

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6344932号
(P6344932)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

| | | | |
|-----------------------------|------------|------|--|
| (51) Int.Cl. | F 1 | | |
| G03G 5/147 (2006.01) | G03G 5/147 | 502 | |
| G03G 5/07 (2006.01) | G03G 5/147 | 504 | |
| G03G 5/05 (2006.01) | G03G 5/07 | 101 | |
| | G03G 5/05 | 101 | |
| | G03G 5/05 | 104A | |
| 請求項の数 15 (全 62 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2014-40676 (P2014-40676)
 (22) 出願日 平成26年3月3日(2014.3.3)
 (65) 公開番号 特開2014-197180 (P2014-197180A)
 (43) 公開日 平成26年10月16日(2014.10.16)
 審査請求日 平成29年2月23日(2017.2.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-45712 (P2013-45712)
 (32) 優先日 平成25年3月7日(2013.3.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳
 (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

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、電子写真装置、および縮合多環芳香族化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体および該支持体上に設けられた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、反応性官能基として、アクリロイルオキシ基またはメタ
 クリロイルオキシ基を有する正孔輸送物質の重合物を含有し、

該正孔輸送物質の該反応性官能基以外の構造が、
 炭素原子および水素原子のみからなる構造、または、
 炭素原子、水素原子および酸素原子のみからなる構造

であり、

該正孔輸送物質の該反応性官能基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共
 役構造を有する構造であり、該共役構造の中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多
 環構造を有することを特徴とする電子写真感光体。

10

【請求項2】

前記正孔輸送物質が、前記縮合多環構造を2単位以上有する、請求項1に記載の電子写
 真感光体。

【請求項3】

前記縮合多環構造同士が、単結合で結合している、請求項1または2に記載の電子写真
 感光体。

【請求項4】

前記縮合多環構造が、5員環又は6員環で構成されている請求項1～3のいずれか1項

20

に記載の電子写真感光体。

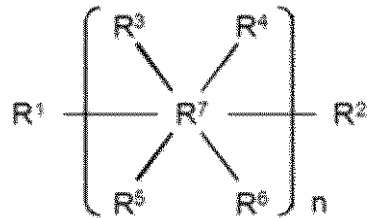
【請求項 5】

前記正孔輸送物質の反応性官能基以外の構造が、28個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する、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】

前記正孔輸送物質の反応性官能基を水素原子に置き換えた化合物が、下記式(1)で示される化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【化 1】

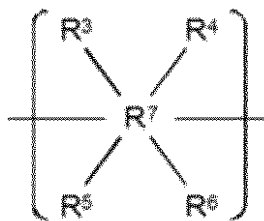


10

(上記式(1)中、R¹～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または、置換もしくは無置換のアリール基である。R⁷は、置換もしくは無置換のアレーンから6個の水素原子を除いた基である。nは1～10の整数である。nが2～10のときは、上記式(1)中の下記式(2)で示される部分構造は、同一でも異なってもよい。)

20

【化 2】



(2)

【請求項 7】

前記式(1)中の、R⁷のアレーンが、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、またはピレンである請求項6に記載の電子写真感光体。

30

【請求項 8】

前記表面層が、前記正孔輸送物質、および反応性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物を含む組成物の重合物を含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】

前記正孔輸送物質が反応性官能基を1個以上有し、

前記正孔輸送性構造を有さない化合物が反応性官能基を2個以上有する

請求項8に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】

前記反応性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物の分子量が、100以上1000以下である請求項8または9に記載の電子写真感光体。

40

【請求項 11】

前記表面層が、さらに、連鎖重合性官能基を有する化合物で表面処理された無機微粒子を含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】

前記無機微粒子が、アルミナ、シリカ、酸化スズおよび酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種を含む粒子である請求項11に記載の電子写真感光体。

【請求項 13】

前記正孔輸送物質の分子量が、300以上3000以下である請求項1～12のいずれ

50

か 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 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、転写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。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 3 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、電子写真感光体、ならびに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。また、本発明は、新規な縮合多環芳香族化合物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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、耐摩耗性と化学的安定性が要求される。

【0 0 0 3】

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、表面層の表面がリフレッシュされにくくなり、表面に化学的な劣化が蓄積しやすくなる。化学的な劣化とは、上述の一連の電子写真プロセスによるストレスにより、正孔輸送物質（正孔輸送性化合物）が化学的変化を起こす現象である。正孔輸送物質の化学的変化は、高温高湿環境下において出力した電子写真画像が不鮮明になる現象（以降、画像流れとも呼ぶ）を引き起こす原因となる場合がある。したがって、画像流れを抑制するためには正孔輸送物質の化学的変化を抑制することが求められる。

20

【0 0 0 4】

正孔輸送物質の化学的安定性を向上させる手段としては、表面層に正孔輸送物質とともに添加剤を含有させる技術がある。特許文献 1 には、重合性官能基を有する特定のフッ素原子含有モノマーを表面層に添加することによって、画像流れを改善する技術が開示されている。特許文献 2 ~ 4 には、特定のアミン化合物を表面層に添加することにより、画像流れを改善する技術が開示されている。特許文献 5 には、特定の重合性官能基を有する特定のシロキサン化合物を表面層に添加することによって、画像流れを改善する技術が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 1 1 0 0 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 7 2 1 9 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 2 7 2 1 9 2 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 2 7 9 6 7 8 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 8 - 7 0 7 6 1 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

特許文献 1 ~ 5 の添加剤を用いた技術は、正孔輸送物質に対する前述のストレス暴露を緩和させるための技術であり、正孔輸送物質としての化学的安定性を向上させる技術ではない。近年、電子写真感光体の高耐久化が著しく進んでおり、画像流れをさらに改善する要求が増している。画像流れの改善するためには、前述のストレス暴露を緩和させるだけ

50

でなく、正孔輸送物質自身の化学的安定性を向上させることが求められている。

【0007】

したがって、本発明の目的は、耐摩耗性と電気特性を満足し、さらに、画像流れが良好に抑制された電子写真感光体、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である。また、本発明の別の目的は、化合物の化学的安定性の高い縮合多環芳香族化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、支持体および該支持体上に設けられた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、反応性官能基として、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有する正孔輸送物質の重合物を含有し、

該正孔輸送物質の該反応性官能基以外の構造が、

炭素原子および水素原子のみからなる構造、または、

炭素原子、水素原子および酸素原子のみからなる構造

であり、

該正孔輸送物質の該反応性官能基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する構造であり、該共役構造の中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多環構造を有することを特徴とする電子写真感光体である。

【0009】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写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。

【0010】

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。

【0011】

また、本発明は、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を有する縮合多環芳香族化合物であり、

該縮合多環芳香族化合物のアクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基以外の構造が、

炭素原子および水素原子のみからなる構造、または、

炭素原子、水素原子および酸素原子のみからなる構造

であり、

該縮合多環芳香族化合物の該アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する構造であり、該共役構造の中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多環構造を有することを特徴とする縮合多環芳香族化合物である。

【発明の効果】

【0012】

以上説明したように、本発明によれば、耐摩耗性、電気特性が良好であり、さらに、画像流れが良好に抑制された電子写真感光体、ならびに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。また、本発明によれば、化合物の化学的安定性の高い縮合多環芳香族化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【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。

【図3】電子写真感光体の表面に凹部を形成するために用いる圧接形状転写装置の一例を示す概略図である。

10

20

30

40

50

【図4】(a)および(b)は本発明の実施例感光体9で使用した型部材の形状を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、表面層が、反応性官能基として、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有する正孔輸送物質の重合物を含有し、正孔輸送物質の反応性官能基以外の構造が、炭素原子および水素原子のみからなる構造、または、炭素原子、水素原子および酸素原子のみからなる構造であることを特徴とする。上記特徴に加えて、さらに、正孔輸送物質の反応性官能基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有する構造であり、共役構造の中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多環構造を有することを特徴とする。以下、これらの特徴を有する反応性官能基を有する正孔輸送物質を本発明の正孔輸送物質とも称する。

10

【0015】

本発明者らは、通常の電子写真感光体の表面層に含有される正孔輸送物質のアミン構造が、化学的変化を起こすことが画像流れの原因の一つであると考えている。そこで、アミン構造に依らない電子写真感光体用の正孔輸送物質の探索を行い、本発明に至った。

【0016】

電子写真感光体に用いられる正孔輸送物質としては、正孔輸送性を確保するために、アリールアミン化合物などのアミン化合物が用いられている。本発明における正孔輸送性とは正孔輸送能を有することを意味し、電子写真感光体の残留電位や感度といった電気特性を評価することによって正孔輸送能の尺度を知ることが可能である。

20

【0017】

アリールアミン化合物の正孔輸送性は、アミン構造が有する電子供与性を、窒素原子の周囲にあるアリール基あるいはsp²電子軌道を有する炭素原子(以降、sp²炭素原子とも呼ぶ)群からなる基の相互作用によって発現すると考えられる。一方で、繰り返し電子写真プロセスを通じて、アリールアミン部位は、正孔の授受が盛んに行われているため、化学的反應等を受けやすい状態にあると考えられる。特に帯電工程における放電のエネルギーや、放電現象によって生成するオゾンや酸化性物質の作用によって、酸化等の変化を受けやすい傾向にあると考えられる。その結果、アリールアミン部位の化学的変化が引き起こされていると推測している。

30

【0018】

本発明者らは、鋭意検討の結果、上述の本発明の正孔輸送物質の重合物を表面層に用いることで、耐摩耗性、電気特性を満足し、さらに画像流れを抑制する効果を見出した。この理由としては、本発明の正孔輸送物質は、アリールアミン構造を有していない、具体的には窒素原子を有していないため、化学的変化の受けやすさがアリールアミン化合物より低減されているからであると考えられる。

【0019】

本発明の正孔輸送物質は、正孔輸送性の観点から、反応性官能基以外の構造が、24個以上のsp²炭素原子を含む共役構造を有し、共役構造中に12個以上のsp²炭素原子を含む縮合多環構造を有する。好ましくは、sp²炭素原子を28個以上有する共役構造が好ましい。共役構造とは、sp²炭素原子が連続して結合する構造を意味する。共役構造は分子内の電子の非局在化を促進し、分子間での電荷の授受を行い易くする性質を有する。本発明で述べる縮合多環構造(芳香族縮合多環構造)とは、ベンゼン環のような環状構造が2個以上隣接する構造を意味する。

40

【0020】

膜形成能、周辺材料との相溶性、膜強度などの観点から、sp²炭素原子の数は120個以下が好ましく、より好ましくは60個以下である。

【0021】

よりよい正孔輸送能を発現するためには、1つの縮合多環構造を形成するsp²炭素原子の個数は、14個以上であることが好ましく、16個以上がさらに好ましい。

50

【0022】

縮合多環構造を形成する sp^2 炭素原子の個数は、膜形成能、周辺材料との相溶性の観点から、20個以下が好ましく、より好ましくは18個以下である。

【0023】

縮合多環構造を形成する環構造に関しては、共役構造が平面的に広がることが好適である。したがって、平面構造を形成するため、縮合多環構造が5員環または6員環で構成されていることが好ましい。縮合多環構造を形成する環構造の数は、2環以上であるが、正孔輸送能をより好適にするためには3環以上がより好ましい。

【0024】

また、縮合多環構造を形成する環構造の数は、製膜性、分子のフレキシビリティの観点から、6環以下で構成されることが好ましく、より好ましくは5環以下で構成されることが好ましい。すなわち、3環もしくは4環から構成される縮合多環構造が最も好ましい。

10

【0025】

本発明の正孔輸送物質は、上記縮合多環構造を部分構造として少なくとも1単位(1つ)以上有する。よりよい正孔輸送能を発現させるという観点から、縮合多環構造を2単位以上有することが好ましく、3単位以上有することがさらに好ましい。また、正孔輸送物質1分子中の縮合多環構造は好ましくは10単位以下、より好ましくは4単位以下である。

【0026】

これら縮合多環構造を2つ以上有する場合、化学的变化に対する安定性の観点から、縮合多環構造同士が単結合で結合(縮合多環構造同士が直結)している構造を有することが好ましい。

20

【0027】

また、上記縮合多環構造は、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、またはピレンであると、正孔輸送能と画像流れ抑制効果が高く、好ましい。より好ましくは、フルオレン、アントラセンまたはピレンである。これらの縮合多環構造は、置換基を有してもよい。

【0028】

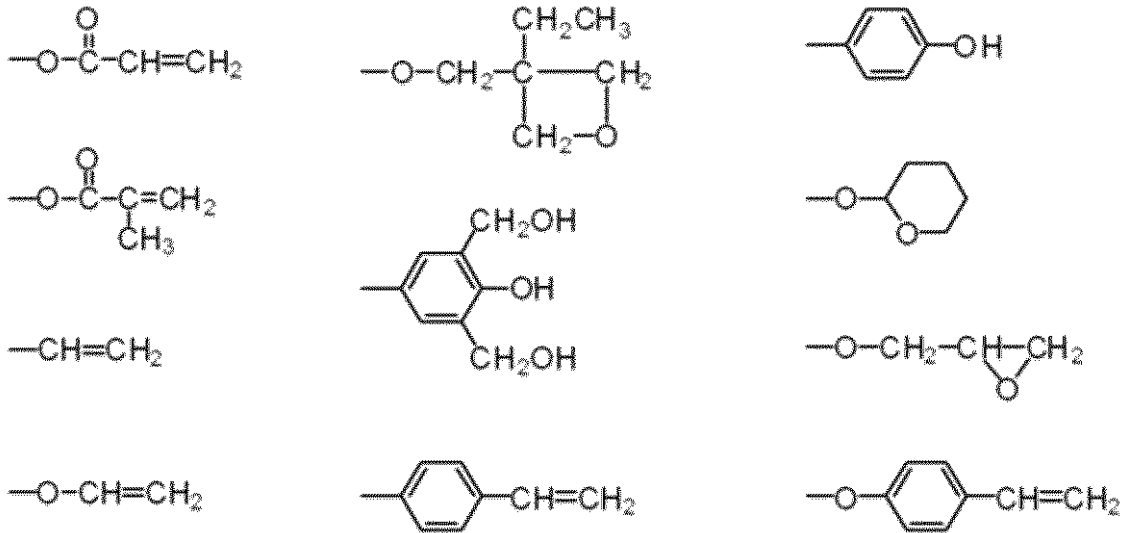
なお、本発明の正孔輸送物質の sp^2 炭素原子の個数は、反応性官能基に含まれる sp^2 炭素原子は含めない。例えば、反応性官能基の一例であるアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基の二重結合やカルボニル基に含まれる sp^2 炭素原子は含めない。また、反応性フェノール基に含まれる sp^2 炭素原子も含めない。

30

【0029】

反応性官能基とは、反応性官能基を有する分子間で反応を起こした場合に、分子間を共有結合で結合することができる官能基を意味する。例えば、以下に示す反応性官能基が挙げられる。

【化1】



10

【0030】

表面層の耐摩耗性の観点から、反応性官能基はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が好ましい。

【0031】

また、正孔輸送物質の一分子内あるいは分子間で異なる反応性官能基を有しても構わない。

20

【0032】

反応性官能基を重合反応させる手段としては、紫外線、電子線、熱などのエネルギーを付与する手段、あるいは、重合開始剤などの補助剤、酸、アルカリ、錯体などの化合物を共存させる手段を用いることができる。

【0033】

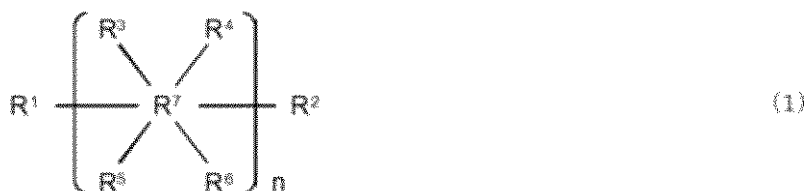
本発明の正孔輸送物質は、正孔輸送物質の反応性官能基を水素原子に置き換えた化合物が下記式(1)で示される化合物であることが好ましい。

【0034】

本発明の正孔輸送物質の分子構造は、反応性官能基の構造と反応性官能基以外の構造に大別することができる。反応性官能基の構造とは、例えば前記に例示した反応性官能基の構造である。反応性官能基以外の構造とは、正孔輸送物質の分子構造から反応性官能基の構造を差し引いた構造を意味する。ここで、単純に正孔輸送物質の分子構造から反応性官能基の構造を差し引くと、反応性官能基と反応性官能基以外の構造との連結部において共有結合が余ることになる。この余った共有結合に水素原子を結合させた構造が、反応性官能基を水素原子に置き換えた化合物を意味する。

30

【化2】



40

【0035】

前記式(1)の $R^1 \sim R^6$ で示される基は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアラルキル基、または、置換もしくは無置換のアリール基である。 R^7 は、置換もしくは無置換のアレンから6個の水素原子を除いた基である。 n は1~10の整数である。 n が2~10のときは、上記式(1)中の下記式(2)で表わされる部分構造は、同一でも異なっ

50

てもよい。

【0036】

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、1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘプチル基、*n*-オクチル基、シクロオクチル基、*tert*-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、*n*-ノニル基、2,2-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、1-ヘキシルヘプチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-エイコシル基等が挙げられる。

10

【0037】

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*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0038】

アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、*n*-メチルベンジル基、*n*-ジメチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、フェナントレニルメチル基、ピレニルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-*tert*-ブチルベンジル基、4-*n*-ヘキシルベンジル基、4-*n*-ノニルベンジル基、3,4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-*n*-ブチルオキシベンジル基、4-*n*-ヘキシルオキシベンジル基、4-*n*-ノニルオキシベンジル基等が挙げられる。

20

【0039】

アリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオランテニル基、ピレニル基、トリフェニレニル基、テトラセンから誘導される1価の基、クリセンから誘導される1価の基、ペンタセンから誘導される1価の基、アセナフテンから誘導される1価の基、アセナフチレニル基、ペリレンから誘導される1価の基、コラニユレンから誘導される1価の基、コロネンから誘導される1価の基等が挙げられる。さらに、アリール基は、これら共役構造を有する縮合多環構造が直接、または共役二重結合基を介して連なった構造の化合物であってもよい。

30

【0040】

式(1)の R^7 は、置換もしくは無置換のアレーンから6個の水素原子を除いた基を示す。 R^7 中のアレーンの構造としては、ベンゼン構造をはじめとしてさらに複数の環が連なった構造のアレーンを適用することができる。それらアレーン構造の中でも上記でも述べたとおり共役構造を有し、平面構造を有する縮合多環構造が好適である。当該アレーンの構造としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、フルオレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、フルオランテン構造、ピレン構造、トリフェニレン構造、テトラセン構造、クリセン構造、ペンタセン構造、アセナフテン構造、アセナフチレン構造、ペリレン構造、コラニユレン構造、コロネン構造等が良好である。さらに、これらアレーン同士が直接、または共役二重結合基を介して連なった構造でもよい。これらの中でも、特にフルオレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、フルオランテン構造、ピレン構造が好適である。

40

【0041】

式(1)の n は、1~10の整数を表す。正孔輸送性の観点からは、共役系が広がって

50

いることが好ましく、 n は大きい方が好ましい。具体的には、 n は1以上6以下が好ましく、さらには1以上4以下の範囲が好ましい。分子量としての好適な値は、分子量300以上3000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、分子内の共役が広がり、正孔輸送能が向上する。

【0042】

また、 n が2以上の場合、 R^7 が連なった構造をとる。このとき、 R^7 のアレーン構造はアレーン構造同士で直接結合していてもよいし、炭素原子を介して結合していてもよい。アレーン構造同士で直接結合していることが好ましい。

【0043】

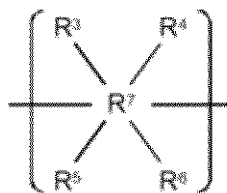
前記 $R^1 \sim R^7$ のうち少なくとも1つは前記縮合多環構造であることが好ましく、さらに好ましくは2つ以上が縮合多環構造であることが好ましい。

10

【0044】

n が2~10のときは、上記式(1)中の下記式(2)で表わされる部分構造は、同一でも異なってもよい。

【化3】



(2)

20

【0045】

$R^1 \sim R^7$ が有してもよい置換基として、直鎖状または分岐状のアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基を有することができる。これらの置換基を複合的に組み合わせた置換基であってもよく、置換基を有する位置は置換可能な任意の置換位置に導入することができる。

【0046】

化学的安定性の高い縮合多環芳香族化合物としては、以下の化合物が挙げられる。すなわち、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基を有する縮合多環芳香族化合物である。さらに、縮合多環芳香族化合物のアクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基以外の構造が、炭素原子および水素原子のみからなる構造、または、炭素原子、水素原子および酸素原子のみからなる構造である。それに加えて、縮合多環芳香族化合物のアクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基以外の構造が、24個以上の sp^2 炭素原子を含む共役構造を有する構造であり、該共役構造の中に12個以上の sp^2 炭素原子を含む縮合多環構造を有することを特徴とする。

30

【0047】

本発明の正孔輸送物質において、上記の置換基を適宜選択することで sp^3 炭素原子を適度な割合で存在させてもよい。

【0048】

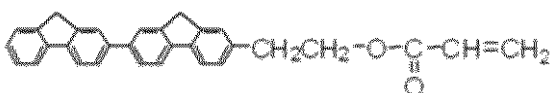
本発明の正孔輸送物質の化合物例を以下に示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。下記の例示化合物No. 1~No. 182の反応性官能基は、上述の反応性官能基のいずれかに置き換えられてもよい。置換基についても同様に上述の置換基に書き換えてもよい。

40

【0049】

No. 1

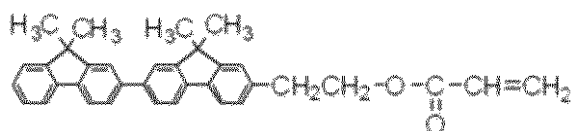
【化4】



No. 2

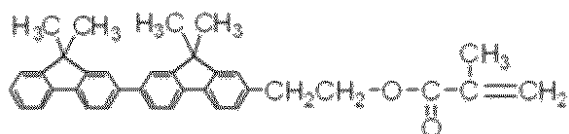
50

【化 5】



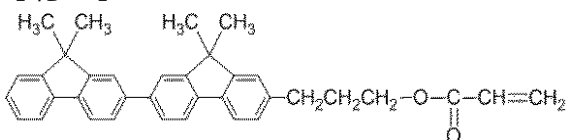
No. 3

【化 6】



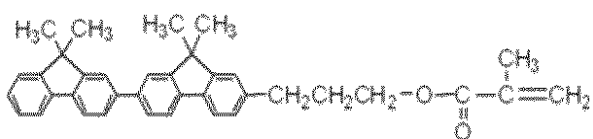
No. 4

【化 7】



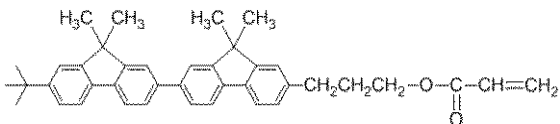
No. 5

【化 8】



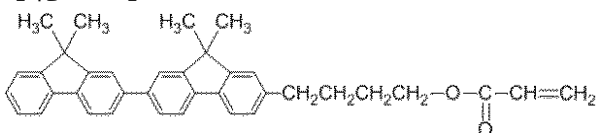
No. 6

【化 9】



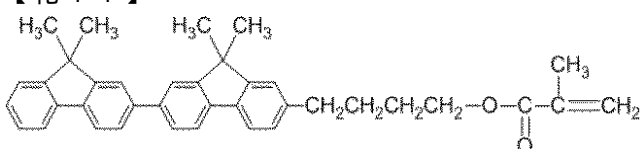
No. 7

【化 10】



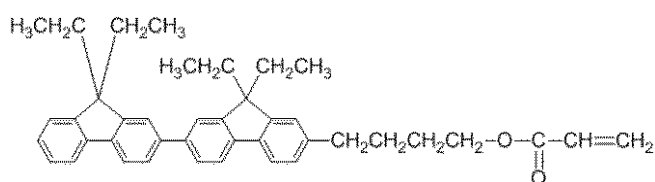
No. 8

【化 11】



No. 9

【化 12】



No. 10

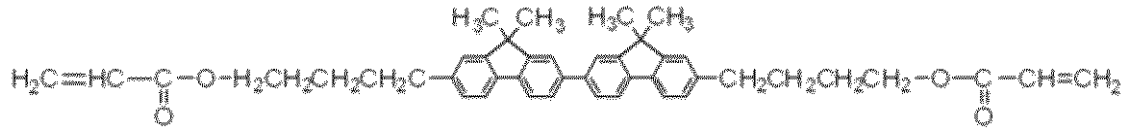
10

20

30

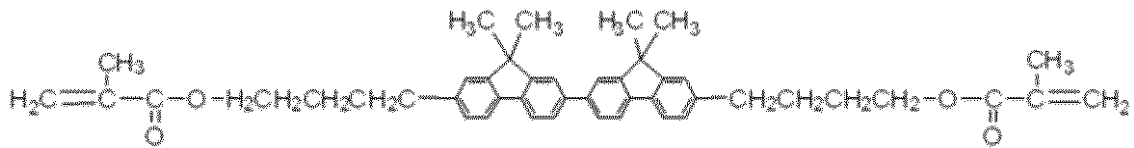
40

【化 2 1】



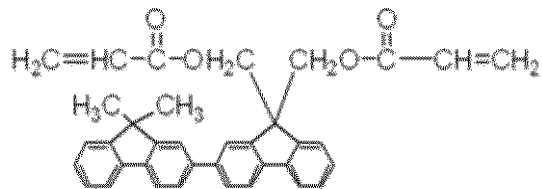
No. 19

【化 2 2】



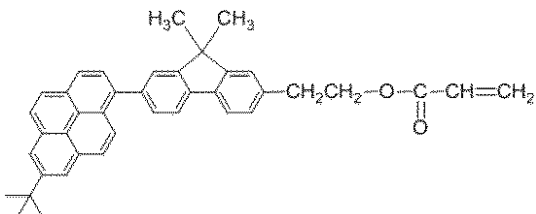
No. 20

【化 2 3】



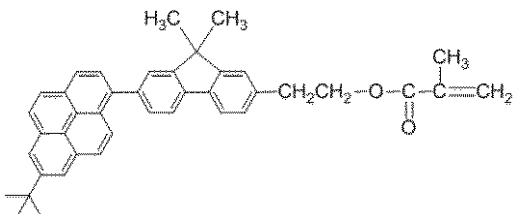
No. 21

【化 2 4】



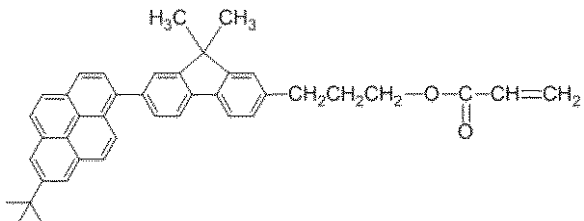
No. 22

【化 2 5】



No. 23

【化 2 6】



No. 24

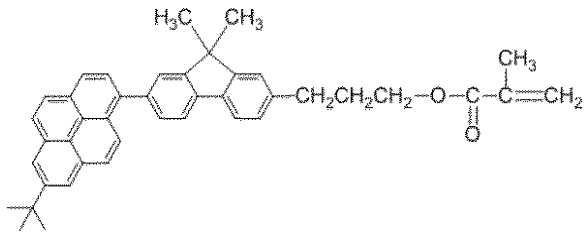
10

20

30

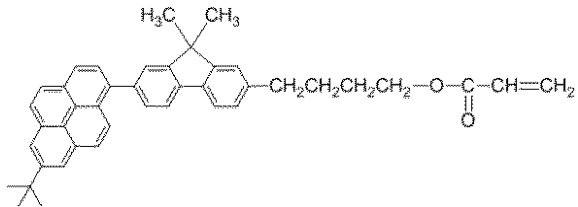
40

【化 2 7】



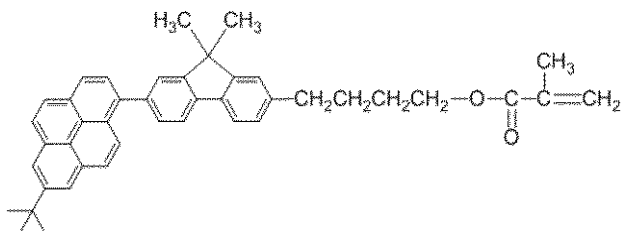
No. 25

【化 2 8】



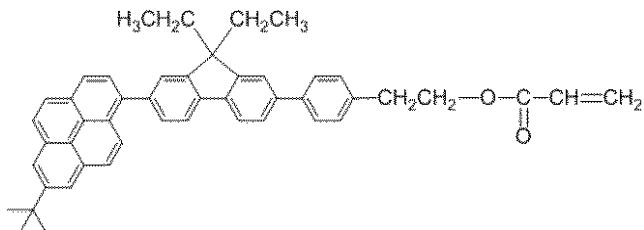
No. 26

【化 2 9】



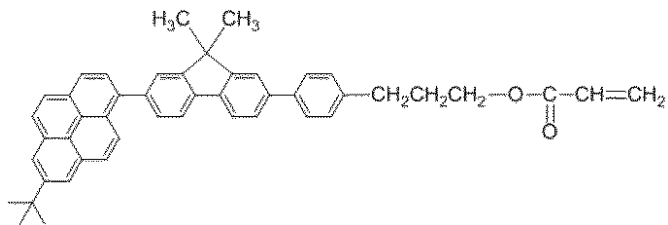
No. 27

【化 3 0】



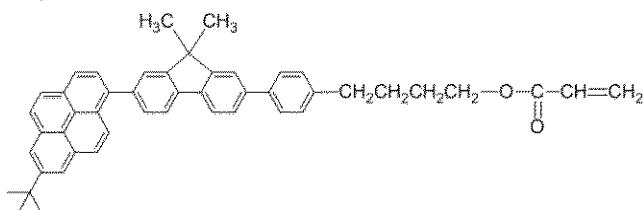
No. 28

【化 3 1】



No. 29

【化 3 2】



No. 30

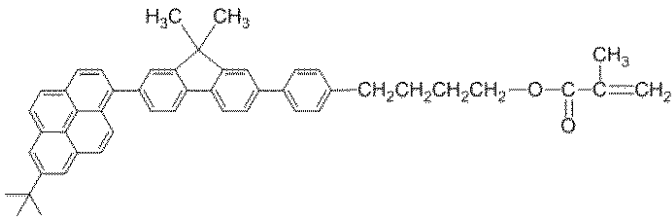
10

20

30

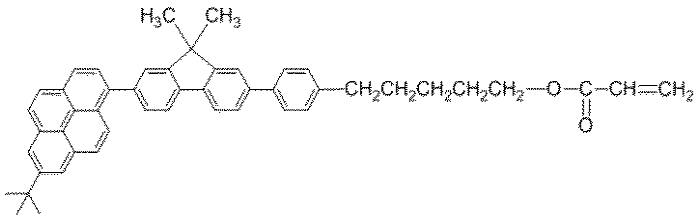
40

【化 3 3】



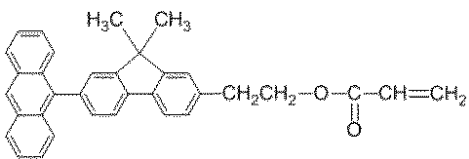
No. 3 1

【化 3 4】



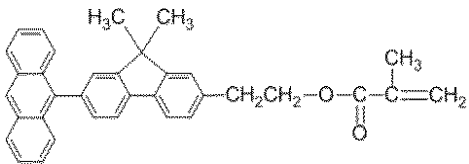
No. 3 2

【化 3 5】



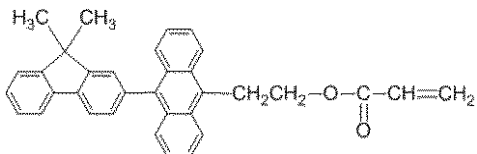
No. 3 3

【化 3 6】



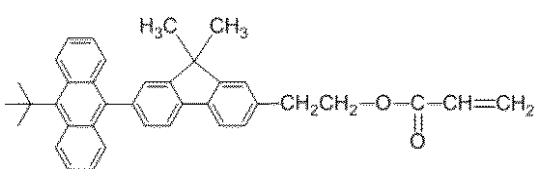
No. 3 4

【化 3 7】



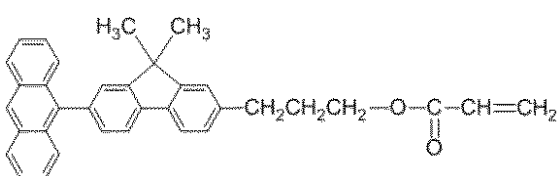
No. 3 5

【化 3 8】



No. 3 6

【化 3 9】



No. 3 7

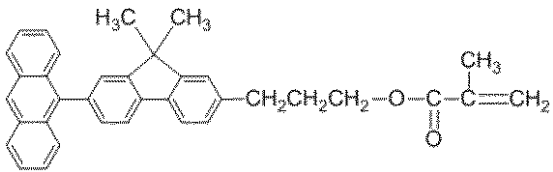
10

20

30

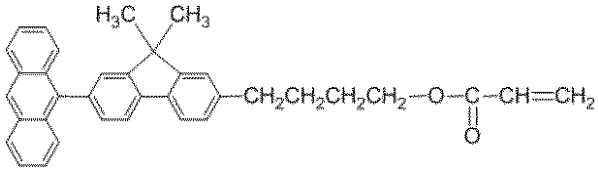
40

【化 4 0】



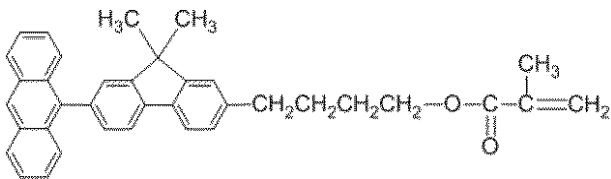
No. 38

【化 4 1】



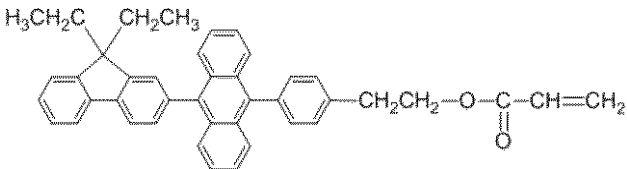
No. 39

【化 4 2】



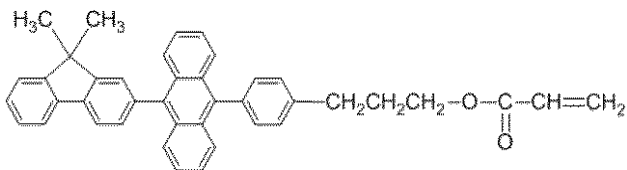
No. 40

【化 4 3】



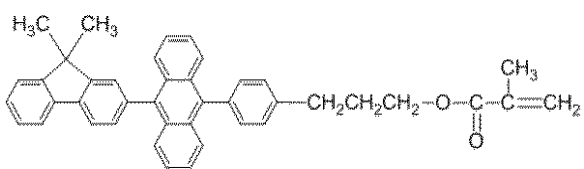
No. 41

【化 4 4】



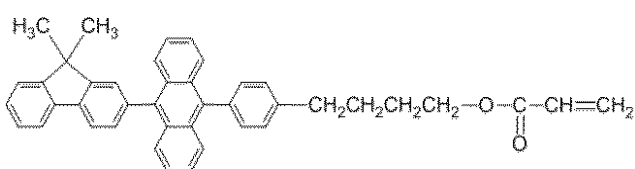
No. 42

【化 4 5】



No. 43

【化 4 6】



No. 44

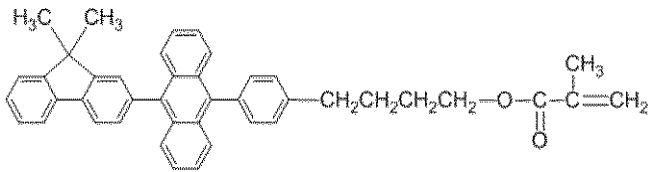
10

20

30

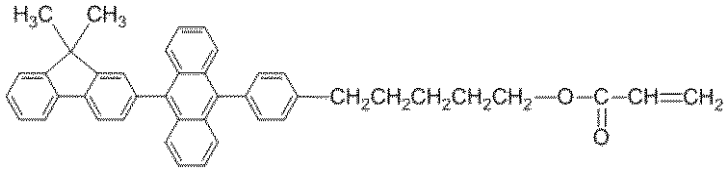
40

【化 4 7】



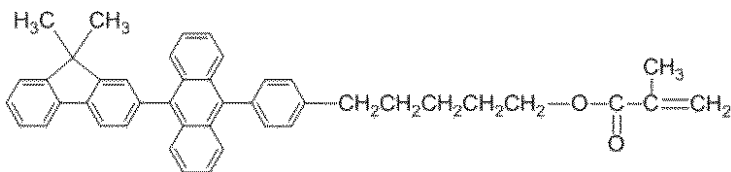
No . 4 5

【化 4 8】



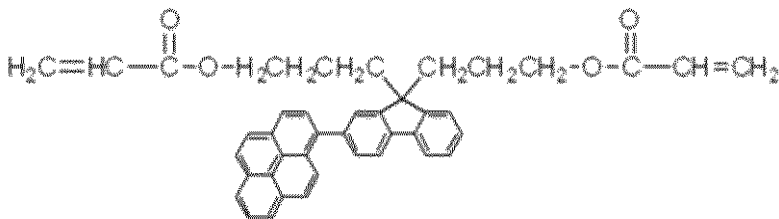
No . 4 6

【化 4 9】



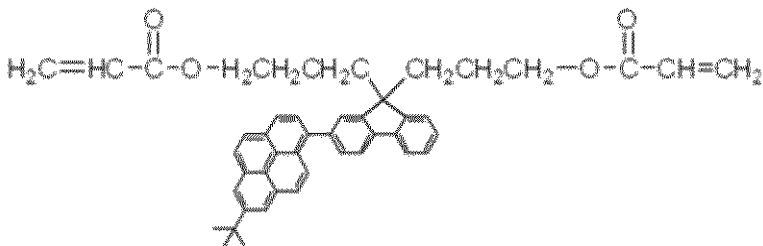
No . 4 7

【化 5 0】



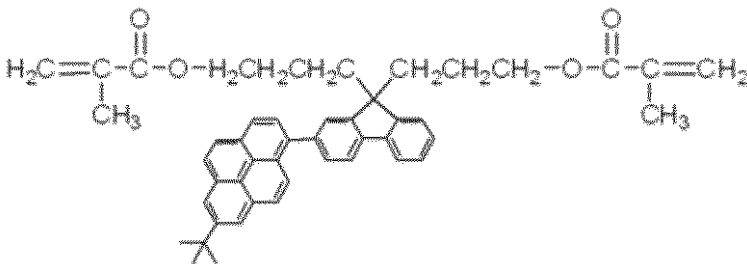
No . 4 8

【化 5 1】



No . 4 9

【化 5 2】



No . 5 0

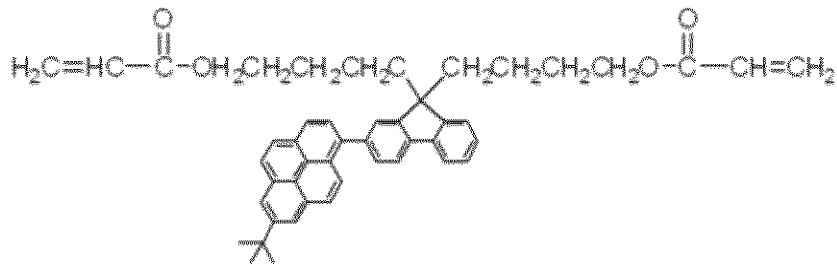
10

20

30

40

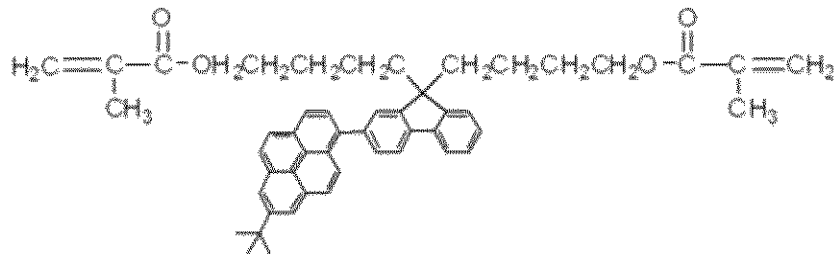
【化 5 3】



No . 5 1

10

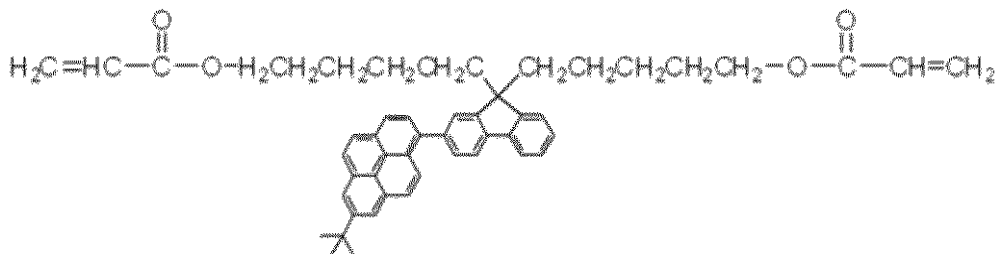
【化 5 4】



No . 5 2

20

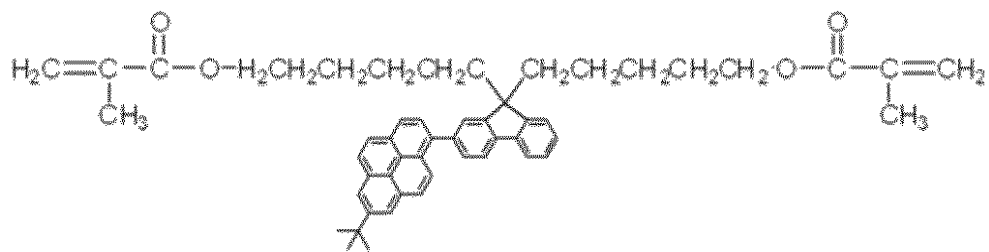
【化 5 5】



No . 5 3

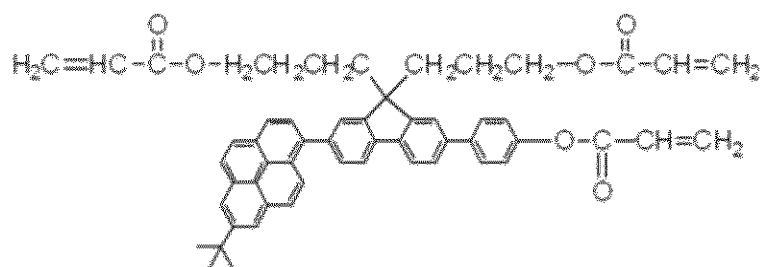
30

【化 5 6】



No . 5 4

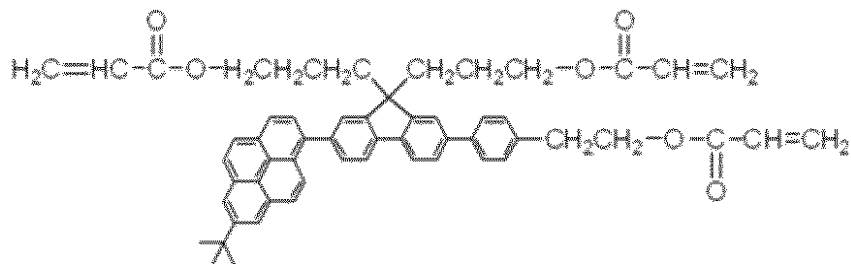
【化 5 7】



40

No . 5 5

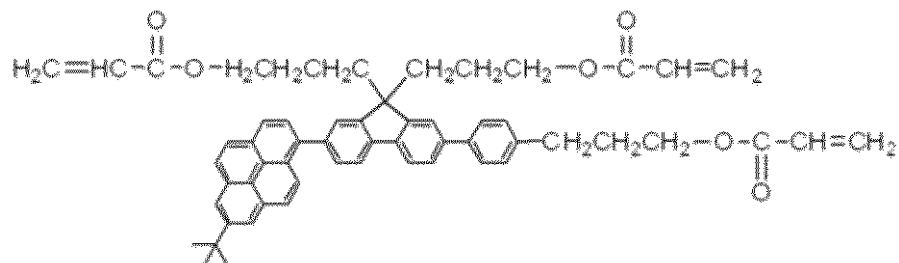
【化58】



No. 56

10

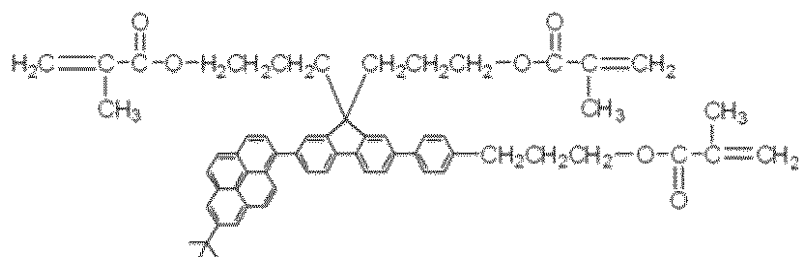
【化59】



No. 57

20

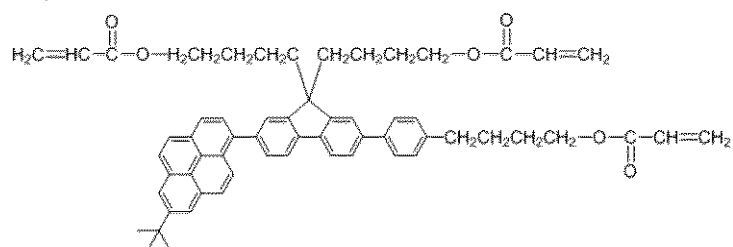
【化60】



No. 58

30

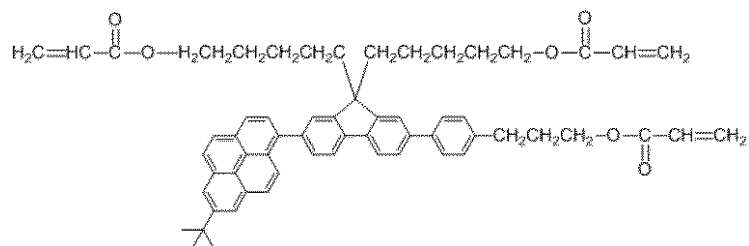
【化61】



No. 59

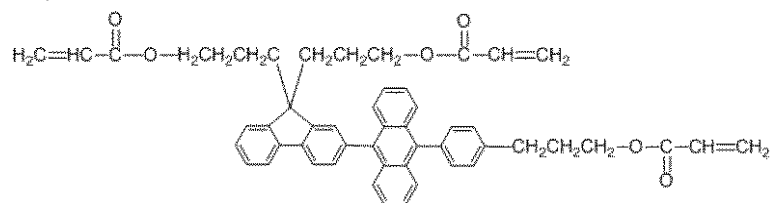
40

【化62】



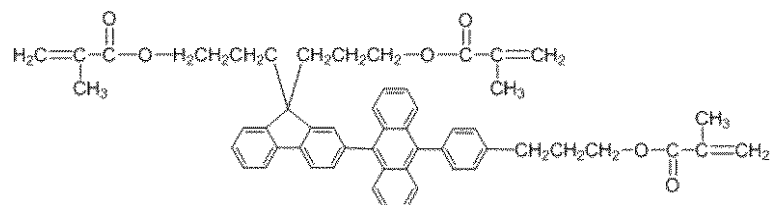
No. 60

【化 6 3】



No . 6 1

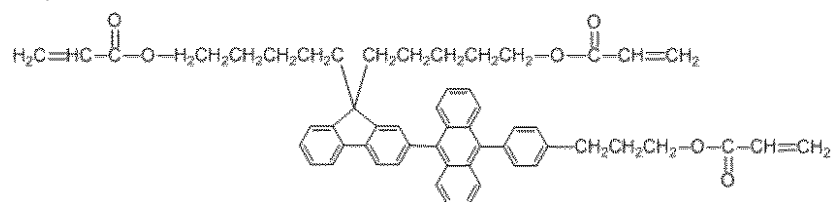
【化 6 4】



10

No . 6 2

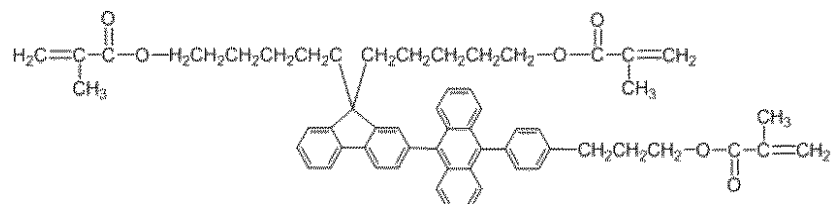
【化 6 5】



20

No . 6 3

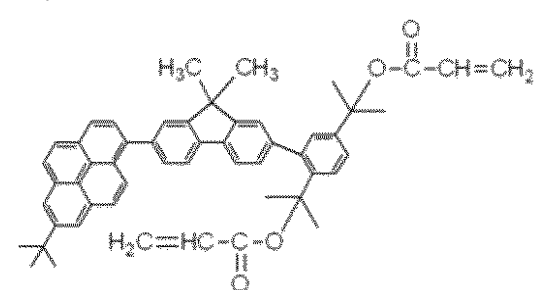
【化 6 6】



30

No . 6 4

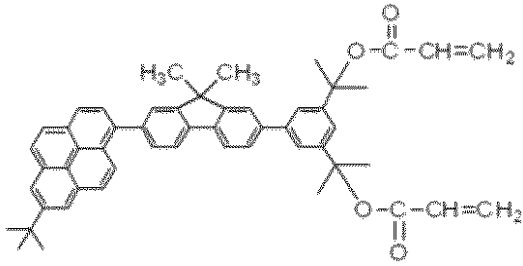
【化 6 7】



40

No . 6 5

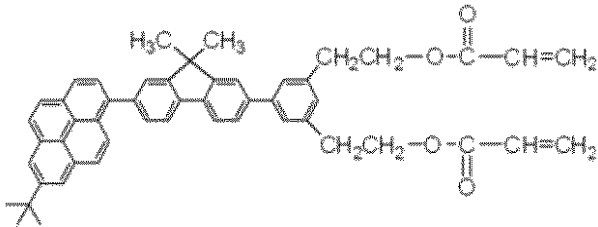
【化 6 8】



No. 66

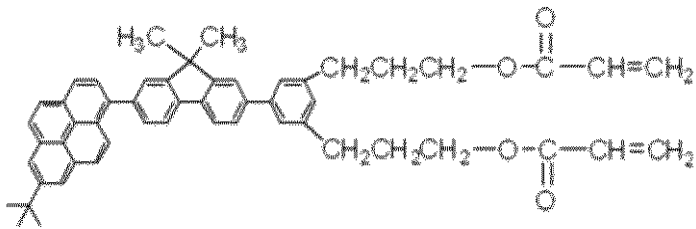
10

【化 6 9】



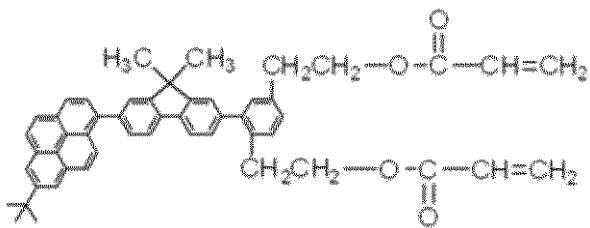
No. 67

【化 7 0】



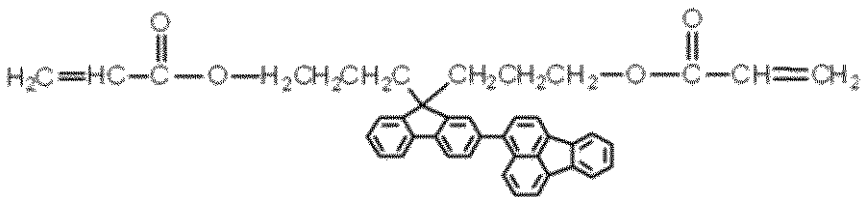
No. 68

【化 7 1】



No. 69

【化 7 2】



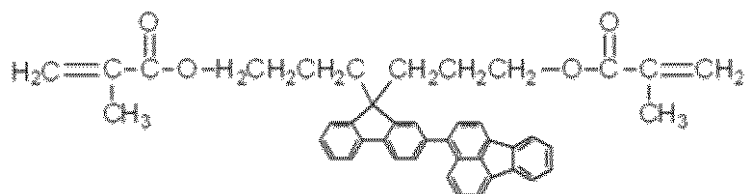
No. 70

20

30

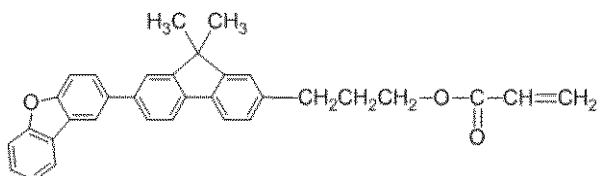
40

【化 7 3】



No . 7 1

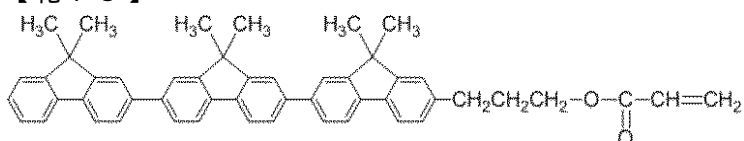
【化 7 4】



10

No . 7 2

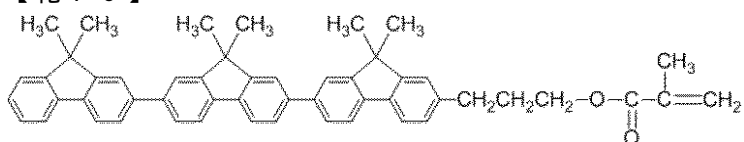
【化 7 5】



20

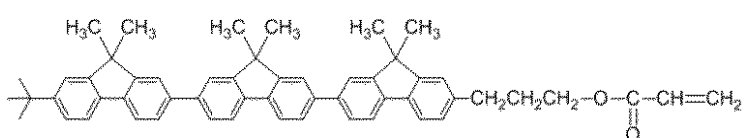
No . 7 3

【化 7 6】



No . 7 4

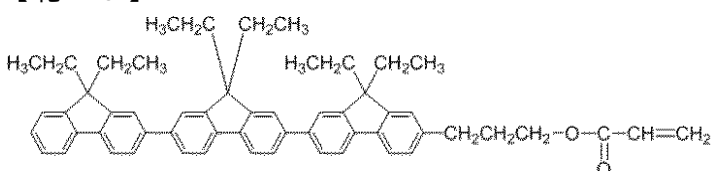
【化 7 7】



30

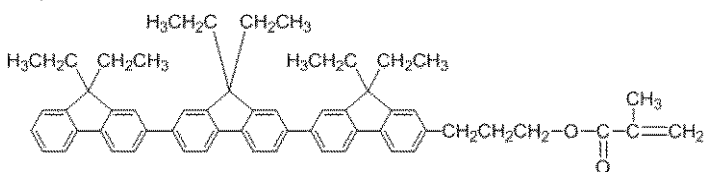
No . 7 5

【化 7 8】



No . 7 6

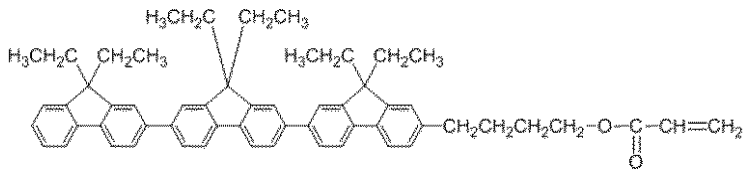
【化 7 9】



No . 7 7

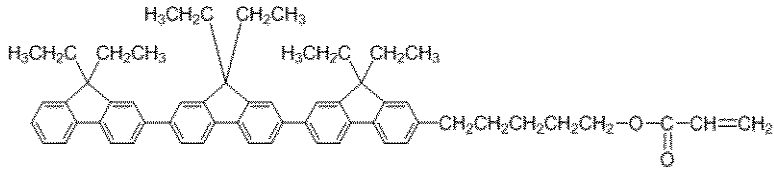
40

【化 8 0】



No . 7 8

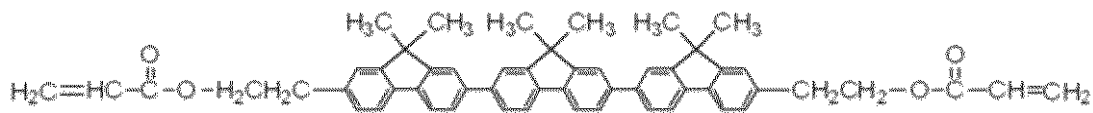
【化 8 1】



10

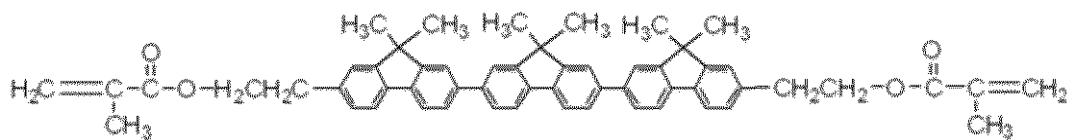
No . 7 9

【化 8 2】



No . 8 0

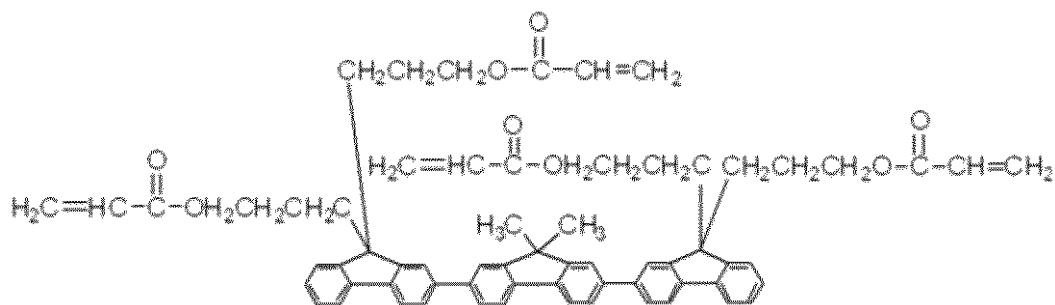
【化 8 3】



20

No . 8 1

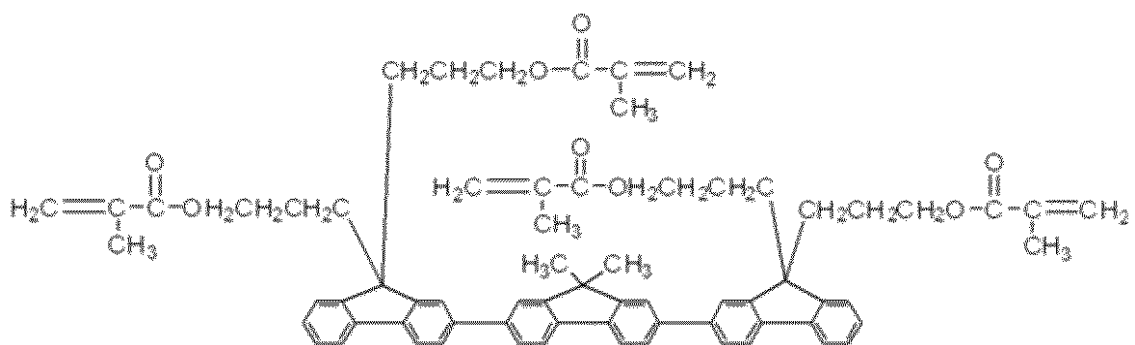
【化 8 4】



30

No . 8 2

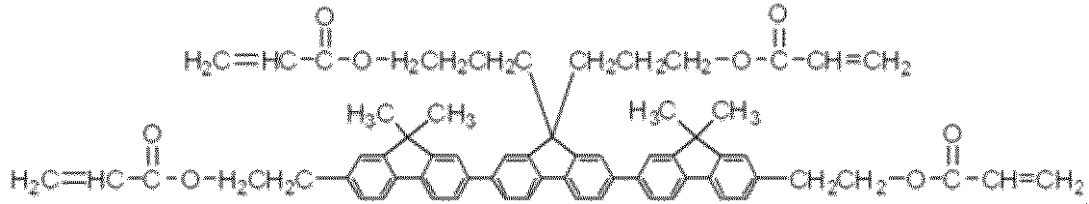
【化 8 5】



40

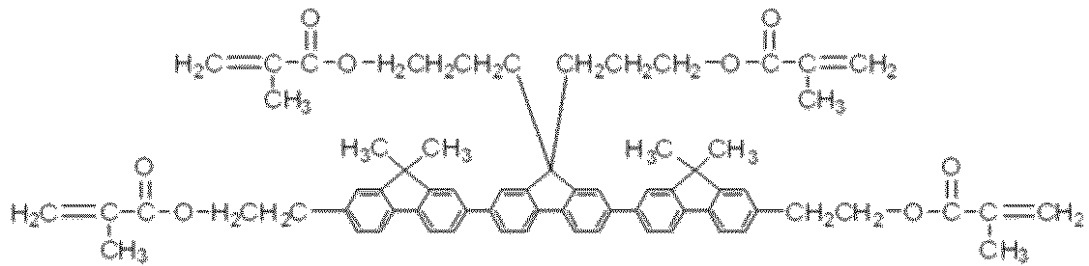
No . 8 3

【化 8 6】



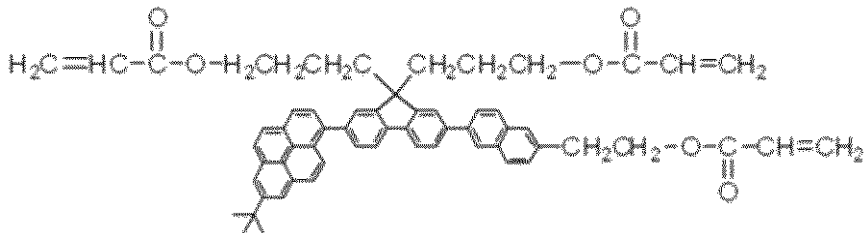
No. 84

【化 8 7】



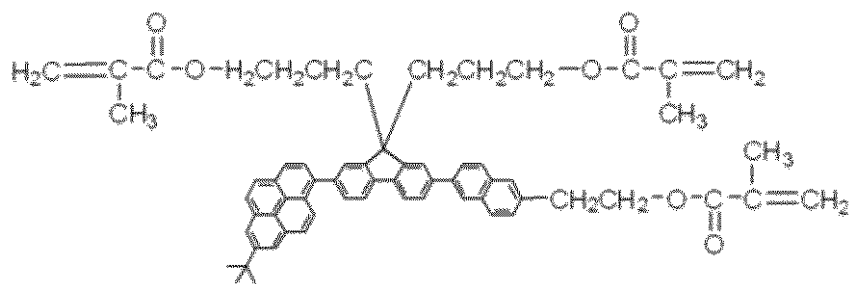
No. 85

【化 8 8】



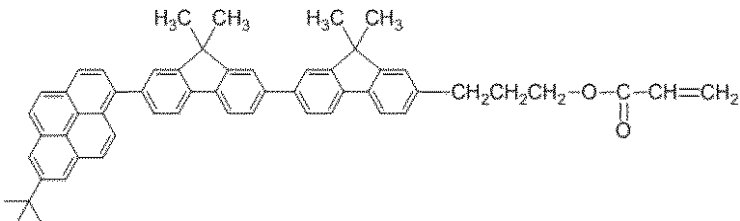
No. 86

【化 8 9】



No. 87

【化 9 0】



No. 88

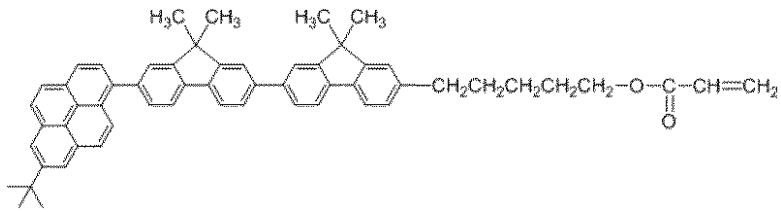
10

20

30

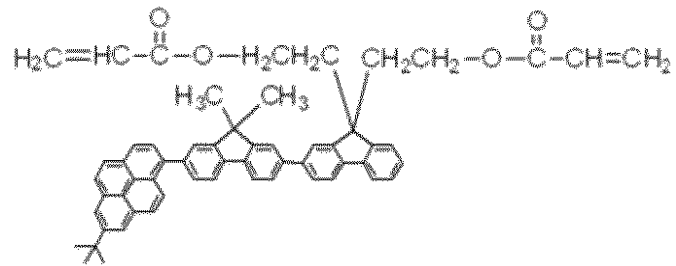
40

【化 9 1】



No. 89

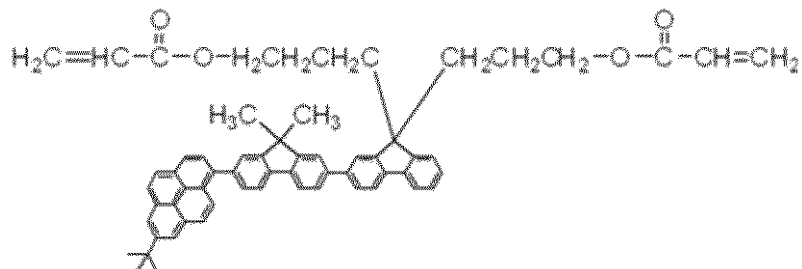
【化 9 2】



10

No. 90

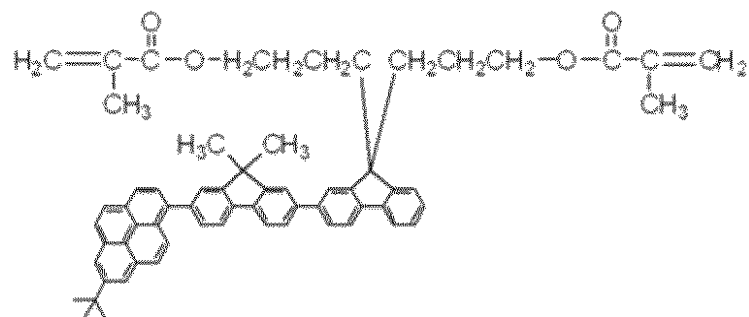
【化 9 3】



20

No. 91

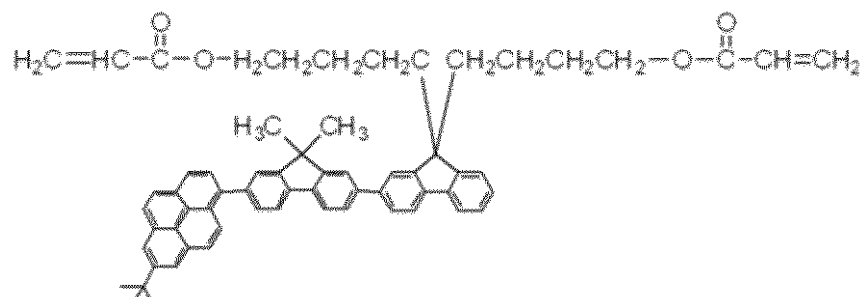
【化 9 4】



30

No. 92

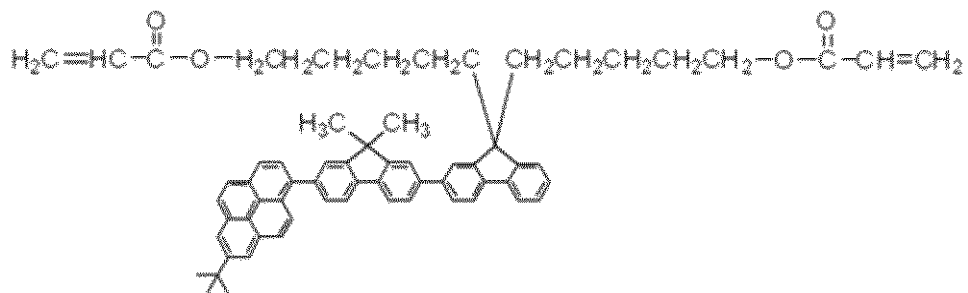
【化 9 5】



40

No. 93

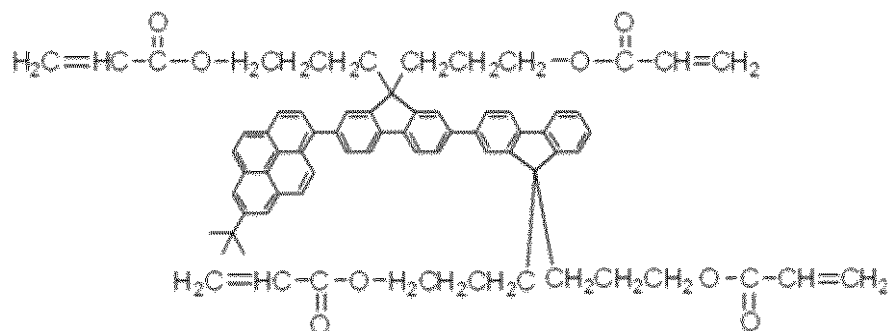
【化 9 6】



No. 94

10

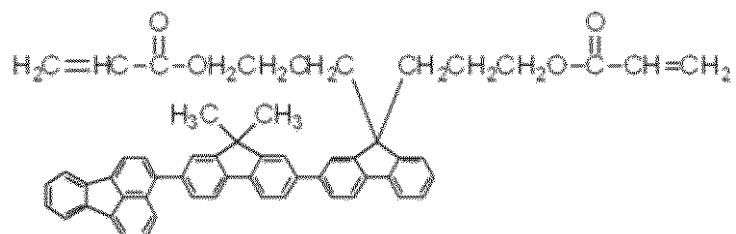
【化 9 7】



No. 95

20

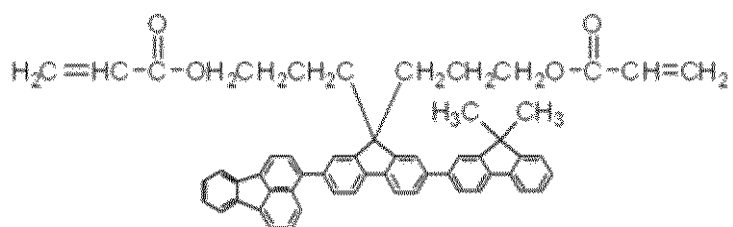
【化 9 8】



No. 96

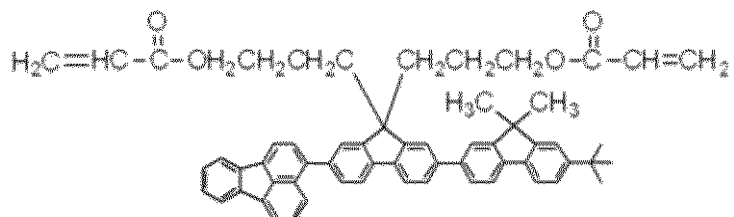
30

【化 9 9】



No. 97

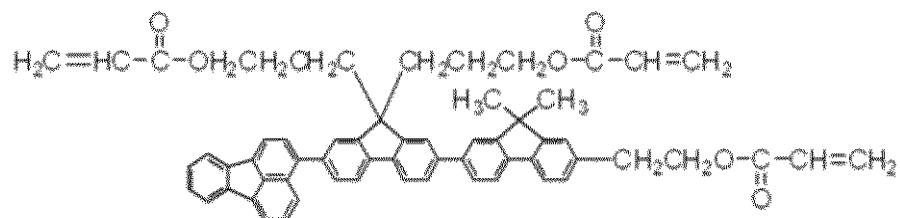
【化 1 0 0】



No. 98

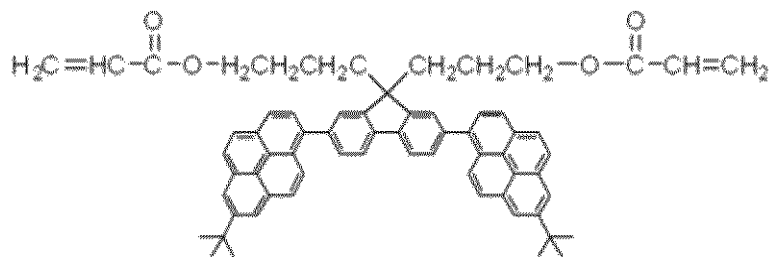
40

【化101】



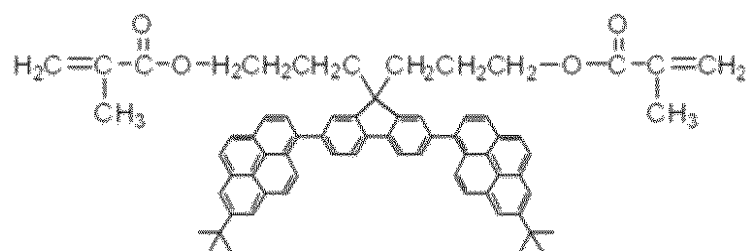
No. 99

【化102】



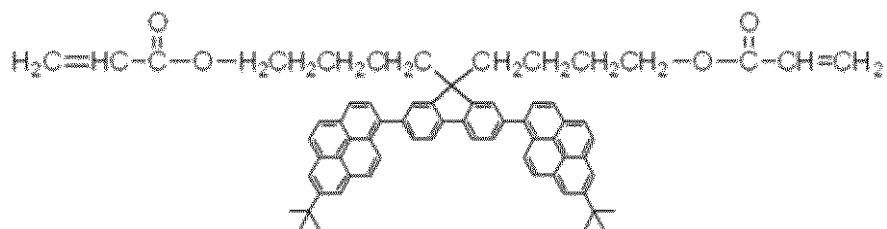
No. 100

【化103】



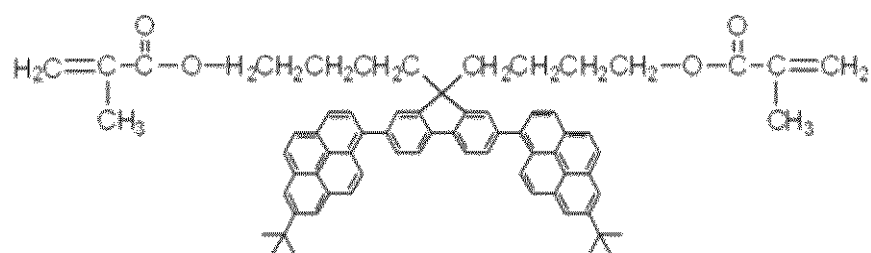
No. 101

【化104】



No. 102

【化105】



No. 103

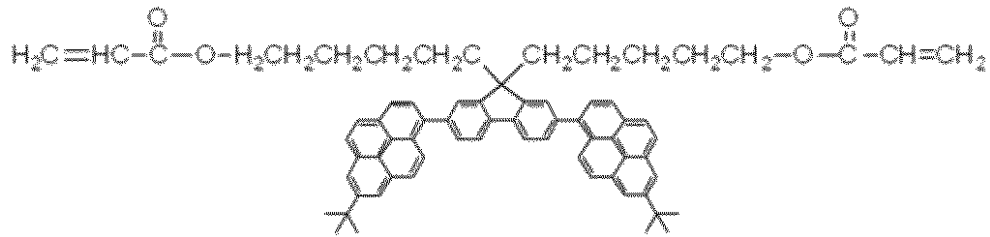
10

20

30

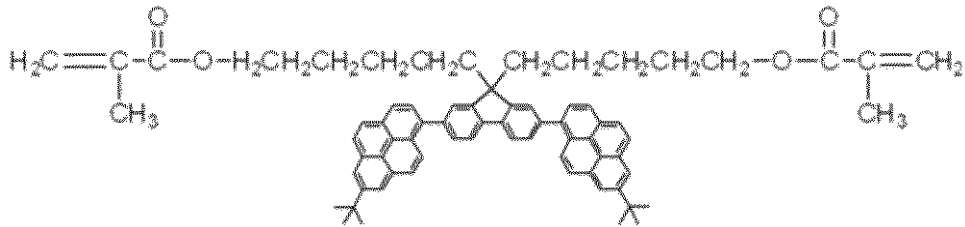
40

【化 1 0 6】



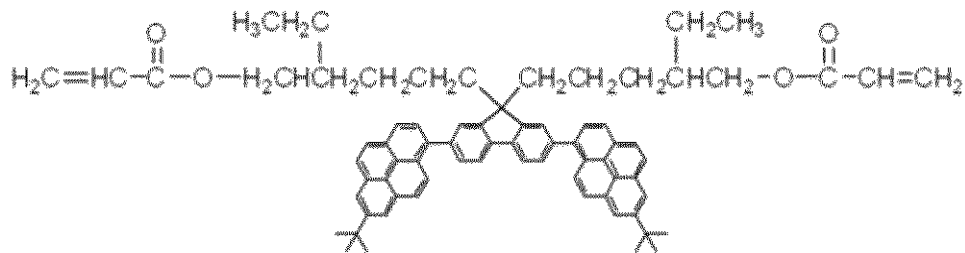
No . 1 0 4

【化 1 0 7】



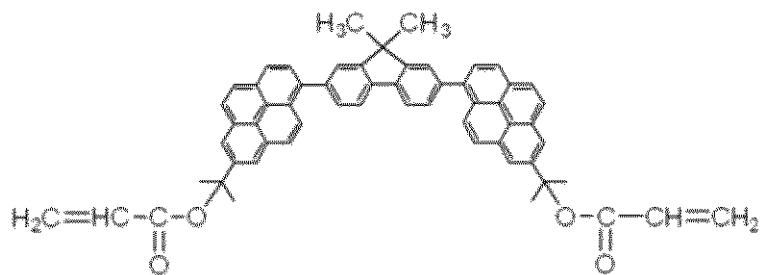
No . 1 0 5

【化 1 0 8】



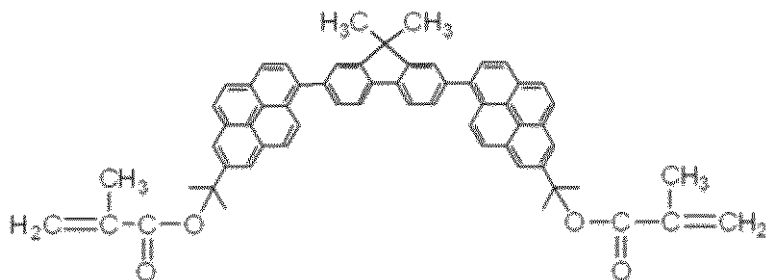
No . 1 0 6

【化 1 0 9】



No . 1 0 7

【化 1 1 0】



No . 1 0 8

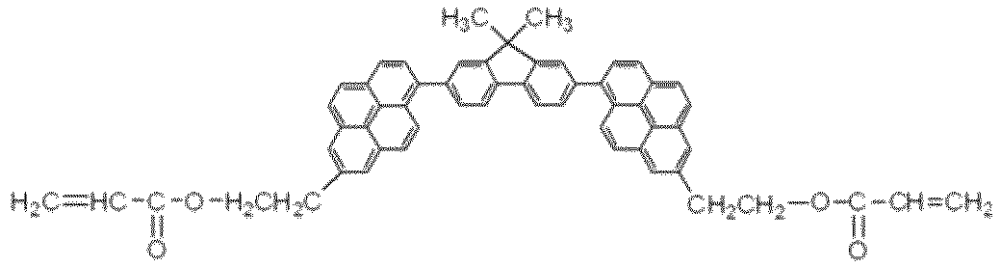
10

20

30

40

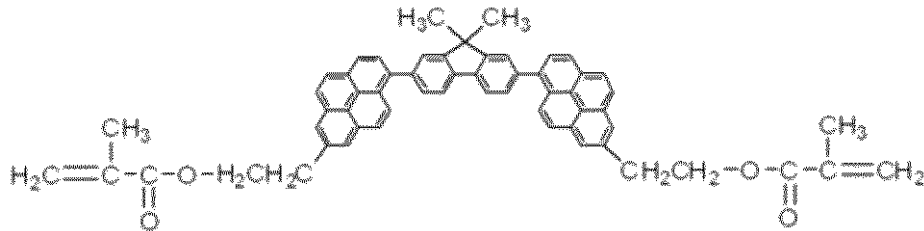
【化 1 1 1】



No . 1 0 9

10

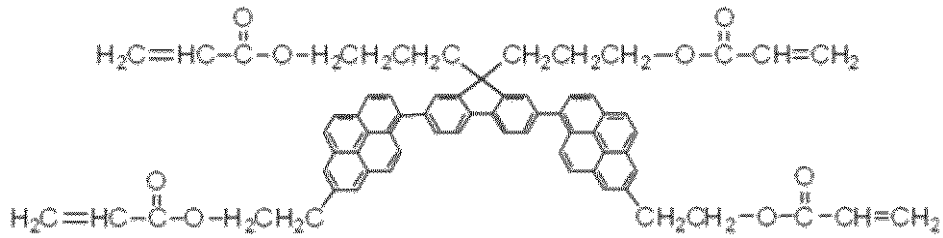
【化 1 1 2】



No . 1 1 0

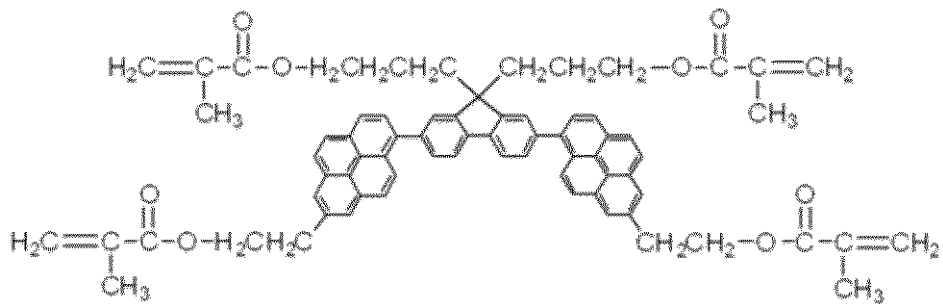
20

【化 1 1 3】



No . 1 1 1

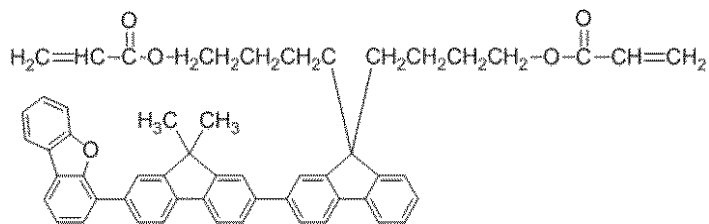
【化 1 1 4】



30

No . 1 1 2

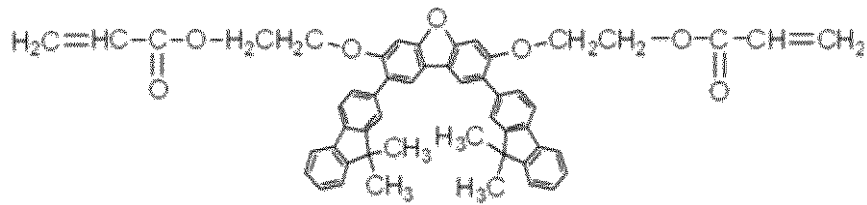
【化 1 1 5】



40

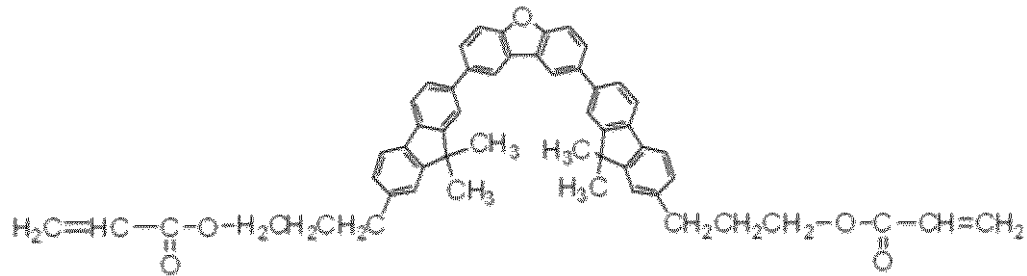
No . 1 1 3

【化 1 1 6】



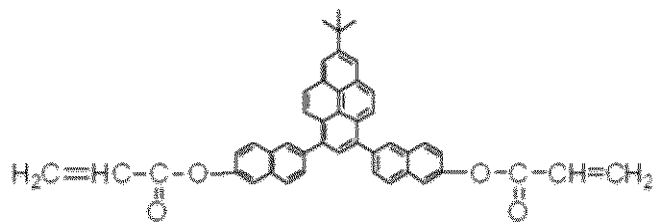
No. 114

【化 1 1 7】



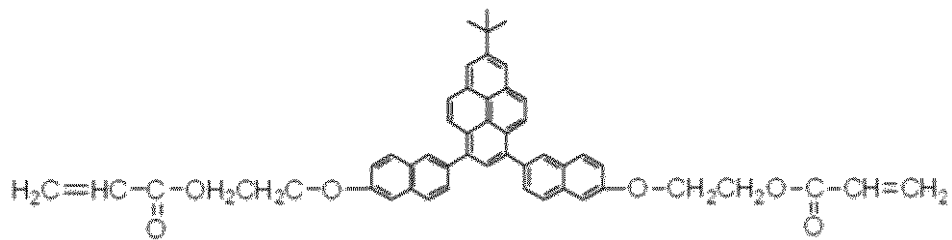
No. 115

【化 1 1 8】



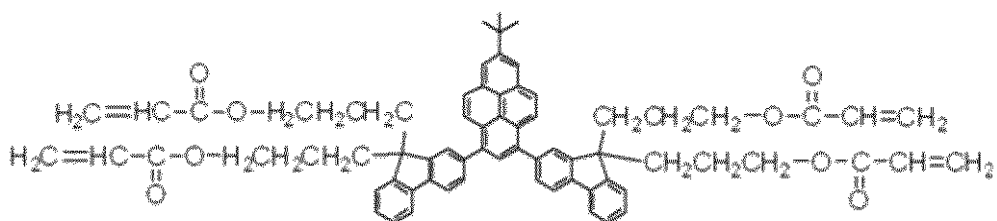
No. 116

【化 1 1 9】



No. 117

【化 1 2 0】



No. 118

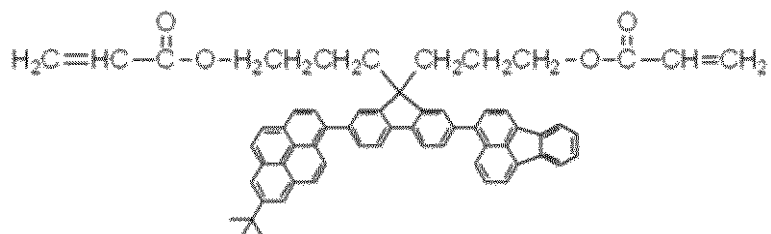
10

20

30

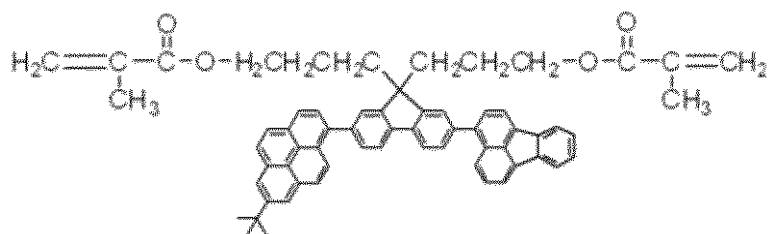
40

【化 1 2 1】



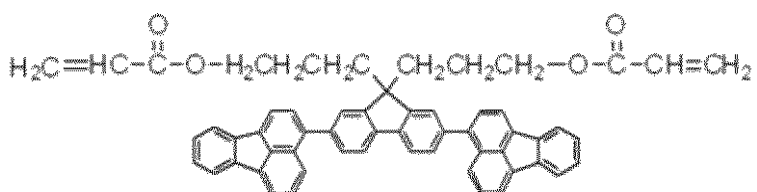
No. 119

【化 1 2 2】



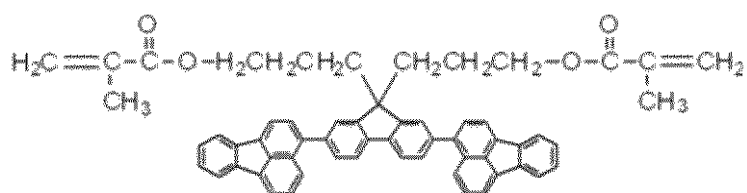
No. 120

【化 1 2 3】



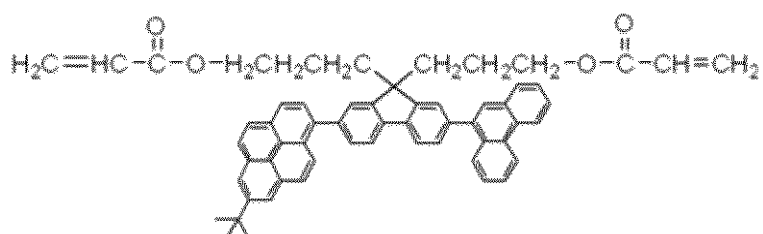
No. 121

【化 1 2 4】



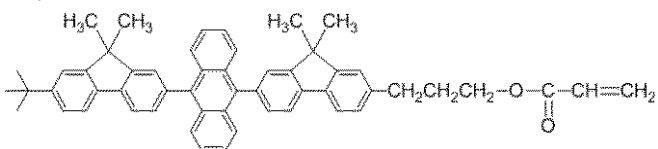
No. 122

【化 1 2 5】



No. 123

【化 1 2 6】



No. 124

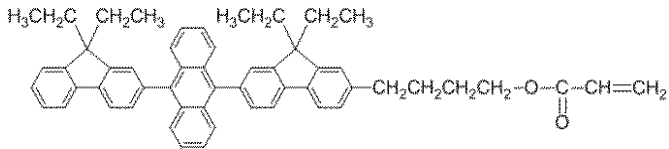
10

20

30

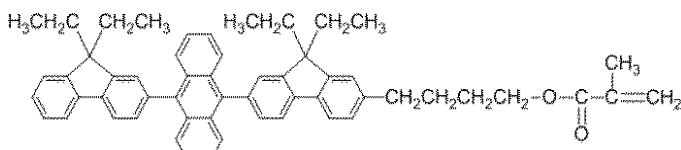
40

【化 1 2 7】



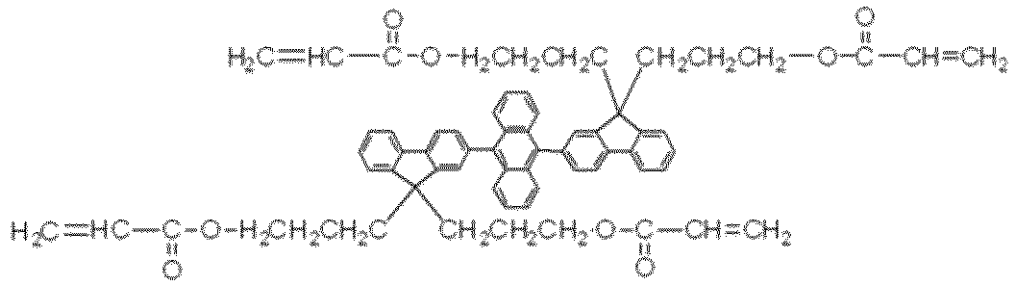
No . 1 2 5

【化 1 2 8】



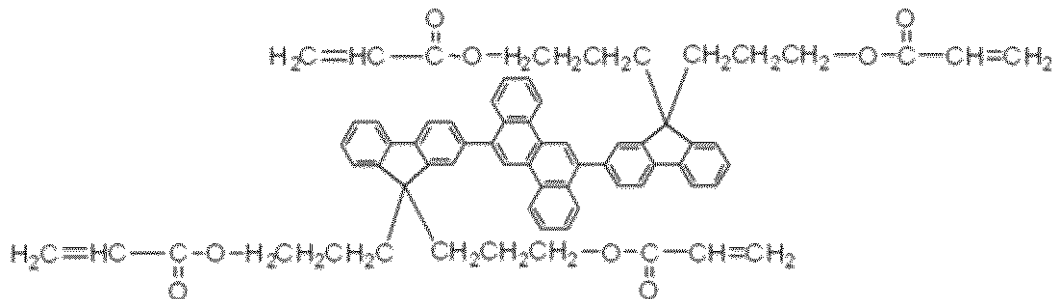
No . 1 2 6

【化 1 2 9】



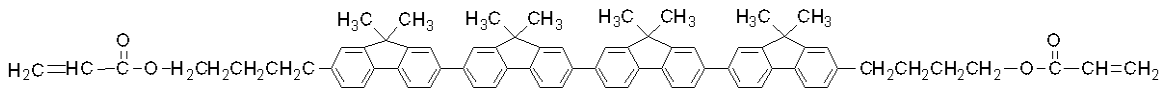
No . 1 2 7

【化 1 3 0】



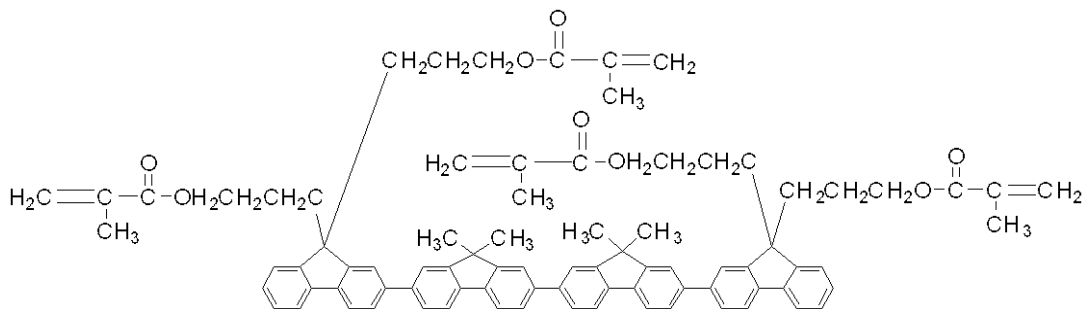
No . 1 2 8

【化 1 3 1】



No . 1 2 9

【化 1 3 2】



No . 1 3 0

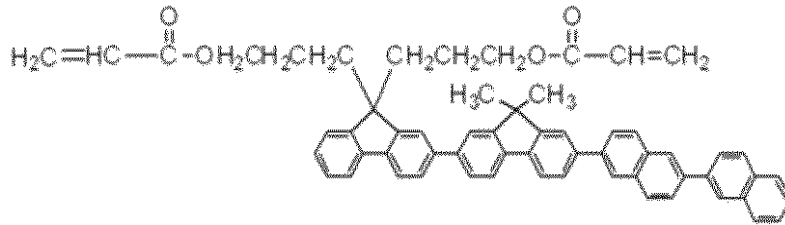
10

20

30

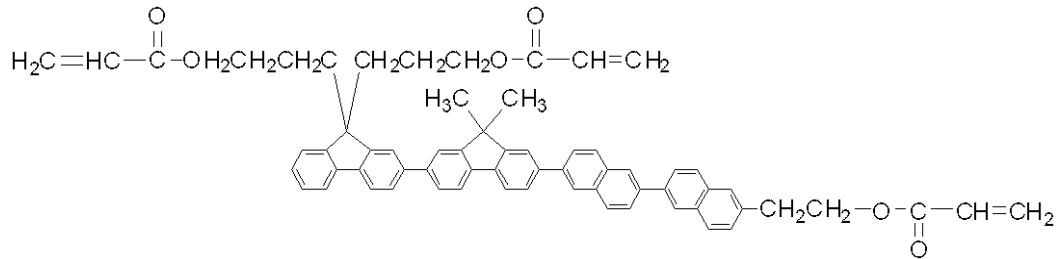
40

【化 1 3 3】



No. 131

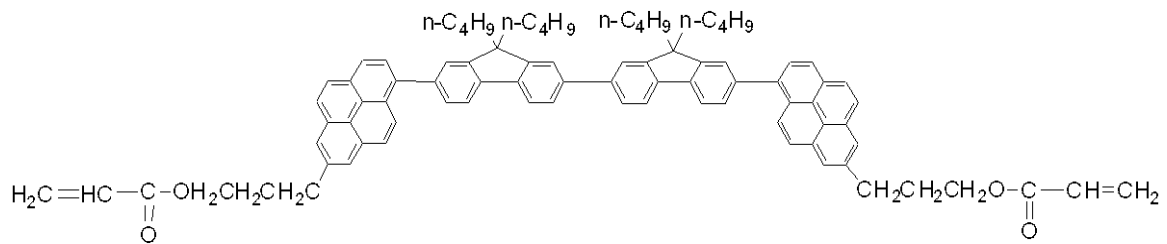
【化 1 3 4】



10

No. 132

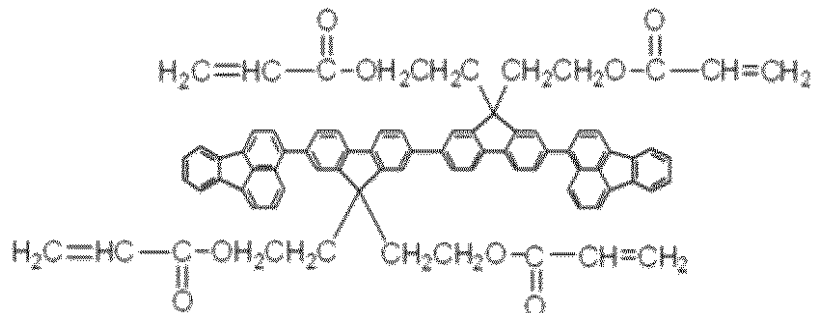
【化 1 3 5】



20

No. 133

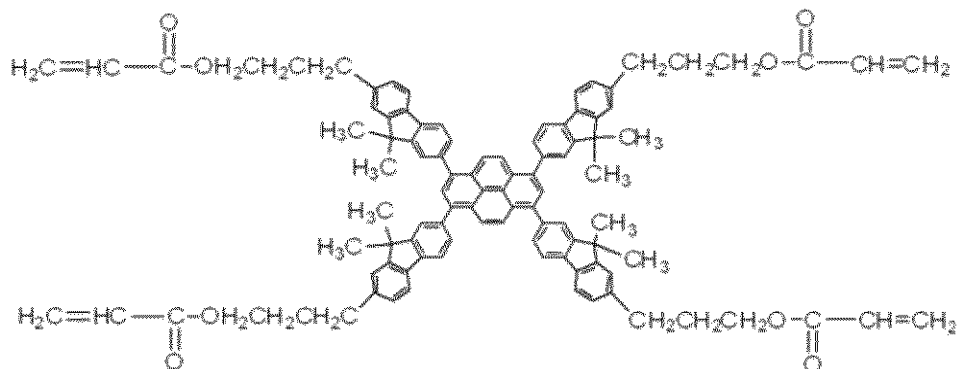
【化 1 3 6】



30

No. 134

【化 1 3 7】

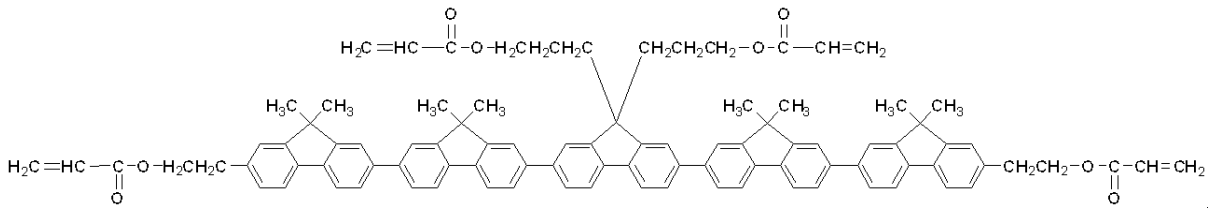


40

No. 135

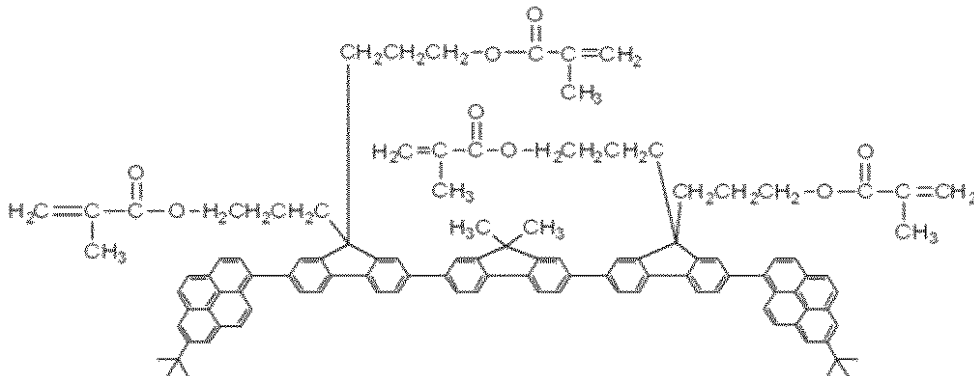
50

【化 1 3 8】



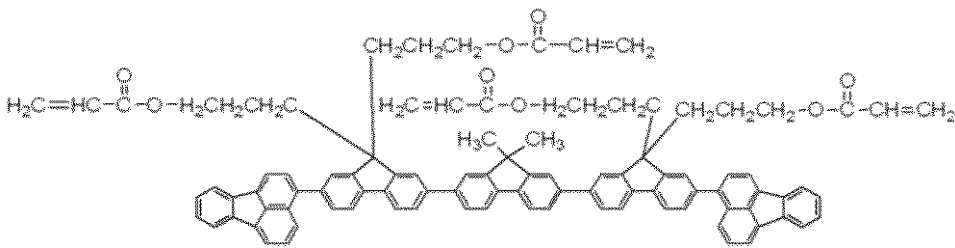
No. 136

【化 1 3 9】



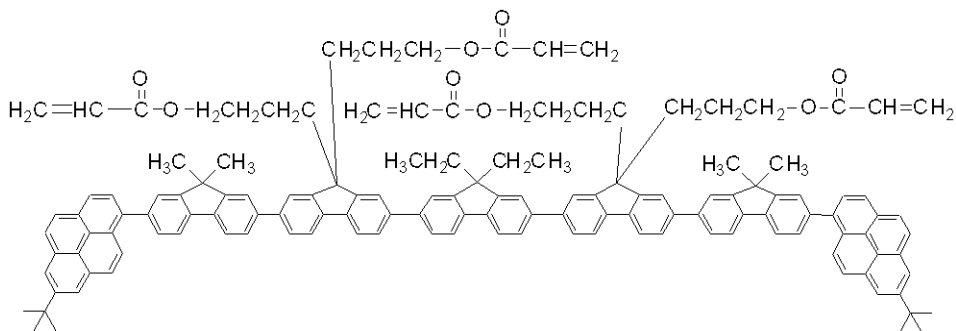
No. 137

【化 1 4 0】



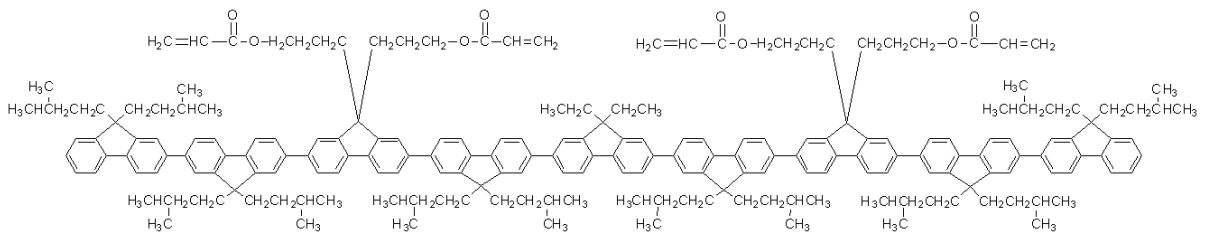
No. 138

【化 1 4 1】



No. 139

【化 1 4 2】



No. 140

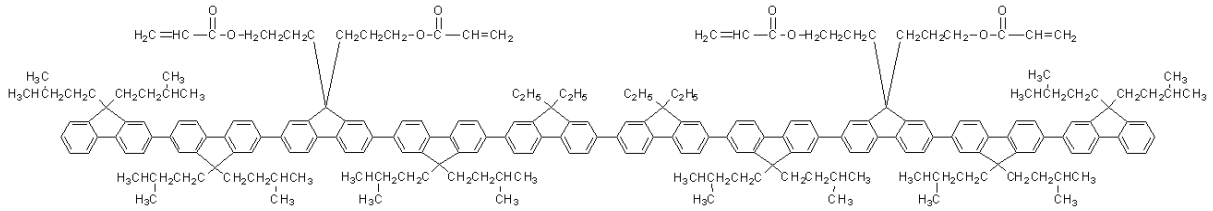
10

20

30

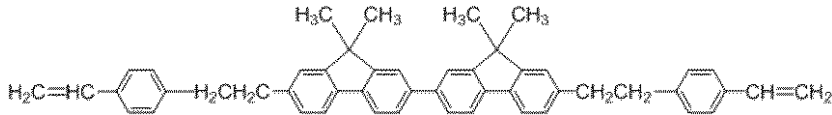
40

【化 1 4 3】



No . 1 4 1

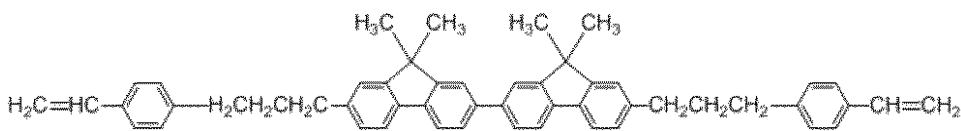
【化 1 4 4】



10

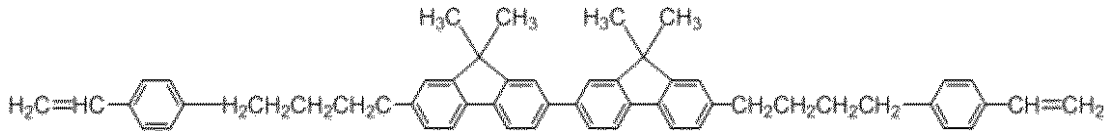
No . 1 4 2

【化 1 4 5】



No . 1 4 3

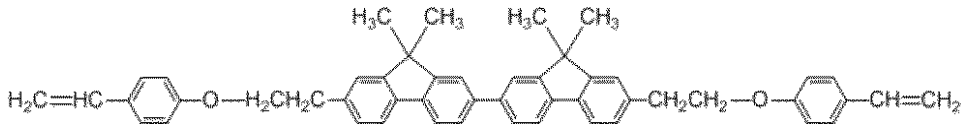
【化 1 4 6】



20

No . 1 4 4

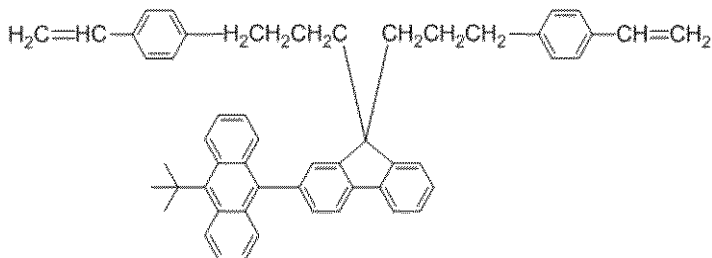
【化 1 4 7】



30

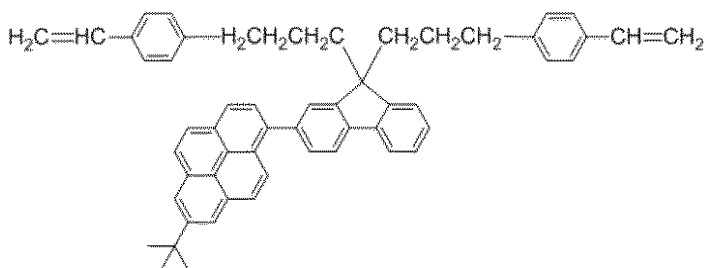
No . 1 4 5

【化 1 4 8】



No . 1 4 6

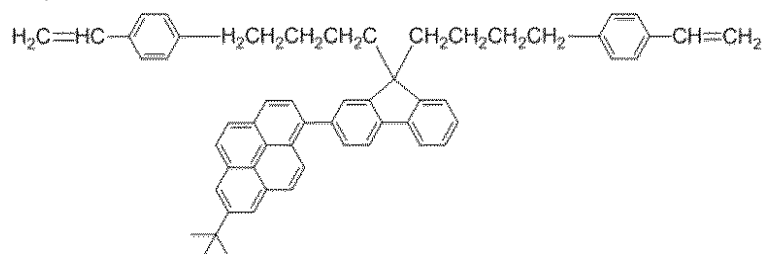
【化 1 4 9】



40

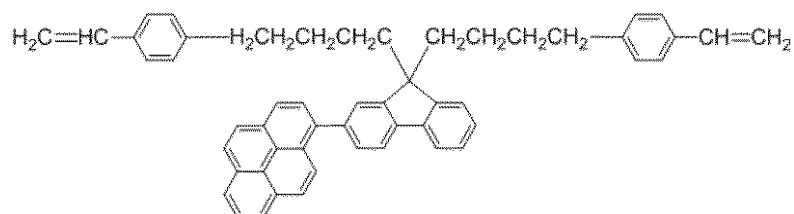
No . 1 4 7

【化150】



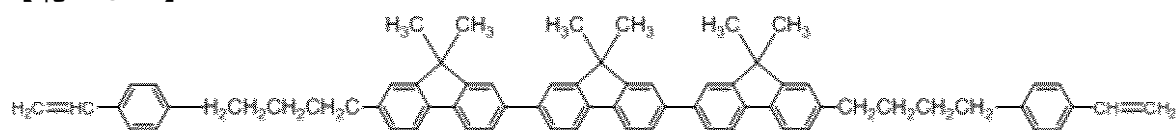
No. 148

【化151】



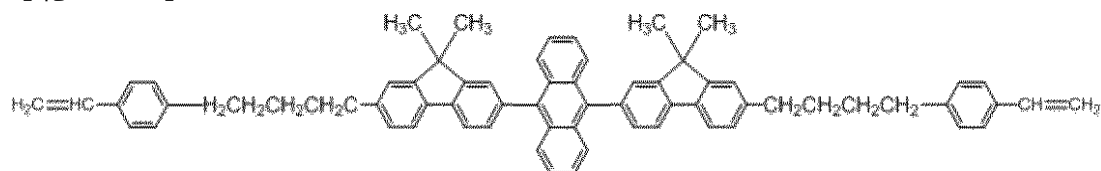
No. 149

【化152】



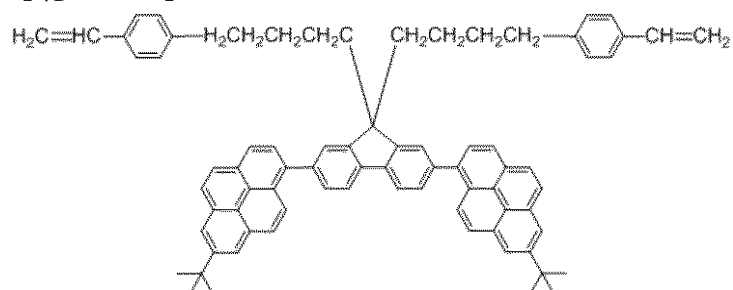
No. 150

【化153】



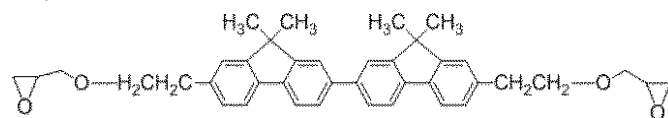
No. 151

【化154】



No. 152

【化155】



No. 153

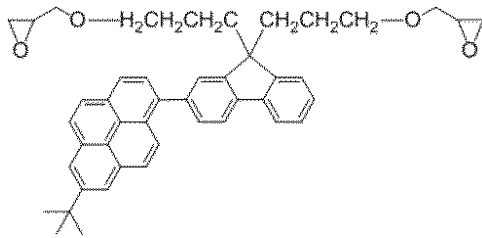
10

20

30

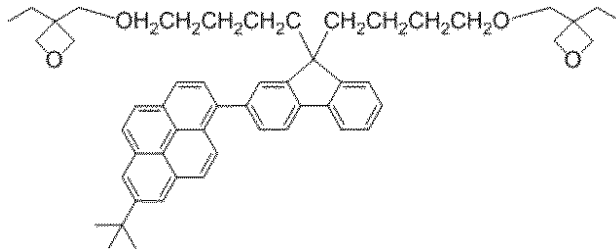
40

【化 1 5 6】



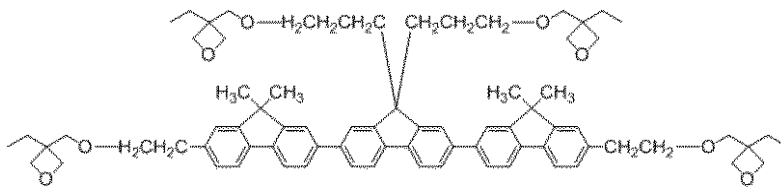
No. 154

【化 1 5 7】



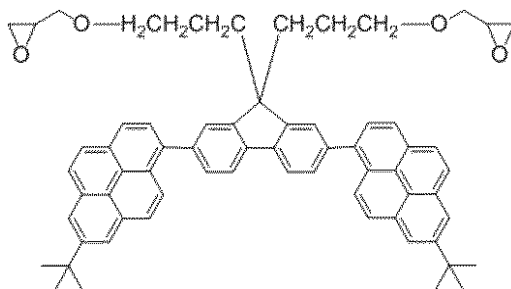
No. 155

【化 1 5 8】



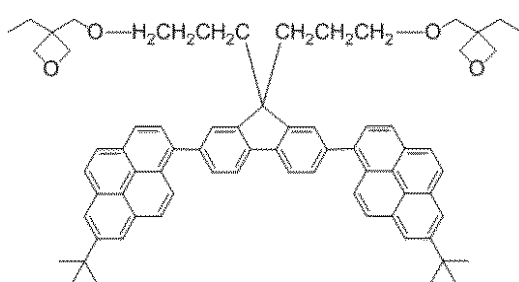
No. 156

【化 1 5 9】



No. 157

【化 1 6 0】



No. 158

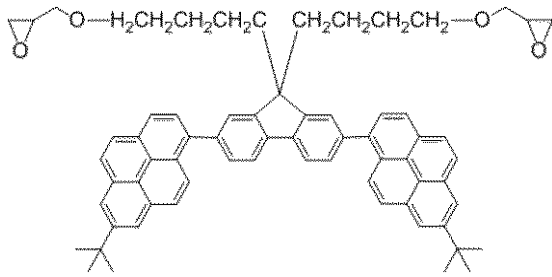
10

20

30

40

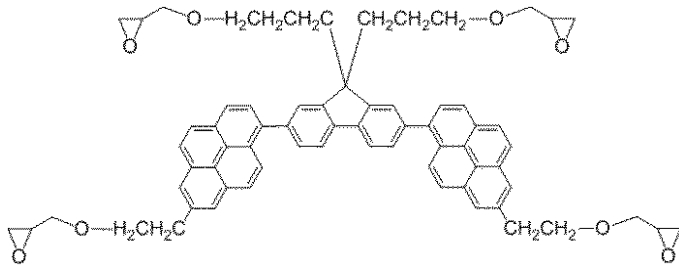
【化 1 6 1】



No. 159

10

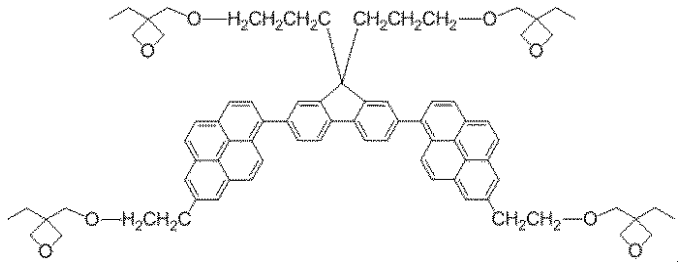
【化 1 6 2】



No. 160

20

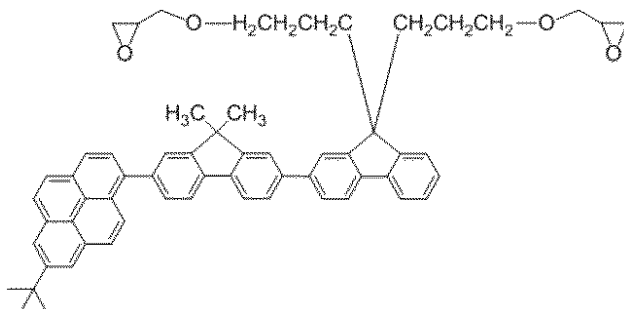
【化 1 6 3】



No. 161

30

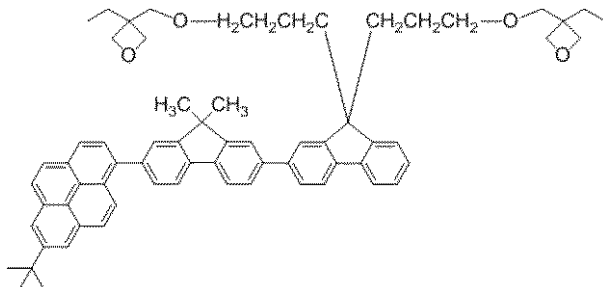
【化 1 6 4】



No. 162

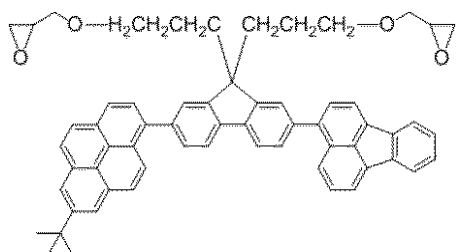
40

【化 1 6 5】



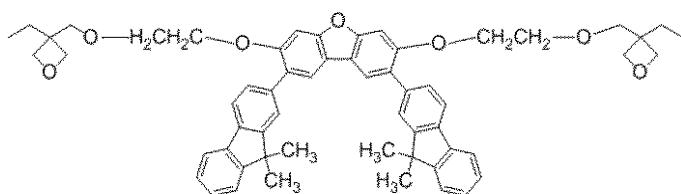
No. 163

【化 1 6 6】



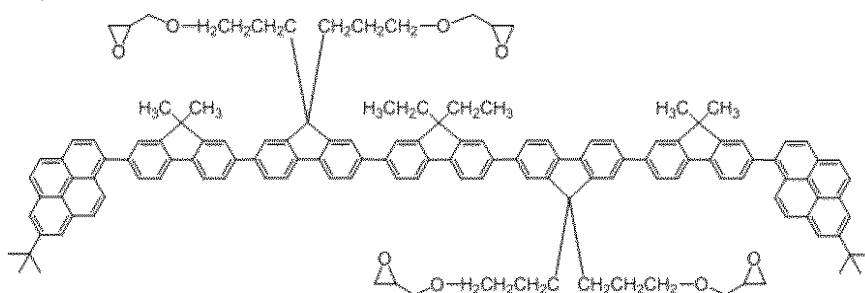
No. 164

【化 1 6 7】



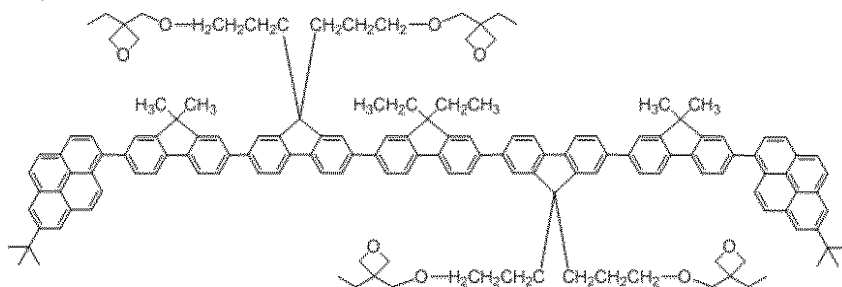
No. 165

【化 1 6 8】



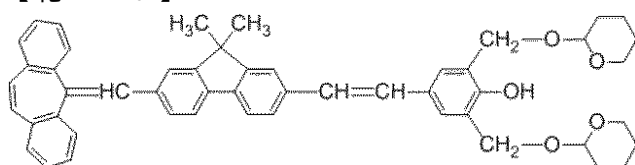
No. 166

【化 1 6 9】



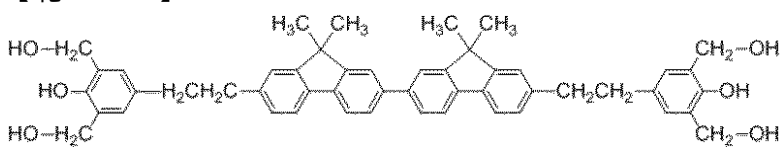
No. 167

【化 1 7 0】



No. 168

【化 1 7 1】



No. 169

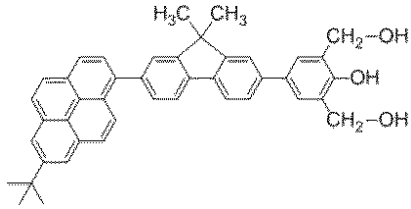
10

20

30

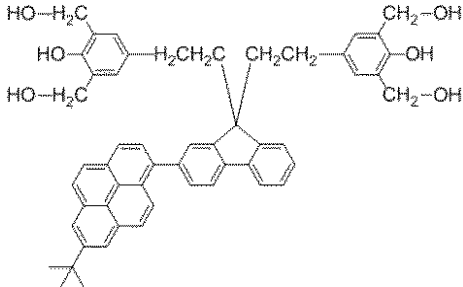
40

【化 1 7 2】



No. 170

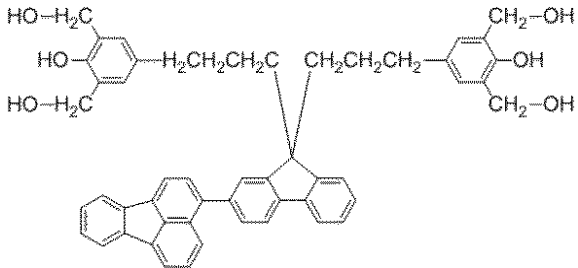
【化 1 7 3】



10

No. 171

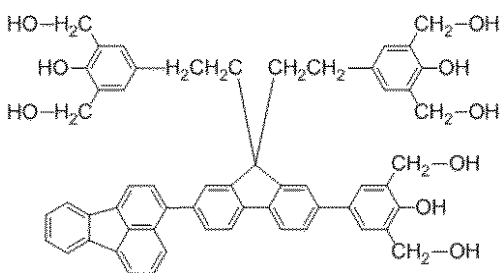
【化 1 7 4】



20

No. 172

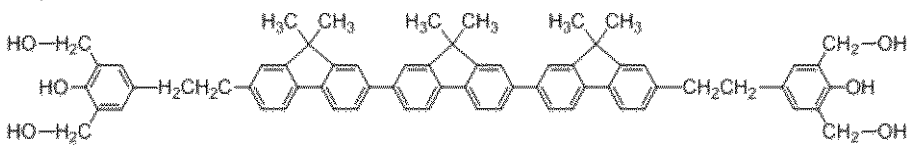
【化 1 7 5】



30

No. 173

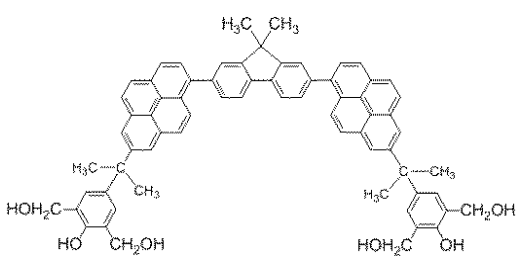
【化 1 7 6】



40

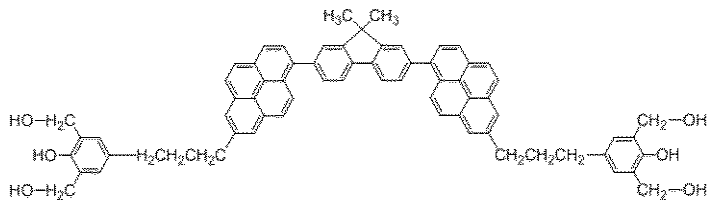
No. 174

【化 1 7 7】

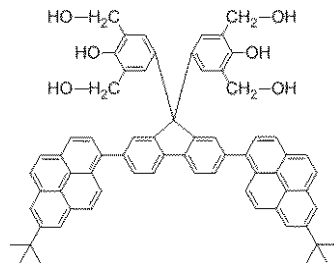


50

No. 175
【化178】

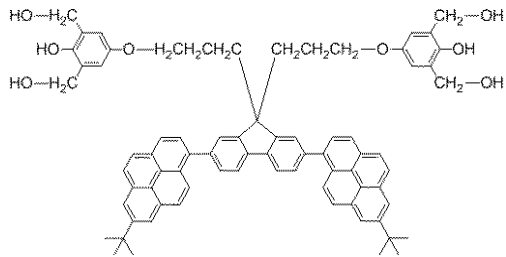


No. 176
【化179】



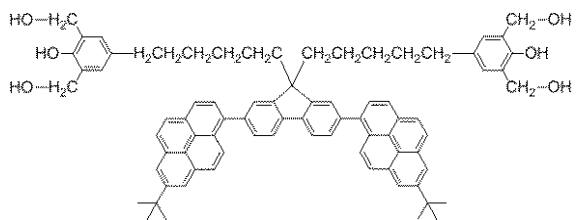
10

No. 177
【化180】



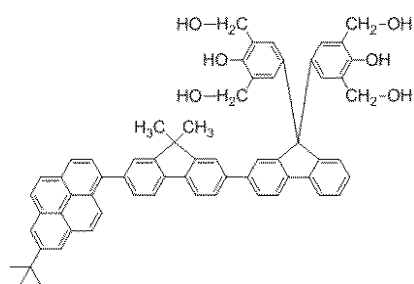
20

No. 178
【化181】



30

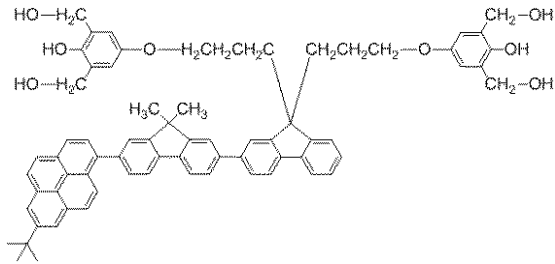
No. 179
【化182】



40

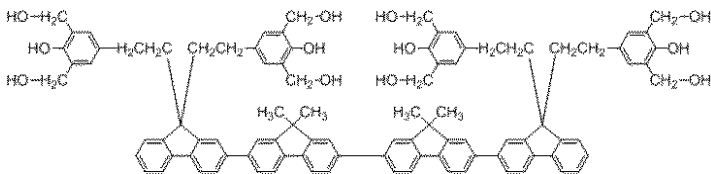
No. 180

【化 1 8 3】



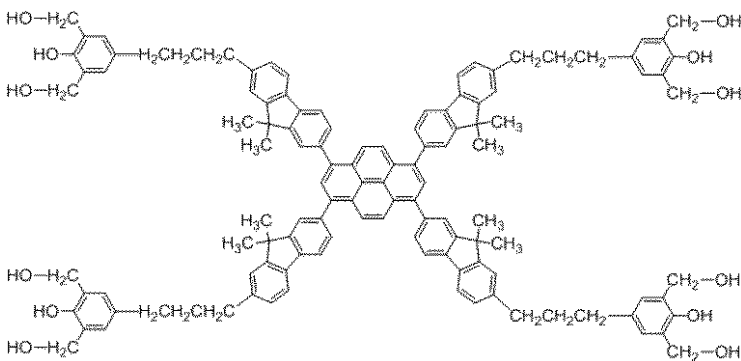
No. 181

【化 1 8 4】



No. 182

【化 1 8 5】



【0050】

本発明に用いられる正孔輸送物質の代表的な合成例を以下に示す。

【0051】

下記反応式(1)で示される反応により前記例示化合物No. 99の合成を行った。式中で示されるジヒドロキシ化合物8部と、テトラヒドロフラン90部及びトリエチルアミン3.6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、塩化アクリルの2.7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、反応混合物を内部温度が50 になるまで徐々に昇温させ、30分間反応を続けた。

【0052】

反応終了後、反応混合物に10%水酸化ナトリウム水溶液80部を加えた。その混合物に対し、酢酸エチルで80部投入し、有機層を分液して生成物を抽出した。さらに2回、酢酸エチル80部で抽出操作を行った。得られた有機層を、純水80部で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を行い、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。

【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、さらに、酢酸エチル/n-ヘキサン=20部/20部の混合溶媒で再結晶を行い、ろ過及び乾燥を行い、目的とするジアクリル化正孔輸送物質を精製した。収量=6.8部、収率=74.9%

反応式(1)

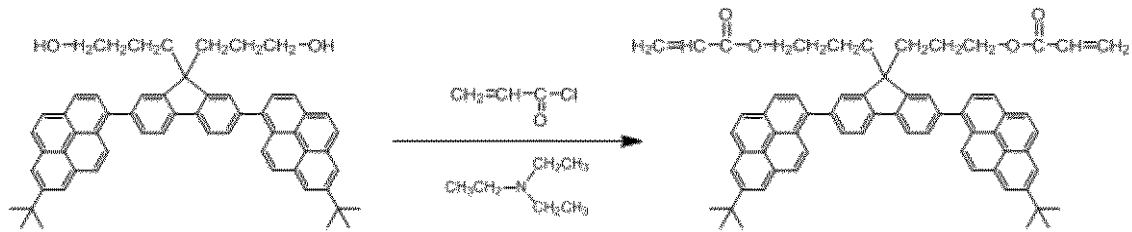
10

20

30

40

【化 1 8 6】



【 0 0 5 4】

本発明の表面層は、本発明の反応性官能基を有する正孔輸送物質と、反応性官能基を有し正孔輸送性構造（正孔輸送性を有する構造）を有さない化合物とを含む組成物の重合物を含有することができる。得られた重合物の機械的強度をさらに向上することができる。より好ましくは、本発明の正孔輸送物質が反応性官能基を 1 個以上有し、正孔輸送性構造を有さない化合物が反応性官能基を 2 個以上有する。

10

【 0 0 5 5】

反応性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物が有する反応性官能基は、上述の反応性官能基でも良い。好ましくは、スチリル基、ビニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等のラジカル重合性の官能基が好ましい。さらに好ましくは、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基のラジカル重合性反応基であることが好ましい。

20

【 0 0 5 6】

以下で述べる、官能基数の 1 官能とは、反応性官能基を 1 つ有することを意味する。

【 0 0 5 7】

反応性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物としては以下のようなものがあげられる。以下は反応性官能基としてアクリロイルオキシ基を有する例を示す。

【 0 0 5 8】

1 官能の重合性モノマーとして、例えばエチルアクリレート、n - プロピルアクリレート、n - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エトキシ - ジエチレングリコールアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシ化 o - フェニルフェノールアクリレート、等があげられる。

30

【 0 0 5 9】

2 官能の重合性モノマーとして、1, 4 - ブタンジオールアクリレート、1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールアクリレート、1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、1, 10 - デカンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、等があげられる。

40

【 0 0 6 0】

3 官能の重合性モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、等があげられる。

【 0 0 6 1】

4 官能の重合性モノマーとしては、例えばペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジメチロールプロパントテトラアクリレート、等があげられる。

【 0 0 6 2】

6 官能の重合性モノマーとしては、例えばジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、等があげられる。

50

【0063】

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。

【0064】

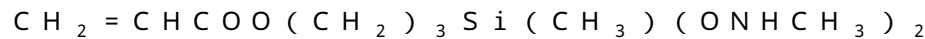
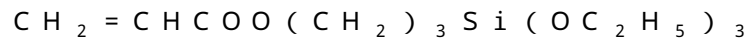
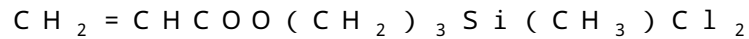
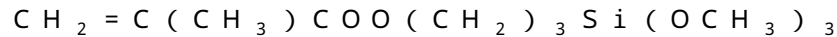
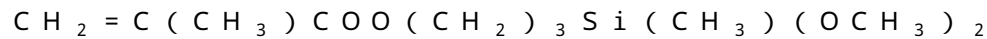
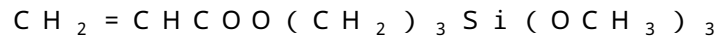
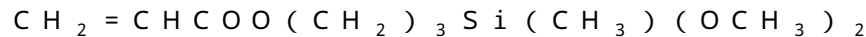
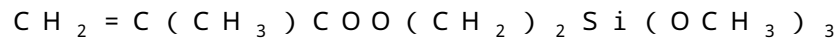
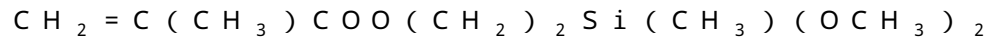
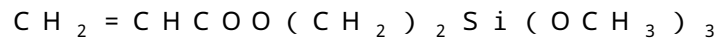
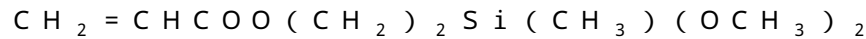
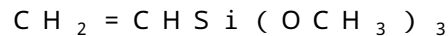
反応性官能基を有し正孔輸送性構造を有さない化合物の分子量は、100以上1000以下であることが好ましい。

【0065】

表面層には、耐摩耗性の観点から、連鎖重合性官能基を有する化合物で表面処理された無機微粒子を含有させてもよい。連鎖重合性官能基を有する化合物としては、連鎖重合性官能基と同時に分子内に、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基等を有するシラン化合物を用いる。シリル基が無機微粒子と反応し、さらに連鎖重合性官能基が、本発明の正孔輸送物質と重合反応することで、表面層中に強固に固着されることで耐摩耗性を向上することができる。中でもアルコキシシラン基が好ましい。

【0066】

連鎖重合性官能基としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等のラジカル重合性官能基、エポキシ基、オキセタン基等のカチオン重合性官能基が挙げられる。連鎖重合性官能基の中でも、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。連鎖重合性官能基を有する化合物として好ましい化合物の例を以下に示す。これらシラン化合物は、1種類でも2種類以上を混合して用いても良い。



【0067】

無機微粒子としては、アルミナ、シリカ、酸化スズおよび酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種を含む粒子が用いられる。

【0068】

表面層は、本発明の正孔輸送物質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。

【0069】

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等を用いることができる。

【0070】

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。

【0071】

表面層用塗布液の塗膜を硬化させる(本発明の正孔輸送物質を重合させる)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。

【0072】

電子線を用いて重合させると、非常に緻密（高密度）な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、エレクトロカートン型、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。

【0073】

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、120kV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、5kGy以上50kGy以下であることが好ましく、1kGy以上10kGy以下であることがより好ましい。

10

【0074】

また、電子線を用いて本発明の正孔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。

【0075】

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。

<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、正孔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、正孔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正孔輸送層とを併せて感光層と呼ぶ。

20

本発明の正孔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保護層を指し、保護層を設けない場合には正孔輸送層を指す。

また、感光層は、電荷発生物質と正孔輸送物質を含有する単層型感光層で構成されてもよい。

【0076】

<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。

30

【0077】

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。

40

【0078】

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。

【0079】

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

50

る導電層は、その表面が粗面化される傾向にある。

【0080】

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。

【0081】

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
10
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。

【0082】

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、
20
2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0083】

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。
20

【0084】

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。

【0085】

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。
30

【0086】

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。

【0087】

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。
40

【0088】

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。

【0089】

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
50

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。

【0090】

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 α 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。

10

【0091】

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。

【0092】

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。

20

【0093】

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 以上0.5 μm 以下であることがより好ましい。

【0094】

次に、正孔輸送層について説明する。正孔輸送層が表面層の場合は、上述の通り、本発明の正孔輸送物質の重合物を含有する。

【0095】

一方、正孔輸送層上に保護層を設ける場合は、正孔輸送層は、正孔輸送物質と結着樹脂を溶剤に混合した正孔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、正孔輸送層に用いられる正孔輸送物質と結着樹脂について説明する。

30

【0096】

正孔輸送物質としては、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。

【0097】

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。

40

【0098】

正孔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。

【0099】

正孔輸送層の膜厚は、1 μm 以上100 μm 以下であることが好ましく、さらに3 μm 以上50 μm 以下であることがより好ましく、さらには5 μm 以上40 μm 以下であることが好ましい。

【0100】

50

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。

【0101】

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。

【0102】

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。

【0103】

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。

【0104】

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（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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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。

10

【実施例】

【0111】

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。

【0112】

<電子写真感光体の作製>

〔実施例感光体1〕

外径30.0mm、長さ357.5mm、肉厚0.7mm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。

20

次に、酸化亜鉛粒子（比表面積： $19\text{m}^2/\text{g}$ 、粉体抵抗率： $4.7 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ ）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。

【0113】

次に、ポリビニルブチラール樹脂（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：スミジュール3175、住化バイエルウレタン（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（東京化成工業（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（PMM A）粒子（商品名：TECHPOLYMER SSX-102、積水化成品工業（株）製、平均一次粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）を5.6部加えて攪拌し、下引き層用塗布液を調製した。

30

【0114】

この下引き層用塗布液を前記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 $18\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。

40

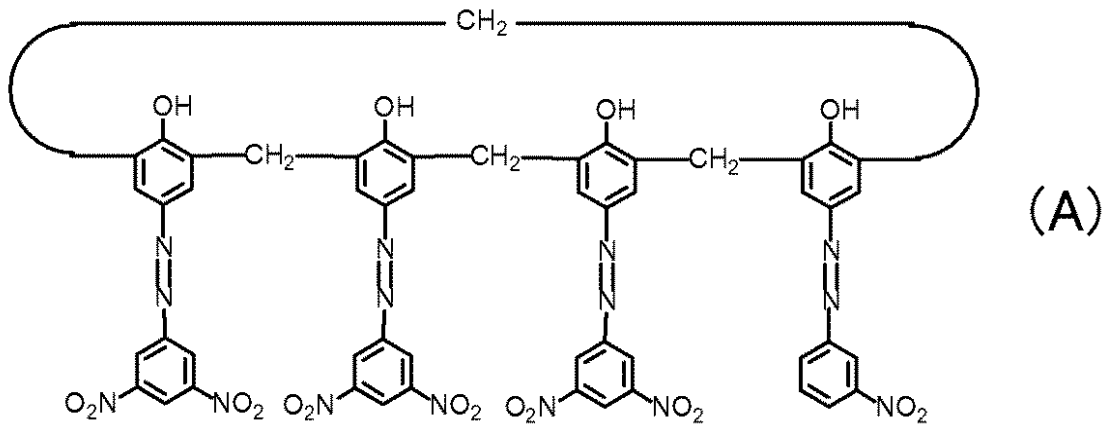
【0115】

次に、CuK特性X線回折におけるブラッグ角 $2 \pm 0.2^\circ$ 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、ポリビニルブチラール（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80で乾燥させることによって、

50

膜厚 0.17 μm の電荷発生層を形成した。

【化 1 8 7】



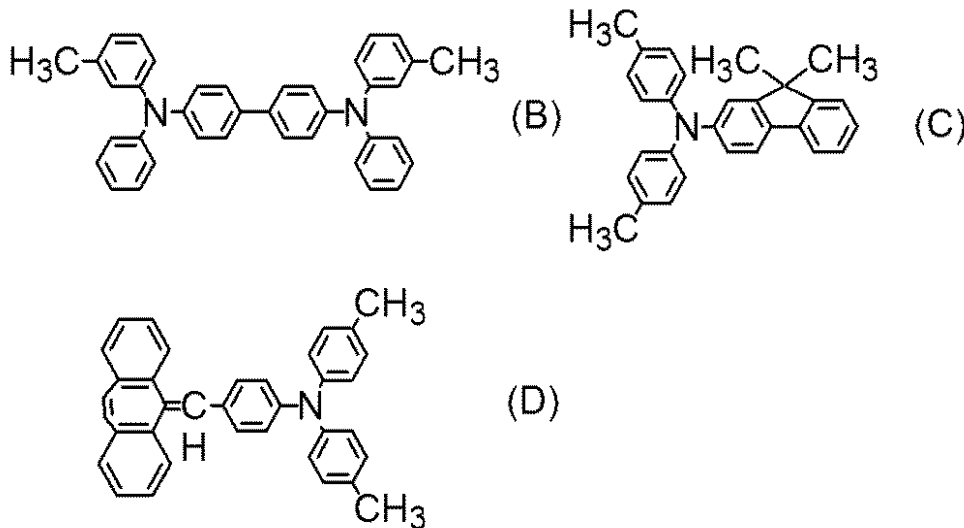
10

【0 1 1 6】

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 Z 400、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、正孔輸送層用塗布液を調製した。この正孔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 18 μm の正孔輸送層を形成した。

20

【化 1 8 8】



30

【0 1 1 7】

次に、例示化合物 No. 52 で示される化合物 3 部を、1-メトキシ-2-プロパノール 5 部およびエチレングリコールジメチルエーテル 2 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正孔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。

40

【0 1 1 8】

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 300 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 70 kV、ビーム電流 10 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 20 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 5 μm の保護層を形成した。

50

以上のようにして実施例感光体 1 を製造した。

【0119】

〔実施例感光体 2 ~ 5〕

例示化合物 No. 52 で示される化合物を、それぞれ例示化合物 No. 81 (感光体 2)、No. 59 (感光体 3)、No. 61 (感光体 4)、No. 94 (感光体 5) に変更した以外は実施例感光体 1 と同様に電子写真感光体を形成した。

【0120】

〔実施例感光体 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を製造した。

例示化合物 No. 48 で示される化合物 4 部を、テトラヒドロフラン 100 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正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 10 分間 50 で乾燥させ、実施例感光体 1 と同様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。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 5 μm の保護層を形成した。

【0121】

〔実施例感光体 7〕

実施例感光体 6 において、例示化合物 No. 48 を例示化合物 No. 99 で示される化合物に変更した以外は実施例感光体 6 と同様に電子写真感光体を製造した。

【0122】

〔実施例感光体 8〕

実施例感光体 1 で使用したものと同様のアルミニウムシリンダーを支持体とした。

次に、酸素欠損型 SnO_2 を被覆した TiO_2 粒子 (粉体抵抗率 100 $\cdot\text{cm}$ 、 SnO_2 の被覆率 (質量比率) が 35%) 60 部、フェノール樹脂 (商品名: プライオーフェン J-325、大日本インキ化学工業 (株) 製、樹脂固形分 60%) 36.5 部、溶剤としてのメトキシプロパノール 20 部を、直径 1 mm のガラスビーズを用いた横型サンドミル分散機で分散した。

【0123】

この分散液からメッシュでガラスビーズを取り除いた。その後、分散液にシリコーン樹脂粒子 (商品名: トスパール 120、GE 東芝シリコーン (株) 製、平均粒径: 2 μm) 1.6 部、シリコーンオイル (SH28PA) 0.008 部を添加して攪拌することによって、導電層用塗布液を調製した。この導電層塗布液における酸素欠損型 SnO_2 被覆 TiO_2 粒子の平均粒径は 0.35 μm であった。導電層用塗布液を、前記支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を 30 分間 140 で乾燥および硬化させることによって、膜厚が 18 μm の導電層を形成した。

【0124】

次に、メトキシメチル化 6 ナイロン樹脂 (商品名: トレジン EF-30T、帝国化学 (株) 製) 10 部を、メタノール 100 部 / n-ブタノール 50 部の混合溶剤に溶解させることによって、下引き層用塗布液を調製した。この下引き層用塗布液を導電層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を 30 分間 100 で乾燥させることによって、膜厚 0.45 μm の下引き層を形成した。次いで、実施例感光体 1 と同様にして電荷発生層、正孔輸送層をこの順に形成した。

【0125】

次に、例示化合物 No. 48 を例示化合物 No. 148 で示される化合物に変更した以外は実施例感光体 6 と同様に保護層を形成した。

【0126】

〔実施例感光体 9〕

実施例感光体 6 において、例示化合物 No. 48 を例示化合物 No. 101 で示される化合物に変更した以外は実施例感光体 6 と同様に感光体を製造した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

得られた感光体を図3に示す構成の圧接形状転写装置に、図4に示すような型部材を設置した。図4に示す型部材は、凸部の形状は直径Xmが50 μ m、高さHが3 μ mのドーム形状で、凸部が10個以上含まれる所定の面積当たりにおける凸部の合計面積の比率が15%（以降、単に型部材凸部の面積率ともいう）である。この型部材を用いて電子写真感光体の保護層に対して以下の条件で表面形状の加工を行った。

【 0 1 2 8 】

加工時には、電子写真感光体の表面の温度が90 $^{\circ}$ Cになるように、電子写真感光体21および型部材22の温度を制御した。図3において、型部材22表面に対して垂直方向で示される矢印方向に2.0MPaの圧力で電子写真感光体21と加圧部材23を押し付けながら、型部材22を20mm/秒の速さで型部材22表面に対して水平方向で示される矢印方向に移動させた。これにより、電子写真感光体21を従動的に回転させながら保護層表面に凹部を形成した。保護層表面に形成された凹部をレーザー顕微鏡（VK-9500、キーエンス（株）製）で観察したところ、凹部の深さは最も深いところで2 μ m、凹部の径は最も長いところで50 μ m、面積率は15%であった。このようにして実施例感光体9を作製した。

10

【 0 1 2 9 】

〔実施例感光体10〕

実施例感光体6において、例示化合物No.48を例示化合物No.114で示される化合物に変更した以外は実施例感光体6と同様に電子写真感光体を製造した。

20

【 0 1 3 0 】

〔実施例感光体11~14〕

例示化合物No.48を、それぞれ例示化合物No.117（感光体11）、No.122（感光体12）、No.126（感光体13）、No.127（感光体14）に変更した以外は実施例感光体6と同様に電子写真感光体を製造した。

【 0 1 3 1 】

〔実施例感光体15〕

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

例示化合物No.158で示される化合物4部、p-トルエンスルホン酸0.01部を、テトラヒドロフラン100部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を60分間150 $^{\circ}$ Cで乾燥および加熱硬化することによって、膜厚6 μ mの保護層を形成した。

30

【 0 1 3 2 】

〔実施例感光体16〕

実施例感光体15において、例示化合物No.158を例示化合物No.167で示される化合物に変更し、保護層の膜厚を6 μ mにした以外は、実施例感光体15と同様に電子写真感光体を製造した。

【 0 1 3 3 】

〔実施例感光体17〕

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

40

例示化合物No.171で示される化合物4部を、テトラヒドロフラン100部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を60分間150 $^{\circ}$ Cで乾燥および加熱硬化することによって、膜厚7 μ mの保護層を形成した。

【 0 1 3 4 】

〔実施例感光体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と同様に電子写真感光体を製造した。

50

【 0 1 3 5 】

次に、フッ素原子含有樹脂（商品名：GF400、東亜合成（株）製）1.5部を、1-プロパノール45部及び1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン（商品名：ゼオローラH、日本ゼオン（株）製）45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）30部を添加し、高圧分散機（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。

【 0 1 3 6 】

例示化合物No.18を8部、例示化合物No.49を8部、例示化合物No.68を8部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1部、前記フッ化エチレン樹脂分散液12部を、テトラヒドロフラン30部、1-プロパノール30部、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン（商品名：ゼオローラH、日本ゼオン（株）製）40部の混合溶媒に添加して攪拌することによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上に浸漬塗布し、得られた塗膜を10分間45で乾燥させた後、下記条件で光硬化処理をした。

【 0 1 3 7 】

酸素濃度6000~8000ppmの雰囲気下で、上記保護層用塗布液の塗膜が塗布されたアルミニウムシリンダーを100rpmの速度で回転させ、出力160W/cmのメタルハイドランプを用いて、照射距離100mm、照射強度600mW/cm²、照射時間2分、の条件で光照射した。光照射後、30分間135で加熱することによって、膜厚4μmの保護層を形成した。

【 0 1 3 8 】

〔実施例感光体19〕

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。

例示化合物No.14で示される化合物10部、トリメチロールプロパントリアクリレート10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2部、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン2部、テトラヒドロフラン580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正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を10分間45で乾燥させた後、実施例感光体18と同様の方法で光照射し、その後加熱処理することで膜厚4μmの保護層を形成した。

【 0 1 3 9 】

〔実施例感光体20〕

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。

例示化合物No.30で示される化合物10部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10部、テトラヒドロフラン570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正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を実施例感光体1と同様の方法で電子線照射しその後加熱処理することで膜厚4μmの保護層を形成した。

【 0 1 4 0 】

〔実施例感光体21〕

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。

例示化合物No.45で示される化合物12部、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート8部、テトラヒドロフラン570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正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を実施例感光体1と同様の方法で電子線照射しその後加熱処理することで膜厚4μmの保護層を形成した。

【 0 1 4 1 】

〔実施例感光体22〕

10

20

30

40

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。

例示化合物 No. 50 で示される化合物 10 部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート 10 部、テトラヒドロフラン 570 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正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を実施例感光体 1 と同様の方法で電子線照射しその後加熱処理することで膜厚 4 μm の保護層を形成した。

【0142】

〔実施例感光体 23〕

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。

数平均粒径 20 nm のアルミナ粒子 100 部、示性式 $CH_2 = CHCOO(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ で示される連鎖重合性官能基を有する化合物 30 部、メチルエチルケトン 1000 部を、アルミナビーズを入れた湿式サンドミルに投入し、30 にて 6 時間混合した。その後、メチルエチルケトンとアルミナビーズを濾別し、60 にて乾燥し、表面処理アルミナ粒子を得た。

例示化合物 No. 101 を 2 部、トリメチロールプロパントリアクリレート を 2 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.6 部、前記表面処理アルミナ粒子 1 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 10 分間 45 で乾燥させた後、実施例感光体 18 と同様にして光硬化処理をし、膜厚 4 μm の保護層を形成した。

【0143】

〔実施例感光体 24〕

実施例感光体 23 において、数平均粒径 20 nm のアルミナ粒子を数平均粒径 20 nm のシリカ粒子に変更した以外は、実施例感光体 23 と同様にして表面処理シリカ粒子を得た。実施例感光体 18 と同様にして保護層を形成し、電子写真感光体を製造した。

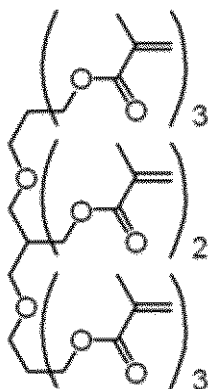
【0144】

〔実施例感光体 25〕

実施例感光体 23 において、数平均粒径 20 nm のアルミナ粒子を数平均粒径 20 nm の酸化スズ粒子に変更した以外は、実施例感光体 23 と同様にして表面処理酸化スズ粒子を得た。

例示化合物 No. 101 を 2 部、トリメチロールプロパントリアクリレート を 1 部、下記構造式 (12) で示される化合物 1 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.6 部、前記表面処理酸化スズ粒子 1 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 10 分間 45 で乾燥させた後、実施例感光体 18 と同様にして光硬化処理をし、膜厚 4 μm の保護層を形成し、電子写真感光体を製造した。

【化 189】



(12)

【0145】

10

20

30

40

50

〔実施例感光体 26〕

以下のように保護層を形成した以外は、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。

次に、例示化合物 No. 132 を 3.5 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.1 部、 γ -アルミナ粒子（商品名：スミコランダム AA-3、住友化学工業（株）製）0.3 部を、テトラヒドロフラン 100 部に添加して攪拌することによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 10 分間 45℃ で乾燥させた後、実施例感光体 18 と同様にして光硬化処理をし、膜厚 4 μm の保護層を形成した。

【0146】

10

〔実施例感光体 27〕

外径 84.0 mm、長さ 370 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とした以外は、実施例感光体 1 と同様にして実施例感光体 27 を作製した。

【0147】

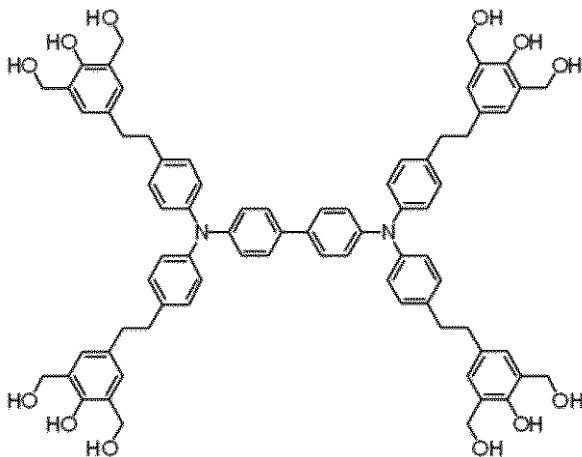
〔比較例感光体 1〕

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。

下記構造式 (13) で示される化合物 4 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 60 分間 150℃ で乾燥および加熱硬化することによって、膜厚 7 μm の保護層を形成した。

20

【化 190】



(13)

30

【0148】

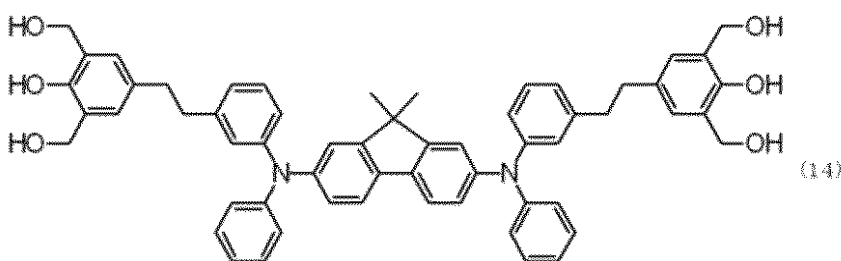
〔比較例感光体 2〕

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。

下記構造式 (14) で示される化合物 4 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 60 分間 150℃ で乾燥および加熱硬化することによって、膜厚 7 μm の保護層を形成した。

40

【化 191】



(14)

50

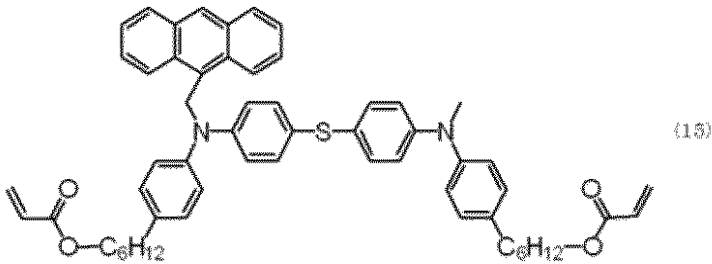
【0149】

〔比較例感光体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。

下記構造式(15)で示される化合物3部、下記構造式(16)で示される化合物1部を、テトラヒドロフラン100部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、実施例感光体1と同じ条件で電子線硬化処理をし、膜厚5 μ mの保護層を形成した。

【化192】



10

【化193】



20

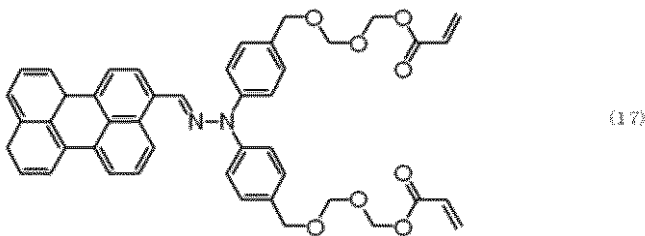
【0150】

〔比較例感光体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。

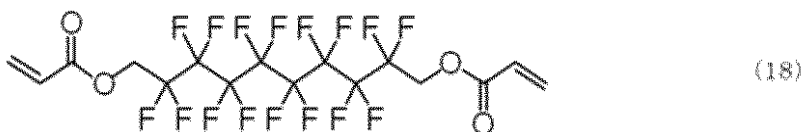
下記構造式(17)で示される化合物3部、下記構造式(18)で示される化合物1部を、テトラヒドロフラン100部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、実施例感光体1と同じ条件で電子線硬化処理をし、膜厚5 μ mの保護層を形成した。

【化194】



30

【化195】



40

【0151】

〔比較例感光体5〕

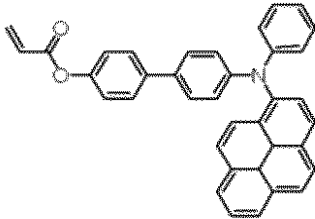
保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体1と同様にして電子写真感光体を製造した。

下記構造式(19)で示される化合物2部、トリメチロールプロパントリアクリレート1部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(KAYARAD

50

DPCA-60、日本化薬(株)製)1部、下記構造式(20)で示される化合物0.16部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2部を、テトラヒドロフラン100部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を10分間45℃で乾燥させた後、実施例感光体18と同じ条件で光硬化処理をし、膜厚4μmの保護層を形成した。

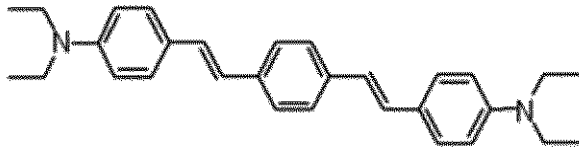
【化196】



(19)

10

【化197】



(20)

【0152】

〔比較例感光体6〕

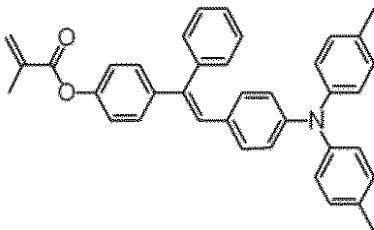
20

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。

下記構造式(21)で示される化合物2部、トリメチロールプロパントリアクリレート1部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(KAYARAD DPCA-60)1部、下記構造式(22)で示される化合物0.16部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2部を、テトラヒドロフラン100部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を10分間45℃で乾燥させた後、実施例感光体18と同じ条件で光硬化処理をし、膜厚4μmの保護層を形成した。

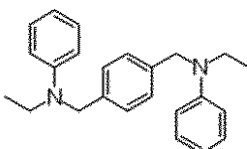
【化198】

30



(21)

【化199】



(22)

40

【0153】

〔比較例感光体7〕

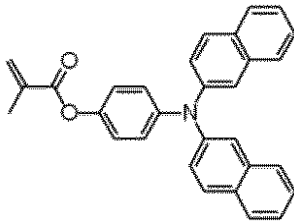
保護層を以下のように形成した以外は、実施例感光体1と同様にして電子写真感光体を製造した。

下記構造式(23)で示される化合物2部、トリメチロールプロパントリアクリレート1部、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(KAYARAD DPCA-60)1部、下記構造式(24)で示される化合物0.16部、1-ヒドロ

50

キシシクロヘキシルフェニルケトン 0.2 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、得られた塗膜を 10 分間 45℃ で乾燥させた後、実施例感光体 18 と同じ条件で光硬化処理をし、膜厚 4 μm の保護層を形成した。

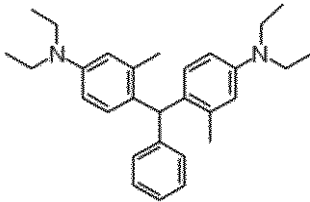
【化 200】



(23)

10

【化 201】



(24)

【0154】

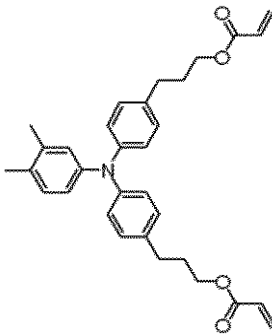
〔比較例感光体 8〕

20

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。

次に、下記構造式 (25) で示される化合物 16 部、下記構造式 (26) で示される化合物 4 部を、1-プロパノール 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上に浸漬塗布し、実施例感光体 1 と同じ条件で電子線硬化処理をし、膜厚 5 μm の保護層を形成した。

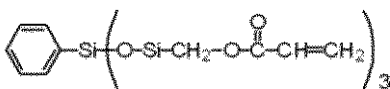
【化 202】



(25)

30

【化 203】



(26)

40

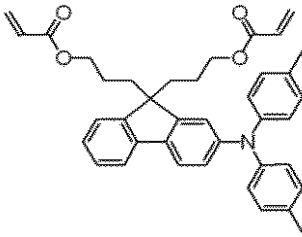
【0155】

〔比較例感光体 9〕

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。

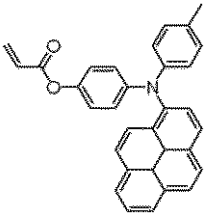
次に、下記構造式 (27) で示される化合物 2 部、下記構造式 (28) で示される化合物 2 部を、テトラヒドロフラン 100 部に溶解させることによって、保護層用塗布液を調製した。この保護層用塗布液を正孔輸送層上にスプレー塗布し、実施例感光体 1 と同じ条件で電子線硬化処理をし、膜厚 5 μm の保護層を形成した。

【化204】



(27)

【化205】



(28)

10

【0156】

〔比較例感光体10〕

比較例感光体9において、外径84.0mm、長さ370mm、肉厚3.0mmの円筒状アルミニウムシリンダーを支持体とした以外は、比較例感光体9と同様にして比較例感光体10を製造した。

20

【0157】

＜評価：感度と残留電位＞

作製した実施例感光体1～26と比較例感光体1～9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：CYNTHIA59、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電位が-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。

30

【0158】

＜評価：画像流れ1＞

作製した実施例感光体1～26と比較例感光体1～9を使用して、以下の条件で画像流れ1を評価した。

電子写真装置には、キヤノン（株）製の複写機、商品名iR-C3380Fの改造機を使用した。改造点としては、像露光レーザーパワー、帯電ローラーから電子写真感光体の支持体に流れる電流量（以降、総電流とも呼ぶ）、帯電ローラーへの印加電圧の、調節及び測定ができるように改造した。さらにカセットヒーターを取外した。

【0159】

まず、電子写真装置及び電子写真感光体を、温度30 湿度80%RHの環境に24時間以上放置した後に、実施例および比較例の電子写真感光体を電子写真装置のシアン色のカートリッジに装着した。

40

【0160】

次に、A4サイズ普通紙でシアン単色にてベタ画像の出力を行い、紙上の濃度が分光濃度計（商品名：X-rite504、X-rite（株）製）にて1.45となるように像露光光量を設定した。

【0161】

次に、印加電圧を-400Vから100V間隔で-1600Vまで印加し、それぞれの印加電圧における総電流を測定した。そして、横軸に印加電圧を、縦軸に総電流をとったグラフを作成し、印加電圧-400V～-800Vにおける一次近似曲線から乖離する電

50

流分（以降、放電電流とも呼ぶ）が $100\mu\text{A}$ となる印加電圧を求めた。放電電流 $100\mu\text{A}$ となる印加電圧における総電流値に、総電流を設定した。

【0162】

次に、A4サイズ、線幅 0.1mm 、線間隔 10mm の正方形格子画像を、スキャナーから読み込み、シアン単色にて連続で5000枚出力した。画像出力後、電子写真装置の主電源を切って三日間放置した。放置後、電子写真装置の主電源を入れてすぐに、上記の正方形格子画像を同様に1枚出力して、出力画像の画像流れを目視し、下記の基準で画像流れ1を評価した。

【0163】

評価ランクは以下の通りとした。

ランク5：格子画像に異常は認められない。

ランク4：格子画像の横線が破断しているが、縦線には異常は認められない。

ランク3：格子画像の横線が消失しているが、縦線には異常は認められない。

ランク2：格子画像の横線が消失しており、縦線が破断している。

ランク1：格子画像の横線が消失しており、縦線も消失している。

【0164】

このとき、格子画像における横線とは、感光体の円筒軸方向と平行な線を指し、縦線とは感光体円筒軸方向と垂直な線を指す。

【0165】

<評価：画像流れ2>

製造した実施例感光体27と比較例感光体10を用いて、以下の条件で画像流れ2を評価した。

電子写真装置には、像露光レーザーパワーの調節及び測定ができるように改造し、ドラムヒーターを取外した、キヤノン（株）製の複写機、商品名imagePRESS C1+の改造機を使用した。

【0166】

まず、電子写真装置及び電子写真感光体を、温度 30 湿度 $80\%RH$ の環境に24時間以上放置した後に、電子写真感光体を電子写真装置に装着した。

【0167】

次に、A4サイズ普通紙でシアン単色にてベタ画像の出力を行い、紙上の濃度が分光濃度計（商品名：X-rite504、X-rite（株）製）にて 1.45 となるように像露光光量を設定した。

【0168】

次に、上記画像流れ1の評価方法と同じA4サイズの正方形格子画像をスキャナーから読み込み、5000枚出力した。画像出力後、電子写真装置の主電源を切って三日間放置した。放置後、電子写真装置の主電源を入れてすぐに、上記の正方形格子画像を同様に1枚出力して、出力画像の画像流れを目視し、画像流れ2を評価した。評価ランクは上記画像流れ1の評価方法と同様にした。

【0169】

<評価：摩耗量>

製造した実施例感光体1~26と比較例感光体1~9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、商品名iR ADVANCE C5051Fの改造機を使用した。改造点は、像露光レーザーパワーの調節ができるようにした。

【0170】

まず、電子写真感光体の100000枚出力前における保護層膜厚を、干渉膜厚計（商品名：MCPD-3700、大塚電子（株）製）を用いて測定した。

【0171】

次に、電子写真装置及び電子写真感光体を、温度 23 湿度 $50\%RH$ の環境に24時

10

20

30

40

50

間以上放置した後に、電子写真感光体を電子写真装置のシアン色のカートリッジに装着した。

【0172】

次に、A4サイズ普通紙でシアン単色にてハーフトーン画像の出力を行い、出力画像の濃度が分光濃度計（商品名：X-rite504、X-rite（株）製）にて0.85となるように像露光レーザーパワーを設定し、連続で100000枚出力した。

【0173】

次に、電子写真装置から電子写真感光体を取り出して100000枚出力後の保護層膜厚を測定し、100000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1に示す。

【0174】

【表1】

| | 正孔輸送物質 | | 感光体評価結果 | | | | |
|-------|--|------------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|----------------|-------------|
| | 正孔輸送物質 | sp ² 炭素原子数 [個] | 感度 [μJ/cm ²] | 残留電位 [-V] | 画像流れ1 [ランク] | 画像流れ2 [ランク] | 摩耗量 [μm] |
| 実施例1 | 例示化合物No.52 | 28 | 0.37 | 44 | 5 | - | 0.2 |
| 実施例2 | 例示化合物No.81 | 36 | 0.42 | 53 | 4 | - | 0.1 |
| 実施例3 | 例示化合物No.59 | 34 | 0.39 | 57 | 5 | - | 0.2 |
| 実施例4 | 例示化合物No.61 | 32 | 0.42 | 40 | 5 | - | 0.2 |
| 実施例5 | 例示化合物No.94 | 40 | 0.35 | 38 | 4 | - | 0.1 |
| 実施例6 | 例示化合物No.48 | 28 | 0.37 | 42 | 5 | - | 0.3 |
| 実施例7 | 例示化合物No.99 | 44 | 0.33 | 35 | 5 | - | 0.3 |
| 実施例8 | 例示化合物No.148 | 28 | 0.38 | 49 | 5 | - | 0.3 |
| 実施例9 | 例示化合物No.101 | 44 | 0.34 | 33 | 5 | - | 0.2 |
| 実施例10 | 例示化合物No.114 | 36 | 0.44 | 61 | 3 | - | 0.3 |
| 実施例11 | 例示化合物No.117 | 40 | 0.33 | 41 | 5 | - | 0.2 |
| 実施例12 | 例示化合物No.122 | 42 | 0.34 | 36 | 4 | - | 0.2 |
| 実施例13 | 例示化合物No.126 | 38 | 0.38 | 44 | 4 | - | 0.2 |
| 実施例14 | 例示化合物No.127 | 42 | 0.34 | 31 | 3 | - | 0.2 |
| 実施例15 | 例示化合物No.158 | 44 | 0.31 | 33 | 5 | - | 0.3 |
| 実施例16 | 例示化合物No.167 | 36 | 0.45 | 64 | 3 | - | 0.3 |
| 実施例17 | 例示化合物No.171 | 28 | 0.36 | 47 | 4 | - | 0.3 |
| 実施例18 | 例示化合物No.18 例示化合物No.49 例示化合物No.68 | 24 28 36 | 0.39 | 52 | 5 | - | 0.3 |
| 実施例19 | 例示化合物No.14 | 30 | 0.44 | 67 | 4 | - | 0.2 |
| 実施例20 | 例示化合物No.30 | 34 | 0.43 | 64 | 4 | - | 0.1 |
| 実施例21 | 例示化合物No.45 | 32 | 0.41 | 60 | 4 | - | 0.1 |
| 実施例22 | 例示化合物No.50 | 28 | 0.41 | 55 | 5 | - | 0.3 |
| 実施例23 | 例示化合物No.101 | 44 | 0.32 | 35 | 5 | - | 0.1 |
| 実施例24 | 例示化合物No.101 | 44 | 0.36 | 53 | 4 | - | 0.1 |
| 実施例25 | 例示化合物No.101 | 44 | 0.35 | 58 | 4 | - | 0.1 |
| 実施例26 | 例示化合物No.132 | 56 | 0.31 | 31 | 5 | - | 0.1 |
| 実施例27 | 例示化合物No.52 | 28 | - | - | - | 5 | - |
| 比較例1 | 構造式(13) | - | 0.22 | 31 | 1 | - | 0.3 |
| 比較例2 | 構造式(14) | - | 0.19 | 29 | 1 | - | 0.3 |
| 比較例3 | 構造式(15) | - | 0.39 | 51 | 2 | - | 0.2 |
| 比較例4 | 構造式(17) | - | 0.32 | 39 | 2 | - | 0.2 |
| 比較例5 | 構造式(19) | - | 0.19 | 26 | 2 | - | 0.2 |
| 比較例6 | 構造式(21) | - | 0.28 | 37 | 2 | - | 0.2 |
| 比較例7 | 構造式(23) | - | 0.23 | 30 | 2 | - | 0.2 |
| 比較例8 | 構造式(25) | - | 0.17 | 25 | 2 | - | 0.2 |
| 比較例9 | 構造式(27)/構造式(28) | - | 0.20 | 28 | 1 | - | 0.2 |
| 比較例10 | 構造式(27)/構造式(28) | - | - | - | - | 2 | - |

【0175】

表1の結果より、感度、残留電位、摩耗量については、実施例感光体は比較例感光体と遜色ない性能を有していながら、画像流れについては、実施例感光体の方が比較例感光体よりも一段と良好な性能を有していた。

【符号の説明】

【0176】

10

20

30

40

50

- 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 10 中間転写体

11 11 転写紙

12 12 給紙経路

13 13 給紙トレイ

14 14 二次転写手段

15 15 定着手段

16 16 排紙部

17 17 イエロー色用のプロセカートリッジ

18 18 マゼンタ色用のプロセカートリッジ

19 19 シアン色用のプロセカートリッジ

20 20 ブラック色用のプロセカートリッジ

21 21 電子写真感光体

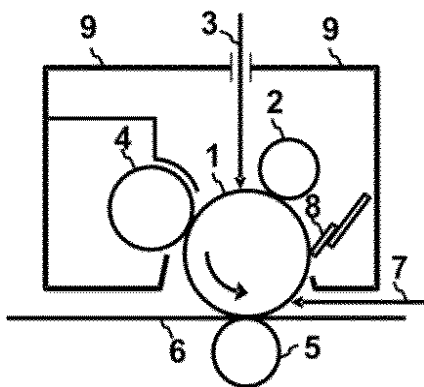
22 22 型部材

23 23 加圧部材

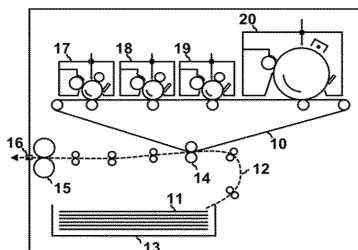
X m 型部材凸部の直径

H 型部材凸部の高さ

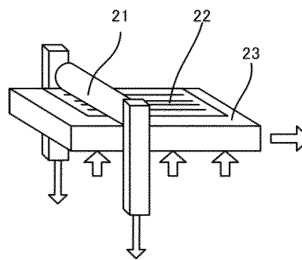
【図1】



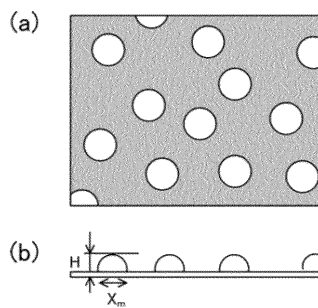
【図2】



【図3】



【図4】



10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 G 5/147 5 0 3

(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 小坂 宣夫
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 廣田 健介

(56)参考文献 特表2012-528210(JP,A)
中国特許出願公開第102617768(CN,A)
特開2008-170977(JP,A)
特開2003-295485(JP,A)
国際公開第2006/121187(WO,A1)
Hongguang Lu et al., New ratiometric optical oxygen and pH dual sensors with three emission colors for measuring photosynthetic activity in Cyanobacteria, J. Mater. Chem., 2011年 1月 1日, 2011(48), 19293-192301

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 G 5 / 0 0 - 5 / 1 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)