(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3789975号
(P3789975)
(45)発行日　平成18年6月28日(2006.6.28)　(24)登録日　平成18年4月7日(2006.4.7)

(51)Int.Cl.		F I		
G03G 5/05	(2006.01)	G03G	5/05	101
G03G 5/06	(2006.01)	G03G	5/06	371
B05D 7/24	(2006.01)	B05D	7/24	302J
B32B 7/02	(2006.01)	B32B	7/02	103
B32B 27/30	(2006.01)	B32B	27/30	B

請求項の数 3　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-107792
(22)出願日　平成8年4月26日(1996.4.26)
(65)公開番号　特開平8-305049
(43)公開日　平成8年11月22日(1996.11.22)
審査請求日　平成15年4月2日(2003.4.2)
(31)優先権主張番号　435899
(32)優先日　平成7年5月5日(1995.5.5)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　596170170
ゼロックス　コーポレイション
ＸＥＲＯＸ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国　コネチカット州　スタンフォード、ロング・リッジ・ロード　８００
(74)代理人　100079049
弁理士　中島　淳
(74)代理人　100084995
弁理士　加藤　和詳
(72)発明者　ナンシー　エー．リスティガバーズ
カナダ国　エル６エイチ　４エー４　オンタリオ州オークヴィル　グッドサン　クレセント　１１３２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光導電性画像形成部材

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持基体と、
ポリ（メタクリル酸）／ポリスチレン（Ａｎ－Ｂｍ）ブロックコポリマー（ここでＡは固着ブロック、Ｂは立体的安定化ブロック、ｎ及びｍはセグメント数である）の中に分散された電荷発生顔料を含む電荷発生層と、
電荷輸送層と、
を含む光導電性画像形成部材であって、前記顔料がＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンである光導電性画像形成部材。
【請求項２】
前記ブロックコポリマーが、８，０００～５０，０００の数平均分子量Ｍｎを有するポリ（メタクリル酸）／ポリスチレンである、ことを特徴とする請求項１に記載の光導電性画像形成部材。
【請求項３】
支持基体と、
ポリ（アクリル酸）／ポリスチレン（Ａｎ－Ｂｍ）ブロックコポリマー（ここでＡは固着ブロック、Ｂは立体的安定化ブロック、ｎ及びｍはセグメント数である）の中に分散された電荷発生顔料を含む電荷発生層と、
電荷輸送層と、
を含む光導電性画像形成部材であって、前記顔料がＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニ

ンである光導電性画像形成部材。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は概してヒドロキシガリウムフタロシアニン及びその光導電性画像形成部材に関する。更に詳細には、本発明は、電荷発生顔料に対する分散剤／バインダとして選択されることのできるポリスチレン／ポリ（メタクリル酸）ジブロックコポリマーに関し、より詳細に言えば、前記ジブロックコポリマーは、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、特にＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンに対する樹脂バインダとして選択できる。本発明の新規的なジブロックコポリマーは、例えば、電荷発生顔料表面に結合し固着（anchor）されるＡブロックと、電荷発生顔料の分散後、主として立体的安定剤として作用して電荷発生顔料の再凝集を阻止又は最少化するＢブロックとを含む。Ａブロックの例は、ポリスルホン酸、ポリホスホン酸、ポリカルボン酸、ポリフェノール等を含み、Ｂブロックの例は、画像形成部材の製造に選択される有機溶媒中に可溶性のブロック、例えばポリスチレン、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（アルキルアクリレート）、ポリ（アルキルメタクリレート）、及びそのコポリマーを含む。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
支持基体上での電荷発生層（光により電荷を発生する層であり、以下「光発生層」ともいう）又はバインダ生成体層（ＢＧＬ）のコーティングを有効に行うには、コーティングに適した溶媒中にポリマーバインダを溶解し、この溶媒／バインダ混合物中に電荷発生顔料を分散することが通常必要である。サブミクロンサイズの顔料粒子が望ましいので、ボールミル又は磨砕機中で上記混合物を過度に粉砕することがしばしば必要である。大きな顔料粒子は、非効率的な粉砕若しくは再凝集のため、大抵の目的に対して望ましくないと考えられる。なぜなら、それらは結果的にコーティングの欠陥となり、その後それが印刷の欠陥として表面に現れる。従って、一旦形成された分散体は、コーティングを完成させるために最低約７～約１４日間安定した状態を維持することが重要である。例えばディップコーティングは、数カ月間、例えば7か月も分散体が安定し続けることを必要とする。ポリビニルブチラール等の商業的に入手可能なバインダ樹脂中にＨＯＧａＰｃが分散されると、約２４時間以内に沈降又は凝集がいくらか見られる。
【０００３】
本発明の画像形成部材により達成できる利点は、時間をかけない電荷発生顔料の優良な分散と、長時間にわたる安定した分散と、優良な流動特性とを含む。具体例においてＡ－Ｂブロックコポリマーは、Ａセグメントの長さ及び組成が、電荷発生顔料の表面にしっかりと結合又は固着することができるように設計され、そしてＢセグメントが立体的安定剤として作用し、分散後の電荷発生顔料の再凝集を防止するように設計される。より詳細には、本発明のＡ－Ｂブロックコポリマーを有するように生成されたＶ型（ＨＯＧａＰｃ）等の電荷発生ヒドロキシガリウムフタロシアニン分散体は、数カ月以上、例えば具体例では約１年にも及ぶ期間、安定している。さらにこのブロックコポリマーは、分散剤とバインダの両方の働きをする。あるいは、本発明のブロックコポリマーは、第２の相溶性バインダ樹脂、例えばポリスチレン等の立体的安定化ブロックに類似する樹脂と組み合わせて使用でき、この第２のバインダ樹脂は、約２０～約８０重量％の量で選択される。
【０００４】
具体例では、Ｖ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン電荷発生顔料は；Ｎ－メチルピロリドン又は１－クロロナフタレンのようなハロナフタレン、キノリン等の適切な溶媒中で、１，３－ジイミノイソインドレンをガリウムアセチルアセトネートと反応させることにより製造される、例えば、７．６、８．１、９．７、１６．０、１８．４、１９．２、１９．９、２４．７、２５．７、及び２６．２のブラッグ角（Bragg angle）にピークを、そして８．１度２θに最高ピークを有するＸ線粉末回折トレースを有する先駆物質ガリウムフタロシアニンを形成し；強酸中に溶解し、次いで得られた溶解顔料を水性アンモニア

中に再沈殿させることによりこの先駆物質を加水分解し、これによりＩ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを形成し；形成されたＩ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを、疎水性の溶媒、例えば、ｎ－ヘキサン及び／又はその異性体を含むヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、プロピルアセテートやブチルアセテートのようなエステル、メチルイソブチルケトンやメチルイソアミルケトンのようなケトン、又はトルエンと、混合し、その後でそこから水を共沸除去する；ことにより製造されることができる。

【０００５】

Ｖ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、電荷輸送層、特に、周知の三級アリールアミンのような正孔輸送分子を含有する正孔輸送層を備えた積層型の光応答画像形成部材における有機電荷発生体顔料として、選択することができる。

【０００６】

本発明の目的は、本明細書中で示される多くの利点を有する、ヒドロキシガリウムフタロシアニンのような電荷発生顔料等の光導電性成分に対するバインダとその画像形成部材を提供することである。

【０００７】

本発明の別の目的は、可視光線及び近赤外線に対する光感度を有する、改良された積層型光応答画像形成部材を提供することに関する。

【０００８】

本発明のこれらの及び他の目的は、所定の樹脂バインダ、より詳細には電荷発生顔料に対する樹脂バインダを提供することにより、本発明の具体例において達成することができる。具体例では、樹脂バインダは所定のＡＢジブロックを含む。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明のブロックコポリマーの例は、式（Ａｎ－Ｂｍ）のポリ（メタクリル酸）／ポリスチレン(本明細書中においては「ポリスチレン／ポリ（メタクリル酸）」ともいう。）を含み、上記式中、Ａはメタクリル酸のような固着（anchoring ）ブロック、Ｂはスチレンのような立体的安定化ブロック、ｎ及びｍはセグメント数を表し、ｎは約１～約５０の範囲の数であり、ｍは約５０～約７００の数である。メタクリル酸対スチレンの組成比は、約５／９５から約３０／７０、より好ましくは約８／９２から約２０／８０の範囲である。これらのコポリマーは、約５，０００～約１００，０００の範囲の分子量を有し、その好ましい範囲は、約１５，０００～約４０，０００である。

【００１０】

本発明の積層型光導電画像形成部材に選択され得るブロックコポリマーの特定的な例は、スチレン／メタクリル酸、より詳細にはポリスチレン／ポリ（メタクリル酸）を含み、それらは好ましくは、具体例において約９，０００～約６０，０００のMw と、約８，０００～約５０，０００のMn とを有するのが好ましい。ポリ（メタクリル酸）とは別の固着ブロックは、ポリ（アクリル酸）、変性ポリ（グリシジルメタクリレート）、ポリ（４－スチレンスルホン酸）、変性ポリ（アリルメタクリレート）、ポリ（４－ビニル安息香酸）と、ポリ（アリールビニルスルホン）、ポリ（アルキルビニルスルホン）、及びポリ（９－アクリロイルカルバゾール）等の中性極性ブロックとを含む。ポリスチレンとは別の立体的安定化ブロックは、ポリ（メチルメタクリレート）等のポリ（アルキルメタクリレート）、ポリブタジエン、ポリ（ジエン）、ポリ（アルキルスチレン）、ポリ（スチレン－コ－ブタジエン）、及びそのコポリマーを含む。ＡＢブロックコポリマーは、例えば電荷発生層の約１５～約５０容量％又は容量、好ましくは約２０～約４０容量％又は容量のような種々の有効量で選択される。

【００１１】

ブロックコポリマーは、アニオン重合方法により合成できるが、それについてはＳ．Ｋ．バーシュニー（S.K. Varshney ）、Ｚ．ガオ（Z. Gao）、Ｘ．Ｆ．ゾング（X.F. Zhong ）及びＡ．アイセンベルグ（A. Eisenberg ）著の"Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ"２７巻、１０７６～１０８２頁（1994年）で示される方法を参照されたい。メタクリル酸モノ

マーは、アニオン重合により直接重合することができないので、その保護された形としてｔ－ブチルメタクリレートが用いられる。例えば、スチレン－ｂ－（ｔ－ブチルメタクリレート）のアニオン重合は、α－メチルスチレンとｎ－ブチルリチウム（ｎ－ＢｕＬｉ）から生成されたα－メチルスチリルアニオンによるスチレンモノマーの開始により、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）のような溶媒中にリチウムクロライドの存在する中で、約－３０℃～約－５０℃の温度で達成できる。反応は本質的に一瞬のうちに起こり、（モノマーの総重量）対（開始剤のモル数）の比から容易に計算され、本明細書中で示される分子量を有するポリスチレン安定化ブロックが得られる。リビングポリスチリルアニオンは次いで、一単位のジフェニルエチレンでキャップされ、アルキルメタクリレートに対してより立体障害のある開始剤が提供される。得られたジフェニルエチレンアニオンはさらに、ｔ－ブチルメタクリレートと反応され、所望の固着ブロックの先駆物質が得られる。反応は少量のメタノールにより停止され、１０倍過剰のメタノール中に沈殿される。濾過及び真空乾燥の後、ブロックコポリマーは、例えば９６％の収率で白い粉末として得られる。１つの典型的なポリスチレン／ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）ブロックコポリマーは、^{1}Ｈ　ＮＭＲで測定して１２モル％のポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）と８８モル％のスチレンを含み、ＧＰＣで測定して２８，０００の重量平均分子量を有する。次いでポリ（スチレン）－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）コポリマーは触媒量のｐ－トルエンスルホン酸モノヒドレートと共にトルエン中で還流されると、ｔ－ブチルエステルが本質上１００％の加水分解されて、所望のポリ（スチレン）－ｂ－ポリ（メタクリル酸）が提供される。この材料はメタノール中に沈殿されることによりトルエン溶液から単離される。例えば約１．２未満、より詳細には約１．１０から１．４の分子量分布（M_w ／M_n）のように狭い多分散性を有するコポリマーを得ることができる。コポリマーの組成及び分子量は、反応に使用されるモノマーの重量と（α－メチルスチリルアニオン）対（スチレン及びｔ－ブチルメタクリレート）モノマーの化学量論的比率とにより制御され、決定できる。

【００１２】

本明細書中に示されるバインダと該バインダ中に分散されるＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン等の電荷発生顔料とを有する、種々の異なった積層型光応答性画像形成部材を製造することができる。従って、具体例の積層型光応答性画像形成部材は、支持基体、電荷輸送層、特にアリールアミン正孔輸送層、及びその間に位置される電荷発生層を含み、この電荷発生層は本明細書中に示されるブロックコポリマー中に分散されたＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含む。本発明の他の具体例は、正に帯電される積層型光応答性画像形成部材に関し、これは支持基体、電荷輸送層、特にアリールアミン正孔輸送層、及びトップオーバーコーティング（表面処理塗）層として、本明細書中に示されるブロックコポリマー中に分散されたＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含む。更に、本発明に従って、負に帯電される、改良された光応答性画像形成部材が提供され、これは、支持基体、例えば約２００～約５００Å、好ましくは約３５０Åの薄いシランアンダーコート層、例えば約５００Åの厚さの薄い接着層、本明細書中に示されるブロックコポリマー中に分散されたＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン電荷発生体、及びトップ層としてポリカーボネートのようなポリマー樹脂バインダ中に分散されたアリールアミン正孔輸送分子を含む。

【００１３】

本発明の画像形成部材は、様々な静電写真画像形成及び印刷システム、特にゼログラフィック方法として従来より知られているシステムに有用である。特に、本発明の画像形成部材は、Ｖ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が約６５０～約９００ｎｍ、好ましくは約６５０～８００ｎｍの波長の光を吸収するゼログラフィック画像形成方法に有用である。これらの周知の方法において、静電潜像は先ず画像形成部材上に形成され、次に現像され、その後画像は適切な基体に転写される。本発明のＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン電荷発生顔料を用いる画像形成部材は高い感光度を示し、約７００～８００ｎｍの単色光線に露光した場合でさえ、一般的に約２．０ｅｒｇ／ｃｍ^{2} 以下の$E_{1/2}$ を有す

る。更に、本発明の画像形成部材を、典型的に波長６６０～約８３０ｎｍで機能するレーザダイオード光源及び発光ダイオード（ＬＥＤ）アレイを有する電子印刷方法に選択できる。

【００１４】

本発明の負に帯電される１つの光応答性画像形成部材は；支持基体と；例えばグッドイヤーケミカル(Goodyear Chemical) 社より入手できるポリエステル４９，０００等を含む接着層と；例えば２８，０００のMw 及び約１．１３の狭いMw ／Mn を有するポリスチレン－ブロック－ポリ（メタクリル酸）コポリマーバインダ中に分散されたＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む電荷発生層と；その上に、ポリカーボネートバインダ中に分散されたＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ビフェニル－４，４'－ジアミンを含む正孔輸送層と；を上記示した順で含む。正に帯電される光応答性画像形成部材は；基体と；その上に、ポリカーボネートバインダ中に分散されたＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ビフェニル－４，４'－ジアミンを含む電荷輸送層と；ポリスチレン－ブロック－ポリ（メタクリル酸）コポリマーバインダ中に分散されたＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む最上部電荷発生層と；を含み、該コポリマーは例えば２８，０００のMw と約１．１～約１．４の狭いMw ／Mn を有する。

【００１５】

本発明の画像形成部材に選択される基体層の例は、不透明でも略透明でもよく、必要な機械的特性を有する任意の適切な材料を含むことが可能である。従って基体は；商業的に入手可能なポリマーであるマイラー（MYLAR 、商標名）、チタンを含むマイラー（MYLAR 、商標名）のような無機又は有機ポリマー材料を含む絶縁性材料の層；又は、インジウム錫酸化物若しくはその上に配置されたアルミニウムのような半導体表面層を有する有機又は無機材料の層；又は、アルミニウム、クロム、ニッケル、若しくは真鍮等を含む導電性材料の層；を含み得る。

【００１６】

基体層の厚さは経済的な理由を含む多くの要因に依存するので、この層は、例えば３，０００μｍを超える実質厚み、又はシステムに悪影響が及ぼされなければ最小の厚さを有することが可能である。１つの具体例では、基体層の厚さは約７５～約３００μｍである。

【００１７】

さらに画像形成部材に関して説明すると、電荷発生層は、本発明のジブロックコポリマー中に分散されたＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含むことが好ましい。一般に、電荷発生層の厚さは、他の層の厚さと電荷発生層中に含まれる電荷発生顔料の量を含めて、多くの要因に依存する。従って電荷発生層は、好ましくはジヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む電荷発生組成物が約５～約９５容量％の量で存在する場合に、約０．０５μｍ～約１０μｍの厚さとなることができる。

【００１８】

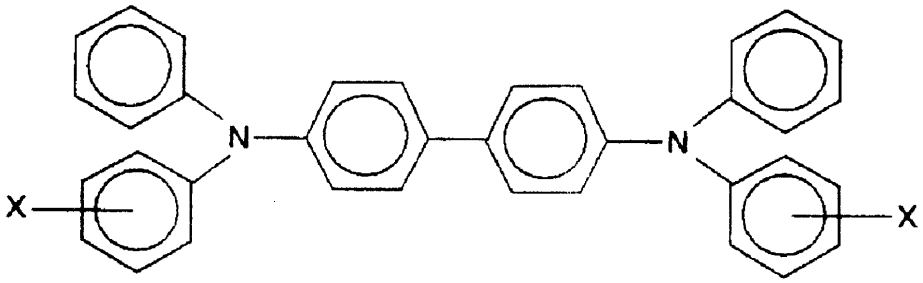
通常、支持基体と接触する接着剤として、ポリエステル、ポリアミド、ポリ（ビニルブチラール）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリウレタン、及びポリアクリロニトリルを含む様々な周知の物質を選択することができる。この層は、厚みが約０．００１～約１μｍである。必要に応じて、この層は導電性及び非導電性の粒子、例えば酸化亜鉛、二酸化チタン、窒化ケイ素、カーボンブラック等を含み、例えば本発明の具体例において、所望の電気及び光学特性を提供することができる。

【００１９】

電荷輸送層、好ましくは正孔輸送層に選択されるアリールアミン類は、一般的には厚みが約５～約７５μｍ、好ましくは厚みが約１０～約４０μｍであり、これは高絶縁性及び透明なポリマーバインダ中に分散された下記式の分子を含む。

【００２０】

【化１】



【００２１】
式中、Ｘはアルキル基又はハロゲンであり、特にＣｌ及びCH_3から成る群から選択されたこれらの置換基である。
【００２２】
特定的なアリールアミンの例は、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（アルキルフェニル）－１，１－ビフェニル－４，４'－ジアミン（ここでアルキルはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等からなる群から選択される）と、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（ハロフェニル）－１，１'－ビフェニル－４，４'－ジアミン（ここでハロ置換基は好ましくはクロロ置換基である）である。他の公知の電荷輸送層分子を選択することもでき、それについては、例えば米国特許第４，９２１，７７３号及び第４，４６４，４５０号を参照されたい。
【００２３】
輸送層に対する高絶縁性及び透明のポリマーバインダ材料の例は、米国特許第３，１２１，００６号で述べられたような材料を含む。ポリマーバインダ材料の特定的な例は、ポリカーボネート、アクリレートポリマー、ビニルポリマー、セルロースポリマー、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン、及びエポキシ、並びにそれらのブロック、ランダム又は交互コポリマーを含む。好適な電気的不活性バインダは、約２０，０００～約１００，０００の分子量、特に好ましくは約５０，０００～約１００，０００の分子量を有するポリカーボネート樹脂を含む。一般に輸送層は、約１０～約７５重量％、好ましくは約３５～約５０重量％の電荷輸送材料を含む。
【００２４】
また本発明の範囲には、本明細書中で示される光応答デバイスを用いる画像形成及び印刷方法が含まれる。これらの方法は概して、画像形成部材上で静電潜像が形成され、その後該画像がトナー組成物（米国特許第４，５６０，６３５号、第４，２９８，６９７号、及び第４，３３８，３９０号を参照のこと）により現像され、この現像画像が適切な基体に転写され、転写された画像が基体に永久的に固着されることを含む。デバイスが印刷モードで使用される状況では、画像形成方法は、露光ステップをレーザデバイス又は画像形成バー（image bar ）により行うことができることを除いて、上と同じステップを含む。
【００２５】
画像形成部材のゼログラフィック電気特性は、本明細書において示されるように、電位計に取り付けられた容量結合されたプローブで測定した表面電位が約－８００Ｖという初期値V_oに達するまで、コロナ放電源でその表面を静電的に帯電することを含む周知の手段で決定され得る。暗所に０．５秒間放置後、帯電部材はV_{ddp}、即ち暗現像電位(dark development potential)という表面電位を得た。次に各部材を、ＸＢＯ１５０ワットバルブを有するフィルターされたキセノンランプからの光に露光することにより、表面電位をV_{bg}値、即ちバックグラウンド電位(background potential)まで低減する光放電を誘導する。光放電率は、１００×（V_{ddp}－V_{bg}）／V_{ddp}（％）で計算される。露光された光の所望の波長及びエネルギーは、ランプの前に配されるフィルターのタイプにより決定された。単色光の感光度は、狭いバンドパスフィルタを用いて決定された。画像形成部材の感光度は、一般的に暗現像電位から５０％の光放電を得るために必要とされる$E_{1/2}$とし

て示される露光エネルギーの量（ｅｒｇ／ｃｍ^2）として提供される。感光度が高くなればなるほど、$E_{1/2}$の値は小さくなる。

【００２６】

【実施例】

ジブロックコポリマーの合成

［一般的実験］

全ての注入器及び注入器針をオーブン中で１２５℃にて乾燥し、塩化カルシウムを含むデシケーター中で冷却した。テトラヒドロフランを乾燥し、アルゴン雰囲気下でナトリウム／ベンゾフェノンの存在下で蒸留した。スチレン、α－メチルスチレン、４－ビニルピリジン、４－（ジメチルアミノメチル）スチレン、及び１，１－ジフェニルエチレンを水素化ナトリウムの存在下で真空蒸留し、アルゴンブランケット下で貯蔵した。ｔ－ブチルメタクリレート及びｔ－ブチルアクリレートを水素化カルシウムの存在下で真空蒸留し、その後トリエチルアルミニウムの存在下で真空蒸留し、アルゴンブラケット下で貯蔵した。アルドリッチケミカル（Aldrich Chemical）社から入手したシクロヘキサン中のｎ－ブチルリチウムを使用し、使用する直前にジフェニル酢酸で滴定した。０．５リットルケトルを取り付けられたＢｕｃｈｉ型１オートクレーブを用いて全ての反応を行った。反応ケトルをアルゴンガスでフラッシュし、ｎ－ブチルリチウムの溶液を用いて乾燥した。コポリマーの合成を通じて、反応ケトル中でアルゴンの正圧を維持した。

【００２７】

［実施例Ｉ］

ポリスチレン－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）コポリマーの製造：

（ｉ）ポリスチレン－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）コポリマーの製造：

反応ケトルに乾燥テトラヒドロフラン（２００ml）とリチウムクロライド（７５０mg、１７．７mmol）を添加し、その後－５０℃の浴温に冷却した。ｎ－ブチルリチウム（１．８ml、３．３３mmol）をテトラヒドロフラン（１０ml）中のα－メチルスチレン（０．５２ml、４．０mmol）に滴下方法で添加することにより、開始剤溶液を別のポット中で製造した。遅延を生じることなく、一部のディープレッドの開始剤溶液（８．１ml、２．２mmol）を反応ケトルに移し、その後スチレンモノマー（２８．５ｇ、２７３mmol）を加えた。即座に、レッドからオレンジに色が変化した。１５分後、１，１－ジフェニルエチレン（０．５ｇ、２．８mmol）を添加し、血赤色の溶液を得た。もう１５分後、ｔ－ブチルメタクリレートモノマー（５．４ｇ、３８mmol）を加え、非常に薄い黄色の溶液を得た。浴温を１時間－５０℃に維持し、次いで反応をメタノール（０．５ml）で停止した。ブロックコポリマーを２リットルのメタノール中に沈殿させることにより単離した。生成物を濾過により収集し、真空オーブン中で６０℃にて一定の重量になるまで乾燥すると、９６％の収率が提供された。

【００２８】

（ii）ポリスチレン－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）コポリマーのポリスチレン－ｂ－ポリ（メタクリル酸）コポリマーへの転化

ポリスチレン－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）コポリマー（５ｇ）をトルエン（１００ml）中に溶解した。次にｐ－トルエンスルホン酸モノヒドレート（１２５mg、２．５重量％）を添加し、得られた混合物を５時間還流温度で加熱した。１リットルのメタノール中に該混合物を沈殿させることにより、メタクリル酸含有コポリマーを単離した。

【００２９】

（iii）ポリスチレン－ｂ－ポリ（メタクリル酸）コポリマーの特徴づけ：

ポリ（メタクリル酸）とポリスチレンの含量は^{1}H及び^{13}Ｃ　ＮＭＲにより簡便に同定し、Ｍｎ及びＭｗはＧＰＣによりポリスチレン標準物に対して決定した。上記コポリマーでは、メタクリル酸とスチレンの含量はそれぞれ、１２モル％と８８モル％であった。ポリスチレン－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）コポリマーはＭｎ＝２４，９９４、Ｍｗ＝２８，０９１を有し、これは１．１２の非常に狭い多分散性が得られたことを示している。ｔ－ブチルエステルのカルボン酸への加水分解の後、Ｍｗは２４，２００まで低

減された。
【００３０】
［実施例II］
ポリスチレン－ｂ－ポリ（アクリル酸）コポリマーの製造及び特徴づけ：
ポリスチレン－ｂ－ポリ（アクリル酸）コポリマーの合成及び特徴づけの手順を、類似したメタクリル酸を含有する材料の上記手順と同じとした。より詳細には、実施例IIのポリスチレンｂ－ポリ（アクリル酸）コポリマーは１２モル％のポリ（アクリル酸）と８８モル％のポリスチレンを含み、２２，３００のMw を有する。
【００３１】
［対照例III ］
対照例III はＰＶＢ（ＢＭＳ、商標名）と称される、商業的に入手できるポリビニルブチラールバインダ樹脂を使用する。上述の材料の合成の前に、これを新たなバインダポリマーが評価される基準とした。
【００３２】
［比較例IV］
ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ビニルピリジン）コポリマーの製造及び特徴づけ：
ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ビニルピリジン）コポリマーの合成及び特徴づけの手順は、２つのことを除いて、上述したポリスチレン－ｂ－ポリ（ｔ－ブチルメタクリレート）の手順と同じとした。リチウムクロライド及び１，１－ジフェニルエチレンは重合を成功させるのに必要でないので、それらは省略した。より詳細には、比較例IVのコポリマーは、１１モル％のポリ（４－ビニルピリジン）と８９モル％のポリスチレンを含み、２３，８００のMw を有する。
【００３３】
［比較例Ｖ］
ポリスチレン－ｂ－ポリ［４－（ジメチルアミノメチル）スチレン］コポリマーの製造及び特徴づけ：
ポリスチレン－ｂ－ポリ［４－（ジメチルアミノメチル）スチレン］コポリマーの合成及び特徴づけの手順は、４－ビニルピリジンを含有する材料に対して比較例IVで上述した手順と同じとした。より詳細には、比較例Ｖのポリスチレン－ｂ－ポリ［４－（ジメチルアミノメチル）スチレン］コポリマーは１０モル％のポリ［４－（ジメチルアミノメチル）スチレン］と９０モル％のポリスチレンを含み、１０，１００のMw を有する。
【００３４】
Ｖ型ガリウムフタロシアニンの合成
反応系中(in situ) ガリウムクロライドとナトリウムメトキサイドから得られたガリウムメトキサイドを用いるアルコキシ橋かけガリウムフタロシアニン二量体合成：
１リットルの丸底フラスコに、$GaCl_3$ ２５ｇ及びトルエン３００mlを添加し、その混合物を１０分間攪拌して溶液を形成した。次に、４０℃未満にこの内容物を保つために、フラスコを氷浴（アイスバス）で冷却しながら、２５重量％ナトリウムメトキサイド溶液（メタノール中）９８mlを添加した。次に、エチレングリコール２５０ml及びｏ－フタロジニトリル７２．８ｇを添加した。メタノール及びトルエンを７０～１３５℃で加熱しながら３０分にわたって敏速に留去した。それからフタロシアニンの合成を、１９５℃で４．５時間加熱することによって行った。アルコキシ橋かけガリウムフタロシアニン二量体を１２０℃で濾過によって単離した。次に、生成物をＤＭＦ４００mlにより１００℃で１時間洗浄して、濾過した。次に生成物を脱イオン水６００mlにより６０℃で１時間洗浄し、濾過した。次いで生成物をメタノール６００mlにより２５℃で１時間洗浄して、濾過した。生成物を６０℃で１８時間真空乾燥させた。アルコキシ橋かけガリウムフタロシアニン二量体、１，２－ジ（オキソガリウムフタロシアニニル）エタンをダークブルーの固体として７７％の収率で単離した。この二量体生成物は、元素分析、赤外分光法、^1H ＮＭＲ分光法、及びＸ線粉末回折によって特徴付けられた。元素分析は、わずか０．１０％塩素の存在を示した。赤外分光法は、５７３、６１１、６３６、７３１、７５６、７７

５、８７４、８９７、９６２、９９９、１０６９、１０８８、１１２５、１１６５、１２８９、１３３７、１４２４、１４６６、１５０３、１６１１、２５６９、２６０７、２６４８、２８６４、２９５０、及び３０４５ｃｍ$^{-1}$に主ピークを示し；^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光法（ＴＦＡ－ｄ／ＣＤＣｌ$_{3}$溶液、１：１ｖ／ｖ、テトラメチルシラン基準物質）は、（δ、ｐｐｍ±０．０１ｐｐｍ）４．００（４Ｈ）、８．５４（１６Ｈ）、及び９．６２（１６Ｈ）にピークを示し；Ｘ線粉末回折パターンは、６．７、８．９、１２．８、１３．９、１５．７、１６．６、２１．２、２５．３、２５．９、及び２８．３のブラッグ角（２θ±０．２°）にピークを示し、６．７度２θに最高ピークを有する。

【００３５】

アルコキシ橋かけガリウムフタロシアニンのヒドロキシガリウムフタロシアニン（Ｉ型）への加水分解：

上記アルコキシ橋かけガリウムフタロシアニンのヒドロキシガリウムフタロシアニンへの加水分解を以下のように行った。硫酸（９４～９６％、１２５ｇ）を１２５mlの三角フラスコ内で４０℃まで加熱して、次に、５ｇのクロロガリウムフタロシアニンを添加した。該固体の添加は約１５分間で完了した。その間に、溶液の温度は約４８℃まで上昇した。次にこの酸性溶液を４０℃で２時間攪拌し、その後でそれを、濃縮（～３０％）水酸化アンモニウム（２６５ml）と、５℃未満の温度に冷却された脱イオン水（４３５ml）とを含む混合物に、滴下方法によって添加した。この溶解されたフタロシアニンの添加を約３０分間で完了した。その間に溶液の温度は約４０℃に上昇した。次に再沈殿したフタロシアニンを冷却浴から取り出し、室温で１時間攪拌した。次に得られたフタロシアニンをワットマン(Whatman) ９３４－ＡＨグレードガラス繊維フィルタを取り付けた磁性漏斗を介して濾過した。得られたブルー固体を新しい脱イオン水中に、室温で１時間攪拌することにより再び分散させて、先程のように濾過した。この工程を少なくとも３回、濾液の導電性が＜２０μＳとなるまで繰り返した。フィルタケークを５０℃で一晩オーブン乾燥し、赤外分光法及びＸ線粉末回折で同定されたＩ型ＨＯＧａＰｃ４．７５ｇ（９５％）を得た。赤外分光法は、５０７、５７３、６２９、７２９、７５６、７７２、８７４、８９８、９５６、９８４、１０９２、１１２１、１１６５、１１８８、１２９０、１３３９、１４２４、１４６８、１５０３、１５８８、１６１１、１７５７、１８３５、１９５１、２０９９、２２０７、２２８０、２３８４、２４２５、２５７０、２６０８、２６５２、２７８０、２８１９、２８５３、２９０７、２９５１、３０４９、及び３４７９（ブロード）ｃｍ$^{-1}$に主ピークを示し；Ｘ線粉末回折パターンは、６．８、１３．０、１６．５、２１．０、２６．３、及び２９．５のブラッグ角にピークを、そして６．８度２θ（２θ±０．２°）に最高ピークを有した。

【００３６】

Ｉ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンのＶ型ヒドロキシガリウムフタロシアニンへの転化：

上記Ｉ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を、以下のようにＶ型ＨＯＧａＰｃへ転化した。Ｉ型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料（３．０ｇ）を、ガラスビーズ（直径０．２５インチ）６０ｇを含む６０mlのガラス瓶中のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２５mlへ添加した。瓶をシールしてボールミル上に一晩（１８時間）置いた。得られた固体を、ワットマンＧＦ／Ｆグレードガラス繊維フィルタを取り付けた磁性漏斗を介して濾過により単離し、アセトンのいくつかの２５ml部を用いてフィルタ内で洗浄した。濾過されたウェットケークを５０℃で一晩オーブン乾燥し、赤外分光法及びＸ線粉末回折によって同定されたＶ型ＨＯＧａＰｃ２．８ｇを提供した。赤外分光法は、５０７、５７１、６３１、７３３、７５６、７７３、８９７、９６５、１０６７、１０８４、１１２１、１１４６、１１６５、１２９１、１３３７、１４２５、１４６８、１５０３、１５８８、１６０９、１７５７、１８４８、１９２５、２０９９、２２０５、２２７６、２３８４、２４２５、２５７２、２６１３、２６５３、２７８０、２８６１、２９０９、２９５６、３０５７及び３４９９（ブロード）ｃｍ$^{-1}$に主ピークを示し；Ｘ線粉末回折パターンは、７．４、９．８、１２．４、１２．９、１６．２、１８．４、２１．９、２３．９、２５．０

、及び２８．１のブラッグ角にピークを示し、７．４°２θ（２θ±０．２°）に最高ピークを有した。

【００３７】

デバイスの製造及び評価：

上記実施例の樹脂バインダ中に分散された上述のヒドロキシガリウムフタロシアニンＶ型は、以下のように製造されるデバイス１～１５（表１及び表２参照）を含む積層型光導電性画像形成部材に対する電荷発生層として選択できる。７５μｍのチタン含有マイラー（ＭＹＬＡＲ、商標名）基体を、厚み０．１μｍのシラン層（γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン）層でコーティングし、その後、その上に厚み０．１μｍのポリエステル接着層をコーティングした。０．８㎜ガラスビーズ７０ｇを含む６０mlガラスジャー中のクロロベンゼン（２３ml）中で、ＨＯＧａＰｃ０．５０ｇと、上記のように製造されたコポリマー、例えば２４，２００のMw を有するポリスチレン－ブロック－ポリ（メタクリル酸）０．２６ｇとを混合することにより、ヒドロキシガリウムフタロシアニン（ＨＯＧａＰｃ）Ｖ型の分散体を製造した。得られた分散体をペイントシェーカーで２時間振盪させ、次にそれを前記接着剤／シラン層上にＮｏ．６線巻アプリケータを使用してコーティングした。形成されたＨＯＧａＰｃＶ型電荷発生層を１００℃で１０分間乾燥したところ、最終厚みが約０．２０μｍとなった。

【００３８】

ジクロロメタン７２ｇ中にＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ビフェニル－４，４'－ジアミン６．３４ｇとポリカーボネート６．３４ｇとを溶解することによって、正孔輸送層溶液を製造した。この溶液を、１０mil のフィルムアプリケータを使用して、ＨＯＧａＰｃＶ型発生層上にコーティングした。こうして得られた電荷輸送層を、１１５℃で６０分間乾燥すると、約２７μｍの最終厚みが得られた。

【００３９】

サイクル試験では、デバイス又は画像形成部材を、コロトロンで約－８００Ｖに帯電した。該デバイス又は画像形成部材を約７ｅｒｇ／ｃｍ^2 の強度を有する７７５ｎｍの光で露光し、約６０ｅｒｇ／ｃｍ^2 の白色光で消去した。試験を１０，０００サイクル行う間に、暗現像（V_{ddp} ）及びバックグラウンド（V_{bg}）電位を測定し、記録した。制御された環境チャンバ中に用意されたドラムに該デバイスを取り付けた。サイクル試験中、チャンバを２０℃、４０％ＲＨで操作する。サイクル試験後に、暗現像電位ΔV_{ddp} とバックグランド電位ΔV_{bg}の変化を決定する。サイクル試験を完了した後、デバイスを暗くしたドラムスキャナ中に約２０時間放置した。デバイスをコロトロンで約－８００Ｖに帯電した後、デバイスを約３ｅｒｇ／ｃｍ^2 の強度を有する７７５ｎｍの光で露光し、約２００ｅｒｇ／ｃｍ^2 の白色光で消去した。試験を５，０００サイクル行う間に、暗現像及びバックグランド電位を測定し、記録した。標準試験と比較して、この第２番目の試験で使用される著しく高い消去光の強度は、電荷発生体材料中のサイクルダウン（暗現像電位の減少）を促進し、こうして応力試験を検討する。

【００４０】

電位計に取り付けられた容量結合されたプローブによって測定された表面電位が－８００Ｖという初期暗値V_0 に達するまで、コロナ放電源によりその表面を静電的に帯電させることによって、上記のように製造された光応答性画像形成部材のゼログラフィック電気特性を決定した。暗所に０．５秒間放置した後、帯電部材は表面電位V_{ddp} 、即ち暗現像電位(dark development potential)に達した。次に部材をキセノンランプからのフィルター光に露光した。光放電の影響によるV_{ddp} からバックグラウンド電位V_{bg}への表面電位の低下が観察された。Ｖ／秒の暗減衰を（V_0 －V_{ddp} ）／０．５として計算した。光放電率は、１００×（V_{ddp} －V_{bg}）／V_{ddp} （％）として計算した。半分の露光エネルギー（即ち$E_{1/2}$ は、V_{ddp} をその初期値の半分に減少させる露光エネルギーの量である）を決定した。選ばれた光の波長は７８０ｎｍであった。

【００４１】

結果及びその説明：

バインダ生成層のフィルム品質、時間の経過に伴うヒドロキシガリウムフタロシアニン分散体の沈降傾向、及び受光体デバイスの電気的性能により、デバイスを評価した。乾燥ＢＧＬフィルムの質を決定するために、マイラー基体上に分散体をコーティングし、目視と顕微鏡の両方により観察した。目視による観察では、全体的なフィルムの均質性と様相（例えば滑らかであるのか、あるいはオレンジの皮のようであるのか）がわかり、顕微鏡による観察は、フィルムが連続的であるのか、又は空隙、縞、及び凝集等の欠陥が含まれるのかどうかを示した。フィルムは、上記欠陥がなければ許容可能若しくは良好と見なした。２枚のガラスのスライド間の小さい間隙（～１ミル）を通して分散体を流す毛管流動技術を用いて分散体の質を測定した。この流動を顕微鏡を用いて観察し、分散体に凝集物がなく、分散体が上記スライドの端まで流れる場合に「良好」と分類する。分散体を揺らすことのないように放置し、規則的な時間の間隔（日数、月数）で沈殿物を調査することにより、分散体の安定性を測定した。分散体の安定性は、数カ月間沈殿物がない試料に対して優良と見なし、４８時間以内に沈降した場合にはＰＶＢ（ＢＭＳ、商標名）対照試料と同等と見なした。さらに、ＢＧＬ中でバインダポリマーとしてこの分散剤を使用しても、例えば感度、暗減衰、残留電圧、及び８００Ｖへの帯電力等の受光体の電気的特性を低下させないことが不可欠である。

【００４２】

デバイス１１（表１及び表２参照）は、クロロベンゼン中の、商業的に入手可能なポリビニルブチラール樹脂でコーティングされた。ヒドロキシガリウムフタロシアニンに対する電荷発生体バインダとしてのこのデバイスの性能は優良であったので、該デバイスを主に対照デバイスとして使用した。デバイス１１は非常に良好な電気的性能と許容可能なフィルム品質を示すが、ＰＶＢ（ＢＭＳ、商標名）中のヒドロキシガリウムフタロシアニンの分散はかなり不安定であり、２日未満で沈降する。

【００４３】

米国特許第５，３８４，２２３号で述べられたタイプのポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ビニルピリジン）を使用する比較例IVは、対照例III に類似した結果を提供する。しかしながら、比較例IVのデバイスは、コーティング欠陥数及び環境的な安定性に関してＰＶＢ（ＢＭＳ）デバイスより優れていると判断される。

【００４４】

実施例Ｉ及びIIではそれぞれ、ポリ（メタクリル酸）及びポリ（アクリル酸）の酸性固着基を含むジブロックコポリマーを使用した。得られるヒドロキシガリウムフタロシアニン分散体の安定性は溶媒に依存し、塩素化溶媒は、デバイス１及び２、並びにデバイス６及び７（表２参照）により実証されるように、優れた安定性を提供する。トルエンの分散体は中間的な安定性（１～２カ月）を提供し、一方ブチルアセテート及びテトラヒドロフランは比較的不安定な分散（２～４日）を提供する。塩素化溶媒中の分散体は、この試験の継続する５か月もの間、安定していた。さらに、表１及び表３で示されるように受光体の電気的性能又はサイクル安定性の低下もない。

【００４５】

ポリスチレン－ｂ－ポリ［４－（ジメチルアミノメチル）スチレン］を含有する比較例Ｖは、不良なフィルム品質を提供し、顕微鏡による試験では空隙が存在し、また残留電圧が５０～６０Ｖの範囲であるという許容不可能な放電特性が示された。

【００４６】

非効率的な粉砕又は再凝集による大きな顔料粒子（＞１μｍ）は、コーティングの欠陥となり、その後印刷欠陥として表面に現れるため、望ましくない。好ましくは、顔料粒子のサイズは０．１μｍ未満であるべきである。コーティングの分散がより安定すればするほど、均質的なバインダ生成体層が得られやすくなる。従って、一旦形成された分散体は、コーティングを完成させるために沈降及び凝集に対して安定した状態を保つことが重量である。ヒドロキシガリウムフタロシアニンに対するバインダ／分散剤としての本発明のブロックコポリマーを含むコーティング分散体は、優れた安定性を示した。特に、実施例

Ｉ及び実施例IIで示されたようなポリ（アクリル酸）又はポリ（メタクリル酸）を有するポリスチレンのブロックコポリマーは、溶媒を正しく選択すれば優良な選択であることが判明した。クロロベンゼン、ジクロロメタン、及びジクロロエタン等の塩素化溶媒は優れた分散体を提供し、トルエンが提供した、分散体安定性における向上度は幾分小さいものであったが、それでも、対照バインダ樹脂を含む対照例III と従来技術のポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ビニルピリジン）コポリマーを含有する比較例IVよりも、大きく向上している。特に、デバイス１、２、３、６、７、及び８は、フィルム品質、分散の安定性、及び電気的性能の３つの基準を満足する最適な実例である。従来技術の比較例IV（デバイス１２及び１３）に比べて、分散の安定性における改良は、本発明を用いた場合に示される。

【００４７】

【表１】

Ｐ／Ｒデバイス電気的性能

例 NO.	溶媒	デバイス No.	暗減衰 (V/s)	S (V·cm²/erg)	$E_{1/2}$ (ergs/cm²)	V_{res} (-V)	コロトロン電圧 (kV)	V_{ddp} (V)
実施例Ｉ	クロロベンゼン	1	11.6	291	1.51	2.2	-5.16	809
実施例Ｉ	ジクロロメタン	2	16.2	283	1.55	3.2	-5.23	812
実施例Ｉ	トルエン	3	13.1	259	1.58	2.2	-5.22	809
実施例Ｉ	THF	4	17.7	235	1.96	7.2	-5.29	813
実施例Ｉ	ブチルアセテート	5	11.4	281	1.58	6.1	-5.22	809
実施例II	クロロベンゼン	6	4.8	269	1.61	0.12	-5.21	805
実施例II	ジクロロメタン	7	10.0	244	1.74	3.1	-5.13	805
実施例II	トルエン	8	8.8	281	1.52	0.13	-5.20	806
実施例II	THF	9	45	248	1.76	10.2	-5.36	830
実施例II	ブチルアセテート	10	21	291	1.53	7.2	-5.20	812
対照例III	クロロベンゼン	11	8.0	286	1.69	6.2	-5.40	806
比較例IV	クロロベンゼン	12	6.4	266	1.61	13.3	-5.47	804
比較例IV	トルエン	13	23	267	1.67	10.2	-5.55	808
比較例Ｖ	クロロベンゼン	14	0.8	245	1.83	51	-5.20	802
比較例Ｖ	トルエン	15	1.6	204	2.40	60	-5.17	805

【００４８】

【表２】

ヒドロキシガリウムフタロシアニン／バインダ樹脂分散安定性及びフィルム品質

例 NO.	デバイス No.	溶媒	分散体品質	沈降までの時間	フィルム品質	
					目視	顕微鏡
実施例 I	1	クロロベンゼン	良	＞5ヶ月	良	良
実施例 I	2	ジクロロメタン	良	＞5ヶ月	良	良
実施例 I	3	トルエン	良	4週間	良	良
実施例 I	4	THF	不良	48時間	不良	不良
実施例 I	5	ブチルアセテート	不良	48時間	良	良
実施例II	6	クロロベンゼン	良	＞3ヶ月	良	良
実施例II	7	ジクロロメタン	良	＞3ヶ月	良	良
実施例II	8	トルエン	良	＞2ヶ月	良	良
実施例II	9	THF	良	4日	良	良
実施例II	10	ブチルアセテート	良	4日	良	良
対照例III	11	クロロベンゼン	不良	48時間	良	良
比較例IV	12	クロロベンゼン	不良	48時間	良	良
比較例IV	13	トルエン	不良	48時間	良	良
比較例V	14	クロロベンゼン	不良		良	不良
比較例V	15	トルエン	不良		不良	不良

【００４９】
【表３】

ゼログラフィックサイクル評価

例No.	１０Ｋサイクル試験			５Ｋサイクル応力試験		
	ΔV_{ddp}	ΔV_{res}	V_{res}	ΔV_{ddp}	ΔV_{res}	V_{res}
実施例 I	-14	13	7	-28	2	4
対照例III	-23	1	26	-40	2	17

フロントページの続き

(72)発明者 チャールズ ジー. アレン
カナダ国 エル0アール 2エイチ5 オンタリオ州 ウォーターダウン ヒースフィールド クレセント 8
(72)発明者 トレボー アイ. マーティン
カナダ国 エル7エル 2アール8 オンタリオ州バーリントン シャノン クレセント 502
(72)発明者 ゴードン ケー. ハマー
カナダ国 エル5エル 2ピー4 オンタリオ州 ミシサウガ サウス ミルウェイ ナンバー1－2280
(72)発明者 チェン－クオ スィアオ
カナダ国 エル5エル 4ワイ3 オンタリオ州 ミシサウガ ガースウッド ロード 3106
(72)発明者 ギウセッパ バラニ
カナダ国 エル5エル 2ケー3 オンタリオ州 ミシサウガ フォークウェイ ドライブ 2623

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開昭63－293548（JP, A）
特開平07－036201（JP, A）
特開平07－036200（JP, A）
特開平06－348053（JP, A）
特開平06－324502（JP, A）
特開平06－093203（JP, A）
特開平04－317066（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/05
G03G 5/06