

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-310102

(P2004-310102A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 5/14

G03G 5/047

F I

G03G 5/14 1 O 1 F

G03G 5/14 1 O 1

G03G 5/14 1 O 1 E

G03G 5/047

テーマコード (参考)

2 H O 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-110676 (P2004-110676)
 (22) 出願日 平成16年4月5日 (2004.4.5)
 (31) 優先権主張番号 10/408, 201
 (32) 優先日 平成15年4月4日 (2003.4.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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 80
 O
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純
 (72) 発明者 ナンシー エル ベルナップ
 アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェス
 ター ウェスト フォレスト ドライブ
 103

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光導電性画像形成部材

(57) 【要約】

【課題】 正孔ブロッキング層を有する光導電性画像形成部材を提供する。

【解決手段】 支持基板と、その上に正孔ブロッキング層と、光発生層と、電荷輸送層とを含む光導電性画像形成部材であって、前記正孔ブロッキング層は、金属成分と電子輸送成分とを含む光導電性画像形成部材。前記金属成分が T i O₂ であると好適である。前記金属成分が酸化金属であると好適である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基板と、その上に正孔ブロッキング層と、光発生層と、電荷輸送層とを含む光導電性画像形成部材であって、

前記正孔ブロッキング層は、金属成分と電子輸送成分とを含むことを特徴とする光導電性画像形成部材。

【請求項 2】

前記金属成分が TiO_2 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の画像形成部材。

【請求項 3】

前記金属成分が酸化金属であることを特徴とする、請求項 1 に記載の画像形成部材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には画像形成部材に関し、更に詳しくは正孔ブロッキング層を有する光導電性画像形成部材に関する。

【背景技術】

【0002】

層化光反応性画像形成部材は多数の米国特許、例えば米国特許第 4, 265, 990 号に記載されている。前記特許は光発生層及びアリアルアミンの正孔輸送層を含む画像形成部材を例示している。光発生層成分の例は、三方晶系セレン、金属フタロシアニン類、バナジルフタロシアニン類、及び金属を含まないフタロシアニン類などである。さらに、米国特許第 3, 121, 006 号には、電気絶縁有機樹脂バインダ中に分散した光導電性無機化合物の微粒子を含む電子写真用複合光導電性部材が記載されている。

20

【0003】

光導電性物質としてペリレン顔料の使用も知られている。Hoechst の欧州特許出願公開第 0040402 号明細書、DE 3019326、1980 年 5 月 21 日出願、には光導電性物質として N, N' -二置換ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミド顔料の使用が記載されている。具体的には、例えば、本公開特許には、400~700 nm の波長領域で改善されたスペクトル反応を有する N, N' -ビス(3-メトキシプロピル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジイミドの二層式負帯電フォトレセプタが開示されている。同様の開示が、エルンスト・グンター・シュロッサー(Ernst Gunther Schlosser)による、Journal of Applied Photographic Engineering, Vol. 4, No. 3, 118 ページ(1978)にある。また、米国特許第 3, 871, 882 号にも、特定のペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸誘導体染料を含む光導電性物質が開示されている。該特許によれば、光導電層は、好ましくは真空中で染料を蒸着することによって形成される。また、該特許には 400~600 nm の波長領域でスペクトル反応を有するペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジイミド誘導体類を用いた二層式フォトレセプタも開示されている。さらに、米国特許第 4, 555, 463 号には、クロロインジウムフタロシアニン光発生層を用いた層化画像形成部材が示されている。米国特許第 4, 587, 189 号には、例えばペリレン顔料の光発生成分を用いた層化画像形成部材が示されている。前述の特許は両方とも正孔輸送層として、ポリカーボネートバインダに分散した 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'-ジアミンのようなアリアルアミン成分を開示している。前述の光発生化合物のような成分及びアリアルアミンの電荷輸送は、本発明の実施の形態において画像形成部材用を選ぶことができる。

30

40

【0004】

米国特許第 4, 921, 769 号には、ある種のポリウレタン類のブロッキング層を有する光導電性画像形成部材が示されている。

【0005】

50

【特許文献1】米国特許第4, 265, 990号公報
【特許文献2】米国特許第3, 121, 006号公報
【特許文献3】欧州特許出願公開第0040402号明細書
【特許文献4】米国特許第3, 871, 882号公報
【特許文献5】米国特許第4, 555, 463号公報
【特許文献6】米国特許第4, 587, 189号公報
【特許文献7】米国特許第4, 921, 769号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

しかしながら、背景技術では、数多くの利点、例えば、暗注入を防止又は最小限にする厚い正孔ブロッキング層を有する画像形成部材を提供できない場合がある。従ってその結果得られる光導電性部材は、例えば、優れた光誘起放電特性、サイクル及び環境安定性を有し、電荷キャリアの暗注入によって発生する電荷欠乏スポットが許容可能なレベルではない場合がある。

【0007】

約700～約900nmの近赤外線に反応する層化光反応性画像形成部材を提供できない場合がある。

【0008】

また、機械的に強靱で溶媒耐性のある正孔ブロッキング層を有する層化光反応性画像形成部材を提供できない場合がある。 20

【0009】

本発明は上記課題のうち少なくとも1つを解決するためになされたものであり、その目的は、より好適な支持基板と、その上に正孔ブロッキング層と、光発生層と、電荷輸送層とを含む光導電性画像形成部材を提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、支持基板と、その上に正孔ブロッキング層と、光発生層と、電荷輸送層とを含む光導電性画像形成部材であって、前記正孔ブロッキング層は、金属成分と電子輸送成分とを含むことを特徴とする。前記金属成分が TiO_2 であると好適である。前記金属成分が酸化金属であると好適である。 30

【発明の効果】

【0011】

本発明の特徴は、本明細書中に示した数多くの利点、例えば、暗注入を防止又は最小限にする厚い正孔ブロッキング層を有する画像形成部材を提供できる。その結果得られる光導電性部材は、例えば、優れた光誘起放電特性、サイクル及び環境安定性を有し、電荷キャリアの暗注入によって発生する電荷欠乏スポットが許容可能なレベルとできる。

【0012】

さらに本発明の別の特徴は、可視光に感受性を有する層化光反応性画像形成部材を提供することである。また、該部材は改良されたコーティング特性を有し、電荷輸送分子の光発生層への拡散は無いか最小限とできる。 40

【0013】

さらに、本発明の別の特徴は、機械的に強靱で溶媒耐性のある正孔ブロッキング層を有する層化光反応性画像形成部材の提供ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

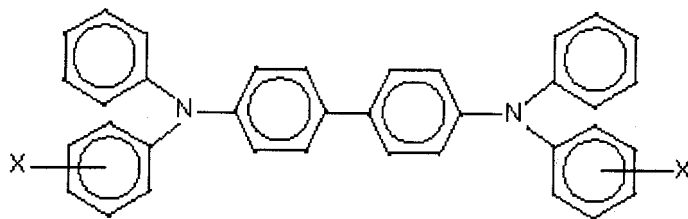
【0014】

本発明の態様は、支持基板と、その上に正孔ブロッキング層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、前記正孔ブロッキング層は、例えば、 TiO_2 、 SiO_2 及びポリポリマーバインダの混合物($TiSi$)と、例えばN, N'-ビス(1, 2-ジメチルプロピル)-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドの電子輸送成分とを含む光導電性 50

画像形成部材；基板と、その上に正孔ブロッキング層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、前記正孔ブロッキング層は、例えば TiO_2 のような酸化チタン、 SiO_2 のような酸化ケイ素、及び適切な樹脂の粒子分散物の金属成分と電子輸送成分とを含む光導電性画像形成部材；金属成分が約20～約95重量%の量存在する画像形成部材；金属成分が $TiSi$ 、更に詳しくは、酸化チタン、酸化ケイ素、及びフェノール樹脂のようなポリマー又は樹脂バインダ（必要に応じて約30～約80重量%の量存在する）の混合物である部材；金属化合物が約94～約98重量%の量で存在する $TiSi$ であるデバイス；N，N'-ビス（1，2-ジメチルプロピル）-1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸、ビス（2-ヘプチルイミド）ペリノン、BCFMすなわちブトキシカルボニルフルオレニリデンマロノニトリル、ベンゾフェノンビスイミド、又は置換カルボキシベンジルナフタキノンの電子輸送を含有する光導電性デバイス；正孔ブロッキング層が、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、又はそれらの混合物を含有する光導電性画像形成部材；正孔ブロッキング層が、約1～約15 μm の厚さ、又は約2～約6 μm の厚さである光導電性画像形成部材；支持基板と、正孔ブロッキング層と、接着層と、光発生層と、電荷輸送層をこの順に含む光導電性画像形成部材；接着層が、例えば約70，000の M_w 、及び約35，000の M_n を有するポリエステルを含む光導電性画像形成部材；支持基板が導電性金属基板を含む光導電性画像形成部材；導電性基板が、アルミニウム、アルミニウム化ポリエチレンテレフタレート又はチタン化ポリエチレンである光導電性画像形成部材；光発生層が約0.05～約12 μm の厚さである光導電性画像形成部材；電荷例えば正孔輸送層が約10～約55 μm の厚さである光導電性画像形成部材；光発生層が、樹脂性バインダに分散した約10重量%～約95重量%の量の光発生顔料を含む光導電性画像形成部材；樹脂性バインダが、ポリエステル類、ポリビニルブチラール類、ポリカーボネート類、ポリスチレン-b-ポリビニルピリジン、及びポリビニルホルマール類からなる群から選ばれる光導電性画像形成部材；電荷輸送層がアリールアミン分子、及び他の公知の電荷、特に正孔輸送を含む光導電性画像形成部材；電荷輸送アリールアミンが、

式：

【化1】

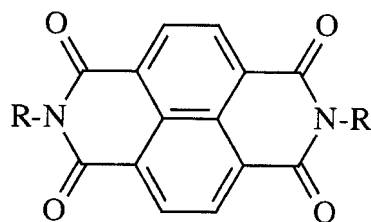


〔式中、Xはアルキルである〕であり、該アリールアミンが樹脂性バインダ中に分散している光導電性画像形成部材；アリールアミンのアルキルがメチルであり、ハロゲンが塩化物であり、そして樹脂性バインダがポリカーボネート類及びポリスチレンからなる群から選ばれる光導電性画像形成部材；アリールアミンがN，N'-ジフェニル-N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミンである光導電性画像形成部材；約75，000の M_w 、及び約40，000の M_n を有するポリエステルの接着層をさらに含む光導電性画像形成部材；光発生層が、金属フタロシアニン類、金属を含まないフタロシアニン類、ペリレン類、ヒドロキシガリウムフタロシアニン類、クロロガリウムフタロシアニン類、チタニルフタロシアニン類、バナジルフタロシアニン類、セレン、セレン合金、三方晶系セレンなどを含む光導電性画像形成部材；光発生層がチタニルフタロシアニン類、ペリレン類、又はヒドロキシガリウムフタロシアニン類を含む光導電性画像形成部材；光発生層がV型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む光導電性画像形成部材；及び本明細書中に記載の画像形成部材上に静電潜像を生じさせ、該潜像を現像し、そして現像した静電像を適切な基板上に転写することを含む画像形成法に関する。

【0015】

本実施形態に係る画像形成部材の正孔ブロッキング層は、例えば、
次式：

【化 2】

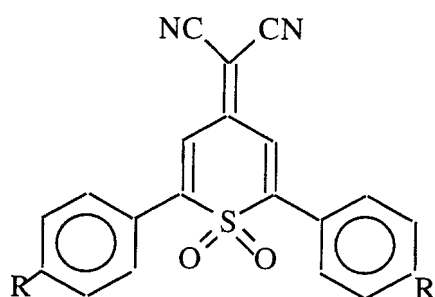


10

で表される N, N' -ビス (1, 2 -ジメチルプロピル) -1, 4, 5, 8 -ナフタレン
テトラカルボン酸ジイミド、

次式：

【化 3】

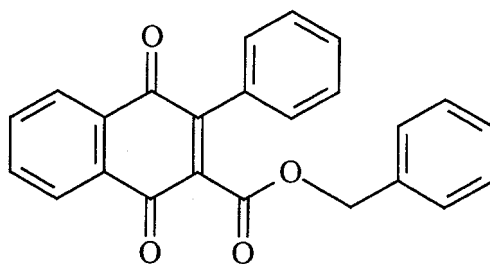


20

で表される 1, 1' -ジオキソ -2 - (4 -メチルフェニル) -6 -フェニル -4 - (ジ
シアノメチリデン) チオピラン [式中、R 及び R は、水素、例えば 1 ~ 約 4 個の炭素原子
を有するアルキル、例えば 1 ~ 約 4 個の炭素原子を有するアルコキシ、及びハロゲンから
なる群から独立して選ばれる] ；

例えば、次式：

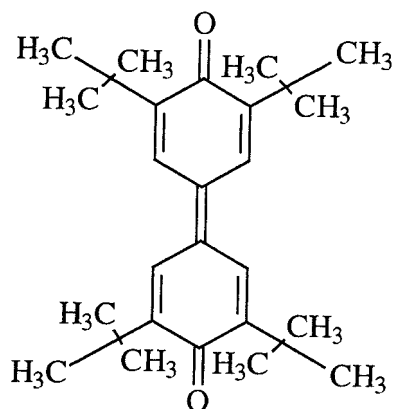
【化 4】



30

で表されるカルボキシベンジルナフタキノン、
次式：

【化 5】



10

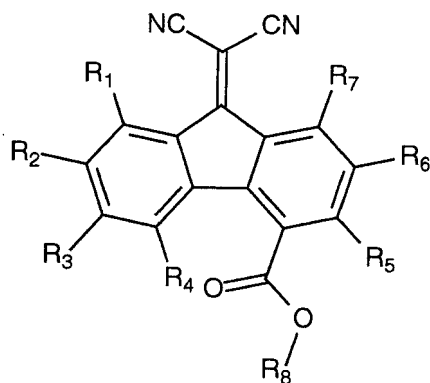
で表されるテトラ（*t*-ブチル）ジフェノールキノン、それらの混合物などからなる群から選ばれるアキノン；カルボキシフルオレノンマロノニトリルのブトキシ誘導体；カルボキシフルオレノンマロノニトリルの2-エチルヘキサノール；N，N'-ビス（1，2-ジエチルプロピル）-1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドの2-ヘブチル誘導体；及び1，1-（N，N'-ビスアルキル-ビス-4-フタルイミド）-2，2-ビスシアノ-エチレンの*sec*-イソブチル及び*n*-ブチル誘導体類からなる群から選ばれる電子輸送成分を含有する。

【0016】

20

具体的な、そして好適な実施の形態における電子輸送成分は、本明細書中に記載の溶媒マトリックスに可溶性のものであり、該成分は、例えば、

【化 6】

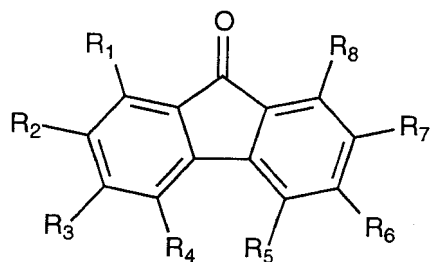


30

〔式中、各Rは、水素、1～約40個の炭素原子を有するアルキル（例えば炭素原子数に関して全部）、1～約40個の炭素原子を有するアルコキシ、フェニル、置換フェニル、ナフタレン及びアントラセンのような高級芳香族、6～約40個の炭素を有するアルキルフェニル、6～40個の炭素を有するアルコキシフェニル、6～30個の炭素を有するアリール、6～約30個の炭素を有する置換アリール、及びハロゲンからなる群から独立して選ばれる〕で表されるカルボキシフルオレノンマロノニトリル（CFM）誘導体類；又は式：

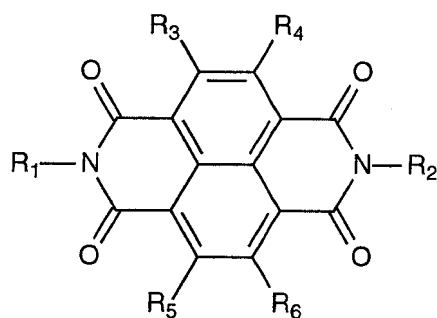
40

【化 7】



〔式中、各 R は、水素、アルキル、アルコキシ、アリール、例えばフェニル、置換フェニル、ナフタレン及びアントラセンのような高級芳香族類、アルキルフェニル、アルコキシフェニル、置換アリール及びハロゲンからなる群から独立して選ばれ、また少なくとも 2 個の R 基はニトロである〕で表されるニトロ化フルオレノン誘導体；
一般式／構造：

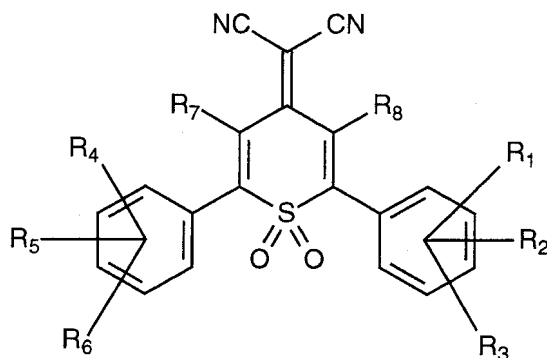
【化 8】



〔式中、R₁は、例えば、置換又は非置換アルキル、分枝アルキル、シクロアルキル、アルコキシ又はアリール、例えばフェニル、ナフチル、もしくは高級多環式芳香族、例えばアントラセンであり；R₂は、アルキル、分枝アルキル、シクロアルキル、又はアリール、例えばフェニル、ナフチル、もしくは高級多環式芳香族、例えばアントラセンであるか、又はR₂はR₁と同一であり；R₁及びR₂は独立して1～約50個の炭素、更に詳しくは1～12個の炭素を有しうる。R₃、R₄、R₅及びR₆は、アルキル、分枝アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、又はアリール、例えばフェニル、ナフチル、もしくは高級多環式芳香族、例えばアントラセン、又はハロゲンなどである。R₃、R₄、R₅及びR₆は同一でも異なってもよい〕で表されるN，N′-ビス（ジアルキル）-1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体又はN，N′-ビス（ジアリール）-1，4，5，8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体；

式：

【化 9】

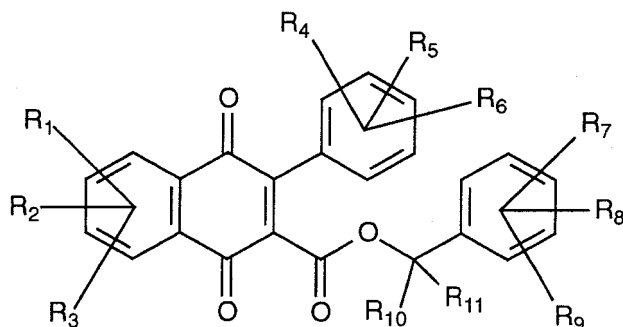


〔式中、各 R は、例えば、水素、1～約40個の炭素原子を有するアルキル、1～約40個の炭素原子を有するアルコキシ、フェニル、置換フェニル、ナフタレン及びアントラセンのような高級芳香族、6～約40個の炭素を有するアルキルフェニル、6～約40個の

炭素有するアルコキシフェニル、6～約30個の炭素有するアリール、6～約30個の炭素有する置換アリール、及びハロゲンからなる群から独立して選ばれる」で表される1,1'-ジオキソ-2-(アリール)-6-フェニル-4-(ジシアノメチリデン)チオピラン；

次式：

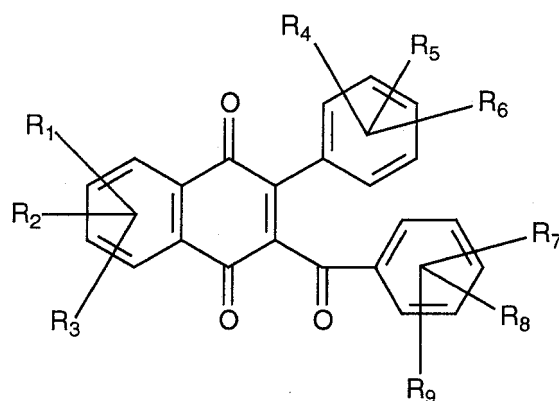
【化10】



10

及び／又は

【化11】

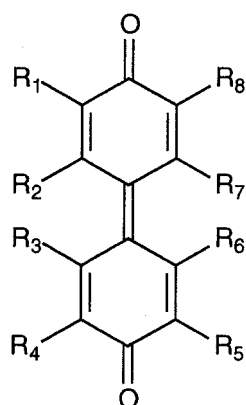


20

〔式中、各Rは、水素、1～約40個の炭素原子を有するアルキル、1～約40個の炭素原子を有するアルコキシ、フェニル、置換フェニル、ナフタレン及びアントラセンのような高級芳香族、6～約40個の炭素有するアルキルフェニル、6～約40個の炭素有するアルコキシフェニル、6～約30個の炭素有するアリール、6～約30個の炭素有する置換アリール、及びハロゲンからなる群から独立して選ばれる〕で表されるカルボキシベンジルナフタキノン；

次式：

【化12】



30

40

50

〔式中、各R置換基は本明細書中に示したとおり〕で表されるジフェノキノン及びそれらの混合物；又は前述の部分がオリゴマー又はポリマーの反復単位の一部を表すオリゴマー及びポリマー誘導体類、及びそれらの混合物であり、該混合物は1～約99重量%の一つの電子輸送成分と約99～約1重量%の第二の電子輸送成分とを含有しうる。該電子輸送は樹脂バインダ中に分散されうるが、その合計は約100%となる。

【0017】

正孔ブロッキング層の成分の例は、1：1のn-ブタノール：キシレン混合物（溶液中の全固体濃度の約2～約50重量%の追加の電子輸送材料を含有する）中、52：10：38の重量比の $TiO_2/SiO_2/VARCU$ M樹脂、及び他の公知の正孔ブロッキング層成分を含み、前述の主成分の量は、例えば約80～約100、更に詳しくは約90～約99重量%である。 10

【0018】

正孔ブロッキング層は実施の形態においていくつかの公知法で製造できる。プロセスパラメータは例えば所望の部材によって異なる。正孔ブロッキング層は、溶液又は分散液として選択基板上に、吹付コート、浸漬コート、押出コート、ローラコート、ワイヤバーコート、スロットコート、ドクターブレードコート、グラビアコートなどを使用して被覆でき、約40℃～約200℃で適切な時間、例えば約10分～約10時間、静止条件下又は空気流下で乾燥される。コーティングは、乾燥後約1～約15μmの最終コーティング厚を提供するように達成できる。

【0019】

本実施形態に係る画像形成部材に選ばれる基板層の説明的实例は不透明でも実質的に透明でもよく、必要な機械的性質を有する任意の適切な材料を含みうる。従って、基板は、市販ポリマーのMYLAR（登録商標）、チタン含有MYLAR（登録商標）などの無機又は有機ポリマー材料を含む絶縁材料の層、酸化インジウムスズ又はアルミニウムを上に配置した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、真鍮などを含む導電性材料を含みうる。基板は、フレキシブル、シームレス、又は硬質であってよく、また、例えば、プレート、円筒形ドラム、スクロール、エンドレスフレキシブルベルトなどのような多くの異なる形状を有することができる。一実施の形態において、基板はシームレスのフレキシブルベルトの形態である。場合によっては、特に基板がフレキシブルの有機ポリマー材料の場合、基板の裏面にカール防止層、例えばMAKROLON（登録商標）として市販されているポリカーボネート材料を被覆するのが望ましいこともあり得る。さらに、基板はその上にアンダーコート層、例えば適切なフェノール樹脂、フェノール化合物、フェノール樹脂とフェノール化合物の混合物、 TiO_2/SiO_2 のような酸化チタン、酸化ケイ素混合物（係属中の米国特許出願第10/144, 147号、2002年5月10日出願、の成分であり、該出願の開示内容は全体的に本願に引用して援用する）などの公知アンダーコート層を含有していてもよい。 30

【0020】

基板層の厚さは経済的要件を含む多くの要因によるため、この層は、例えば3,000μmを超える実質厚でも、部材に顕著な悪影響を与えない限り最小厚でもよい。実施の形態において、該層の厚さは約75μm～約300μmである。 40

【0021】

本明細書中に示した、ヒドロキシガリウムフタロシアニンのような成分を含みうる光発生層は、実施の形態において、例えば約50重量%のヒドロキシガリウム又は他の適切な光発生顔料、及び約50重量%のポリスチレン／ポリビニルピリジンのような樹脂バインダを含む。光発生層は、公知の光発生顔料、例えば金属フタロシアニン類、金属を含まないフタロシアニン類、ヒドロキシガリウムフタロシアニン類、ペリレン類、特にビス（ベンズイミダゾール）ペリレン、チタニルフタロシアニン類など、更に詳しくはバナジルフタロシアニン類、V型クロロヒドロキシガリウムフタロシアニン類、及び無機成分、例えばセレン、特に三方晶系セレンを含有しうる。光発生顔料は、電荷輸送層用を選択されるのと同様の樹脂バインダ中に分散されうる。あるいは樹脂バインダは不要である。一般的 50

に、光発生層の厚さは、他の層の厚さ及び光発生層に含有される光発生材料の量など、いくつかの要因によって決まる。従って、該層は、例えば光発生組成物が約30～約75体積%の量存在する場合、例えば約0.05 μm ～約15 μm 、更に詳しくは約0.25 μm ～約2 μm の厚さであり得る。実施の形態における該層の最大厚は、主に感光性、電気的性質、及び機械的要件といった要因によって決まる。光発生層のバインダ樹脂は、種々の適切な量、例えば約1～約50、更に詳しくは約1～約10重量%存在し、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ(塩化ビニル)、ポリアクリレート類及びメタクリレート類、塩化ビニルと酢酸ビニルのコポリマー類、フェノキシ樹脂類、ポリウレタン類、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンなどのいくつかの公知ポリマーから選ばれうる。被覆溶媒は、デバイスに先に被覆した他の層を実質的に妨害しない又は悪影響を与えないのを選ぶのが望ましい。光発生層の被覆溶媒としての使用に選択できる溶媒の例は、ケトン類、アルコール類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、エーテル類、アミン類、アミド類、エステル類などである。具体例は、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ブタノール、アミルアルコール、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メトキシエチルなどである。

10

【0022】

本発明の実施の形態における光発生層のコーティングは、吹付、浸漬又はワイヤバー法によって、例えば約40 $^{\circ}\text{C}$ ～約150 $^{\circ}\text{C}$ で約15～約90分間乾燥させた後の光発生層の最終乾燥厚が、例えば約0.01～約30 μm 、更に詳しくは約0.1～約15 μm になるように達成できる。

20

【0023】

光発生層用を選択できるポリマーバインダ材料の説明的实例は本明細書中に示した通りであり、また米国特許第3,121,006号に開示されたポリマーを含む(前記特許の開示内容は全体的に本願に引用して援用する)。一般的に、光発生層に利用されるポリマーバインダの有効量は、光発生層の約0～約95重量%、好ましくは約25～約60重量%の範囲である。

【0024】

正孔ブロッキング層に通常接触している任意の接着層として、ポリエステル類、ポリアミド類、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種々の公知物質を選ぶことができる。該層は、例えば約0.001 μm ～約3 μm 、更に詳しくは約1 μm の厚さである。該層は、必要に応じて適切な有効量、例えば約1～約10重量%の導電性及び非導電性粒子、例えば酸化亜鉛、二酸化チタン、窒化ケイ素、カーボンブラックなどを含有することにより、例えば本発明の実施の形態においてさらに望ましい電氣的及び光学的性質を提供することができる。

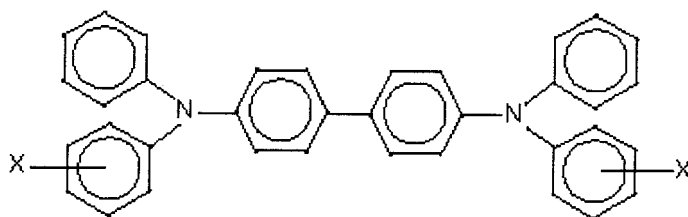
30

【0025】

種々の適切な電荷輸送化合物、分子などが電荷輸送層用を選択できる。例えば、次式：

40

【化13】



[式中、Xはアルキル基、ハロゲン、又はそれらの混合物、特にC₁及びC_H₃からなる群から選ばれる置換基である]のアリールアミン類で、ポリマーバインダ中に分散され、

50

その厚さは、例えば約 5 μm ～約 75 μm 、及び約 10 μm ～約 40 μm である。

【0026】

具体的なアリアルアミン類の例は、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（アルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどからなる群から選ばれる）；及び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（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も選ぶことができる。例えば米国特許第4，921，773号及び4，464，450号参照（前記特許の開示内容は全体的に本願に引用して援用する）。

【0027】

輸送層用のバインダ材料の例は、米国特許第3，121，006号（該特許の開示内容は全体的に本願に引用して援用する）に記載のような成分を含む。ポリマーバインダ材料の具体例は、ポリカーボネート類、アクリレートポリマー類、ビニルポリマー類、セルロースポリマー類、ポリエステル類、ポリシロキサン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、及びエポキシ類、並びにそれらのブロック、ランダム又は交互共重合体などである。好適な電氣的不活性バインダは分子量約20，000～約100，000のポリカーボネート樹脂を含み、約50，000～約100，000の分子量が特に好適である。一般的に、輸送層は約10～約75重量%の電荷輸送材料を含有し、好ましくは約35～約50%の該材料を含有する。

【0028】

本発明の範囲には、本明細書中に示した光反応性デバイスを用いた画像形成及びプリント法も含まれる。これらの方法は、一般的に、画像形成部材への静電潜像の形成、次いで例えば熱可塑性樹脂、顔料などの着色剤、電荷添加剤、及び表面添加剤を含むトナー組成物による画像の現像（米国特許第4，560，635号；4，298，697号及び4，338，390号参照、前記特許の開示内容は全体的に本願に引用して援用する）、次に適切な基板への画像の転写、及び基板への永久的定着を含む。デバイスが印刷モードで使用される環境では、画像形成法は同一のステップを含むが、露光ステップはレーザデバイス又はイメージバーを用いて達成してもよい。

【0029】

前記正孔ブロッキング層は、例えば適切な正孔ブロッキング成分、例えばTiSiと、通常ドーパント量、例えば正孔ブロッキング層中に存在する成分の約1～約10、更に詳しくは約2～約5重量%存在する電子輸送成分とを含む。ドーパされたブロッキング層は、例えば電子輸送の追加の経路を提供するので、優れた電子輸送及び低い残留電圧 V_r ；厚い正孔ブロッキング層又はアンダーコート層を可能にする。この厚い層は、電荷欠乏スポット、又は望ましくないプライウッド（合板）化に対する優れた耐性を可能にし、層コーティングの強靱性を増大させる。また、支持基板のホーニング仕上げをせずに済むので、例えば経済的な画像形成部材を作製することができる。正孔ブロッキング層は、好ましくは支持基板と接触し、好ましくは支持基板と光発生層との間に位置する。前記光発生層は、米国特許第5，482，811号に記載されているような光発生顔料、特にV型ヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む。前記特許の開示内容は全体的に本願に引用して援用する。

【0030】

本実施形態に係る画像形成部材は、実施の形態において、優れたサイクル／環境安定性を示し、長期間にわたって性能に有害な変化を実質的に示さない。なぜならば、該画像形成部材は、機械的に強靱で溶媒厚耐性の正孔ブロッキング層を含むので、構造的損傷なしにその上に重ねる光発生層のコーティングが可能になるからである。また、該ブロッキング層は各種のコーティング技術、例えば浸漬又はスロットコーティングによって支持基板上に容易に被覆できる。前述の光反応性、又は光導電性画像形成部材は、光発生層が正孔輸送層と基板上に堆積させた正孔ブロッキング層との間に位置する場合、負に帯電できる。

【0031】

画像形成法、特に、デジタルを含む電子写真式画像形成及びプリント法も本発明に含まれる。更に詳しくは、本発明の層化光導電性画像形成部材は、例えば適当な電荷極性を有するトナー組成物を用いて帯電潜像を可視化する電子写真式画像形成法、特に乾式電子写真式(xerographic)画像形成及びプリント法を含むいくつかの異なる公知の画像形成及びプリント法のために選ばれうる。本明細書に示す画像形成部材は、実施の形態において、例えば約500～約900nm、特に約650～約850nmの波長領域に感受性があるので、光源に半導体レーザを選択することができる。さらに、本実施形態に係る画像形成部材は、カラー電子写真用、特に高速カラーコピー及びプリント法に有用である。

【実施例】

10

【0032】

実施例 I

本発明のブロッキング層を組み込んだ例示的な光反応性画像形成デバイスは以下のよう

【0033】

30mmのアルミニウムドラム基板を公知の浸漬コーティング技術を用いて正孔ブロッキング層で被覆した。前記正孔ブロッキング層は、1：1のn-ブタノール：キシレン溶媒混合物中にTiO₂52重量%、SiO₂10重量%、公知フェノール樹脂バインダ38重量%、本明細書中に示したNTDI又はBCFMのような電子輸送ドーパントを全固体濃度の約2、5又は10重量%含む溶液から作製した。145℃で45分間乾燥後、約6～約7μmの厚さのブロッキング層(HBL)が得られた。次に、0.2μmの光発生層を該正孔ブロッキング層上に被覆した。前記光発生層は、クロロガリウムフタロシアニン(0.60g)及びポリスチレン-b-ポリビニルピリジン塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸ターポリマーのバインダ(0.40g)を1：1のn-ブチルアセテート：キシレン溶媒混合物20g中に分散させた分散液から作製した。次に、22μmの電荷輸送層(CTL)を該光発生層上に被覆した。前記電荷輸送層は、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(31g)、N,N'-ビス-(3,4-ジメチルフェニル)-4,4'-ビフェニルアミン(17g)、及びMAKROLON(登録商標)ポリカーボネート(5.2g)の、テトラヒドロフラン及びトルエンの3：1混合物50g中溶液から作製した。

20

30

【0034】

画像形成部材の電子写真のための電氣的性質は公知手段によって測定できる。例えば、本明細書中に示したように、コロナ放電源を用いて画像形成部材の表面を、表面電位がエレクトロメータに接続した容量結合プローブによる測定で約-700ボルトの初期値V₀を達成するまで静電帯電させた。次に、各部材を>100erg/cm²の露光エネルギーを有する670nmのレーザ光に露光することにより光放電が誘発され、その結果表面電位が残留電位のV_r値に低下する。次表にこれらのデバイスの20,000サイクルのサイクル電気性能をまとめてある。この表のデータは、本発明の例示的光導電性部材の電子輸送の増強を示している。具体的には、層中での主要な輸送はTiO₂を通して起こるが、本明細書中に記載の特定の電子輸送分子ドーパントを包含させることによって電子輸送のための追加の経路が提供される。電子移動度の増強は、V_rの低下と暗導電率の低下の両方によって示された。これらのパラメータは、大量の電荷がフォトレセプタから移動した結果、低い残留電位と暗放電率の低下をもたらしたことを示している。

40

【表 1】

約20,000サイクルのデータ	Vo	Vr	DD (V/s)
非ドーパサンプル (6 μm)	711.6	71.6	121.6
2% NQN-2 (6 μm)	702.6	60.2	110.1
2% 2EHCFM (7 μm)	706.8	62.3	112.2
2% 2H-NTDI (6 μm)	706.9	63.1	107.5
2% ビス(sec-ブチル)BIBCN(6.7 μm)	712.1	80.1	110.6
2% ビス(イソブチル)BIBCN(6 μm)	707.2	61.9	116.0

フロントページの続き

- (72)発明者 シンディー シー チェン
アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェスター ベスナル グリーン 8
- (72)発明者 ランファイ ザング
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター ビーパー クリーク ドライブ 1028
- (72)発明者 アンドロニーク イオアニディス
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター フォーレン リーフ テラス 1480
- (72)発明者 ジェームズ エム ダフ
カナダ オンタリオ ミッシソーガ モンテビデオ ロード 6185
- (72)発明者 ジョン エフ グラハム
カナダ オンタリオ オークビル デイルブルック ドライブ 2384
- (72)発明者 ティモシー ピー ベンダー
カナダ オンタリオ ポート クレジット ヘレン ストリート ノース 905-12
- Fターム(参考) 2H068 AA37 AA44 AA45 BA12 BA14 BA15 BA16 BA63 CA06 CA29
FA01 FA20