

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4541801号  
(P4541801)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>G03G</b>	<b>5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G	5/14	1 O 1 E
<b>G03G</b>	<b>5/047</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G	5/047	
<b>G03G</b>	<b>5/05</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G	5/05	1 O 1
<b>G03G</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	GO 3 G	5/06	3 1 2

GO 3 G 5/06 3 7 1

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2004-242148 (P2004-242148)

(22) 出願日

平成16年8月23日 (2004.8.23)

(65) 公開番号

特開2005-70786 (P2005-70786A)

(43) 公開日

平成17年3月17日 (2005.3.17)

審査請求日

平成19年8月9日 (2007.8.9)

(31) 優先権主張番号

10/647,055

(32) 優先日

平成15年8月22日 (2003.8.22)

(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 068  
56、ノーウォーク、ピーオーボックス  
4505、グローバー・アヴェニュー 4  
5

(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

ジン ウー

アメリカ合衆国 ニューヨーク ウエブスター ブラス キャッスル 28

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】

支持基板と、その上の正孔障壁層と、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、

前記正孔障壁層は、電子輸送成分を表面にグラフト化により化学的に結合させた粒子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】

請求項 1 に記載の画像形成部材であって、

前記粒子は、チタン、スズ、亜鉛、ケイ素、又はジルコニウムの酸化物であることを特徴とする画像形成部材。

10

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の画像形成部材であって、

前記粒子の含有量は 70 ~ 99 . 9 重量 % であることを特徴とする画像形成部材。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載の画像形成部材であって、

前記電子輸送成分は、n - ブチル 9 - ジシアノメチレンフルオレン - 4 - カルボキシラート (BCFM) であることを特徴とする画像形成部材。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載の画像形成部材であって、

前記電子輸送成分の量は 0 . 5 ~ 2 0 重量 % の範囲より選ばれることを特徴とする画

20

像形成部材。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の画像形成部材であって、

前記光発生層は、金属フタロシアニン類、ヒドロキシガリウムフタロシアニン類、クロロガリウムフタロシアニン類、又は無金属フタロシアニン類を含むことを特徴とする画像形成部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は一般に画像形成部材に関する。より詳細には、本発明は、例えば、適当な正孔障壁又は下引層成分を含む正孔障壁層を備えた多層型光導電性画像形成部材に関する。

【背景技術】

【0002】

その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 4,921,769 号では、ある種のポリウレタン類から成る障壁層を備えた光導電性画像形成部材が示されている。

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 4,921,769 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6,287,737 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6,444,386 号明細書

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の特徴は、本件に示す多くの長所、例えば、暗流入 (dark injection) を防ぐ、又は最小とする厚い正孔障壁層を備え、生成した光導電性部材が、例えば、優れた光誘導放電特性、サイクル及び環境安定性を持ち、電荷キャリアの暗流入により生じる電荷欠損点の頻度が許容できる程度である、などの長所を備えた画像形成部材の提供である。

【0005】

本発明のもう一つの特徴は、可視光に感度を持つ多層型感光性画像形成部材であって、優れた被覆特性を備え、電荷輸送分子が光発生層へ拡散しない、あるいはその拡散が最小であるような部材の提供である。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、例えば、適当な正孔障壁又は下引層成分を含む正孔障壁層を備えた多層型光導電性画像形成部材であって、前記正孔障壁又は下引層成分は、例えば電子輸送成分を、例えば粒子上に化学的にグラフト化したものであり、電子輸送成分は、n-ブチル 9-

ジシアノメチレンフルオレン - 4 - カルボキシラート (BCFM) 、2 - エチルヘキシリル 9 - ジシアノメチレンフルオレン - 4 - カルボキシラート (2EHCFM) 、9 - ジシ

アノメチレンフルオレン - 4 - カルボン酸 (CFM) などであり、粒子は、TiO<sub>2</sub> などの酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化ジルコニアム、また同様な金属酸化物及び硫化物等であり、このとき、電子輸送成分と粒子との重量比を、例えば約 1 / 10

00 ~ 約 30 / 100 の範囲で変えることのできる、多層型光導電性画像形成部材に関する。この障壁層は、例えば更に電子を輸送する通路となるため、電子輸送が向上して残留電位 V<sub>r</sub> が低くなり、正孔障壁又は下引層をより厚くすることができます。より厚い層は、

電荷欠損点あるいは好ましくないプライウッド ( plywood ) を起こしにくく、層の被覆強さを増し、サイクル特性及び環境安定性が良好となって、支持基板の摩滅を防ぎ、これにより、例えば経済的な画像形成部材を製造することができる。正孔障壁層は望ましくは支持基板に接し、望ましくは支持基板と光発生層との間に有る。光発生層は、その内

容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 5,482,811 号に記述のものなどの

40

50

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ものである。

**【0007】**

本発明の画像形成部材は実施の形態において、機械的に頑丈で溶媒で膨潤しにくい正孔障壁層を含み、その上に続いて被覆する光発生層を、構造を損なうことなく被覆できるため、画像形成部材は優れたサイクル／環境安定性を示し、長期に亘ってその性能が殆ど劣化しない。またこの障壁層は、様々な被覆法、例えば浸漬又はスロットコーティングにより、容易に支持基板に被覆することができる。前述の感光性又は光導電性画像形成部材は、基板上の正孔輸送層と正孔障壁層との間に光発生層を設けた場合、負に荷電する。

**【0008】**

本発明には、画像形成法、特に、デジタル式などの電子写真画像形成及び印刷法も含まれる。より詳細には、本発明の多層型光導電性画像形成部材は、多くの様々な公知の画像形成及び印刷法、例えば、電子写真画像形成法、特に、荷電した潜像を適當な荷電極性のトナー組成物で可視像化する電子写真画像形成及び印刷法に使用できる。本件に示すように、この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の波長領域に感度を持つため、光源としてダイオードレーザが使用できる。更に本発明の画像形成部材は、カラー電子写真技術、特に高速カラーコピーや印刷処理に有用である。

**【0009】**

本件に開示の態様は以下のとおりである。支持基板と、その上の正孔障壁層と、光発生層と、電荷輸送層と、を含み、正孔障壁層は、電子輸送成分を表面に化学的に結合させた粒子を含むことを特徴とする光導電性画像形成部材。；支持基板と、その上の正孔障壁層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、正孔障壁層が、電子輸送成分の表面に化学的に結合した粒子を含む光導電性画像形成部材。；支持体要素と、その上の正孔障壁層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、正孔障壁層が、ポリマーバインダ中に分散させた成分を含み、この成分が、電子輸送成分の表面に化学的に結合している光導電性画像形成部材。；正孔障壁層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、正孔障壁層が金属酸化物を付着させた電子輸送成分を含む光導電体。；支持基板と、その上の正孔障壁層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、正孔障壁層が、例えば、フェノール樹脂などのバインダと、例えば、n-ブチル9-ジシアノメチレンフルオレン-4-カルボキシラート(BCFM)、N,N'-二置換-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、N,N'-二置換-1,7,8,13-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、等の電子輸送成分の表面に化学的に結合した、酸化チタンなどの金属酸化物と、を含む光導電性画像形成部材。；基板と、その上の正孔障壁層と、光発生層と、電荷輸送層とを含み、正孔障壁層は、例えば、TiO<sub>2</sub>などの酸化チタン、SiO<sub>2</sub>などの酸化ケイ素と、適當な樹脂との粒子分散物と、それに化学的に結合した又は粒子上にグラフト化した電子輸送成分を含む光導電性画像形成部材。；粒子が、約0.1～約30重量%の量でグラフト化した画像形成部材。；粒子が、例えば二酸化チタンであり、フェノール樹脂などのポリマー又は樹脂バインダの含有率が正孔障壁層の約20～約80重量%である部材。；BCFM、N,N'-二置換-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、又はN,N'-二置換-1,7,8,13-ペリレンテトラカルボン酸ジイミドである電子輸送成分をグラフト化した粒子を含む光導電性デバイス。；正孔障壁層が、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む光導電性画像形成部材。；正孔障壁層の厚さが約1～約30μm、約3～約15μm、又は約3～約8μmである光導電性画像形成部材。；支持基板と、正孔障壁層と、接着層と、光発生層と、電荷輸送層と、を順に含む光導電性画像形成部材。；接着層が、例えば、M<sub>w</sub>が約7万、M<sub>n</sub>が約35,000の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。；光発生体層の厚さが、約0.05～約1.2μmである光導電性画像形成部材。；正孔などの電荷を輸送する層の厚さが、約1.0～約5.5μmである光導電性画像形成部材。；光發

10

20

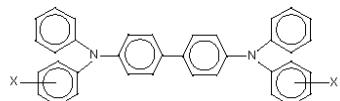
30

40

50

生層が、樹脂状バインダ中に分散した、約5～約95重量%、好ましくは約10～約95重量%の量で用いられる光発生顔料を含む光導電性画像形成部材。；光発生層の樹脂状バインダが、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より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、及びその他公知の電荷、特に正孔を輸送するものを含む光導電性画像形成部材。；電荷輸送アリールアミン類が、次の構造式で示され、

## 【化1】



10

## 【0010】

式中、Xは、アルキル、アルコキシ、ハライドであって、アリールアミンが樹脂状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、ハロゲンが塩素であり、樹脂状バインダが、ポリカーボネート類及びポリスチレンから成る群より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。；光発生層が、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、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、セレン合金類、三方晶系セレン、等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。；本件に示す画像形成部材上に静電潜像を生ずる工程と、潜像を現像する工程と、現像した静電画像を適当な被印刷体に転写する工程とを含む画像形成法。

## 【発明を実施するための最良の形態】

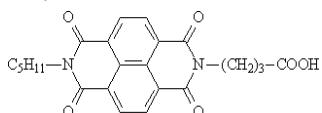
## 【0011】

本発明の画像形成部材に用いられる正孔障壁層は、電子輸送成分の表面に化学的に結合させた粒子を含み、電子輸送成分は、例えば、n-ブチル-9-ジシアノメチレンフルオレン-4-カルボキシラート(BCFM)、n-ブチル-4,5,7-トリニトロ-9-フルオレノン-2-カルボキシラート(BTNF)、N-ペンチル-N'-プロピルカルボキシル-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド(PPCNDI)、N-(1-メチル)ヘキシル-N'-プロピルカルボキシル-1,7,8,13-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド(1-MHPCPTDI)、及びキノンから成る群より選ばれる。

## 【0012】

N-ペンチル-N'-プロピルカルボキシル-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド(PPCNDI)は次の構造式で示される。

## 【化2】



## 【0013】

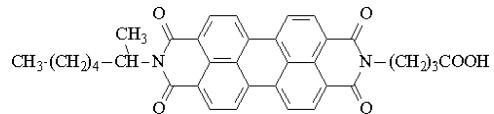
N-(1-メチル)ヘキシル-N'-プロピルカルボキシル-1,7,8,13-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド(1-MHPCPTDI)は次の構造式で示される。

20

30

40

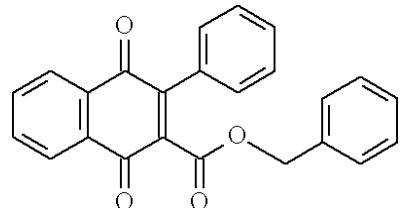
## 【化3】



## 【0014】

キノンは、例えば、次の構造式で示される、カルボキシベンジルナフトキノン（CBNQ）から成る群より選ばれる。

## 【化4】



10

## 【0015】

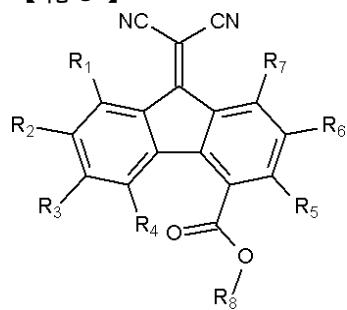
実施の形態において、電子輸送成分は、エステル結合を形成することにより、TiO<sub>2</sub>などの金属酸化物に化学的に結合することができる。後に化学的に結合させるため、一般に機能性カルボン酸又はカルボキシラート基を持つ、次のような電子輸送成分が用いられる。

20

## 【0016】

次の構造式で、カルボキシフルオレノンマロノニトリル（CFM）誘導体を示す。

## 【化5】



30

## 【0017】

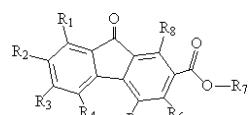
式中、各Rはそれぞれ、水素、1～約40の炭素原子を持つアルキル（例えば、この範囲の数の炭素原子を含むものとする）、1～約40の炭素原子を持つアルコキシ、フェニル、置換フェニル、例えばナフタレン及びアントラセンのようなより高次の芳香族、約6～約40の炭素原子を持つアルキルフェニル、約6～約40の炭素原子を持つアルコキシフェニル、約6～約30の炭素原子を持つアリール、約6～約30の炭素原子を持つ置換アリール、及びハロゲンから成る群より選ばれる。

40

## 【0018】

次の構造式で、ニトロ化フルオレノン誘導体を示す。

## 【化6】



## 【0019】

式中、各Rはそれぞれ、水素、アルキル、アルコキシ、アリール（フェニル、置換フェニルなど）、より高次の芳香族（ナフタレン及びアントラセンなど）、アルキルフェニル、アルコキシフェニル、置換アリール、及びハロゲンから成る群より選ばれ、R基の少な

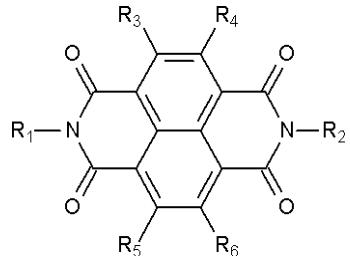
50

くとも 2 つはニトロ基である。

**【0020】**

次に、N, N' - 二置換 - 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドの一般式 / 構造を示す。

**【化7】**



10

**【0021】**

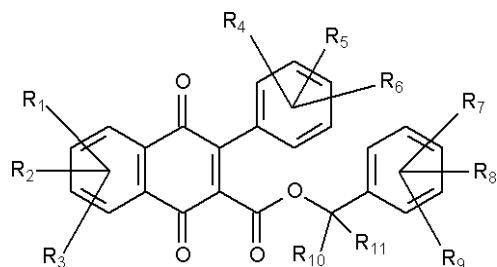
式中、R<sub>1</sub> は、例えば、置換又は非置換アルキル、分枝アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリール（フェニル、ナフチルなど）、多環芳香族（アントラセンなど）であつて、R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は同じ基であり、R<sub>2</sub> は、アルキルカルボン酸又はそのエステル誘導体、分枝アルキルカルボン酸又はそのエステル誘導体、シクロアルキルカルボン酸又はそのエステル誘導体、アリールカルボン酸又はそのエステル誘導体（フェニルカルボン酸又はそのエステル誘導体、ナフチルカルボン酸又はそのエステル誘導体など）、あるいは、多環芳香族カルボン酸又はそのエステル誘導体（アントラセンカルボン酸又はそのエステル誘導体など）であり、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はそれぞれ、1 ~ 約 50 の炭素原子、より詳細には 1 ~ 約 12 の炭素原子を持つことができ、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及び R<sub>6</sub> はそれぞれ、例えば、アルキル、分枝アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリール（フェニル、ナフチルなど）、多環芳香族（アントラセンなど）、又はハロゲン等である。

20

**【0022】**

次の構造式に、カルボキシベンジルナフトキノン電子輸送体を示す。

**【化8】**



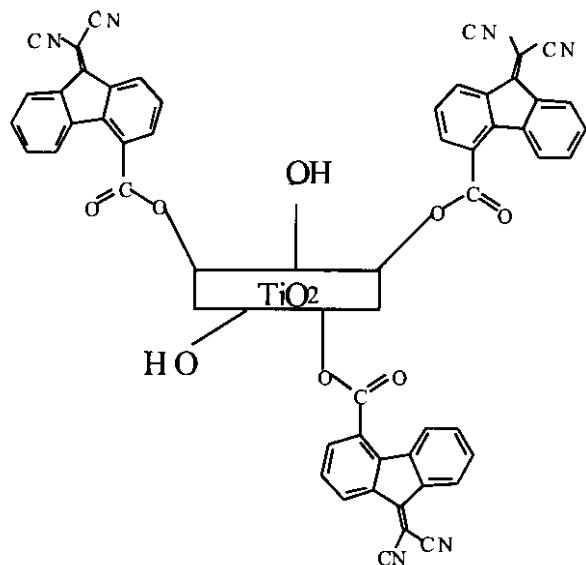
30

**【0023】**

式中、各 R はそれぞれ、水素、炭素数 1 ~ 約 40 のアルキル、炭素数 1 ~ 約 40 のアルコキシ、フェニル、置換フェニル、より高次の芳香族（ナフタレン及びアントラセンなど）、炭素数約 6 ~ 約 40 のアルキルフェニル、炭素数約 6 ~ 約 40 のアルコキシフェニル、炭素数約 6 ~ 約 30 のアリール、炭素数約 6 ~ 約 30 の置換アリール、及びハロゲンから成る群より選ばれる。また、それらの電子輸送成分が混合物である場合、ある電子輸送成分を 1 ~ 約 99 重量%、第 2 の又はそれ以上の電子輸送成分を約 99 ~ 約 1 重量% 含むことができる。この電子輸送成分は、TiO<sub>2</sub> などの粒子の上にグラフトさせることができ、その電子輸送成分の総量は約 100 % である。電子輸送成分をその上にグラフトさせる粒子の粒径は、例えば約 20 nm ~ 約 10 μm、望ましくは約 50 nm ~ 約 1 μm であり、粒子の例は、本件に示す酸化チタンなどの金属酸化物、また必要に応じて、炭素、窒素をドープしたものである。BCFM の表面に化学的に結合した二酸化チタンは次の構造式で示される。

40

## 【化9】



10

## 【0024】

金属酸化物は電子輸送成分の表面に化学的に結合でき、エステル結合は、金属酸化物表面にあるヒドロキシル基と、電子輸送成分、例えば、CFM、PPCNTDI、1-MHPCPTDIのカルボン酸基との、熱活性化状態でのエステル化反応により直接生成可能である。BCFM、BTNF、CBNQなどのように、電子輸送成分が機能性カルボキシラート基を持つ場合、一般に金属酸化物の表面を、リチウムtert-ブトキシドなどの塩基性触媒を用いて活性化し、次に、例えば、 $M_xO_y \cdot Li^+$ （式中、Mは金属原子）などの活性化した金属酸化物と電子輸送成分とのエステル化反応を起こす。一般に活性化反応には、塩基性触媒と金属酸化物とを室温で混合する必要がある。しかし、電子輸送成分と金属酸化物との結合はエステル結合に限られるものではなく、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン類などのスペーサをその間に挿入しても良い。一般に、スペーサのアミノ基が電子輸送成分のカルボキシラート基と反応してアミド基を生成する。一方、スペーサのシラン部分は、金属酸化物と化学的に結合して、 $Si-O-M$ （Mは金属原子）結合を生成することができる。

20

## 【0025】

正孔障壁層は、実施の形態において、多くの公知の方法により、また、例えば所望とする部材に応じた加工パラメータによって製造可能である。正孔障壁層は、スプレーコータ、浸漬コータ、押し出しコータ、ローラコータ、巻き線棒コータ、スロットコータ、ドクターブレードコータ、グラビアコータ等を用いて、使用する基板上に溶液又は分散液として被覆し、約40～約200で適当な時間、例えば約10分間～約10時間、静止状態又は気流中で乾燥することができる。被覆は、乾燥後の最終被覆厚さが約1～約30μm、望ましくは約3～約15μmとなるよう行うことができる。

30

## 【0026】

本発明の画像形成部材に用いられる基板層の具体的な例は、不透明又はほぼ透明で、必要な機械的性質を備えた適当な材料であればどのようなものでも良い。つまり基板は、例えば、市販のポリマーであるMYLAR（登録商標）、MYLAR（登録商標）含有チタンなどの、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などの半導体表面層を備えた、又はアルミニウムをその上に配置した有機又は無機材料の層、あるいは、アルミニウム、クロム、ニッケル、真鍮等の導電性材料を含む。基板は、可撓性、シームレス、又は堅牢であっても良く、例えば、板状、円筒ドラム、スクロール、エンドレス可撓性ベルトなど多くの様々な形状とすることができます。ある実施の形態では、基板の形はシームレス可撓性ベルトである。場合により、特に基板が可撓性の有機ポリマー材料である場合、例えば、MAKROLON（登録商標）として市販のポリカーボネート材

40

50

料などの抗カール層を基板の裏に被覆することが望ましい。更に、基板の上に下引層を設けても良い。下引層としては、適当なフェノール樹脂、フェノール化合物、フェノール樹脂とフェノール化合物との混合物、 $TiO_2 / SiO_2$ などの酸化チタンと酸化ケイ素の混合物、2002年5月10日出願、係属中の米国特許出願第10/144,147号の成分などの公知の下引層が挙げられる。

#### 【0027】

基板層の厚さは経済的配慮など多くの要因に応じて変わるため、この層は、相当な厚さ、例えば3,000  $\mu m$ 以上、あるいは部材に重大な悪影響を及ぼさない程度に最小の厚さとしても良い。実施の形態では、この層の厚さは約75～約300  $\mu m$ である。

#### 【0028】

光発生層は、ヒドロキシクロロガリウムフタロシアニンなど本件に示す成分を含むことができ、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その他の適当な光発生顔料と、約50重量%の、ポリスチレン／ポリビニルピリジンなどの樹脂バインダとを含む。光発生層は、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、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)ペリレン、チタニルフタロシアニン類、等の公知の光発生顔料、より詳細には、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むことができる。光発生顔料は、電荷輸送層に用いる樹脂バインダと同じ樹脂バインダに分散させても良い。あるいは、樹脂バインダを必要としない。一般に、光発生層の厚さは、その他の層の厚さや光発生層に含まれる光発生材料の量など、多くの要因によって変わる。従ってこの層の厚さは、例えば、光発生組成物の含有率が約30～約75容量%である場合、例えば約0.05～約15  $\mu m$ 、より詳細には約0.25～約2  $\mu m$ とすることができる。実施の形態におけるこの層の最大厚さは、主に感光性、電気的特性、及び機械的配慮などの要因によって決まる。光発生層バインダ樹脂は、様々な適当な量、例えば約1～約50重量%、より詳細には約1～約10重量%含まれる。またバインダ樹脂は、多くの公知のポリマー類、例えば、ポリビニルブチラール、ポリビニカルバゾール、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ塩化ビニル、ポリアクリラート類及びメタクリラート類、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、フェノキシ樹脂、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、等から選ぶことができる。被覆用溶媒は、先に被覆したデバイスの他の層をあまり擾乱せず、悪影響を及ぼさないものを選ぶことが望ましい。光発生層の被覆用溶媒として使用するためを選ばれる溶媒の例は、ケトン類、アルコール類、芳香族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、エーテル類、アミン類、アミド類、エステル類、等である。具体的な例は、シクロヘキサン、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、ジクロロメタン、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、等である。

#### 【0029】

本発明の実施の形態において、光発生層の被覆は、スプレー、浸漬、又は巻き線棒法により、例えば約40～約150で約15～約90分間乾燥後の光発生層の最終乾燥厚さが、例えば約0.01～約30  $\mu m$ 、より詳細には約0.1～約15  $\mu m$ となるよう行うことができる。

#### 【0030】

光発生層に用いられるポリマーバインダ材料の具体例は、本件に示すものや、米国特許第3,121,006号に開示のポリマー類などが挙げられる。一般に、光発生層に用いるポリマーバインダの効果的な量は、光発生層の約0～約95重量%、望ましくは約25～約60重量%の範囲である。

#### 【0031】

一般に正孔障壁層に接している必要に応じた接着層としては、ポリエステル類、ポリア

10

20

30

40

50

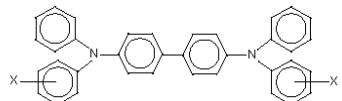
ミド類、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、及びポリアクリロニトリルなど、様々な公知の物質を用いることができる。この層の厚さは、例えば約0.001～約3μm、より詳細には約1μmである。必要に応じてこの層には、例えば、本発明の実施の形態において更に好ましい電気的及び光学的性質とするため、効果的な適量の、例えば約1～約10重量%の、酸化亜鉛、二酸化チタン、窒化ケイ素、カーボンブラック等の導電性及び非導電性粒子を加えても良い。

## 【0032】

電荷輸送層には、次の構造式で示されるアリールアミン類など、様々な適当な公知の電荷輸送化合物、分子等を用いることができる。

## 【化10】

10



## 【0033】

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CH<sub>3</sub>から成る群より選ばれる置換基である。電荷輸送層の厚さは、例えば約5～約75μm、又は約10～約40μmであり、電荷輸送化合物はポリマーバインダ中に分散されている。

## 【0034】

20

具体的なアリールアミン類の例は、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、ヘキシル等から成る群より選ばれる)、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、望ましくはクロロ置換基)である。その他の公知の電荷輸送層分子も使用可能である(例えば、その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第4,921,773号、及び米国特許第4,464,450号を参照)。

## 【0035】

電荷輸送層に用いられるバインダ材料の例としては、米国特許第3,121,006号に記述の成分などが挙げられる。ポリマーバインダ材料の具体例としては、ポリカーボネート類、アクリラートポリマー類、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、エポキシ樹脂、またそれらのブロック、ランダム、又は交互共重合体が挙げられる。具体的な電気的不活性バインダは、分子量約2万～約10万、特に望ましくは約5万～約10万のポリカーボネート樹脂を含むものである。一般に電荷輸送層は、約10～約75重量%の電荷輸送材料を含み、望ましくは約35～約50重量%のバインダ材料を含む。

30

## 【0036】

40

正孔障壁層もまた、本件に示すような適当なバインダ類、より詳細には、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、クレゾールから生成したホルムアルデヒドポリマー類(オキシケム・カンパニー(OxyChem Company)製のV A R C U M(商標)29159及び29101、ボーデン・ケミカル(Borden Chemical)製のD U R I T E(商標)97など)、アンモニア、クレゾール、及びフェノールから生成したホルムアルデヒドポリマー類(オキシケム・カンパニー製のV A R C U M(商標)29112など)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノールから生成したホルムアルデヒドポリマー類(オキシケム・カンパニー製のV A R C U M(商標)29108及び29116など)、クレゾールとフェノールから生成したホルムアルデヒドポリマー類(オキシケム・カンパニー製のV A R C U M(商標)29457、ボーデン・ケミカル製のD U R I T E(商標)S D - 423A、S D - 422Aなど)、又は、フェノールとp-tert-ブチルフェノールから生成したホルムアルデヒドポリマー類(ボーデン・ケミカル製のD U R I T E(商標)E S D 556Cなど)などのフェノール樹脂を含むことができる。実施の形態において、電子輸送成分の表面に化学的に結合した粒子と、ボ

50

リマーバインダとの重量比は、例えば約 20 / 80 ~ 約 80 / 20、望ましくは約 40 / 60 ~ 約 70 / 30 の範囲であり、あるいはこのとき、例えば電子輸送成分と金属酸化物との重量比は、約 1 / 1000 ~ 約 30 / 100、好ましくは約 5 / 1000 ~ 約 20 / 100、さらに望ましくは約 1 / 100 ~ 約 10 / 100 の範囲である。また、正孔障壁層中における、粒子の含有量は、約 70 ~ 約 99.9 重量% である。

#### 【0037】

また、本発明の範囲には、本件に示す感光性デバイスを用いた画像形成及び印刷法も含まれる。この方法は一般に、画像形成部材上に静電潜像を形成する工程と、次にこの画像を、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（その内容を全て本件に引用して援用する、米国特許第 4,560,635 号、米国特許第 4,298,697 号、及び米国特許第 4,338,390 号を参照）を用いて現像する工程と、続いて、画像を適当な被印刷体に転写する工程と、被印刷体に画像を恒久的に定着する工程と、を含む。このデバイスを印刷用に使用する場合、露光工程をレーザデバイス又はイメージバーを用いて行うことができる以外、画像形成法は同じ工程を含む。10

#### 【実施例】

#### 【0038】

電子輸送成分の表面に化学的に結合した E TM グラフト化金属酸化物の調製

##### (1) BCFM グラフト化 TiO<sub>2</sub>

アルゴン気流中、注射器を用いて、10 ml のリチウム *tert*-ブтокシド (1 M ヘキサン溶液) を 1,000 ml のフラスコに注入した。次に、100 g の乾燥した (120 で 3 日間乾燥) 二酸化チタン (STN-60、堺化学工業(株)製) を、500 ml のヘキサンと共にフラスコに加えた。この懸濁液を室温、約 22 ~ 約 25 で 3 日間激しく攪拌した後、急速濾過した。生成した白色粉末を、減圧下 (350 mmHg) 40 で 2 時間乾燥した。得られた活性化二酸化チタンを、3.28 g の *n*-ブチル 9-ジシアノメチレンフルオレン-4-カルボキシラート (BCFM) と、300 ml のジクロロメタンと共にフラスコに戻した。アルゴン気流中、室温で 24 時間、混合物を攪拌した。次に、混合物を濾過し、100 ml のジクロロメタンで 3 回、150 ml のメタノールで 3 回洗った。その後、生成した微黄色粉末を 1,000 ml の水と 1 時間激しくかき混ぜた後濾過した。最後に、減圧下 (350 mmHg) 80 で 24 時間粉末を乾燥した。生成した BCFM グラフト化 TiO<sub>2</sub> 生成物は黄色であった。BCFM の TiO<sub>2</sub> への結合を FTIR で確認した。BCFM / TiO<sub>2</sub> の重量比は、元素分析により約 3 / 100 と推定された。2030

#### 【0039】

##### (2) 1-MHPCPTDI グラフト化 ZnO

100 g の酸化亜鉛 (SMZ-017N、ティカ (Tayca) 製) と、1 g の N-(1-メチル)ヘキシリ-N'-プロピルカルボキシリ-1,7,8,13-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド (1-MHPCPTDI) を 500 g のテトラヒドロフラン (THF) に加え、30 分間超音波照射した。得られた分散液を攪拌しながら 50 で 12 時間加熱した。その後 THF を蒸発させ、固体物を 80 で 12 時間乾燥させた。生成した 1-MHPCPTDI グラフト化 ZnO は暗赤色顔料であった。1-MHPCPTDI の ZnO への結合を FTIR で確認した。1-MHPCPTDI / ZnO の重量比は、元素分析により約 1 / 100 と推定された。40

#### 【0040】

光導電性部材には、未処理 TiO<sub>2</sub> (STR-60N、堺化学工業(株)製) と、BCFM グラフト化 TiO<sub>2</sub> (前述) の、2種類の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子をそれぞれ用いた。30 g の TiO<sub>2</sub> と、40 g の VACUM (商標) 29159 (ブタノール / キシレン (50 / 50) 中、固体 50%、オキシケム・カンパニー製) と、30 g のブタノール / キシレン (50 / 50) とを混合した。次に、300 g の清浄な ZrO<sub>2</sub> ビーズ (0.4 ~ 0.6 mm) を加え、この分散液を 7 日間、55 rpm でロールミルにかけた。分散液の粒50

径は(株)堀場製作所製粒度分布測定装置で求めた。その結果、BCFMグラフト化TiO<sub>2</sub>/VERCUM(商標)分散液では、0.07±0.06 μm、表面積24.9 m<sup>2</sup>/gであり、未処理TiO<sub>2</sub>/VERCUM(商標)分散液では、0.06±0.13 μm、表面積26.1 m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0041】

公知のツキアゲ(Tsukiaage)被覆法を用いて、前述の2種類の分散液、未処理TiO<sub>2</sub>/VERCUM(商標)と、BCFMグラフト化TiO<sub>2</sub>/VERCUM(商標)とから、2個の30mmアルミニウム製ドラム基板に正孔障壁層を被覆した。引き上げ速度を調節して厚さの異なる障壁層又は下引層(UCL)を得て、145°で45分間乾燥した。未処理TiO<sub>2</sub>/VERCUM(商標)UCLの厚さは、3.9、6.1、及び9.4 μmに変えることができた。BCFMグラフト化TiO<sub>2</sub>/VERCUM(商標)UCLの厚さは、3.9、6、及び9.6 μmに変えることができた。次に、クロロガリウムフタロシアニン(0.60 g)と、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸ターポリマーであるバインダ(0.40 g)とを、20 gの酢酸n-ブチル/キシレン(1:2)混合溶媒に分散したものを用いて、各正孔障壁層の上に0.2 μmの光発生層を被覆した。続いて、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(8.8 g)と、ポリカーボネート(PCZ-400)、ポリ(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1'-シクロヘキサン)、M<sub>w</sub>=4万、三菱ガス化学(株)製)(13.2 g)を、55 gのテトラヒドロフラン(THF)と23.5 gのトルエンとの混合物に溶解した溶液を用いて、光発生層の上に22 μmの電荷輸送層(CTL)を被覆した。CTLは120°で45分間乾燥した。

#### 【0042】

画像形成部材の電子写真における電気的性質は、公知の手段により求めることができる。本件に示すように、電位計に繋いだ容量結合プローブで測定した表面電位が約-500ボルトの初期値V<sub>r</sub>となるまで、その表面をコロナ放電電源を用いて静電気により荷電した。次に、各部材を、露光エネルギー100エルグ/cm<sup>2</sup>以上の670 nmのレーザ光で露光して光放電を誘起し、表面電位をV<sub>r</sub>値(残留電位)まで低下させた。次表にこれらのデバイスの電気的性能をまとめた。この表のデータは、本発明の代表的な光導電性部材の電子輸送が向上したことを示している。詳細には、層中の主な輸送はTiO<sub>2</sub>を経て起こるが、本件に示すTiO<sub>2</sub>上に化学的にグラフト化した特定の電子輸送成分を含むことにより、電子輸送のための付加的な経路が可能となる。電子移動度の向上は、同じUCLの厚さでV<sub>r</sub>が低下したことから分かる。これらのパラメータは、化学的にグラフトした成分を含む光導電体において、感光体から大量の電荷が放出された結果、残留電位が低下したことを示している。

#### 【表1】

	UCLの厚さ (μm)	V <sub>r</sub> (V)
BCFMグラフト化TiO <sub>2</sub> /VERCUM(商標) UCL	3.9	33
	6.0	57
	9.6	118
TiO <sub>2</sub> /VERCUM(商標) UCL	3.9	42
	6.1	79
	9.4	174

#### <付記>

(1)請求項1に記載の画像形成部材であって、前記支持基板と、前記正孔障壁層と、接着層と、前記光発生層と、前記電荷輸送層とを順に含み、前記電荷輸送層は正孔輸送層で

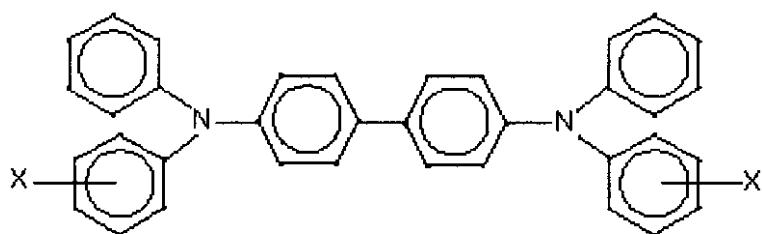
ある、画像形成部材。

(2) 請求項1に記載の画像形成部材であつて、前記光発生層は、樹脂状バインダ中に分散した、約5～約95重量%の必要に応じた量の光発生顔料を含み、必要に応じて、前記樹脂状バインダは、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類、及びポリビニルホルマール類から成る群より選ばれる、画像形成部材。

(3) 請求項1に記載の画像形成部材であつて、前記電荷輸送層はアリールアミン類を含み、前記アリールアミン類は次の構造式で示され、

【化11】

10



20

式中、Xは、アルキル及びハロゲンから成る群より選ばれる、画像形成部材。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ユヒュア トン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター ティッスルベリー レーン 1265  
(72)発明者 リアン - ビー リン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター ネロズ ラン 654  
(72)発明者 ナン - シン フー  
カナダ オンタリオ オークビル ファーンリー クレセント 159  
(72)発明者 リンダ フェラレス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェスター ルーディングトン レーン 182  
(72)発明者 ジェームス エム ダフ  
カナダ オンタリオ ミッシソーガ モンティビデオ ロード 6185  
(72)発明者 ユー キ  
カナダ オンタリオ オークビル ニュー ウッド ドライブ 2426

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開2002-341570(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 5 / 14  
G 03 G 5 / 047  
G 03 G 5 / 05  
G 03 G 5 / 06