-17)で示される化合物を3.8部と、上記式(CT-17A)で示される化合物を0.1部と、上記式(CT-17B)で示される化合物を0.1部とを使用した以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行っ
た。結果を表1に示す。

【0153】

(実施例18)

電荷輸送物質に上記式(CT-17)で示される化合物を3.9部と、上記式(CT-17A)で示される化合物を0.05部と、上記式(CT-17B)で示される化合物を0.05部とを使用した以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行っ
た。結果を表1に示す。

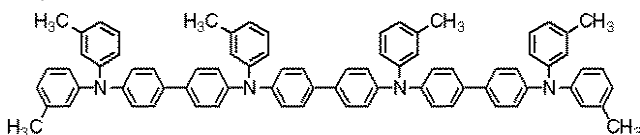
【0154】

(比較例1)

電荷輸送物質として下記式(6)で示される化合物を使用した以外は実施例1と同様に
電子写真感光体を作製し、同様の評価を行っ
た。結果を表1に示す。

【0155】

【化44】



(6)

20

30

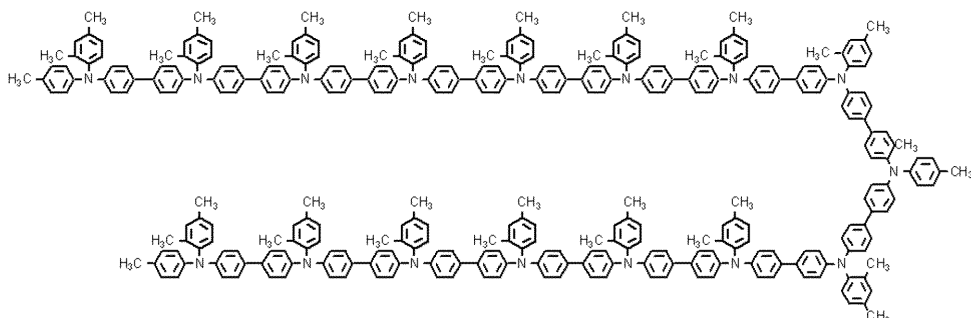
【0156】

(比較例2)

電荷輸送物質として下記式(7)で示される化合物を使用した以外は実施例1と同様に
電子写真感光体を作製し、同様の評価を行っ
た。結果を表1に示す。

【0157】

【化45】



(7)

40

【0158】

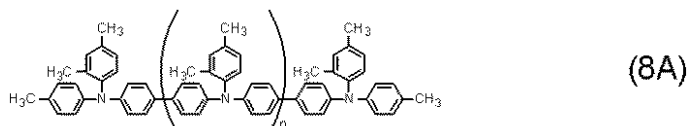
50

(比較例 3)

電荷輸送物質として、特許文献 6 に記載されている重合反応によって下記式 (8A) で示される化合物を作製した。下記式 (8A) で示される化合物は通常の GPC による測定 (使用カラム: 昭和電工 (株) 製 KF-802、展開溶媒: メタノール/テトラヒドロフラン = 7/3、検出器: RI 検出器、サンプルの分子量はポリスチレン換算法により決定) のピーク面積比により、繰り返し回数 $n = 4 : n = 5 : n = 6 : n = 7 : n = 8$ が 7 : 23 : 50 : 17 : 3 の比率で混合されている電荷輸送物質であった。この下記式 (8A) で示される化合物を使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0159】

【化 46】



【0160】

(比較例 4)

上記比較例 3 で使用した上記式 (8A) で示される化合物を分取用ゲルパーミッションクロマトグラフィーにより繰り返し回数 n が 6 である化合物を中心に精製し、前記 GPC による測定のピーク面積比により、繰り返し回数 $n = 5 : n = 6 : n = 7$ が 16 : 74 : 10 の比率で混合されている化合物 (8B) を得た。この化合物 (8B) を使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

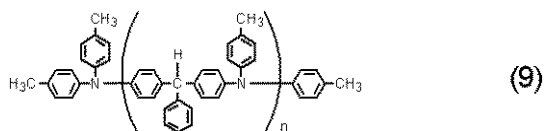
【0161】

(比較例 5)

電荷輸送物質として、特許文献 4 に記載されている方法により下記式 (9) で示される化合物を作製した。下記式 (9) で示される化合物は、前記 GPC による測定におけるピーク面積比により、繰り返し回数 $n = 5 : n = 6 : n = 7$ が 13 : 68 : 19 の比率で混合されている電荷輸送物質であった。この下記式 (9) で示される化合物を使用した以外は実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0162】

【化 47】



【0163】

(比較例 6 ~ 10)

比較例 1 ~ 5 で使用した電荷輸送物質を使用し、結着樹脂として実施例 10 で使用した樹脂を使用した以外は、実施例 1 と同様に電子写真感光体を作製し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0164】

10

20

30

40

【表 1】

	電荷輸送物質＝ 電荷輸送物質全質量に対する各化合物の割合 (質量%)	VI (-V)	ΔVI (V)	画像評価	Rzjis (μm)
実施例1	(CT-9)=100	200	-8	4万枚後、問題なし	1.7
実施例2	(CT-10)=100	198	-8	4万枚後、問題なし	1.7
実施例3	(CT-13)=100	203	-12	4万枚後、問題なし	1.6
実施例4	(CT-15)=100	203	-12	4万枚後、問題なし	1.6
実施例5	(CT-16)=100	198	-8	4万枚後、問題なし	1.7
実施例6	(CT-17)=100	198	-8	4万枚後、問題なし	1.6
実施例7	(CT-20)=100	200	-10	4万枚後、問題なし	1.6
実施例8	(CT-10)=100	200	-5	4万枚後、問題なし	1.1
実施例9	(CT-17)=100	200	-5	4万枚後、問題なし	1.1
実施例10	(CT-10)=100	208	-8	4万枚後、問題なし	1.2
実施例11	(CT-10)=100	203	-2	4万枚後、問題なし	1.0
実施例12	(CT-17)=100	203	-2	4万枚後、問題なし	1.0
実施例13	(CT-10):(CT-10A):(CT-10B)=90:5:5	205	-16	4万枚後、問題なし	1.7
実施例14	(CT-10):(CT-10A):(CT-10B)=95:2.5:2.5	200	-10	4万枚後、問題なし	1.7
実施例15	(CT-10):(CT-10A):(CT-10B)=99:0.5:0.5	198	-8	4万枚後、問題なし	1.7
実施例16	(CT-17):(CT-17A):(CT-17B)=90:5:5	205	-16	4万枚後、問題なし	1.7
実施例17	(CT-17):(CT-17A):(CT-17B)=95:2.5:2.5	200	-10	4万枚後、問題なし	1.7
実施例18	(CT-17):(CT-17A):(CT-17B)=99:0.5:0.5	198	-8	4万枚後、問題なし	1.7
参考例1	(CT-45)=100	205	-13	3.6万枚後、画像流れ発生	1.8
参考例2	(CT-48)=100	200	-10	3.4万枚後、画像流れ発生	1.8
参考例3	(CT-41)=100	198	-10	3.2万枚後、画像流れ発生	1.2
参考例4	(CT-52)=100	213	-13	3.4万枚後、画像流れ発生	1.3
参考例5	(CT-41)=100	203	-5	3.2万枚後、画像流れ発生	1.1
比較例1	(6)=100	270	40	1.8万枚後、画像傷発生	3.8
比較例2	(7)=100	195	-103	0.4万枚後、画像流れ発生	2.0
比較例3	(8A)=7:23:50:17:3	225	-40	0.9万枚後、画像流れ発生	2.3
比較例4	(8B)=16:74:10	223	-25	1.7万枚後、画像流れ発生	2.1
比較例5	(9)=13:68:19	240	-30	2.4万枚後、画像流れ発生	2.3
比較例6	(6)=100	293	27	2.3万枚後、画像傷発生	3.2
比較例7	(7)=100	203	-140	0.4万枚後、画像流れ発生	2.3
比較例8	(8A)=7:23:50:17:3	245	-70	0.9万枚後、画像流れ発生	2.5
比較例9	(8B)=16:74:10	240	-43	1.4万枚後、画像流れ発生	2.4
比較例10	(9)=13:68:19	250	-50	2.0万枚後、画像流れ発生	2.1

【図面の簡単な説明】

【0165】

【図1】本発明の例示化合物（CT-10）のMALDI-TOF-MASSスペクトルである。

【図2】本発明の例示化合物（CT-17）のMALDI-TOF-MASSスペクトルである。

【図3】本発明の電子写真感光体を有する電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

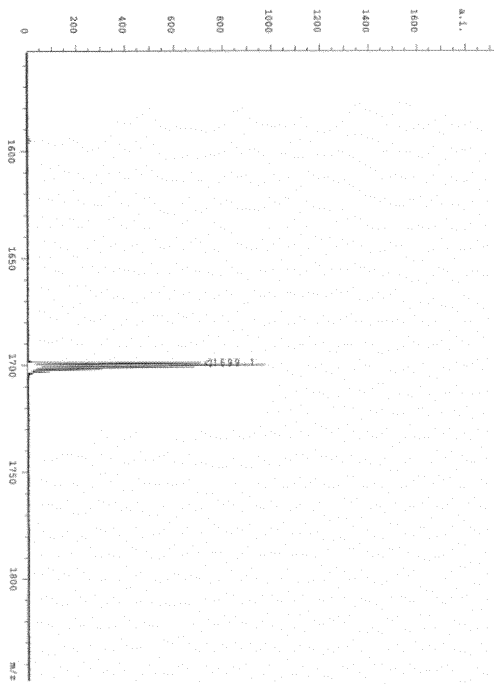
【符号の説明】

【0166】

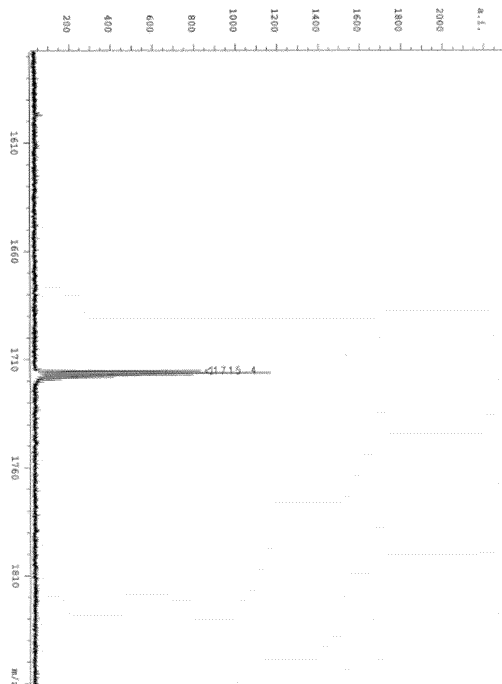
- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 一次帯電手段

- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセカカートリッジ
- 12 レール

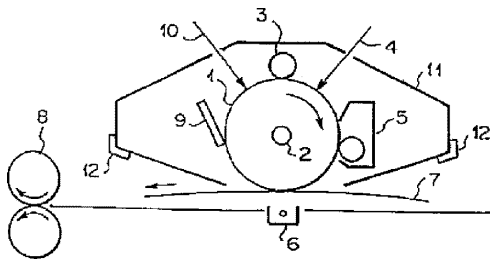
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 217/92 (2006.01) C 0 7 C 217/92
C 0 7 C 323/37 (2006.01) C 0 7 C 323/37

(72)発明者 加来 賢一
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 石塚 由香
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 谷 格
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 阿久津 弘

(56)参考文献 米国特許第03265496(US,A)
特開平10-265773(JP,A)
特開平06-072918(JP,A)
特開平05-009161(JP,A)
特開平10-287664(JP,A)
特開2000-206721(JP,A)
特開2002-131940(JP,A)
特開2004-093810(JP,A)
特開平05-035166(JP,A)
特表2001-527102(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0048179(US,A1)

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