(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3562835号
(P3562835)
(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03G 5/05　G03G 5/05 101
G03G 5/06　G03G 5/06 380

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平6-143591
(22)出願日　平成6年6月24日(1994.6.24)
(65)公開番号　特開平7-36200
(43)公開日　平成7年2月7日(1995.2.7)
審査請求日　平成13年6月22日(2001.6.22)
(31)優先権主張番号　084107
(32)優先日　平成5年7月1日(1993.7.1)
(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　エイ．リスタガヴァース
カナダ国　エル６エイチ　４エイ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、A_n-B_mブロック共重合体（ここでＡは定着媒体ブロックを表し、ｎはＡの重合度を表し、Ｂは立体安定化ブロックを表し、ｍはＢの重合度を表す）中に分散された光発生顔料を含む光発生層と、電荷輸送層とを含み、前記ブロック共重合体が８０００～２５０００の数平均分子量を有するポリスチレン／ポリ－４－ビニルピリジン；５～３０％のビニルピリジン及び９５～７０％のスチレンによるスチレン－ｂ－４－ビニルピリジン；又はＡが、ポリ（２－ビニルピリジン）；ポリ（グリシジルメタクリレート）；ポリ［ｐ－（ジメチルアミノメチル）スチレン］；ポリ（アリルメタクリレート）；若しくはポリ（９－アクリロイルカルバゾール）であり、Ｂが、ポリメタクリレート若しくはポリエステルである光導電性画像形成部材。

【請求項２】

支持基体と、A_n-B_mブロック共重合体（ここでＡは定着媒体ブロックを表し、ｎはＡの重合度を表し、Ｂは立体安定化ブロックを表し、ｍはＢの重合度を表す）中に分散された光発生顔料を含む光発生層と、電荷輸送層とを含み、前記ブロック共重合体が１１０００～３５０００の分子量を有するポリスチレン／ポリ－４－ビニルピリジンである光導電性画像形成部材。

【請求項３】

前記光発生層が、ビスベンズイミダゾ（２，１－ａ：１’，２’－ｂ’）アントラ（２，１，９－ｄｅｆ：６，５，１０－ｄ’，ｅ’，ｆ’）ジイソキノリン－６，１１－ジオン

及びビスベンズイミダゾ（２，１－ａ：２’，１’－ａ’）アントラ（２，１，９－ｄｅｆ：６，５，１０－ｄ’，ｅ’，ｆ’）ジイソキノリン－１０，２１－ジオンの混合物を含む請求項１又は２の光導電性画像形成部材。

【請求項４】

ｎが７～５０であり、ｍが７０～８００である請求項１から３のいずれか１項記載の光導電性画像形成部材。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、概して画像形成部材並びに静電写真画像形成及び静電写真印刷方法に関する。より詳しくは、本発明は、特に光発生（ｐｈｏｔｏｇｅｎｅｒａｔｉｎｇ）　顔料用にブロック共重合体分散剤が選択された積層された画像形成部材に関する。本発明の一具体例では、高い電荷受容性、低い暗減衰、約４００～約８００ｎｍの波長域における高い感光度を含む優れたゼログラフィー特性を有する積層光導電性画像形成部材が提供され、これは電子写真特にゼログラフィー画像形成システム及びプリンタへの選択が可能である。本出願の発明の一具体例では、ブロック共重合体例えばＡ－Ｂブロック共重合体例えばポリスチレン／ビニルピリジンブロック共重合体に分散された既知の光発生顔料を含む光導電層と、電荷若しくは正孔輸送層特にアリールアミンを含むものとを有する画像形成部材が提供され、この部材は、選択された光発生顔料に依存して約４００～約８２０ｎｍの波長域の光に敏感である。従って、得られた部材は、例えば、レーザダイオード印刷装置からの約６６０～約７２０ｎｍの照射に応答することができる。本発明の光応答性画像形成部材は、例えば支持基体と電荷輸送層との間に配置された光発生層を含むことができる。

【０００２】

【従来の技術】

光発生層は、感光性顔料例えばベンズイミダゾールペリレン（ＢＺＰ）から構成することができる。米国特許第４，５８７，１８９号参照のこと。支持基体上に光発生層又はバインダ発生層（ＢＧＬ）を効果的に被覆させるために、通常、重合体バインダを被覆に好適な溶媒に溶解し、該溶媒／バインダ混合物中に光発生顔料を分散させる必要がある。しばしばボールミル又は磨砕機中で該混合物の長時間の磨砕を必要とするサブミクロンサイズの顔料粒子が望ましい。効果的でない磨砕又はリフロキュレーション（再凝集）による大きい顔料粒子は、後に印刷欠陥として現れる被覆物の欠陥を起こすために、望ましくない。従って、一度形成された分散物は、最低でも約７～約１４日、安定にしておいて被覆物を完成させることが重要である。例えば、ディップコーティングは、該分散物を数カ月間例えば7ヵ月もの期間、安定にしておく必要がある。ＢＺＰが市販バインダ樹脂例えばポリカーボネート、ポリエステル及びポリビニルカーボネート中に分散される場合、約２４時間以内に沈降又はフロキュレーションがいくらか認められる。

【０００３】

ミリングの前に所定のＡ－Ｂジブロック共重合体を顔料に添加することは、優れた分散性をもたらすことができる。Ｈ．Ｌ．　ジャクバウスカス（Ｊａｋｕｂａｕｓｋａｓ）　、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　Ｔｅｃｈ．，第５８巻、第７３６　号、７１～８２頁、１９８６年を参照のこと。Ａブロックは、顔料表面上の定着媒体（アンカー）として作用し、一方Ｂブロックは表面から広がって立体安定性をもたらす。しかし、これらの型の物質は、得られる光受容体デバイスの感度、暗減衰及びサイクル安定性への悪影響なしに、通常、バインダ発生層（ＢＧＬ）へ組み込まれることができない。本発明のブロック共重合体分散剤は、対照の装置、又はＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）ポリカーボネートバインダ若しくは従来技術の前述の特定ジブロックを有する画像形成部材と比較した場合に、改良された画像形成部材感度及び優れた暗減衰を与える。更に、本発明のブロック共重合体によって、例えばＢＺＰ光受容体の優れたサイクル安定特性は損なわれない。

【０００４】

本発明の画像形成部材によって達成可能な利点には、優れた光発生顔料の分散性、即ち、

Ａ－Ｂブロック共重合体とデザインされるブロック共重合体中の安定分散性が含まれ、ここで、Ａセグメントの長さ及び組成が光発生顔料表面に対してしっかりと結合又は定着することを可能にする一方、Ｂセグメントが分散後に光発生顔料のリフロキュレーションを防ぐための立体安定剤として作用する。より詳細には、本発明のＡ－Ｂブロック共重合体によって生成されたＢＺＰ分散物は、具体例において１年以上例えば１．５年間、安定であり、ここで示されるバインダと比較した場合に、欠陥レベルを実質的に減少した光発生層被覆物を与える。更に、これらのブロック共重合体は分散剤及びバインダの両方としての作用する。或いは、所望すれば、相溶性バインダ樹脂と共に組み合わせて用いられることができる。

【０００５】

ＩＶ型チタニルフタロシアニンとＡ－Ｂブロック共重合体例えばポリスチレン－４－ビニルピリジンとを好適溶媒中で混合することを含む光発生組成物の製造方法が、同時係属米国特許出願（まだ出願番号が付与されていない。Ｄ／９３０９６）に説明されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、優れた暗減衰特性、高い電荷受容値及び電気的安定性を備えることができる積層光反応性画像形成部材を提供することにある。

【０００７】

また、本発明の他の目的は、ブロック共重合体樹脂バインダ中での優れた分散性を備える成分を有する積層画像形成部材を提供することであり、ここで例えば光発生顔料は、例えば１０ヵ月後でさえも沈降しない。沈降は、フロキュレーションによるものならば、ＢＧＬ上に堆積した直径１０ミクロンを超える（＞１０μｍ）の大きな顔料粒子をもたらすことになり、それは、プリント欠陥を起こすことになる。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本具体例では、本発明は、多層画像形成部材に関する。より詳しくは、本発明は、支持基体、光発生層及び電荷輸送層を含む光導電性画像形成部材に関し、ここでは、光発生層用の樹脂バインダが所定のブロック共重合体から構成されている。

【０００９】

具体例において、支持基体と、光発生顔料例えばペリレン（米国特許第４，５８７，１８９号、これを全文援用して本文の記載の一部とする）を含み且つ該顔料が特定のＡ－Ｂブロック共重合体に分散されている光発生層と、これに接触している電荷輸送層とを含む積層光反応性部材が提供される。また、具体例では、選択されたブロック共重合体の製造方法が本発明によって提供される。

【００１０】

ブロック共重合体の例には、式（A_n　－B_m　）のポリスチレン／ポリビニルピリジンが含まれ、ここでＡは定着媒体ブロックであり、Ｂは立体安定化ブロックであり、ｎはＡの重合度例えば７～約５０の数を表し、例えば４－ビニルピリジンであり、ｍはＢの重合度を表し、約７０～約８００の数にすることができ、例えば約５／９５～約３０／７０の範囲、より好ましくは約８／９２～約２０／８０の範囲の４－ビニルピリジン対スチレン組成比を有するスチレンである。これらの共重合体は約５０００～約１０００００の範囲、好ましくは約８０００～約３５０００の範囲の分子量を有する。

【００１１】

積層光導電性画像形成部材に選択され得るブロック共重合体の特定例には、スチレン／４－ビニルピリジン、より詳細にはポリスチレン／ポリ－４－ビニルピリジンが含まれ、これは好ましくは具体例において約１０５００～約３００００のＭｗ及び好ましくは約８０００～約２５０００のＭｎを有する。ポリ（４－ビニルピリジン）の代わる他の定着媒体ブロックには、ポリ（２－ビニルピリジン）、改質ポリ（グリシジルメタクリレート）、ポリ〔ｐ－（ジメチルアミノメチル）スチレン〕、ポリ（Ｎ－エチル－２－ビニルカルバゾール）、改質ポリ（アリルメタクリレート）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（４－ビニ

ルビフェニル）、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）が含まれる。ポリスチレンに代わる他の立体安定化ブロックには、ポリメタクリレート例えばポリメチルメタクリレート、ポリブタジエン、ポリ（スチレン－ブタジエン）共重合体、メタクリレート混合物の共重合体例えばメチルメタクリレート／ブチルメタクリレート共重合体、及びポリエステルが含まれる。ＡＢブロック共重合体は、種々の有効量例えば光発生層の容積の約２０～約５０、好ましくは約３０～約４０容量％の範囲から選択される。

【００１２】

ブロック共重合体は、アニオン重合によって合成できる。Ｋ．イシズ、Ｙ．カシ、Ｔ．フジュトミ、Ｔ．カクライ、Ｍａｋｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．，１８３，３０９０～３１０７（１９８２）に説明されている方法を参照のこと。例えば、スチレン－ｂ－４－ビニルピリジンのアニオン重合は、約－１０～約－５０℃の温度でテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）にような溶媒中において、スチレンモノマーと、α－メチルスチレン及びｎ－ブチルリチウム（ｎ－ＢｕＬｉ）のような化合物から生成されるα－メチルスチリルアニオンとの開始反応によって達成されることができる。反応は、実質的には即時起こり、モノマーの全重量と開始剤のモル数との比から容易に計算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、これは本文に示されている。リビングポリスチリルアニオンは、その後、４－ビニルピリジンモノマーと更に反応して、多分散性が殆どない又は増加していない所望の定着媒体ブロックを生成する。該反応を、メタノールで停止して、脱イオン水中へ直接沈殿させる。ろ過及び真空乾燥後、ブロック共重合体が９６％の収率で白粉末として得られる。ある典型的なスチレン／４－ビニルピリジンブロック共重合体は、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる測定で１０重量％の４－ビニルピリジンと９０重量％のスチレンとを含有し、ＧＰＣによる測定で１５０００の重量平均分子量を有する。狭い多分散性例えば約１．２未満の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を有する共重合体を選択することができる。共重合体の組成及び分子量は、該反応に用いられるモノマーの重量並びに、スチレン及び４－ビニルピリジンモノマーに対するα－メチルスチリルアニオンの化学量論比によって制御され、決定されることができる。例えばスチレン９０ｇが４－ビニルピリジン１０ｇと続いて重合された場合、最終共重合体は１０重量％の４－ビニルピリジンを含有する。１ミリモルの開始剤が１００ｇのモノマーを重合するために用いられる場合、その後、ＧＰＣにより測定された分子量は、１０００００の範囲内となる。

【００１３】

特定の例示された具体例では，光応答性画像形成部材は、（１）支持基体、（２）正孔ブロッキング層、（３）任意的な接着界面層、（４）本文中に説明されるブロック共重合体中に分散された光発生顔料若しくはその混合物を含む光発生層、並びに（５）電荷輸送層を含むことができる。従って、本発明の特定の光応答性デバイスは、導電性支持基体と、これに接した正孔ブロッキング金属酸化物層と、接着層と、シス・トランスペリレン、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニン及び、好ましくは、トランス及びシス異性体を各々、好ましくは５０：５０の混合物として、一般には、約３０～７０のシス及び７０～３０のトランス混合物としてのベンゾイミダゾールペリレン、ビスベンズイミダゾ〔２，１－ａ：２′，１′－ａ′〕アントラ〔２，１，９－ｄｅｆ：６，５，１０－ｄ′，ｅ′，ｆ′〕ジイソキノリン－１０，２１－ジオン並びにビスベンズイミダゾ〔２，１－ａ：１′，２′－ｂ′〕アントラ〔２，１，９－ｄｅｆ：６，５，１０－ｄ′，ｅ′，ｆ′〕ジイソキノリン－６，１１－ジオンを含む光発生層と；所定のジアミンを樹脂状マトリックスに分散して含む最上層としての正孔輸送層と、を含むことができる。光発生層は、正孔輸送層と接する場合に、光発生層によって発生した正孔を輸送させることができる。光導電性装置に選択され得るアリールアミン正孔輸送分子の例には、米国特許第４，２６５，９９０号に説明されているものがあり、これを全て援用して本文の記載の一部とする。また、電荷輸送分子の例は、米国特許第４，９２１，７７３号及び本文中に言及されている特許に説明されており、前述の特許は ’７７３号特許を含めて各々の開示内容を全て援用して本文の記載の一部とする。

【００１４】
ここで説明される光応答性デバイスは、種々の画像形成システム例えば慣用上ゼログラフィック画像形成方法として知られているシステムに組み込まれることができる。更に、本発明の画像形成部材は、近赤及び／又は赤外光による画像形成及び印刷システムに選択されることができる。この具体例では、光応答性デバイスは、負又は正に帯電され得、約７００～約８２０、好ましくは７４０～８００ｎｍの波長の光に、連続的又は同時に露光され、その後、得られた画像を現像し、紙へ転写することができる。その上、本発明の画像形成部材は、可視光による画像形成及び印刷システムに選択されることができる。この具体例では、光応答性デバイスは、負又は正に帯電され、約４００～約７００ｎｍの波長の光に露光され、既知のトナーで現像し、転写及び定着することができる。

【００１５】
本発明の光導電性画像形成部材は、支持基体と、スチレン／４－ビニルピリジン共重合体中に分散された米国特許第４，５８７，１８９号に参照されるシス・トランスＢＺＰペリレンを含む光発生層と、不活性樹脂状バインダ組成物中に分散れた正孔電荷輸送分子を含む電荷キャリア正孔輸送層とを含む。

【００１６】
正孔輸送層は、該支持基体と該光発生層との間に置かれることができる。より詳細には、支持基体と、不活性樹脂状バインダ組成物中に分散されたアリールアミン正孔輸送分子を含む正孔輸送層と、ポリスチレン／ポリ－４－ビニルピリジン中に分散されたＢＺＰの光発生層とを順次含む光導電性画像形成部材が、考えられる。

【００１７】
本発明の光導電性画像形成部材は、また、支持基体と、スチレン／４－ビニルピリジン共重合体バインダを有する光導電層と、アリールジアミン分子をＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）ポリカーボネートバインダ中に分散して含む輸送層とから構成することができる。

【００１８】
画像形成部材の支持基体は、市販ポリマーであるＭＹＬＡＲ（商標名）及びチタン化ＭＹＬＡＲ（商標名）を含む無機若しくは有機高分子物質のような絶縁物質；半導体表面層例えば酸化インジウムスズ若しくはこれの上にアルミニウムを配置したものを有する無機若しくは有機物質の層；又は、導電物質例えばアルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、黄銅等を含み得る。

【００１９】
基体層の厚みは、多くの因子に依存し、これには、経済的考慮、他層の成分等が含まれる。従って、この層は実質的な厚み例えば１２５ミル（３１７５μｍ）まで、又は得られる画像形成装置若しくは方法に悪影響を与えないことっを条件とした最少の厚みにし得る。具体例では、この層の厚みは約３～約２０ミル（７６～５０８μｍ）である。

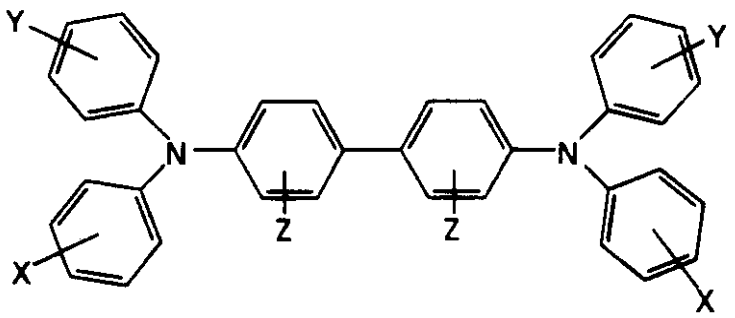
【００２０】
一般に、光発生若しくは光導電層は約０．０５～約２５μｍ又はそれ以上、好ましくは１～約５μｍの厚みを有する。該重合体電荷発生層の厚みは入射光の波長に主に依存する。例えばゼログラフィック画像形成が可視光（４００～７００ｎｍの範囲）を用いて実施され、これらの重合体が強く吸収する場合、約０．２～２μｍの薄い発生層が選択され、ほぼ７８０ｎｍの固体レーザによって発生されるような近赤外光が画像形成に用いられる場合、普通、５～３０μｍの一層厚い発生層が選択され得る。一般に、この層に画像形成方法又は印刷露光工程の際に照射される入射光のかなりの量例えば約８０～約９０％以上を吸収するのに十分な厚みで、この層を提供することが所望される。この層の最大の厚みは、また、因子例えば機械的配慮、他層の厚み、可撓性光導電性画像形成部材が所望されるか否かに依存する。

【００２１】
電荷輸送層は、種々の成分から構成することができ、例えば効果的に電荷（正孔）を輸送することを条件として、樹脂状バインダに分散されたアリールアミン化合物のような成分並びに本文中に言及される　’７７３号の特許及び米国特許第４，９３３，２４５号に参

照される他の成分にすることができる。一具体例では、電荷輸送層は下記化学式のアリールアミンを含む。

【００２２】

【化１】



【００２３】

式中、Ｘ、Ｙ及びＺは、水素、例えば１～約２５個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル等、及びハロゲン、好ましくは塩素、からなる群より選択され、Ｘ、Ｙ及びＺの少なくとも１つは独立してアルキル基又は塩素である。Ｙ及びＺが水素の場合、アミンは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、ここで該アルキルは例えばメチル、エチル、プロピル、ｎ－ブチル等であり、又はＮ，Ｎ′－ジフェニル－Ｎ，Ｎ′－ビス（クロロフェニル）－〔１，１′－ビフェニル〕－４，４′－ジアミンである。好ましくは、Ｘは、オルト、メタ又はパラ位のいずれかにある、メチル及び塩素からなる群から選ばれる。前記式に相当する化合物には、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′－ジアミンであり、ここでアルキルは、メチル例えば２－メチル、３－メチル及び４－メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等からなる群より選択される。ハロ置換される場合、上記アミンは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′－ジアミンであり、ここでハロゲン置換基は２－クロロ、３－クロロ又は４－クロロである。正孔を輸送する他の電気的に活性な小分子には、ビス（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン、４′，４″－ビス（ジエチルアミノ）－２′，２″－ジメチルトリフェニルメタン、ビス－４－（ジエチルアミノフェニル）フェニルメタン及び４，４′－ビス（ジエチルアミノ）－２，２′－ジメチルトリフェニルメタンが含まれる。一般に、正孔輸送層は約５～約７５μｍ、好ましくは約１０～約４０μｍの厚みを有する。

【００２４】

輸送層に選択され得る高絶縁且つ透明樹脂状化合物又は不活性バインダ樹脂状物質には、米国特許第３，１２１，００６号に記載されているような成分が含まれる。好適な有機樹脂状物質の特定例には、ポリカーボネート、アクリレート重合体、ビニル重合体、セルロース重合体、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と、これらのブロック、ランダム又は交互共重合体とが含まれる。好ましい電気的不活性バインダ物質は、約２００００～約１０００００の分子量を有するポリカーボネート樹脂であり、約５００００～約１０００００の範囲の分子量を有するものが特に好ましい。本発明の具体例における電気的不活性の樹脂状物質として最も好ましい物質は、ジェネラル・エレクトリック社のＬＥＸＡＮ　１４５（商品名）として入手可能な重量平均分子量約３５０００～約４００００のポリ（４，４′－ジプロピリジン－ジフェニリンカーボネート）；ジェネラル・エレクトリック社のＬＥＸＡＮ　１４１（商品名）として入手可能な重量平均分子量約４００００～約４５０００のポリ（４，４′－イソプロピリジン－ジフェニリンカーボネート）；ファルベンファブリッケン・バイエル（Ｆａｒｂｅｎｆａｂｒｉｋｅｎ　Ｂａｙｅｒ）ＡＧのＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）として入手可能な重量平均分子

量約５００００～約１０００００のポリカーボネート樹脂；及び、モベイ・ケミカル社のＭＥＲＬＯＮ（商品名）として入手可能な重量平均分子量約２００００～約５００００のポリカーボネートである。一般に、該樹脂状バインダは前記化学式に該当する活性物質を約１０～約７５重量％、好ましくは、この物質を約３５～約５０重量％で含有する。

【００２５】

光導電性画像形成部材は、支持基体と光励起層との間に置かれた正孔ブロッキング層を任意的に含有し得る。この層は、金属酸化物例えば酸化アルミニウム等又は例えばシラン、ナイロン等の物質を含み得る。この層の主目的は、帯電中又は帯電後に基体から正孔が注入することを防止することである。２μｍの厚みとし得る場合もあるが、普通、この層は、約５～約３００Åの厚みである。

【００２６】

更に、光導電性画像形成部材は、正孔ブロッキング層と光励起層との間に置かれた接着界面層も任意的に含み得る。この層は、重合体物質例えばポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート、グッドイヤー４９０００のような所定のポリエステル等を含み得る。普通、この層は、例えば約０．６μｍ未満の厚みとし、本発明の具体例では約０．０５～約１μｍの範囲の厚みが適当である。

【００２７】

本発明の画像形成部材は、その具体例では優れたゼログラフィー特性を示す。例えば、暗現像電位（ｄａｒｋ　ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ　ｐｏｔｅｎｔｉａｌ　；V_{ddp}　）は、例えば前述の正孔輸送層がブロック共重合体中に分散された電荷生成顔料と共に用いられる場合又は電荷生成重合体が単一層光導電体として用いられる場合には、約－４００～約－９７５ボルトの範囲とすることができ、正孔輸送層が電荷生成重合体層と基体物質との間にサンドイッチされる逆モードで前記正孔輸送層が電荷発生重合体と共に用いられる場合又は電荷発生重合体が単一層光導電体として用いられる場合には約＋４００～約＋９７５ボルトの範囲とすることができる。本発明の画像形成部材において好ましい範囲の暗現像電位は、通常、各々、約－４００～約－９００又は約＋４００～約＋９００であり、各々－８００又は＋８００が具体例では特に好ましい。高い暗現像電位は、、バックグラウンド現像が実質的にない高品質の画像をもたらす高いコントラスト電位能を可能にする。

【００２８】

また、本発明の画像形成部材は、その具体例において、低い暗減衰値例えば約５０ボルト／秒以下を示す。暗減衰は光受容体の帯電後に消失する電荷量の目安を示すので、低い暗減衰値は、高品質画像を現像するために重要なものとなり、光受容体の露光及び未露光部の間の電荷の差が大きいことは、高コントラストの画像をもたらす。暗減衰の許容値は、画像部材が含まれる画像形成装置の設計に依存して変化する。この暗減衰は５０ボルトで１００ボルト／秒程とし得、具体例では１０～２０ボルト／秒が好ましい。

【００２９】

本発明の具体例での画像形成部材における残留電位値（V_R　）は、優れており、例えば約－５～約－５０ボルト又は約＋５～約＋５０ボルト各々の範囲をとる。残留電位は、露光による消去後で且つ画像形成前の画像形成部材に残留している電荷量の目安である。－５～－５０ボルト又は＋５～＋５０ボルトの残留電位が優れており且つ、好ましいと考えられる。

【００３０】

具体例では、本発明の画像形成部材における感光度値（６７０ｎｍでの$E_{0.5ddp}$）は、許容でき、いくつかの例では優れており、例えば約２～約２５ｅｒｇ／ｃｍ^2　にすることができる。受け入れられる感光度値は、画像形成部材が含まれる画像形成装置のデザインに依存して変化し、従って、ある場合には、４０又は５０の値が許容され、約５未満の値が好ましいであろう。

【００３１】

本発明は、また、ここで開示される光導電性画像形成部材を用いた画像の形成方法を包含

する。この方法は、本発明の光導電性画像形成部材における静電画像の形成ステップと、続いて、樹脂粒子、顔料粒子、電荷制御剤を含む添加剤及びキャリア粒子を含む既知の現像組成物（米国特許第４，５５８，１０８号、同第４，５６０，５３５号、同第３，５９０，０００号、同第４，２６４，６７２号、同第３，９００，５８８号及び同第３，８４９，１８２号を参照のこと）による静電画像の現像ステップと、現像静電画像を適当な基体に転写するステップと、該転写画像を該基体に永久定着するステップを含む。画像の現像は、種々の方法例えばカスケード、タッチダウン、パウダークラウド、磁気ブラシ等によって達成され得る。現像画像の基体への転写は、全ての方法によって実施され得、コロトロン又はバイアスロールが選択されるものが含まれる。定着ステップは全ての好適な方法例えばフラッシュ融着、加熱融着、加圧融着、蒸気融着等によって実施され得る。

【００３２】

【実施例】

スチレン－ｂ－４－ビニルピリジン共重合体の合成

一般的実験

シリンジ及びシリンジ針を１２５℃でオーブン中で乾燥させ、塩化カルシウムを含むデシケータ中で冷却した。テトラヒドロフランを乾燥させ、アルゴン雰囲気下でナトリウム／ベンゾフェノンで蒸留した。スチレンとα－メチルスチレンとを水素化ナトリウムで真空蒸留し、アルゴンのブランケット下で保存した。４－ビニルピリジンを水素化カルシウムで真空蒸留し、アルゴンのブランケット下で保存した。シクロヘキサン中のＮ－ブチルリチウムを、アルドリッヒ・ケミカルから入手して使用し、ジフェニル酢酸で使用直前に滴定した。全ての反応は１リットル反応ガマに取り付けられたブッチ（Ｂｕｃｈｉ）タイプ１オートクレーブで実施した。反応ガマをアルゴンガスでフラッシュし、ｎ－ブチルリチウム溶液を用いて乾燥させた。共重合体の合成全体に亘って、アルゴンの正圧を反応ガマ中で維持した。

スチレン－ｂ－４－ビニルピリジン共重合体の製造：

反応ガマに乾燥テトラヒドロフラン（５００ｍｌ）を添加した後、－５０℃まで冷却した。別のポット中で、α－メチルスチレン（１．０ｍｌ、７．７ｍｍｏｌ）へｎ－ブチルリチウム（４．０ｍｌ、１．９３Ｍ、７．７ｍｍｏｌ）を滴下して添加することによって、開始剤溶液を調製した。即時に、深紅の開始剤溶液の一部分（１８ｍｌ、４．６ｍｍｏｌ）を反応ガマへ移し、その後スチレンモノマー（７３．８ｇ、７０９ｍｍｏｌ）を移した。すぐに、赤からオレンジへ色が変化した。１５分後、４－ビニルピリジンモノマー（８．８ｇ、８４ｍｍｏｌ）を加えると薄いオレンジ色の溶液をもたらした。浴槽の温度は－１０℃に上昇し、反応を加えるとメタノールで停止した。６リットルの脱イオン水へ滴下添加することによってスチレン／４－ビニルピリジンブロック共重合体が反応混合物を反応混合物から沈殿した。生成物をろ過し単離して、７０℃で真空オーブン中で恒量になるまで乾燥し、９８％の収率を与えた。

スチレン－ｂ－４－ビニルピリジン共重合体の特性決定：

４－ビニルピリジン及びスチレンの含有量は、^{1}Ｈ－ＮＭＲによって簡単に分かり、Ｍｎ及びＭｗはポリスチレンを標準とするＧＰＣによって決定された。上述の共重合体に関して、４－ビニルピリジン及びスチレンの含有量は、各々１０．４重量％と８９．６重量％であり、Ｍｎ＝１９２００及びＭｗ＝２１７００であった。種々の分子量及び組成の一連の共重合体が、表１で説明されるように開始剤のミリモルと２つのモノマーの重量比を調製することによって製造された。

【００３３】

【表１】

試料 No.	添加スチレン重量	添加4－VP重量	^{1}H NMR測定スチレン重量%	^{1}H NMR測定4－VP重量%	開始剤モル[a]	GPC	
						M_n	M_w
実施例1	26.0	6.0	81.7	18.3	2.25	15.6	18.4
実施例2	26.0	6.0	81.5	18.5	1.07	30.0	36.7
実施例3	73.6	9.0	89.7	10.3	4.46	20.2	22.8
実施例4	27.8	4.0	87.4	12.6	1.86	17.8	21.0

a　開始剤はα－メチルスチレンとｎ－ブチルリチウムとの反応により形成されたα－メチルスチリルアニオン。

【００３４】
デバイスの製造及び試験
対照デバイス
対照物としての光導電性画像形成部材を、３ミル（７６μｍ）の厚みを有するチタン被覆ポリエステル（ＭＥＬＩＮＥＸ（商品名）、ＩＣＩアメリカズ・インクから入手）基体のウェブを作製し、これに、５０ｇの３－アミノプロピルトリエトキシシラン、１５ｇの酢酸、６８４．８ｇの２００プルーフの変性アルコール及び２００ｇのヘプタンを含有する溶液を、グラビアアプリケータを用いて塗布することによって製造した。その後、この層を被覆器の強制空気乾燥器中で１３５℃で約５分間乾燥した。得られたブロッキング層は５００Åの乾燥厚みを有していた。
【００３５】
その後、接着界面層を、グラビアアプリケータを用いてブロッキング層の上に湿潤被覆物を塗布することによって製造した。該被覆物は、テトラヒドロフラン／シクロヘキサノンの７０：３０容量比の混合物中にポリエステル共重合体接着剤（Ｅ．Ｉ．デュポン・デ・ネモウス＆カンパニーから入手可能なデュポン４９０００）を全溶液重量に基づき３．５重量％含む。その後、接着界面層を被覆器の強制空気乾燥器中で１３５℃で約５分間乾燥した。得られた接着界面層は６２０Åの乾燥厚みを有していた。
【００３６】
その後、接着界面層を、８０容量％のベンズイミダゾールペリレンと２０容量％のＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）ポリカーボネートとを含む光励起層（ＣＧＬ）で被覆した。このコーティング溶液を、３００ｇのステンレス鋼小球を含む４オンスボトル中で０．８ｇのベンズイミダゾールペリレン（ＢＺＰ）（シス及びトランス異性体の５０／５０混合物）、０．１５ｇのＭＡＫＬＯＲＯＮ（商標名）カーボネート及び４７．５ｍｌの塩化メチレンとを混合し、４日間ロールミルを行うことにより製造した。その後、得られたスラリーを、バードアプリケータを用いて該接着界面に塗布し、湿潤厚み０．２５ミル（６．３５μｍ）の層を形成した。該層を強制空気オーブン中で５分間１３５℃で乾燥し、０．４μｍの厚みを有する乾燥厚み光励起層を形成した。
【００３７】
この光励起層を電荷輸送層で被覆した。電荷輸送層を、Ｎ，Ｎ′－ジフェニル－Ｎ，Ｎ′－ビス（３－メチルフェニル）－１，１′－ビスフェニル－４，４′－ジアミンと、ファルベンファブリケン・バイエルＡＧから市販の約５００００～１０００００の分子量を有するＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）ポリカーボネート樹脂とを１：１重量比で琥珀色ガラスボトルへ投入することによって製造した。得られた混合物を塩化メチレン中で溶解し、１５重量％固形分を含有する溶液を形成した。この溶液をバードアプリケータを用いて光励起層上に塗布して、乾燥した際に２５μｍの厚みを有する被覆物を形成した。この被覆工程の間、湿度を１５％以下であった。得られた上記層を全て含む光受容体装置を、強制空

気オーブン中で１３５℃で５分間アニールし、その後室温まで冷却した。
実験的な本発明のデバイス
溶媒としてトルエンを用いて、表１に参照される種々のブロック共重合体を光受容体ＣＧＬ（光励起層上の電荷）中のＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）ポリカーボネートと直接交換して用いた以外は、上記対照デバイスの製造方法を繰り返して、画像形成部材を製造した。
【００３８】
画像形成部材は次のように評価した。画像形成部材のゼログラフィック電気特性を、電位計に取付けられている容量結合プローブによる測定で１．２×１０$^{-7}$クーロン／ｃｍ^{2}の表面電荷密度まで、コロナ放電源によってその表面を静電的に帯電することによって測定した。暗現像電位V_{ddp}を、帯電後０．６６秒で暗所に維持した試料を用いて静電電圧計を使用して測定した。その後、試料をキセノンアークランプに露光して、約２０ボルトの残留表面電位まで部材を放電させた。露光波長を干渉フィルタを用いて６７０ｎｍに調整した。次いで、画像形成部材を消去ランプで露光して、表面電荷を光消去しそしてその残留電位（V_R）を測定した。その後、画像形成部材を、同様の方法で帯電させ、暗現像電位で可視光線で露光し、部材の感度を、３．８ｅｒｇ（０．３８μＪ）での％放電に関して測定した。
結果：
試験された６つの本発明における装置又は部材の３つでは、顔料粒子サイズ（ホリバ）はＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）対照物（０．２０～０．３０μｍ）に対してかなり減少（０．０７～０．０９μｍ）していた（表２参照）。前記６つのうちの３つにおける分散安定性は、１０日後に沈降がなく優れていた（実施例１、２及び３）。ＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）カーボネート対照物は２４～４８時間後に沈降した。これらの結果は、例えばピリジン単位がＢＺＰ顔料表面に対する有効な定着媒体であり、また、スチレン及びビニルピリジンブロックのＭｗが特定の範囲内である場合に分散安定性が優れることを示している。比較例４、５及び６の３つは一方有効でないことが説明される。
【００３９】
比較例４の共重合体は、１９重量％の４－ビニルピリジンを有する対称性において実施例１と類似している。しかし、比較例４の分子量は実施例１のものよりもかなり高い。比較例５の共重合体は、実施例２の対称性に匹敵する対称性であるが、かなり低い分子量を有する。比較例６では、Ｍｗが実施例３のＭｗに対して匹敵するが、分子の対称性はかなり異なる。比較例６の共重合体は、４－ビニルピリジン含量が５５重量％で殆ど対称的であり、一方、実施例３は非対称である。ＢＺＰ分散物用の効果的な安定剤とするに、スチレン－ｂ－４－ビニルピリジンコポリマーが適当な分子量及び対称性を有しなければならない。理想的には、共重合体は、８０００～３５０００の範囲の分子量を有し且つ４－ビニルピリジンが８～２０重量％でなければならない。
【００４０】
更に、ＢＧＬ中でバインダ重合体としてのこの分散物の使用は、画像形成部材の電気的特性を低下しない。安定化していないまたは安定化したＢＺＰ画像形成部材に関する０時点のＰＩＤＣは、実質的に同等である。
【００４１】
【表２】

試料	粒子サイズ d_{50} ± s（μm）（ホリバ）	分散安定性	V_{ddp}/V_{bg}	% 暗減衰	% 放電 (3.8 ergs)	サイクル安定性 % サイクルアップ	サイクル安定性 % サイクルダウン	% 4-ビニルベリレン	M_w
MAKROLON（対照）	0.20 ±0.30	24～48時間で沈降	842/473	9.2	43.8	1.1	7.4	NA	NA
実施例 1	0.07 ±0.06	10日後で沈降無し	843/449	6.9	46.7	1.2	5.3	19%	30K
実施例 2	0.09 ±0.11	10日後で沈降無し	938/428	8.2	54.4	1.5	4.1	9%	11K
実施例 3	0.08 ±0.14	10日後で沈降無し	830/376	9.7	54.7	1.0	5.3	10%	15K
比較例 4	0.38 ±0.40	72時間以内で全体的に沈降	809/425	6.9	47.5	0	4.6	19%	78K
比較例 5	0.13 ±0.17	45時間以内で殆ど全体的に沈降	729/303	13.2	58.4	1.1	7.4	8%	7K
比較例 6	0.24 ±0.38	45時間以内で明らかに沈降	780/414	9.4	46.9	1.4	3.2	55%	16K

光発生層はトルエン中にミルされた顔料８０重量％／バインダ添加物（CH_2Cl_2 中にミルされた対照物を除く）であり、
電荷輸送層はアリールアミン５０重量％／ＭＡＫＲＯＬＯＮ（商標名）である。

【００４２】

【発明の効果】

本発明によれば、優れた暗減衰特性、高い電荷受容値及び電気的安定性を備えることができる積層光反応性画像形成部材を提供することができる。

【００４３】

また、ブロック共重合体樹脂中への優れた分散性を備える成分を有する積層画像形成部材が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 トレヴォー 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 シャロン イー. ノーマンディン
アメリカ合衆国 １４５０２ ニューヨーク州 マセドン カウンティ ライン ロード ４６５０
(72)発明者 キャスリーン エム. カーマイケル
アメリカ合衆国 １４５８９ ニューヨーク州 ウィリアムソン ピーズ ロード ５６８９
(72)発明者 ゴードン ケイ. ハマー
カナダ国 エル5エル 2ピー4 オンタリオ州 ミッシサウガ サウス ミルウェイ ナンバー１－２２８０
(72)発明者 ドナルド ピー. サリヴァン
アメリカ合衆国 １４６１８ ニューヨーク州 ロチェスター チャドウィック ドライヴ ２０

審査官 淺野 美奈

(56)参考文献 特開平０４－３５８１５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００６０１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０３１１６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２０１３４５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８０２５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０３１１６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２９３５４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－２２４４２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１９１０５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03G 5/05 - 5/16