

(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2005-298818

(P2005-298818A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C09C 3/00
C01B 13/14
C08K 9/04
C08L 101/00
C09C 3/12

F 1

C09C 3/00
C01B 13/14
C08K 9/04
C08L 101/00
C09C 3/12

Z N M

A

テーマコード(参考)

2 H 06 8
4 G 04 2
4 J 00 2
4 J 03 7

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2005-100685 (P2005-100685)

(22) 出願日

平成17年3月31日 (2005.3.31)

(31) 優先権主張番号

10/816,829

(32) 優先日

平成16年4月5日 (2004.4.5)

(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 ユー キ

カナダ オンタリオ オークビル ニコル
ズ ドライブ 2558

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】疎水性金属酸化物ナノ粒子の製造プロセス

(57) 【要約】

【課題】感光体の電荷輸送層の疎水性ポリマバインダ中に安定に分散される金属酸化物ナノ粒子を得る。

【解決手段】金属酸化物ナノ粒子と、溶媒と、表面処理剤とを混合する工程を含む金属酸化物ナノ粒子の処理プロセスについて記述する。表面処理された金属酸化物ナノ粒子は、表面に表面処理剤が結合することにより疎水性となり、好ましくはナノ粒子の表面上の有機部分とバインダポリマの芳香族成分との間で - 相互作用が形成されることにより、フォトレセプタの電荷輸送層の疎水性芳香族ポリマバインダ中に分散される。このとき、ナノ粒子がポリマ中に安定に分散され、大きなサイズの凝集体は実質的に存在しない。

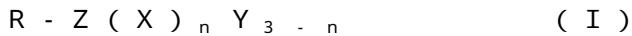
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

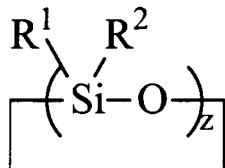
【請求項 1】

金属酸化物ナノ粒子と、溶媒と、表面処理剤とを混合する工程を含む、表面処理された金属酸化物ナノ粒子の製造プロセスであって、

前記表面処理剤が、化学式(I)または化学式(III)により表される構造を有し、



【化1】



(III)

10

上記化学式(I)において、

RおよびXはそれぞれ、

約1～約30の炭素原子を含むアルキル基、

約6～約60の炭素原子を含むアリール基、

約1～約30の炭素原子を含む置換アルキル基、または約6～約60の炭素原子を含む置換アリール基、

約1～約30の炭素原子、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を含む有機基

20

、およびエポキシ基、

のいずれかを表し、

Zはケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子、またはジルコニウム原子のいずれかを表し、

Yは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、またはアリル基のいずれかを表し、

nは0～3の整数であり、

上記化学式(III)において、

R¹およびR²はそれぞれ、

30

約1～約30の炭素原子を持つアルキル基、

約6～約60の炭素原子を持つアリール基、

および約1～約30炭素原子を持つ置換アルキル基または置換アリール基、

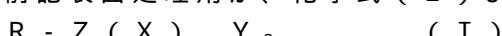
のいずれかを表し、

zは約3～約10の整数を表す、製造プロセス。

【請求項 2】

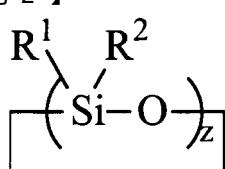
表面に表面処理剤が結合した少なくとも1つの金属酸化物ナノ粒子を分散させたポリマーバインダを含む組成物であって、

前記表面処理剤が、化学式(I)または化学式(III)により表される構造を有し、



40

【化2】



(III)

上記化学式(I)において、

RおよびXはそれぞれ、

約1～約30の炭素原子を含むアルキル基、

50

約 6 ~ 約 60 の炭素原子を含むアリール基、
約 1 ~ 約 30 の炭素原子を含む置換アルキル基、または約 6 ~ 約 60 の炭素原子を含む置換アリール基、

約 1 ~ 約 30 の炭素原子、炭素 - 炭素二重結合または炭素 - 炭素三重結合を含む有機基、およびエポキシ基、のいずれかを表し、

Z はケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子、またはジルコニウム原子のいずれかを表し、

Y は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、またはアリル基、のいずれかを表し、

n は 0 ~ 3 の整数であり、

上記化学式 (I I I) において、

R¹ および R² はそれぞれ、

約 1 ~ 約 30 の炭素原子を持つアルキル基、

約 6 ~ 約 60 の炭素原子を持つアリール基、

および約 1 ~ 約 30 炭素原子を持つ置換アルキル基または置換アリール基、のいずれかを表し、

z は約 3 ~ 約 10 の整数を表す、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性ポリママトリクス中で安定な分散物を形成することができる金属酸化物ナノ粒子 (metal oxide nanoparticle s) の製造プロセス、ならびにそのような疎水性ポリママトリクスに関する。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物ナノ粒子を有する疎水性ポリママトリクスは、電子写真において使用されるフォトレスポンタ (photoreceptor) の電荷輸送層組成物としてなど、広範囲の用途において有用性を見出すことができる。

【0003】

電子写真イメージング部材は通常、少なくとも 1 つの基板支持体と、導電性層と、必要に応じて備えられる正孔障壁層と、必要に応じて備えられる接着層と、電荷発生層と、電荷輸送層と、を有する多層フォトレスポンタである。イメージング部材はいくつかの形態、例えば、可撓性ベルト、剛性ドラム、等とすることができます。ほとんどの多層フレキシブルフォトレスポンタベルトでは、アンチカール層が通常、基板支持体の裏側、電気的に活性な層を有する側とは反対側に設けられ、望ましいフォトレスポンタの平坦性が達成される。

【0004】

電荷発生層およびジアミン含有輸送層を含む少なくとも 2 つの電気的に動作する層を有する感光性部材 (photosensitive members) の例が、米国特許第 4,265,990 号、同第 4,233,384 号、同第 4,306,008 号、同第 4,299,897 号および同第 4,439,507 号の各明細書に開示されている。

【0005】

フォトレスポンタの摩耗は、関心分野である。特にカラー電子写真装置では、摩耗が装置の総コストに重要な影響を有し、印刷品質に負の影響を与えるからである。フォトレスポンタの摩耗に対抗するために、強化電荷輸送層の使用またはオーバーコートの使用といった、2 つの主アプローチがとられている。

【0006】

【特許文献 1】米国特許第 5,695,900 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,695,901 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5,993,967 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献4】米国特許第6,033,781号明細書

【特許文献5】米国特許第6,416,818号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このように、外側のフォトレセプタ層の硬度／耐久性を増大させるために、フォトレセプタの外側の層で粒子を利用する試みがなされている。しかしながら、これらの粒子は、イメージング部材の一定の層、特に電荷輸送層で典型的に使用する材料中に均一に分散させることが困難である。そのような分子がよく分散されていない分散物から電荷輸送層を形成すると、イメージング部材の電気性能および印刷品質が悪くなる。

10

【0008】

そのため、改善された耐摩耗性フォトレセプタ、および組成物中に粒子添加剤、特に金属酸化物ナノ粒子を含有させると優れた分散物を形成するイメージング部材の電荷輸送層、が依然として望まれる。

【0009】

本発明は、シランまたは環状シロキサン分子などの表面処理剤を用いて金属酸化物ナノ粒子を表面グラフト化するプロセスを提供する。

【0010】

本発明はまた、ポリマバインダおよび金属酸化物ナノ粒子を含む複合組成物を提供する。ここで、金属酸化物ナノ粒子は、シランまたはシロキサン分子などの表面処理剤が表面上に結合されている。

20

【0011】

本発明者らは、以前、ナノ結晶金属酸化物粒子 (nanocrystalline metal oxide particles)、特にナノ結晶アルミナ粒子を、電子写真装置のフォトレセプタの電荷輸送層に分散させて使用すると、ナノ結晶アルミナ粒子を含まない同様の電荷輸送層を含むフォトレセプタに比べ、フォトレセプタの摩耗率が約4倍減少することを見出した。しかしながら、ナノ粒子は電荷輸送層中に分散させると、平均して約500nm～約1μmの凝集体サイズを示し、これはナノ粒子の主平均粒子サイズよりもずっと大きかった。このように凝集体サイズが大きくなると、摩耗率の改善を阻害し、フォトレセプタの電気性能に悪影響を及ぼすと考えられる。そこで、本発明では、フォトレセプタの電荷輸送層において典型的に使用されるような疎水性ポリマ中に安定して分散させることができ、約1nm～約250nmのより小さな平均分散粒子サイズを有する金属酸化物ナノ粒子を得る方法を開示する。

30

【0012】

金属酸化物ナノ粒子は一般に親水性であり、極性媒質、例えば、水、アルコール性溶媒およびポリウレタンなどの親水性ポリマ中に容易に分散する。例えば、アルミナナノ粒子は、傷防止性および耐摩耗性 (scratch and abrasion resistant) フローリング表面を形成するために、ポリウレタンマトリクス中に分散されている。

40

【0013】

しかしながら、無極性溶媒などの疎水性媒質およびポリカーボネート類などの疎水性ポリマ類に金属酸化物ナノ粒子を分散させるためには、ナノ粒子の表面を親水性から疎水性になるように修飾する必要がある。これに関しては、いくつかの処理が周知であり、例えば、米国特許第5,695,900号、同第5,695,901号、同第5,993,967号および同第6,033,781号の各明細書において記述されている。本発明者らは、そのような処理により、上記のように、電荷輸送層の分散品質にいくらかの改善がみられ、電荷輸送層の摩耗耐性に改善がみられるが、ナノ粒子は平均500nm～1μmのより大きな凝集体 (agglomerations) を形成する傾向があり、時間経過に伴い分散物から分離して沈澱する傾向があることを見出した。

【0014】

50

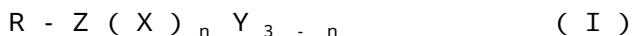
このため、本発明はまた、ナノ粒子が大きな凝集体を形成せず、疎水性媒質中に安定して分散されるような、金属酸化物ナノ粒子の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明による表面処理された金属酸化物ナノ粒子の製造プロセスは、金属酸化物ナノ粒子と、溶媒と、表面処理剤とを混合する工程を含み、前記表面処理剤が、化学式(I)または化学式(III)により表される構造を有する。

【0016】



【0017】

【化1】



【0018】

上記化学式(I)において、RおよびXはそれぞれ、約1～約30の炭素原子を含むアルキル基、約6～約60の炭素原子を含むアリール基、約1～約30の炭素原子を含む置換アルキル基、または約6～約60の炭素原子を含む置換アリール基、約1～約30の炭素原子、炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合を含む有機基、およびエポキシ基、のいずれかを表し、Zはケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子、またはジルコニウム原子のいずれかを表し、Yは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシリル基、アルコキシリル基、またはアリル基のいずれかを表し、nは0～3の整数である。また、上記化学式(III)において、R¹およびR²はそれぞれ、約1～約30の炭素原子を持つアルキル基、約6～約60の炭素原子を持つアリール基、および約1～約30炭素原子を持つ置換アルキル基または置換アリール基、のいずれかを表し、zは約3～約10の整数を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明において使用される金属酸化物ナノ粒子としては、任意の適した金属酸化物ナノ粒子であってもよい。例としては、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化(二酸化)チタン(チタニア)、酸化亜鉛および酸化鉄が挙げられる。さらに別の例としては、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化スズインジウム(indium tin oxide)が挙げられる。金属酸化物の混合物もまた、使用してもよい。金属酸化物ナノ粒子は好ましくは、-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ、および-アルミナと異なる形態のアルミナとの混合物、からなる群から選択してもよい。フォトレセプタの電荷輸送層を形成する際に使用するために、金属酸化物材料としてアルミナが好ましい。ナノ粒子は好ましくは、約1～約250nmの範囲の任意の値または範囲の一次粒子サイズ(primary particle size)、例えば、約1～約199nm、または約1～約175nm、または約1～約150nm、または約1～約100nm、または約0～約100nm、または約1～約50nmの平均サイズを有してもよい。

【0020】

最も好ましくは、金属酸化物ナノ粒子は酸化アルミニウム粒子である。適した酸化アルミニウムナノ粒子の1つの例は、ナノフェース(Nanophase)から入手可能な市販のナノテク(NanoTek、登録商標)アルミナ粒子である。ナノテクアルミナナノ粒子は、非多孔性(non porous)で、少なくとも50%の-型結晶構造を有する高結晶質であり、表面積および化学純度の高い球状粒子である。ポリマバインダ中に分散させると、ナノテクアルミナ粒子は単位体積率に対し非常に高い表面積を有し、この

ため、分散媒質との相互作用ゾーンが大きくなる。

【0021】

ナノ粒子は、いかなる適したプロセスにより製造してもよく、制限はない。しかしながら、ナノ粒子は好ましくは、プラズマ合成または気相合成により製造してもよい。そのような方法は、かなり低いBET値により証明されるように気相合成により調製した粒子が非多孔性であるという点において、他の方法（特に加水分解法）とは異なる。実施の形態では、ナノ粒子は好ましくは、約1～約75、より好ましくは約20～約40、最も好ましくは約42m²/gのBET値を有する。プラズマ反応または気相合成により調製したナノ粒子は非常に高い純度および非常に低い多孔度（porosity）を示す。プラズマ反応では、高真空フロー反応器内で、金属ロッドまたはワイヤに照射し、プラズマ様状態（plasma-like conditions）を引き起こす強力加熱をもたらす。金属原子をボイルオフ（boil off）し、下流に運搬する。そこで、金属原子をクエンチし、反応ガス、とりわけ酸素により急冷し、球状の低多孔度のナノサイズ金属酸化物粒子を形成する。粒子特性およびサイズは、反応器内の温度プロファイルならびにクエンチガスの濃度により制御される。光電子分野（optoelectrical field）において粒子を適用する場合、高い化学純度および非多孔度がとりわけ重要であるかもしれない。

【0022】

金属酸化物ナノ粒子を修飾し、表面を疎水性とするプロセスでは、プロセスの第1工程は、金属酸化物ナノ粒子、溶媒、および表面処理剤の混合物を形成させるものである。

【0023】

溶媒としては、任意の溶媒を使用してもよいが、無極性溶媒、好ましくは高沸点の不活性な無極性溶媒を使用することが最も好ましい。適した溶媒の例としては、ドデカン、ヘキサデカン、トリデカン、アイソパー（ISOPAR、イソパラフィン系炭化水素類（isoparaffinic hydrocarbons））、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、及びそれらの混合物、などが挙げられる。

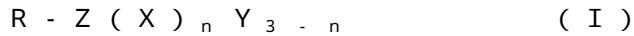
【0024】

一般に、本発明は、表面処理された金属酸化物ナノ粒子に関し、金属酸化物ナノ粒子の表面上の表面処理剤の有機部分が、疎水性芳香族ポリマーバインダの芳香族成分と - 相互作用を有する。この点に関し、有機部分の例としては、フェニル、トチル、ナフチル、ベンジル、フルオロフェニル、ブロモフェニル、クロロフェニル、フェニルエチルおよびシアノフェニルからなる群から選択してもよい。表面処理剤として、金属酸化物粒子には好ましくはシランまたはシロキサン分子が表面結合し、バインダポリマーの芳香族成分と - 相互作用を形成することができる。 - 相互作用は引力非共有結合相互作用の型として周知である。さらに、表面処理剤は好ましくは、金属酸化物ナノ粒子の表面を疎水性にする効果を有する。

【0025】

表面処理剤としては、シランおよびシロキサンなどの作用物質を使用してもよく、ならびに有機クロロシラン、有機シランエーテルまたはそのチタン類似体（analogs）を使用してもよい。表面処理剤は好ましくは、化学式（I）により表される構造を有する。

【0026】



上記化学式（I）中、RおよびXはそれぞれ、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、または置換アリール基、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合を含む有機基（organic group）、およびエポキシ基を表し、Zはケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子、ジルコニウム原子などを表し、Yは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、およびアリル基を表し、nは0～3の整数である。

【0027】

最も好ましくは、表面処理剤は化学式（II）により表される。

10

20

30

40

50

【0028】



上記化学式(I I)中、RおよびXはそれぞれ、アルキル基、アリール基、置換アルキル基、または置換アリール基、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合を含む有機基、およびエポキシ基を表し、Yは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシリ基、アルコキシ基、およびアリル基を表し、nは0~3の整数である。

【0029】

実施の形態では、RおよびXの典型的な例としては、約1~約30の炭素原子を含む、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシリ、ヘプチル、オクチル、ドデシリ、シクロヘキシリなどのアルキル基、約1~約30の炭素原子を含む、例えば、クロロメチレン、トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルなどのハロゲン置換アルキル基が挙げられる。Rは、約6~約60の炭素原子を含む、例えば、フェニル、アルキルフェニル、ビフェニル、ベンジル、フェニルエチルなどのアリール基、約6~約60の炭素原子を含む、例えば、クロロフェニル、フルオロフェニル、パーフルオロフェニルなどのハロゲン置換アリール基、約6~約60の炭素原子を含む、例えば、フェノール、ナフトール、クレゾール、ビナフタールなどのヒドロキシリ置換アリール基、約7~約60の炭素原子を含む、例えば、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル置換アリール基、例えば、シナيد(cynde)置換アリールおよびアミノ置換アリール基、および窒素原子を含む5員または6員芳香族基など、窒素原子を含むアリール基、例えば、-アクリルオキシプロピル基、-メタクリルオキシプロピル基およびビニル基などの約1~約30の炭素原子の炭素-炭素二重結合を有する有機基、例えば、アセチルエニル(acetylenyl)などの約1~約30の炭素原子を含む、炭素-炭素三重結合を有する有機基、例えば、-グリシドキシプロピル基および-(3,4-エポキシシクロヘキシリ)エチル基などのエポキシ基を含む有機基、を含んでもよい。

【0030】

実施の形態では、Yの典型的な例としては、例えば塩素、臭素、およびフッ素、ヒドロキシリ基などの水素原子やハロゲン原子を含むもの、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシなどのアルコキシ基、およびアリル基が挙げられる。

【0031】

実施の形態では、表面処理剤の特定の例が、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリメトキシシラン、p-トリルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、プロモフェニルシラン、シアノフェニルシラン、フルオロフェニルシラン、ジフェニルジシラノール、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロピルトリメトキシ-シラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【0032】

本発明では、金属酸化物ナノ粒子には、また、化学式(I I I)の環状シロキサンが表面に付着してもよい。

【0033】

10

20

30

40

【化2】



【0034】

上記化学式(I I I)中、R¹およびR²はそれぞれ、約1～約30の炭素原子をもつアルキル基、約6～約60の炭素原子をもつアリール基、および約1～約30の炭素原子をもつ置換アルキル基または置換アリール基のいずれかを表し、zは約3～約10の整数を表す。

【0035】

適した環状シロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、2,4,6-トリメチル-2,4,6-トリフェニルシクロトリシロキサン、2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、および2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

【0036】

最も好ましくは、金属酸化物ナノ粒子を、芳香族樹脂(aromatic resin)を含む層内の分散物として使用する場合、金属酸化物ナノ粒子には、芳香族樹脂と相互作用を有するアリールシランまたはアリールシロキサン成分(component)が表面に結合する。この場合、シランまたはシロキサン分子中の典型的なアリール基は、フェニル、ナフチル、ベンジル、フェニルアルキルなどからなる群から選択される。アリール基はまた、例えば、ヒドロキシリル、メチル、ハロゲン、シアニドなどで置換した芳香族官能基を含んでもよい。

【0037】

本発明の好ましい実施の形態では、金属酸化物ナノ粒子が、-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ、および-アルミナと異なる形態のアルミナとの混合物、からなる群から選択される場合、表面処理剤は好ましくは、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、p-トリルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジシラノール、フルオロフェニルトリメトキシシラン、シアノフェニルトリメトキシシラン、プロモフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、およびそれらの混合物からなる群から選択され、溶媒は好ましくは、80～250の範囲の沸点を有する炭化水素および80～250の範囲の沸点を有する塩素化した(chlorinated)炭化水素からなる群から選択される。

【0038】

金属酸化物ナノ粒子、溶媒、および表面処理剤は、任意の適した混合を受けてもよく、よく分散された混合物が形成される。本発明の1つの好ましい実施の形態では、そのような混合は超音波処理により実施されてもよい。このため、任意の適したおよび/または市販の超音波処置を使用してもよいが、限定されるものではない。超音波処理は適した時間、例えば10g粒子当たり(per 10 grams particles)約1分～約120分、好ましくは10g粒子当たり約10分～約60分、実施される。混合物中の表面処理剤の量は、混合物中の粒子の量に対し約1～約50重量%、好ましくは粒子の量に対し約3～約25重量%としてもよい。

【0039】

混合中、混合後、または混合中および混合後の両方、混合物は好ましくは、少なくとも80、好ましくは約100～約250、より好ましくは約100～約220の

10

20

30

40

50

温度まで、長期間にわたり、例えば少なくとも約1時間、好ましくは約1～約24時間、好ましくは約3時間～約14時間加熱される。温度が高いほど、ナノ粒子表面の反応および不動態化(passivation)が可能となる。この加熱工程では、表面処理剤がナノ粒子に結合することにより、シラン処理剤が金属酸化物ナノ粒子の表面を疎水性に変換(conversion)させることができる。

【0040】

混合および加熱工程後、混合物を冷却し、表面処理された金属酸化物ナノ粒子を回収する。任意の冷却および回収方法を使用してもよい。好ましい実施の形態では、回収は、ナノ粒子を溶媒から除去することにより、例えば、混合物を蒸発、濾過、または遠心分離することにより遂行される。回収した金属酸化物ナノ粒子は、好ましくは洗浄および乾燥工程を受け、ここで、洗浄は好ましくは、混合物中で使用したものより低い沸点を有する溶媒、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタンなどを用いて実施され、乾燥は、適した時間をかけて昇温して、高温、例えば少なくとも50、好ましくは約50～約200、より好ましくは約80～約160で、実施される。

【0041】

得られる表面処理の量は熱重量分析(thermal gravimetric analysis)により確認することができる。一般に、約1～約10%の重量増加がナノ粒子で観察されると、表面処理の成功が示される。

【0042】

表面処理された金属酸化物ナノ粒子は、先に述べたように疎水性表面を有する。このように、表面処理剤が処理により結合した金属酸化物ナノ粒子は、疎水性媒質、例えば疎水性ポリママトリクス中に分散させてもよい。そのようなマトリクスとしては、芳香族ポリマ類、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホン(poly sulfone)、ビニルポリマなどが挙げられる。フォトレセプタの電荷輸送層において使用しても良いような疎水性ポリマ類としては、例えばポリカーボネートポリマが挙げられる。ポリカーボネートポリマの適した具体例としては、特に、PCZ-800、PCZ-500、PCZ-400およびそれらの混合物からなる群から選択されるビスフェノールZポリカーボネート類(PCZ)が挙げられる。

【0043】

表面処理された金属酸化物ナノ粒子を有する疎水性ポリマから形成される複合層(composite layer)は、任意の用途に使用してもよく、制限はない。好ましくは、ナノ粒子はポリマ中に、組成物の約2～約80重量%含有される。しかしながら、本発明の好ましい実施の形態では、層は電子写真装置のフォトレセプタの電荷輸送層である。

【0044】

疎水性材料を有する分散物中の、本発明の方法により作製された金属酸化物ナノ粒子の評価から、金属酸化物ナノ粒子が、従来の表面処理した金属酸化物ナノ粒子に比べずっと小さな粒子ドメイン(particle domain(s))を示すことが明らかになった。特に、本発明の方法により処理された金属酸化物ナノ粒子は、平均して約20～約250nm、好ましくは約30～約100nmの粒子ドメインサイズを示す。結果として、本発明のナノ粒子は疎水性媒質中にずっとより安定に分散される。分散組成物をフォトレセプタの電荷輸送層として使用する場合、より大きな凝集サイズを有する金属酸化物ナノ粒子を含む従来の電荷輸送層に比べ、組成物は改善された摩耗率、ならびに改善された電気性能を示す。ポリママトリクス中の金属酸化物ナノ粒子の複合体、特にナノサイズの金属酸化物粒子のナノ複合体(nanocomposite)は、材料の機械特性を改善し、とりわけ損傷、引っかき傷、摩滅および摩耗耐性を増大させることができる。本発明のナノ粒子を用いて調製した複合電荷輸送層は、均一なコーティングを有し、フォトレセプタ装置の優れた摩滅耐性および優れた電気性能を示す。未処理アルミナ粒子を用いて形成した電荷輸送層は、良くない電気性能、すなわち非常に高い残留電位を示す。

【0045】

10

20

30

40

50

電荷輸送層組成物に添加する場合、組成物は、表面処理された金属酸化物ナノ粒子と少なくとも1つの疎水性ポリマの他に、少なくとも1つの電荷輸送分子を含まなければならない。当技術分野では任意の適した電荷輸送層を使用してもよく、制限はない。電荷輸送分子は好ましくは、疎水性ポリマバインダ中に分子スケールで溶解または分散可能な、非ポリマ小分子からなる電荷輸送分子である。実施の形態では、電荷輸送分子は、ジアミン類、芳香族アミン類、ピラゾリン類、置換フルオレン類、オキサジアゾール類、ヒドラゾン類、カルバゾールフェニルヒドラゾン類、三置換メタン類およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0046】

表面処理した金属酸化物ナノ粒子を電荷輸送層組成物に添加する。その量は、得られた層が、例えば、約2～約15重量%、好ましくは約3～約10重量%の金属酸化物ナノ粒子を含むようなものとする。10

【0047】

電荷輸送層組成物は任意の適した方法により形成してもよい。好ましくは、金属酸化物ナノ粒子は、最初に、組成物の溶媒（例えば、トルエンまたはメチルクロロベンゼン）に、ナノ粒子を（好ましくは超音波処理により）分散させることにより、組成物中に分散させ、前分散物（pre-dispersio n）を形成させる。その後、前分散物を、必要に応じて、所定の用途では望ましいまたは必要とされる任意の追加の成分または添加物を含む、少なくとも1つの疎水性ポリマと少なくとも1つの電荷輸送分子の組成物に添加する。組成物は好ましくは、約25～約60重量%の少なくとも1つの電荷輸送分子および約40～約75重量%の少なくとも1つの疎水性バインダを含む。20

【0048】

本発明は、電荷輸送層が上述した組成物を有する限り、任意のフォトレセプタ構造を含むものであることを強調すべきである。本発明のイメージング部材において、任意の適した多層フォトレセプタを使用してもよい。電荷発生層および電荷輸送層ならびに他の層を任意の適した順に塗布し、正または負帯電フォトレセプタを作成してもよい。例えば、電荷発生層は、米国特許第4,265,990号明細書において記述されているように電荷輸送層の前に塗布してもよく、電荷輸送層は、米国特許第4,346,158号明細書において記述されているように、電荷発生層の前に塗布してもよい。これらの特許の開示内容は、その全体を、本明細書に引用し援用する。しかしながら、最も好ましくは、電荷輸送層は、電荷発生層上で使用し、電荷輸送層は必要に応じてオーバーコート層で上塗り（オーバーコート）してもよい。30

【0049】

電荷輸送層を使用する本発明のフォトレセプタは、必要に応じて用いるアンチカール層、基板、必要に応じて用いる正孔障壁層、必要に応じて用いる接着層、電荷発生層、電荷輸送層、および必要に応じて用いるオーバーコート層を備えてよい。

【0050】

本発明のフォトレセプタは電子写真イメージングプロセスにおいて使用するための電子写真装置内で使用される。そのような画像形成には、第1にフォトレセプタを静電的に均一に帯電させる工程と、その後、帯電したフォトレセプタを、光などの活性化電磁放射のパターンに露光させる工程と、が必要であり、フォトレセプタの照射領域の電荷は選択的に消え、非照射領域に静電潜像が残る。この静電潜像をその後現像し、微粉化したエレクトロスコピックな（electroscopic）トナー粒子を、例えば現像剤組成物から、フォトレセプタ表面上に堆積させると、視認可能な画像が形成される。得られた視認可能なトナー画像は、適した受理部材、例えば紙に転写することができる。40

【0051】

フォトレセプタは当技術分野において周知の任意の方法により帯電させてもよい。

【0052】

以下、本発明について、さらに、下記実施例により説明する。

【実施例1】

10

20

30

40

50

【0053】

<実施例1>

ナノテック(NanoTek)アルミナ粒子(10g)を、プローブソニケータ(probe sonicator)(525w)を用いて10分間、フェニルトリメトキシシラン(1g)を含むドデカン(100g)に分散させた。その後、得られた分散物を、攪拌装置を備えたフラスコ内で、12時間200で加熱した。室温(25)まで冷却した後、分散物を遠心分離にかけ、最上層をデカンテーションにより除去した。残りの固体を、超音波処理によりヘキサン(100mL)に分散し、遠心分離およびデカンテーションにより最上層を除去した。このプロセスを2度繰り返した。得られた表面処理済みアルミナ粒子を120で12時間乾燥させた。

10

【0054】

<実施例2>

ナノテックアルミナ粒子(10g)を、プローブソニケータ(525w)を用いて10分間、メチルトリメトキシシラン(1g)を含むドデカン(100g)に分散させた。その後、得られた分散物を、攪拌装置を備えたフラスコ内で、12時間200で加熱した。室温(25)まで冷却した後、分散物を遠心分離にかけ、最上層をデカンテーションにより除去した。残りの固体を、超音波処理によりヘキサン(100mL)に分散し、遠心分離およびデカンテーションにより最上層を除去した。このプロセスを2度繰り返した。得られた表面処理済みアルミナ粒子を120で12時間乾燥させた。

20

【0055】

<実施例3>

ナノテックアルミナ粒子(10g)を、プローブソニケータ(525w)を用いて10分間、オクチルトリメトキシシラン(1g)を含むドデカン(100g)に分散させた。その後、得られた分散物を、攪拌装置を備えたフラスコ内で、12時間200で加熱した。室温(25)まで冷却した後、分散物を遠心分離にかけ、最上層をデカンテーションにより除去した。残りの固体を、超音波処理によりヘキサン(100mL)に分散し、遠心分離およびデカンテーションにより最上層を除去した。このプロセスを2度繰り返した。得られた表面処理済みアルミナ粒子を120で12時間乾燥させた。

【0056】

<実施例4>

ナノテックアルミナ粒子(10g)を、プローブソニケータ(525w)を用いて10分間、フェニルエチルトリメトキシシラン(1g)を含むドデカン(100g)に分散させた。その後、得られた分散物を、攪拌装置を備えたフラスコ内で、12時間200で加熱した。室温(25)まで冷却した後、分散物を遠心分離にかけ、最上層をデカンテーションにより除去した。残りの固体を、超音波処理によりヘキサン(100mL)に分散し、遠心分離およびデカンテーションにより最上層を除去した。プロセスを2度繰り返した。得られた表面処理済みアルミナ粒子を120で12時間乾燥させた。

30

【0057】

<実施例5>

ソニケータバス(プランソンウルトラソニックコーポレーションモデル(Branson Ultrasonic Corporation Model)2510R-MTH)中で、実施例1の表面処理済みアルミナ粒子(9部)およびモノクロロベンゼン(410部)の混合物を、約30分～約60分間超音波処理することにより分散物を調製した。得られた分散物を、ポリカーボネート、三菱ガス化学株式会社(Mitsubishi Gas Chemical Company, Ltd.)から入手可能な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)、 $M_w = 40,000$] (102部)およびテトラヒドロフラン(410部)を含むポリカーボネート溶液と混合した。得られた分散物を長時間(6～36時間)、ロールミルにかけ、その後、ドロー・バーコーティング技術により基板上にコートした。コートした複合フィルム(composite film)を120で30分間乾燥した。

40

50

【0058】

未処理アルミナを有する複合フィルムと同じ方法により調製した。下記表1は、処理済みおよび未処理アルミナ粒子を有するコートした複合フィルムのTEM(透過型電子顕微鏡検査)の評価結果を比較したものである。

【0059】

【表1】

複合体	コーティング溶液特性	複合フィルム中の粒子サイズ (nm)
処理済みアルミナを有する PCZ-400	安定分散物	10~100
未処理アルミナを有する PCZ-400	沈殿	500~1000

10

【0060】

<実施例6>

厚さ75μmのチタン化マイラー(MYLAR、登録商標)基板上に、ドローバー(draw bar)技術により、加水分解した-アミノプロピルトリエトキシシランから形成された厚さ0.005μmのバリヤ層をコートした。バリヤ層コーティング組成物は、3-アミノプロピルトリエトキシシランとエタノールを、1:50の体積比で混合することにより調製した。コーティングを5分間室温で乾燥させ、110度で10分間強制空気オーブン(forced air oven)中で硬化させた。ブロックキング層の上に、ジクロロメタンに溶解した2重量%のデュポン(DuPont)49K(49,000)ポリエステルの溶液から調製した0.05μmの厚さの接着層をコートした。その後、巻き線型ロッドを用いて、n-ブチルアセテート960部に分散させたヒドロキシガリウムフタロシアニンV型(22部)およびダウケミカル(Dow Chemical)から入手可能な塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマ($M_n = 27,000$ 、塩化ビニル約86重量%、酢酸ビニル約13重量%、およびマレイン酸約1重量%)(18部)の分散物から、0.2μmの光発生(photogenerating)層を接着層の上にコートし、100度で10分間乾燥させた。続いて、24μmの厚さの電荷輸送層(CTL)を、光発生層の上に、テトラヒドロフラン(THF)410部およびモノクロロベンゼン410部の混合物に溶解した実施例1で調製したフェニルトリメトキシシランを表面グラフトさせたアルミナ粒子(9部)、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(67.8部)、アルドリッヂ(Aldrich)から入手可能な2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)1.7部、三菱ガス化学株式会社から入手可能な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)、 $M_w = 40,000$](102部)から、ドローバーによりコートした。

20

30

【0061】

実施例1の表面処理済みアルミナ粒子の固体成分を有する上記分散物を、モノクロロベンゼンと共にソニケータバス(プランソンウルトラソニックコーポレーションモデル2510R-MTH)中で予め分散したアルミナにより調製し、その後、電荷輸送液(charge transport liquid)に添加し、安定した分散物を形成させ、長時間(6~36時間)ロールミルにかけ、それからコートした。

40

【0062】

上記調製した光導電性イメージング部材および他の同様の部材の電子写真電気特性は、電位計に取り付けた容量結合プローブ(capacitively coupled probe)により測定した場合、表面電位が約-800ボルトの初期値 V_0 となるまで、表面をコロナ放電源を用いて静電的に帯電させることを含む、周知の手段により決定することができる。暗闇で0.5秒(500ミリ秒)静置した後、帯電部材の表面電位は V_{dp} 、暗現像電位(dark development potential)に達した

50

。その後、各部材にフィルタ処理したキセノンランプからの光を露光し、これにより光放電が誘導され、表面電位がバックグラウンド電位、 V_{bg} 、まで減少した。光放電の割合を $100 \times (V_{dpp} - V_{bg}) / V_{dpp}$ として計算した。露光した光の望ましい波長およびエネルギーはランプの前に配置されたフィルタの型により決定した。単色光感光性 (photosensitivity) を、狭帯域通過フィルタを用いて決定した。イメージング部材の感光性は、通常、 V_{dpp} から初期値の半分までの 50% 光放電を達成するのに必要とされる、 $E_{1/2}$ として指定される、ergs/cm² で表される露光エネルギーの量の観点から通常提供される。感光性が高いほど、 $E_{1/2}$ 値が小さくなる。 $E_{7/8}$ 値は V_{dpp} から 7/8 光放電を達成するのに必要とされる露光エネルギーに対応する。装置は最終的に適当な光強度の消去ランプに露光し、残量電位 (V_r) を測定した。イメージング部材について、780 プラスママイナス 10 ナノメートルの波長での単色光露光および波長 600 ~ 800 ナノメートルおよび強度 200 ergs/cm² の消去光を用いて試験した。

10

20

30

【0063】

その後、摩耗試験フィクスチャ (fixture) 上に装置を載置し、各装置の機械的摩耗特性を決定した。フォトレセプタの摩耗は、摩耗試験前後のフォトレセプタの厚さの変化により決定した。厚さは、パーマスコープ (permascop e)、ECT-100 を用いて、コーティングの上縁からその長さに沿って 1 インチ (2.54 cm) 間隔で測定した。記録した厚さの値全てを平均すると、フォトレセプタ装置全体の平均の厚さが得られる。摩耗試験では、フォトレセプタをドラムの周りに巻き付け、140 rpm の速度で回転させた。ポリマクリーニングブレードを 20° の角度で、約 60 ~ 80 g/cm の力でフォトレセプタと接触させた。単一成分トナーを 200 mg/分の速度でフォトレセプタ上に少しづつ移動させた (trickled)。1 回の試験で、ドラムを 150 キロサイクル回転させた。摩耗率はキロサイクルの数で割った摩耗試験前後の厚さの変化に等しい。

【0064】

CTL 中にアルミナ粒子を含まないことを除いては同じ方法を用いて対照装置を調製した。表 2 に、これらを比較した結果を示す。

【0065】

【表 2】

装置	V_{dpp} (-V)	$E_{1/2}$ (Erg/cm) ²	500ms での 暗減衰 (V)	V_r (V)	摩耗率 (nm/キロサイク ル)
Al ₂ O ₃ を含まない対照装置	811	1. 94	14	11. 2	41. 5
Al ₂ O ₃ を含む 装置	816	1. 77	20	3. 7	15. 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 17/00 C 0 9 D 17/00
G 0 3 G 5/05 G 0 3 G 5/05 1 0 4

(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 1 5 9

(72)発明者 アー - ミー ホー
カナダ オンタリオ ミッシソーガ マルカスター ロード 3 4 0 7

(72)発明者 チエン - クオ シャオ
カナダ オンタリオ ミッシソーガ ガースウッド ロード 3 1 0 6

(72)発明者 イヴァン ギャニオン
カナダ オンタリオ ミッシソーガ サウス ミルウェイ 1 3 - 2 0 2 0

(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 デールブルック ドライブ 2 3 8 4

F ターム(参考) 2H068 AA14 CA33

4G042 DA01 DB28 DC03 DD04 DE03 DE12
4J002 CF001 CG001 CG011 CH001 CL001 CM041 CN031 DE076 DE096 DE106
DE116 DE136 DE146 DJ016 FB086 FB096 FB166 GQ00 GS00
4J037 AA08 AA15 AA18 AA22 AA25 CB01 CB23 CC28 DD15 EE02
EE28 EE43 FF18