

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-505156

(P2009-505156A)

(43) 公表日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.

G03G 5/147 (2006.01)

F 1

G03G 5/147 502

テーマコード(参考)

2H068

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2008-527023 (P2008-527023)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月9日 (2006.8.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年3月27日 (2008.3.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/031571
 (87) 國際公開番号 WO2007/024522
 (87) 國際公開日 平成19年3月1日 (2007.3.1)
 (31) 優先権主張番号 11/210,100
 (32) 優先日 平成17年8月19日 (2005.8.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク14650
 , ロチェスター、ステイト ストリート3
 43
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100105706
 弁理士 竹内 浩二
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

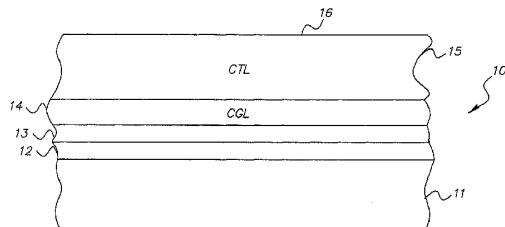
(54) 【発明の名称】 縮合ポリマー光導電素子

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、光導電素子に関する。

【解決手段】 本発明の光導電素子は、可撓性ポリマー支持体11、該支持体上に配設した導電層12、該導電層上に配設した電気バリア層13、該バリア層上に配設した化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層14を有する。当該バリア層は、前記導電性支持体からの正の電荷キャリアの放出を抑え、該層には、架橋剤、及び反復単位として平面構造の、電子欠損したテトラカルボニルビスイミド基を有する架橋性縮合ポリマーが含まれる。

【選択図】 図1

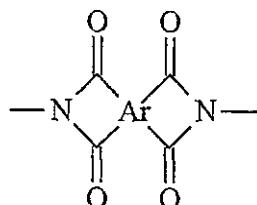


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に、架橋剤、及びポリマー鎖中に繰返し単位として共有結合した下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する架橋可能な縮合ポリマーが含まれることを特徴とする光導電素子。

【化 1】



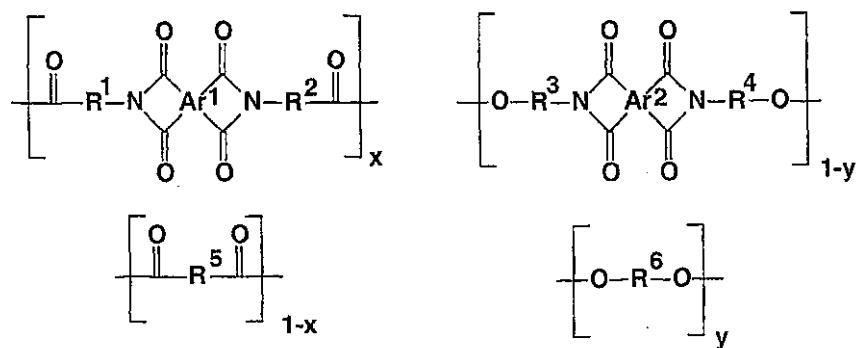
10

【請求項 2】

導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に、架橋剤、及び下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する架橋可能なポリエステル-co-イミドを含む縮合ポリマーが含まれることを特徴とする光導電素子。

20

【化 2】



30

式中、

40

x は、モノマー供給体のジ酸成分におけるテトラカルボニルビスイミドのジ酸残基のモル分率であり、

y は、モノマー供給体のグリコール成分におけるテトラカルボニルビスイミドのグリコール残基のモル分率であり、そして

$x + (1 - y) = 0.1 \sim 1.9$ であり、

$A r^1$ 及び $A r^2$ には、6 ~ 20 個の炭素原子を有する 4 値の芳香族基が含まれ、これらは同じであっても、異なっていてもよく、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 には、アルキレンが含まれ、これらは同じであっても、異なっていてもよく、

R^5 には、アルキレン又はアリーレンが含まれ、そして

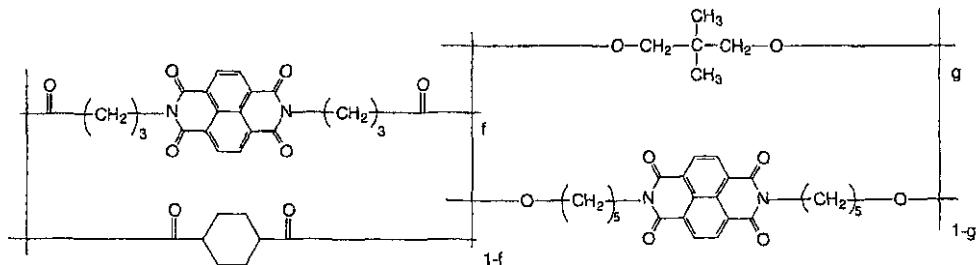
50

R⁶には、アルキレンが含まれる。

【請求項 3】

導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に、架橋剤、及び下記式から誘導される縮合ポリマーが含まれることを特徴とする光導電素子。

【化 3】



式中、f及びgは、モル分率を表し、ここで、fは0.1～0.9であり、そしてgは0.1～0.9である。

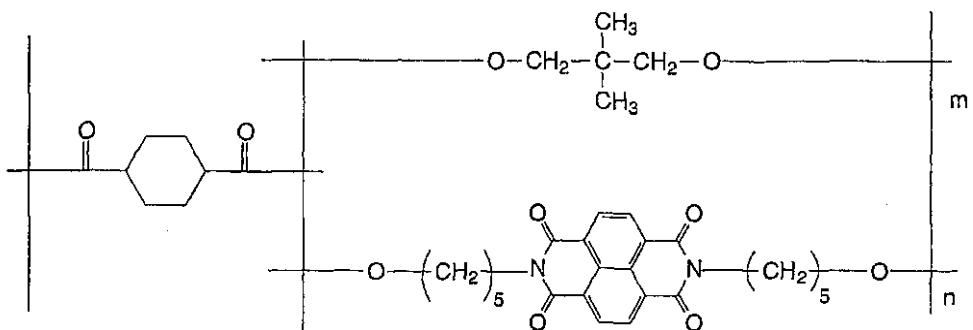
10

20

【請求項 4】

導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に縮合ポリマーが含まれ、該ポリマーが、ポリマー鎖中に繰返し単位として共有結合した下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する縮合ポリマーに相当することを特徴とする光導電素子。

【化 4】



式中、m及びnは、モル分率を表し、ここで、mは0.1～0.9であり、そしてnは0.1～0.9である。

30

40

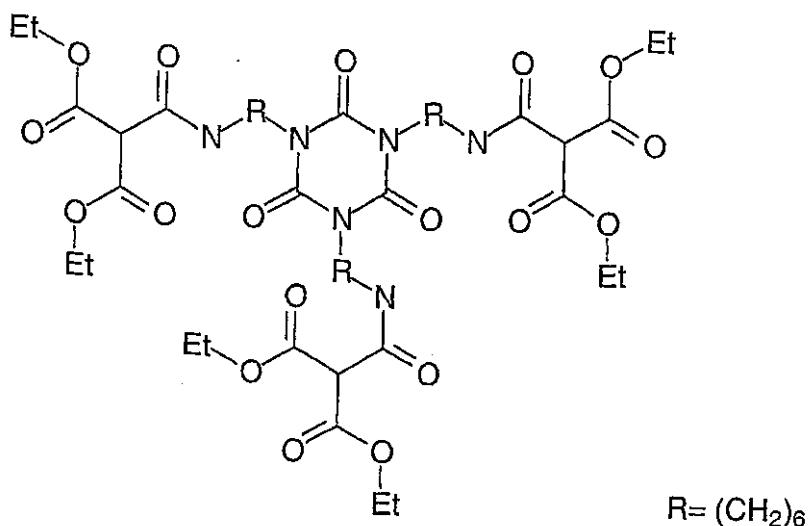
【請求項 5】

前記架橋剤がジエチルマロネートブロックトイソシアネートを含む、請求項1に記載の光導電素子。

【請求項 6】

前記架橋剤が下記式を含む、請求項5に記載の光導電素子。

【化 5 】



10

20

30

【請求項 7】

前記架橋剤が触媒を含む、請求項 6 に記載の光導電素子。

【請求項 8】

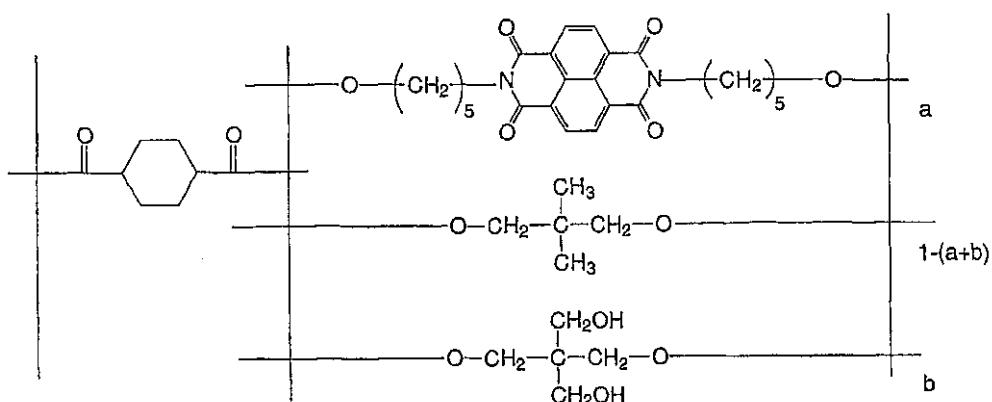
導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に架橋剤及び縮合ポリマーが含まれ、該ポリマーが、ポリマー鎖中に繰返し単位として共有結合した下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する縮合ポリマーに相当することを特徴とする光導電素子

式中、a 及び b は、基のモル分率であり、そして、a は 0.1 ~ 0.95 の値を表し、そして b は 0.01 ~ 0.5 の値を表す。

【請求項9】

【請求項 1】導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に架橋剤、及びポリマー鎖中に繰返し単位として共有結合した下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する縮合ポリマーが含まれることを特徴とする光導電素子。

【化6】



10

式中、a 及び b は、基のモル分率であり、そして、a は 0.1 ~ 0.95 の値を表し、そして b は、0.01 ~ 0.4 の値を表す。

【請求項10】

前記導電性支持体がその層上に析出した金属層を有する可撓性材料を含む、請求項1に記載の光導電素子。 20

【請求項11】

前記金属がニッケルである、請求項10に記載の光導電素子。

【請求項12】

前記金属がアルミニウムである、請求項10に記載の光導電素子。

【請求項13】

前記バリア層が 0.5 ~ 3 μ m の厚さを有する、請求項1に記載の光導電素子。

【請求項14】

前記ポリマーが 240 ~ 270 の温度で成形される、請求項1に記載の光導電素子。 30

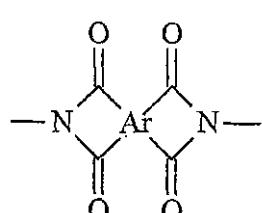
【請求項15】

光受容体を供給すること、該光受容体を荷電させること、該光受容体を化学放射線に曝すこと、その画像をトナーで現像すること、及び該画像を受容体シートに転写することを含む画像の形成方法であって、当該光受容体が、導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に、架橋剤、及びポリマー鎖中に繰返し単位として共有結合した下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する架橋可能な縮合ポリマーが含まれることを特徴とする、画像の形成方法。

【化7】

30

40

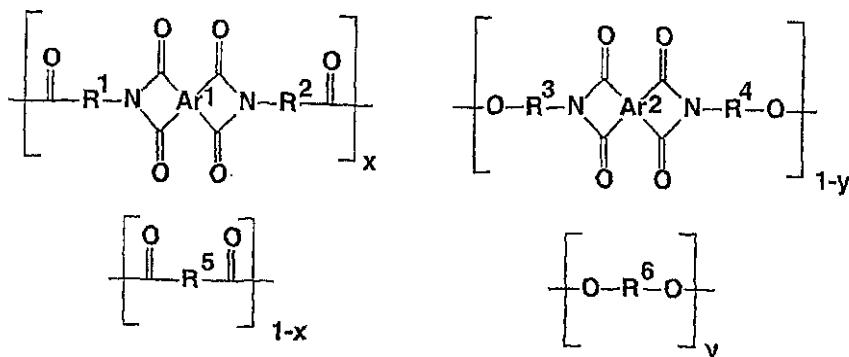


【請求項16】

50

光受容体を供給すること、該光受容体を荷電させること、該光受容体を化学放射線に曝すこと、その画像をトナーで現像すること、及び該画像を受容体シートに転写することを含む画像の形成方法であって、当該光受容体が、導電性支持体、該導電性支持体上に配設された電気バリア層、及び該電気バリア層上に配設された、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含んでなり、前記バリア層に、架橋剤、及び下記式から誘導される芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する架橋可能なポリエスチル-co-イミドを含む縮合ポリマーが含まれることを特徴とする、画像の形成方法。

【化8】



10

20

30

40

50

式中、

x は、モノマー供給体のジ酸成分におけるテトラカルボニルビスイミドのジ酸残基のモル分率であり、

y は、モノマー供給体のグリコール成分におけるテトラカルボニルビスイミドのグリコール残基のモル分率であり、そして

$x + (1 - y) = 0.1 \sim 1.9$ であり、

Ar¹及びAr²には、6～20個の炭素原子を有する4価の芳香族基が含まれ、これらは同じであっても、異なっていてもよく、

R¹、R²、R³及びR⁴には、アルキレンが含まれ、これらは同じであっても、異なっていてもよく、

R⁵には、アルキレン又はアリーレンが含まれ、そして

R⁶には、アルキレンが含まれる。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真に関する。より詳細には、本発明は、テトラカルボニルビスイミド基を有するポリマー、及び当該ポリマーからなる電荷バリア層を含む光導電素子に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、電子写真複写機及びプリンターに有用な光導電素子は、暗部では絶縁性であるが化学放射線に曝されると導電性となる光導電層を有する導電性支持体からなっている。画像を形成するため、当該素子の表面は、暗部では静電的、均一的に帯電し、その後、あるパターンの化学放射線に曝される。この光導電層が照射される領域では、移動電荷キャリアが発生し、それが表面にマイグレートして、表面電荷を散逸する。これは、非照射領域に、静電潜像として知られる電荷パターンを残す。この潜像は、それが形成された表面又はそれが転写されたその他の表面のいずれにも、微分割された荷電トナー粒子を含む液体の又は乾式の現像液を塗付することによって現像することができる。

【0003】

光導電素子には、単一の又は多数の活性層が含まれていてもよい。多数の活性層をもつ光導電素子（「多活性素子」ともいう）は、少なくとも一層の電荷発生層と少なくとも一層のn-型又はp-型の電荷移動層を有している。化学放射線下では、電荷発生層に移動性の電荷キャリアが発生し、そして電荷移動層が素子表面への該電荷キャリアの移行を容易にし、該素子表面でそれらが均一な静電荷を散逸させて、静電潜像を形成する。

【0004】

また、電荷バリア層も光導電素子に有用であるが、当該電荷バリア層は、前記導電層と電荷発生層との間に形成されて、該導電層からの望ましくない電荷キャリアの放出を抑えている。光導電素子のバリア層には、種々なポリマーが用いられることが知られている。例えば、Hung の米国特許第5,128,226号明細書には、n-型の電荷移動層とバリア層とを有する光導電素子において、後者のバリア層に特定のビニルコポリマーが含まれることが開示されている。Steklenski 等の米国特許第4,082,551号明細書では、Trevoy の米国特許第3,428,451号明細書中に、電気バリアとして硝酸セルロースを含む二層系が開示されている、と言及している。Bugner 等の米国特許第5,681,677号明細書には、ある種のポリエステルアイオノマーを含むバリア層を有する光導電素子が開示されている。Pavlisko 等の米国特許第4,971,873号明細書には、電荷移動層とバリア層とを含む光導電素子用のポリマーバインダー層として溶媒溶解性のポリイミドを用いることが開示されている。

【0005】

更にまた、多くの公知のバリア層材料では、薄い層で塗布されるときにのみ、満足に機能を果たす。結果として、塗布表面における凹凸、例えば隆起部や窪みは、当該表面を横切る電場を変えてしまう。これにより、光導電素子に形成される画像の品質に次々と異常が生じてしまう。一つのかかる画像欠陥では、フィルム表面の凹凸及び／又は非均一な厚さに起因して絶縁破壊が起こってしまう。この欠陥は、絶縁破壊としても知られているが、現像が起こるべきでない領域におけるトナー濃度として観察される。

【0006】

公知のバリア層材料では、特に、それがp-型の電荷移動層を有する負電荷の素子に使われるときに、ある種の障害を有する。かかる素子は、p-型光導電体といわれている。したがって、光導電素子上の負の表面電荷では、正電荷（「ホール」としても知られている）の放出に対して高エネルギーのバリアを与え、かつ印加された電場下で電子を移動させるためのバリア材料が必要となる。多くの公知のバリア層材料では、光導電素子の導電性支持体からの正電荷の放出に対して十分な抵抗性を有していない。また、多くの公知のバリア材料の場合には、電荷移動のメカニズムは、イオンの形で生じる。この特性により、先に知られたバリア材料の場合には、比較的厚いバリア層が許容され、高い相対湿度（RH）レベルに対し中湿度下で好ましい電気特性が与えられる。周囲の湿度は、バリア材料の水分含量、ひいてはそのイオン性電荷の移動メカニズムにも影響を与える。よって、低いRHレベル下では、かかる材料での電荷移動能力は低下して、フィルムの電気特性に悪影響を与えることとなる。電荷バリア材料の場合には、実質的に湿度変化に影響されないように、電気的並びにイオン的なメカニズムによって電荷を移動させることが必要となる。

【0007】

ポリエステル-co-イミド、ポリエステルアイオノマー-co-イミド、及びポリアミド-co-イミドなどの縮合ポリマーは、全て以下の特許文献で扱っている。

1. Sorriero等の米国特許第6,294,301号明細書
2. Sorriero等の米国特許第6,451,956号明細書
3. Sorriero等の米国特許第6,593,046号明細書
4. Sorriero等の米国特許第6,866,977号明細書
5. Molaire 等の米国特許出願第10/888,172号明細書

【0008】

10

20

30

40

50

これらのポリマーは、繰り返し単位として、ポリマー主鎖に存在する平面構造の、電子欠損したテトラカルボニルビスイミド基を有している。当該ポリマーは、塩素化溶媒及び塩素化溶媒 - アルコールの混合物に溶解性であるか、あるいは極性溶媒中の溶解を達成するための塩を含有しているかのいずれかである。全ての場合に、当該層と引き続き溶媒から塗布される各層との絶縁破壊を起こさないように注意することが必要である。何故なら、これにより、結果とて、電子移動層を膨潤させたり、該層と混合したり、あるいは当該ポリマーの一部又は全部を溶解したりするからである。更にまた、塩は、この層に、望ましくないイオン移動の影響を与える可能性がある。

【0009】

キャノンの特開2003-330209号公報には、多くの重合性電子移動分子の間に重合性のナフタレンビスイミドを有する化合物が開示されている。ある種のナフタレンビスイミドでは、アクリレート官能基、エポキシ基、及びヒドロキシル基を有している。当該モノマーは、それが導電性基板上に塗付された後に重合される。しかしながら、このアプローチでは、モノマーの全てを完全に包含させることを確保することができない。官能基のいくつかは反応してフィルムを形成するがなく、そのため、引き続く各層の堆積時に、抽出されてしまう。また、塗布溶液の汚染によって、最上層の光受容層中に望ましくない電子移動剤の混入を余儀なくされてしまう。したがって、十分な特性を付与された電子移動ポリマーでは、それが塗付され、完全に架橋されて、後続の層を汚染することなく、光受容体の各層間に電子を移動する層を形成することが必要である。

【0010】

キャノンの特開2003-327587号公報には、ナフタレンビスイミドアクリレートポリマーの合成について記載されている。当該ポリマーは、溶液から「アルミニウムマイラー (aluminum Mylar)」上に塗布され、電子ビームで照射して該層を硬化して、クラックの無いフィルムが形成される。移動度の測定が行われた。電子を伝達でき、架橋のための活性部位を有するポリマーから不溶性フィルムを形成し、結果として、そのフィルムを、引き続いて各層で被覆して光受容体となすことが必要である。当該架橋は、熱的あるいは紫外光のいずれかで実施可能である。

【0011】

光導電素子は、典型的には多層構造であり、その各層は、それが基板上に塗付されるかあるいはその他の方法で形成されるが、この多層構造は、構造上的一体性を有し、かつ、望ましくは、続いての層がその上面に塗付されあるいは他の方法で形成されるときに、耐アタック性を有することが必要である。かかる層は、典型的に、所望の塗工材料が溶解、分散した溶液を用いて、溶媒塗付される。この方法には、かかる層が形成される素子の各層が、次の塗布工程に用いられる溶媒塗布によるアタックに耐える能力が必要となる。p - 型の光導電体を有し、そして水性媒体又は有機媒体から塗付された電気バリア層を含む負荷電性の光導電素子にとっては、正電荷の注入に対して良好な耐久性を有すること、十分な厚さと均一性を有し、表面の僅かな凹凸によって実質的に場の強さが変わらないこと、また広範な湿度範囲にわたってホールの移動が抑えられることが必要である。更にまた、かかる光導電素子にとっては、当該バリア層が、そのバリア層を覆う他の層、例えば電荷発生層の塗布に使われる溶媒に、実質的に不浸透性であるか、あるいは不溶性であることが必要である。

【0012】

したがって、p - 型の光導電体を有し、そして水性媒体又は有機媒体から塗付された電気バリア層を含む負荷電性の光導電素子にとっては、正電荷の注入に対して良好な耐久性を有すること、十分な厚さと均一性を有し、表面の僅かな凹凸によって実質的に場の強さが変わらないこと、また広範な湿度範囲にわたってホールの移動が抑えられることが必要である。更にまた、かかる光導電素子にとっては、当該バリア層が、そのバリア層を覆う他の層、例えば電荷発生層の塗布に使われる溶媒に、実質的に不浸透性であるか、あるいは不溶性であることが必要である。

【0013】

10

20

30

40

50

フィルム、ベルト又はドラムのような導電性支持体上に形成される光導電層を含み、バリア層のような他の層を有しあるいは有しない光導電素子は、簡単なために、本明細書中では、以下、「光導電体」とも言う。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

p-型の光導電体を有し、そして水性媒体又は有機媒体から塗付された電気バリア層を含む負荷電性の光導電素子にとっては、正電荷の注入に対して良好な耐久性を有すること、十分な厚さと均一性を有し、表面の僅かな凹凸によって実質的に場の強さが変わらないこと、また広範な湿度範囲にわたってホールの注入及び移動が抑えられることを必要としている。更にまた、かかる光導電素子にとっては、当該バリア層が、そのバリア層を覆う他の層、例えば電荷発生層の塗布に使われる溶媒に、実質的に不浸透性であるか、あるいは不溶性であることを必要としている。よって、本発明では、上記課題を満足する光導電素子を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

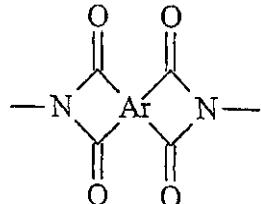
本発明によれば、導電性支持体、該導電性支持体を覆って配設される電気バリア層、及び該電気バリア層を覆って配設される、化学放射線に曝されたときに正の電荷キャリアを発生する電荷発生層を含み、前記バリア層に、芳香族テトラカルボニルビスイミド基と架橋部位をもつ縮合ポリマーが含まれる光導電素子が提供される。

20

【0016】

当該架橋性縮合ポリマーは、そのポリマー鎖中に繰返し単位として共有結合した、式：

【化1】



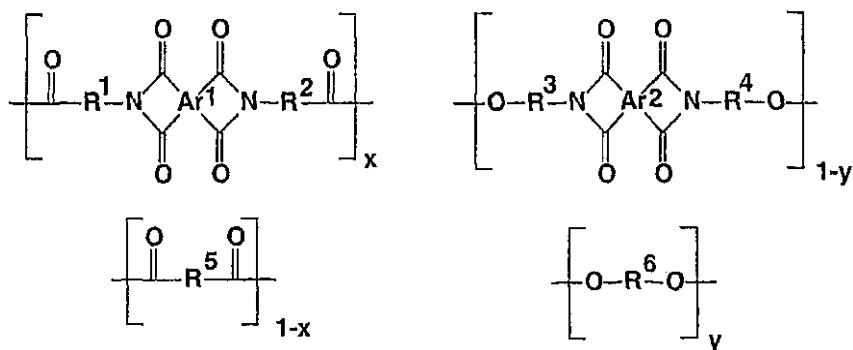
30

の芳香族テトラカルボニルビスイミド基を有する。

【0017】

更に詳細には、当該バリア層ポリマーは、芳香族テトラカルボニルビスイミド基を含むポリエステル-co-イミドであり、式：

【化2】



10

を有する。

式中、

x は、0 ~ 1 のモノマー供給体のジ酸成分におけるテトラカルボニルビスイミドのジ酸残基のモル分率であり、そして

y は、0 ~ 1 のモノマー供給体のグリコール成分におけるテトラカルボニルビスイミドのグリコール残基のモル分率であり、

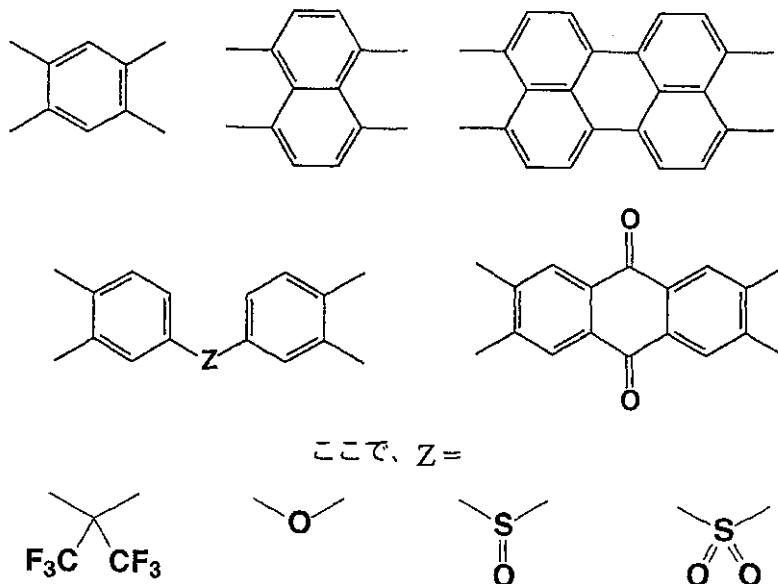
20

ここで、 $x + (1 - y) = 0.1 \sim 1.9$ である。

Ar^1 及び Ar^2 は、6 ~ 20 個の炭素原子を有する 4 価の芳香族基であり、これらは同じであっても、異なっていてもよい。代表的な基には、以下の基：

20

【化3】



30

40

が含まれる。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、アルキレンであり、同じであっても、異なっていてもよい。代表的なアルキレン部分には、1,3-プロピレン、1,5-ペンタンジイル及び1,10-デカンジイルが含まれる。

R^5 は、アルキレン又はアリーレンである。代表的な部分には、1,4-シクロヘキシレン、1,2-プロピレン、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、5-t-ブチル-1,

50

3 - フェニレン、2,6 - ナフタレン、ビニレン、1,1,3 - トリメチル - 3 - (4 - フェニレン) - 5 - インダンイル、1,1,2 - ドデカンジイルなどが含まれる。

R⁶は、エチレン、2,2 - ジメチル - 1,3 - プロピレン、1,2 - プロピレン、1,3 - プロピレン、1,4 - ブタンジイル、1,6 - ヘキサンジイル、1,1,0 - デカンジイル、1,4 - シクロヘキサンジメチレン、2,2' - オキシジエチレン、ポリオキシエチレン、テトラオキシエチレンなどのようなアルキレン、

又は、2 - ヒドロキシメチル - 1,3 - プロパンジイル、2 - ヒドロキシメチル - 2 - エチル - 1,3 - プロパンジイル、2,2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1,3 - プロパンジイルなどのようなヒドロキシ置換アルキレンである。

【発明の効果】

10

【0018】

本発明では、p - 型の光導電体を有し、かつ正電荷の注入に対して良好な耐久性を有し、十分な厚さと均一性を有するため表面の僅かな凹凸によても実質的に場の強さが変わることがなく、また広範な湿度範囲にわたってホールの移動を抑える電気バリアポリマーを含む、負荷電性の光導電素子が提供される。このバリアポリマーは、分枝された平面構造で、電子欠損した、テトラカルボニルビスイミドを有する縮合ポリマーから製造される。このバリアポリマーは、当該バリアポリマー層を覆う他の層、例えば電荷発生層の塗布に使われる溶媒に、実質的に不浸透性であるか、あるいは不溶性である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0019】

本発明は、多くの利点を有する。図1に示されるように、本発明によれば、可撓性ポリマー・フィルムの支持体11を含む本発明の光導電素子10についての実施態様が提供される。この支持体上には、導電層12が塗付される。該導電層12を覆って、ポリマー・バリア層13が塗付されるが、その組成は上記したものであり、この後に、十分に記述される。当該バリア層13を覆って、電荷発生層14が塗付され、この電荷発生層14を覆って、p - 型電荷移動層15が塗布される。このp - 型電荷移動層15では、光導電素子10の表面16で負電荷を散逸させるために、電荷発生層14によって発生する正電荷キャリアを移動させることができる。

【0020】

30

当該光導電素子のバリア層及び他の層は、「電気伝導性の支持体」上に塗付されるが、かかる「電気伝導性の支持体」とは、それ自体が電気伝導性である支持体材料、あるいは図の支持体11のように、非導電性支持体上に真空蒸着又は電気メッキされた金属、例えばニッケルのような導電層12が塗付されたものを含む支持体材料のいずれをも意味する。当該支持体は、いかなる好適な形状、例えば、シート状、ドラム状、又は無端ベルト状に二次加工されていてもよい。「電気伝導性支持体」は、Bugner等の米国特許第5,681,677号明細書に記載されている。

【0021】

40

このバリア層の組成物は、例えば、ナイフ塗工法、浸漬塗工法、スプレー塗工法、スワール塗工法、押出ホッパー塗布法などのような周知な塗布技術を用いて、バリア層ポリマーの水性分散液又は溶液を基体に塗付することによって電気伝導性の基体に塗付することが可能である。水に加えて、好適である他の溶媒は、極性溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、及びこれらの混合物のようなアルコールである。後で記載する実施例に示されるように、かかる極性溶媒には、また、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、又はそれらの混合物のようなケトンも含まれる。当該導電性支持体が塗付された後は、それが空気乾燥されてよい。しかしながら、所望の場合には、当該バリア層のポリマーは、有機溶媒の溶液又は分散液として、あるいはかかる有機溶媒と水との混合物として、当該分野で公知な溶液塗布によって塗布されてもよい。

【0022】

50

光導電性電荷発生層を電荷バリア層上に塗付する溶媒に係る典型的な溶媒は、例えば、

Bugner 等の米国特許第 5,681,677 号明細書、Molaire 等の米国特許第 5,733,695 号明細書、及び Molaire 等の米国特許第 5,614,342 号明細書に開示されている。これらの参考文献に示されるように、当該光導電性材料、例えば、光導電性顔料は、バインダーポリマー溶液にそれを分散させることによって溶媒塗布される。この目的に通常使用される溶媒には、ジクロロメタンのような塩素化炭化水素、並びにケトン及びテトラヒドロフランが含まれる。公知なバリア層組成物に伴う問題は、光導電性層又は電荷発生層の塗布に使われる溶媒では、当該バリア層が溶解され、あるいは損傷してしまうことである。本発明のバリア層組成物の利点は、架橋部位がポリマー中に含まれていることである。このバリアは、架橋されているため、それらは、かかる層を塗付する際に用いられる温度下及び時間では、光導電層や電荷発生層を塗付するための塩素化炭化水素や他の通常使用される溶媒によって実質的に溶解されず、損傷もない。これは、当該ポリマーの末端基を用いて架橋剤と反応させるか、あるいは架橋剤との反応に利用される官能基を含む二官能性モノマーと共に重合させることによって達成される。この架橋したポリマーは、光導電層又は電荷発生層を塗付するための塩素化炭化水素や通常使用される他の溶媒によって、かかる層を塗付するために用いられる温度下及び時間では、実質的に溶解されず、損傷も受けない。

【0023】

十分な時間加熱されるときに、ポリマーの活性官能基と反応して架橋網状構造を形成する架橋剤は、多くのものが市販されている。いくつかのより普通の熱架橋法を、以下に列記する。

1. ゼラチン及びポリビニルアルコールを架橋するために使用されるジヒドロキシジオキサン。アミンが存在しないときは、反応を触媒する酸が必要である。

2. ポリマーの有機酸部分と反応する - ヒドロキシアルキルアミドである PRIMI D (商標) (スイスの Domat にある Ems-Chemie AG 社)。

3. メトキシメチル基がポリマーのヒドロキシ基と反応する高メチル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂である CYMEL (商標) 架橋剤。

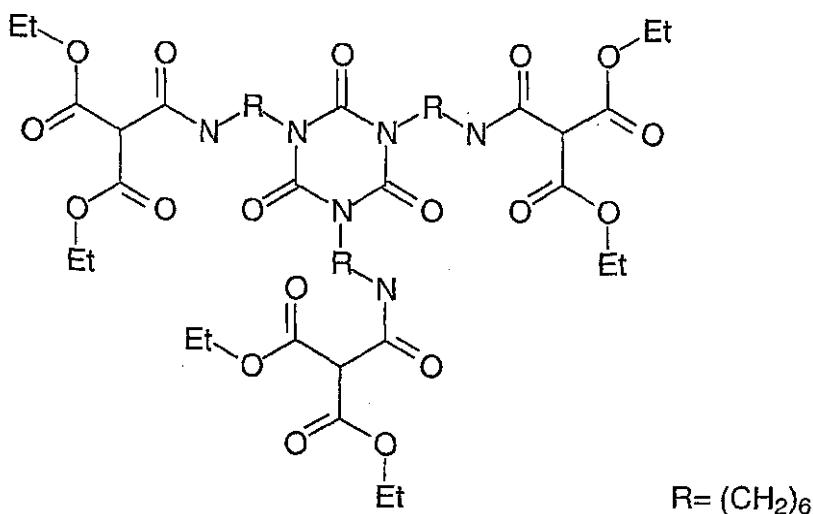
4. 高温下でオレフィンと反応して共役架橋を形成するベンゾイル過酸化物のようなラジカル開始剤。

5. ヒドロキシ化合物を架橋してウレタンを形成させるために使われるブロックトイソシアネート架橋剤。

6. 熱又は光架橋によって動作するが、空中酸素とは比較的不感受性であるチオール - エン系。

7. エステル交換を用いて架橋させるブロックトイソシアネートの一形態であるジエチルマロネットブロックトイソシアネート。これは、当該架橋生成物がエステルとアルコールである点で、他のイソシアネートブロック化合物と異なる。従来のブロックトイソシアネート架橋剤は、電子の移動を妨げる遊離イソシアネートとアミノ化合物を生成する傾向がある。英國ランカシャー州 BB5 2SL の Baxenden Chemicals 社、Paragon 工場、Baxenden、Accrington 製の Trizene BI 7963 として知られる架橋剤の構造は、以下のように表される。

【化4】



【0024】

また、種々の触媒が、ポリマー及び架橋剤に添加されてもよい。特に、ジブチル錫ジラウレートのような錫化合物が、少量で、架橋反応を向上させるために加えられてよい。また、米国コネチカット州、Norwalk、Science Road の king Industries 社製の K - K A T X C - C 2 2 7 のようなビスマス化合物も、架橋を触媒することが知られている。

【0025】

架橋化学に関する文献には、以下のものが含まれる。

- Wicks, D. A.; Wicks, Z. W. *Prog. Org. Coat.* 1999, 36, 148.
- Wicks, D. A.; Wicks, Z. W. *Prog. Org. Coat.* 2001, 41, 1.
- Maier, S.; Loontjens, T.; Scholtens, B.; Mulhaupt, R.; *Macromolecules*, 2003, 36, 4727.
- Jones, J. *Paint & Resin Times* 2002, April/May 1(3): 9-11.
- Tabor, B. E.; Owers, R.; Janus, J. W.; *J. Photographic Science*, 1992, 40, 205.
- Reddy, S. K.; Cramer, N. B.; Rydholm, A.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N.; *Polymer Preprints* 2004, 45(2), 65.
- Webster, G., *Edit. Prepolymers & Reactive Diluents, Volume 11 in Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints.*

【0026】

ポリエステル - co - イミドを架橋することの利点は、その硬化したポリマーがあらゆる溶媒に不溶性であることである。よって、当該ポリマーでは、塗付する次の層の溶解性に関して何ら考慮すること無しに、いかなる溶媒系で被覆することも可能となる。このことは、次の層がバリア層を溶解しないような溶媒から塗布されなければならない縮合重合によって作製される先のビスイミドポリマーに優る、実質的な利点である。更には、バリア層における架橋の程度をコントロールすることによって、当該バリア層と他の層との混合を最小としたり、省略したりすることが可能となる。例えば、ある種のポリアミドから成る先行技術のバリア層ポリマーでは、ジクロロメタンとメタノール又はエタノールのような極性溶媒との混合物に溶解された。当該ポリアミドバリア層は、塩素化炭化水素には“実質的に不溶性”であり、ジクロロメタンのような溶媒で被覆することが可能であった。しかしながら、この溶媒には、また、イミド含有ポリアミドを溶解させるようなアルコールを含んでおらず、結果として、当該層を溶解しない。本発明のバリア層ポリマーは、かかる制限に限定されず、そのポリマーが当初に塗付されたものと同じ溶媒を含む広範な溶

10

20

30

40

50

媒でもって被覆することができる。具体例では、バリア層が、T H F から塗布され、硬化され、そしてこのバリア層上に電荷発生層のような層を析出させるために、その他のポリマーのT H F 溶液でもって被覆することが可能である。同様な方法で、先行技術のポリエスチルアイオノマー - co - イミドでは、極性溶媒を用いて、基体上に電子移動バリア層を析出させる。その後、次の層で被覆するには、溶媒が当該ポリマーを破壊しないで、しかも次の層を混合させる溶媒であることに限定されるので、かくして、非極性溶媒のみが、それを用いて次の層を塗付することができることとなる。このことは、バリア層上に被覆できる化合物の選択が制限されるので、不都合である。それは、また、アルコールや水のような極性溶媒として、屢々、環境的に望ましくないとされる有機溶媒を使用することが必要となる。したがって、架橋されたポリエスチル - co - イミドは、光受容体の形成において広範囲な塗布溶媒の選定を許容するものである。

10

【0027】

本発明に係る光導電素子の光導電性電荷発生層、電荷移動層及び他の構成部品の組成、配置、及び製造法については、Bugner 等の米国特許第5,681,677号明細書に記載されている。

【0028】

電子写真及びレーザ複写機又はプリンターに使用される好ましい導電性支持体は、その表面がニッケルで電気鍍金されあるいは真空蒸着された、継目のない、可撓性のシリンダー又はベルト状のポリマー材料である。他の有用な支持体には、表面にステンレススチール又は銅のような他の金属層が析出されたベルト又はシリンダーが含まれる。かかる導電性支持体は、重要な利点を有してはいるが、本発明のバリア層の組成、特に本明細書中に詳細に記載されているようなある種の好ましいポリエスチル - co - イミドのバリア層からなるバリア層を溶液となすに当たって少なくとも一つの欠点を有している。析出したニッケル層には、屢々、隆起部や斑があり、バリア層が薄いときに、表面の至るところに不規則な電場の強さを発生し、かくして欠陥、絶縁破壊、あるいは得られる画像に所謂黒点が生じてしまう。よって、導電性支持体上には斑があるため、この表面荒さを平らにするに適した厚さで塗付することができるバリア層を有するようにすることが望ましい。慣用のバリア材料を超える利点として、本発明のバリア材料では、比較的厚い層に形成でき、なつかつ、望ましい電子写真特性も有している。比較的厚い層が、例えば、1 μm 以上、そしてより好ましい実施態様では、1.2 μm 以上、好ましくは2 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、そして最も好ましくは約4 μm 以上であると、本発明のバリア層は、平滑な層として作用し、かかる表面の斑を相殺してしまう。特に、下記の好ましいポリエスチル - co - イミドは、電子写真フィルム素子において良好な性能をもつ従来の素子におけるそれらに比して、比較的厚いバリア層として塗付することが可能である。

20

【0029】

ある種の数種の架橋薬剤では、ビスイミドに対して満足できる程度の架橋度を与えるけれども、電荷を運ぶポリエスチル - co - ビスイミドにとって最も満足できる手法は、酸及び塩基を回避することであることが知られている。我々が採用してきた架橋法の一つでは、ジエチルマロネートブロックトイソシアネートが使われる。これらは、エステル交換を用いて架橋するブロックトイソシアネートの一形態である。これは、ブロックする生成物がアルコールであるという点で、他のイソシアネートブロック剤と異なっている。従来のブロックトイソシアネート架橋剤は、硬化温度下で、ブロックを解離して遊離イソシアネートを生成させる。架橋を形成しない残留イソシアネートは、電荷の移動を妨げたり、あるいはそれらが加水分解してアミンや数種の他のより活性な種となって、これらがポリマーの電荷移動に障害を及ぼしたりすることがある。特に、ジメチルマロネートブロックトイソシアネートをもつ以下のポリマーの架橋は、結果として、エタノールが生成し、それが硬化工程で蒸発してしまう。

30

【0030】

本発明で使用するバリア層のポリマーは、下記のような、平面構造の、電子欠損芳香族テトラカルボニルビスイミド基を繰り返し単位として含む縮合ポリマーである。

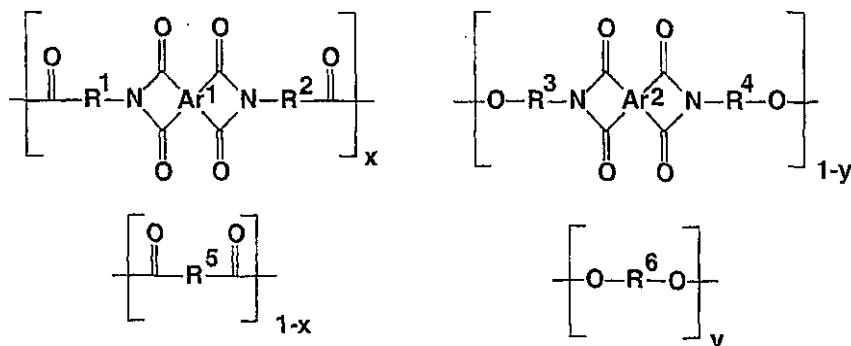
40

50

【0031】

当該バリア層のポリマーは、芳香族テトラカルボニルビスイミド基を含むポリエスチル-co-イミドであり、以下の式：

【化5】



を有する。

式中、

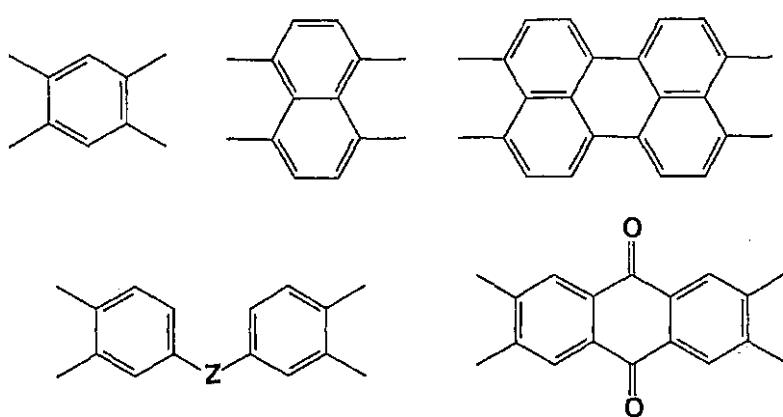
x は、0 ~ 1 のモノマー供給体のジ酸成分におけるテトラカルボニルビスイミドのジ酸残基のモル分率である。

y は、0 ~ 1 のモノマー供給体のグリコール成分におけるテトラカルボニルビスイミドのグリコール残基のモル分率である。

ここで、 $x + (1 - y) = 0.1 \sim 1.9$ である。

Ar^1 及び Ar^2 は、6 ~ 20 個の炭素原子を有する4価の芳香族基であり、これらは同じであっても、異なっていてもよい。代表的な基には、以下の基：

【化6】



ここで、 $Z =$



が含まれる。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、アルキレンであり、これらは同じであっても、異なっていてもよい。代表的なアルキレン部分には、1,3-プロピレン、1,5-ペンタンジイル及び

1,10-デカンジイルが含まれる。

R^5 は、アルキレン又はアリーレンである。代表的な部分には、1,4-シクロヘキシレン、1,2-プロピレン、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、5-t-ブチル-1,3-フェニレン、2,6-ナフタレン、ビニレン、1,1,3-トリメチル-3-(4-フェニレン)-5-インダンイル、1,12-ドデカンジイルなどが含まれる。

R^6 は、エチレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,4-ブタンジイル、1,6-ヘキサンジイル、1,10-デカンジイル、1,4-シクロヘキサンジメチレン、2,2'-オキシジエチレン、ポリオキシエチレン、テトラオキシエチレンなどのようなアルキレン、

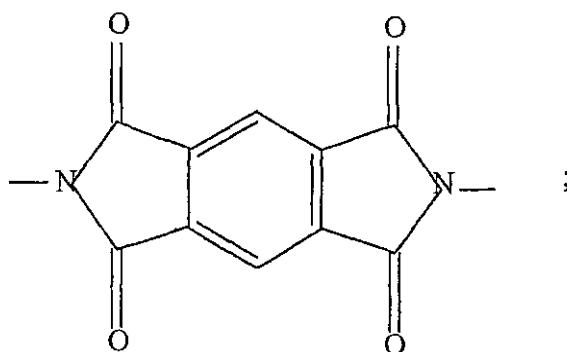
又は、2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジイル、2-ヒドロキシメチル-2-エチル-1,3-プロパンジイル、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジイルなどのようなヒドロキシル置換アルキレンである。

【0032】

よって、本発明によるバリア層のポリマーには、平面構造の、電子欠損芳香族の、官能性ビスイミド基が含まれ、その芳香族基は、三価-又は四価のベンゼン、ペリレン、ナフタレン又はアントラキノン核であることが好ましい。当該カルボニル基に加えて、上記構造式中の芳香族基は、そこに他の置換基、例えば、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、又はハロゲンを有していてもよい。有効なイミド構造の具体例には、

1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボキシル-ビスイミド：

【化7】



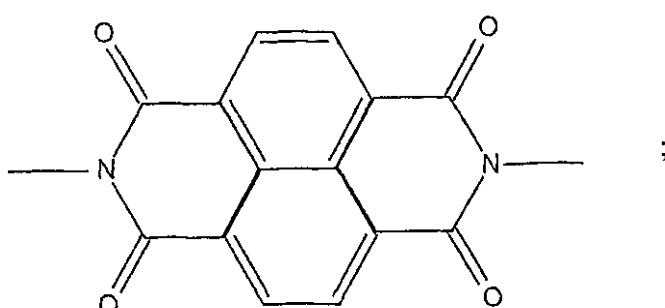
10

20

30

1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシル-ビスイミド：

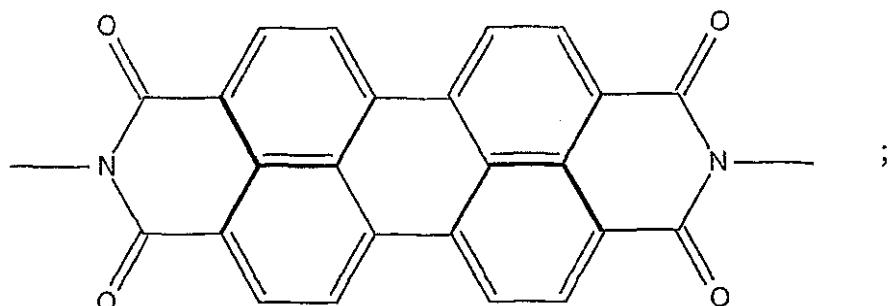
【化8】



40

3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシル-ビスイミド：

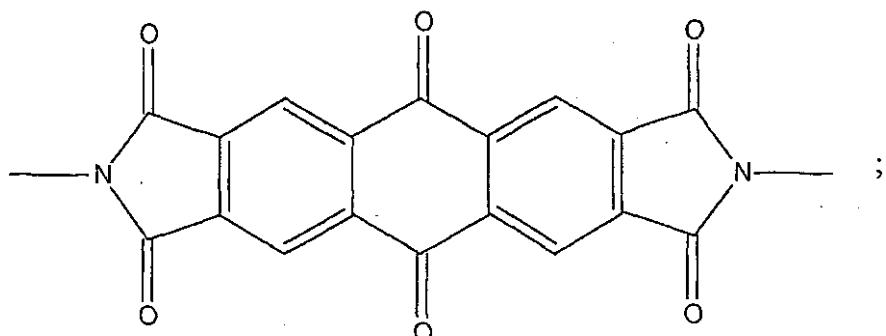
【化9】



10

2,3,6,7-アントラキノンテトラカルボキシリ-ビスイミド：

【化10】

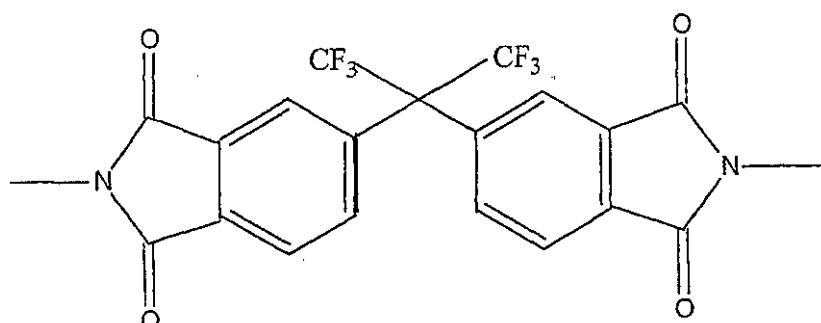


20

及びヘキサフルオロイソプロピリデン-2,2',3,3'-ベンゼンテトラカルボキシリ-ビスイミド：

【化11】

30



40

が含まれる。

【0033】

多くの場合、ナフタレンテトラカルボニルビスイミドやペリレンテトラカルボニルビスイミドのような縮合環構造を有するものは、単一の芳香族環構造のものよりも一層効果的に電子を移動させると考えられているので、これらは、特に好ましい。かかるテトラカルボニルビスイミドの製造は知られており、例えば、米国特許第5,266,429号明細書に記載されている。これらの構造部分は、その単一の電子欠損部分としてポリエステル-co-イミドに含まれるとき、あるいは種々な組合せでかかるポリマーに含まれるときに

50

は、特に、有効である。当該ポリマーにおける電子欠損部分のモル%濃度は、望ましくは5モル%～100モル%、好ましくは50モル%～100モル%であり、より好ましい範囲は70モル%～80モル%である。

【0034】

本発明によるバリア層のポリマーは、少なくとも一種のジオール化合物を少なくとも一種のジカルボン酸、エステル、無水物、塩化物又はこれらの混合物と縮合させることによって製造される。かかるポリマーは、重量平均分子量1,500～250,000を有するものであつてよい。本発明の好ましいポリマーは、多数のヒドロキシル末端基をもつ低分子量物質であり、通常、ポリオールと言われる。本発明のポリエステル-co-イミドポリオールは、過剰量のヒドロキシル官能性モノマーを用いる溶融重合によって、製造される。そのヒドロキシル部位はポリマーの分枝点として作用するので、数平均分子量に対する重量平均分子量の割合は、一般に2以上であり、線状縮合ポリマーの場合に予測される割合である。よつて、その数平均分子量は750と小さいが、その重量平均分子量は、同じ分子でもはるかに大きい。これらの多官能性材料を得るためのポリマー樹脂の算定値は、テネシー州、キングスポートのEastman Chemical company から入手可能であり、また、<http://www.eastman.com/Wizards/ResinCalculationProgram> なる世界規模のウェブサイト上で得ることができる。

10

【0035】

四価-芳香族核を含むビスイミド構造は、対応するテトラカルボン酸二無水物と適当なアミノアルコール又はアミノ酸との反応によるジオール又はジ酸のいずれとして含まれついてもよい。得られるビスイミド-ジオール又はビスイミド-ジ酸は、次いで、界面重縮合、溶液重縮合、あるいは溶融重縮合のような当該技術分野で周知な手法によって、ジ酸又はジオールと重合、縮合させることによって、バリア層のポリマーが製造されてもよい。好ましい手法は、Sorenson & Cambell 著の「Preparative Methods of Polymer Chemistry (ポリマー化学の製法)」、113～116頁、62～64巻、Interscience Publishing, 社、1961年発行、ニューヨーク州、ニューヨークに記載されているような溶融相重縮合である。また、ビスイミドの製法は、米国特許第5,266,429号明細書にも開示されている。

20

【0036】

架橋性のバリア層ポリマーを製造するための好ましいジ酸には、テトラフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、2,6-ナフタレン二酸(2,6-naphthoic acid)、5-t-ブチルイソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,1,3-(4-カルボキシフェニル)-5-インダンカルボン酸、ピロメリット酸二無水物、マレイン酸無水物、ドデカン二酸(dodecanediodic acid)、及びメチルコハク酸が含まれる。

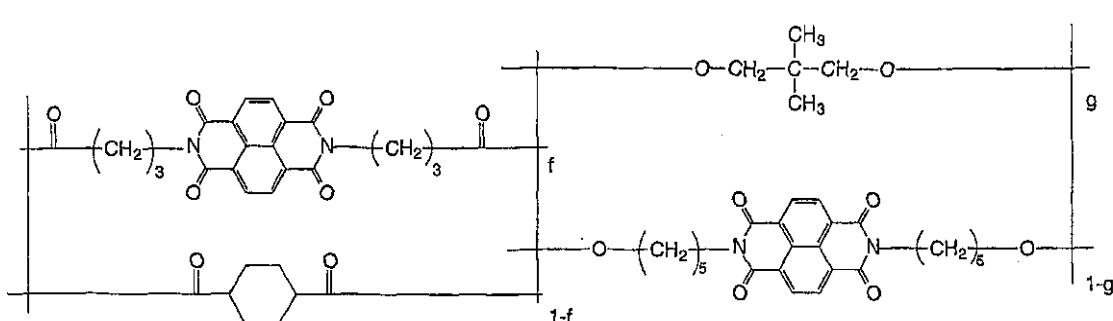
30

【0037】

酸及びアルコールの両者として電子欠損ナフタレンビスイミドを含むポリマー構造は、以下のように示される：

【化12】

40



50

式中、*f* 及び *g* は、モル分率を表し、ここで、*f* は 0.05 ~ 0.9 であり、*g* は 0.05 ~ 0.9 である。

【0038】

好みタイプのモノマーはジ酸であり、それには、そのシス - 及びトランス - 異性体の両者を含む、1,4 - シクロヘキサンジカルボン酸のような二価のシクロヘキシル部分が含まれる。これらのモノマーは、Eastman Chemical Company、テネシー州、キングスポートから市販されており、そのシス - 及びトランス - 異性体形の両者の混合物として存在している。このタイプの脂肪族モノマーは、一般に、他の脂肪族モノマーに比して、暗部での低減衰量のようなより望ましい電気特性を与える。また、その脂環式部分は、得られるポリマーの脂肪族部分を付与し、それは、線状脂肪族鎖のセグメントを含むものよりも耐候性が優れている。例えば、セバシン酸よりもむしろシクロヘキサンジカルボン酸を用いて当該ポリマーの主鎖を形成した場合には、加水分解が、延長時間に使用される塗工液において起こりにくい。このことは、文献、Ferrar, W. T., Molaire, M. F., Cowdery, J. R., Sorriero, L. J., Weiss, D. S., Wewitt, J. M. Hewitt; 「Polym. Prepr (ポリマー調製)」, 2004 年、45(1)巻、232 ~ 233 頁に記載されている。

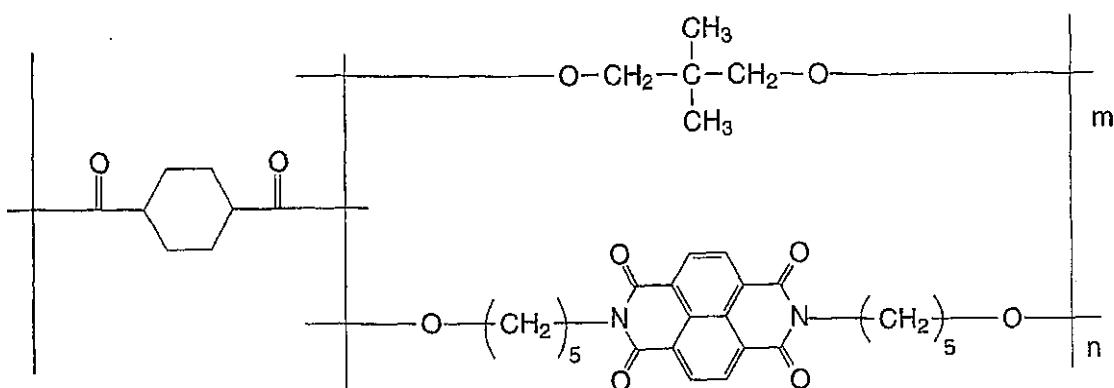
10

【0039】

グリコールとしてのみ電子欠損ナフタレンビスイミドを含むポリマー構造は、以下のように示される。

【化13】

20



30

式中、*m* 及び *n* は、モル分率を表し、ここで、*m* は 0.1 ~ 0.9 であり、*n* は 0.1 ~ 0.9 である。

【0040】

当該バリア層ポリマーを製造するための好みジオール及びその等価物には、テトラエチレングリコール、1,2 - プロパンジオール、2,2' - オキシジエタノール、1,4 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサンジオール、1,10 - デカンジオール、1,4 - シクロヘキサンジメタノール、2,2 - ジメチル - 1,3 - プロパンジオール及び4,4 - イソプロピリデン - ビスフェノキシ - エタノールのようなエチレングリコール、ポリエチレングリコールが含まれる。ジオールに対する他の先駆体には、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが含まれる。

40

【0041】

架橋は、ポリエステル - co - イミドの末端基を介して達成されるが、付加的な架橋部位が、多官能モノマーによって当該ポリマーに導入されてもよい。3 個か 4 個のヒドロキシル基を含むモノマーは、溶融重合によって導入することができる。これらのモノマーを用いて当該ポリマーにおける分枝点を作り、当該ポリマーの粘性特性を変えることができる。しかしながら、この分枝は、これらの部位での官能基の導入を容易にすることを目的として、当該官能基の化学量論的反応を促進させることによって、またポリマーの分子量を

50

低く保持することによって、これを抑制することできる。これらの分枝及び官能基の導入の差異は、サイズ排除クロマトグラフィー及び核磁気共鳴(NMR)分光分析法を含むポリマー分析によって、容易に決定することが可能である。

【0042】

縮合ポリマー中に架橋可能な酸の官能部位を導入するのに有効なモノマーの具体例には、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリット酸)、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(ピロメリット酸二無水物)、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸水和物(ヘミメリット酸)、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(トリメシン酸)、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物(トリメリット酸無水物)が含まれる。ポリマーにヒドロキシ官能価を含有させるために用いられるモノマーの具体例には、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンエトキシレート、トリメチロールエタン、ペンタエリトリット、ペンタエリトリットエトキシレート、ペンタエリトリットプロポキシレート、ペンタエリトリットプロポキシレートエトキシレート、及びジメチル-5-ヒドロキシシソフタレートが含まれる。

10

【0043】

ポリエステル-co-イミド中に、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、N,N'-ビス(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、及びトリメチロールプロパンを含む特定構造は、以下に示される。

20

式中、a及びbは、基のモル分率であり、aは0.1~0.95の値を表し、bは0.01~0.5の値を表す。より好ましくは、aは0.5~0.9の値を表し、bは0.04~0.3の値を表す。

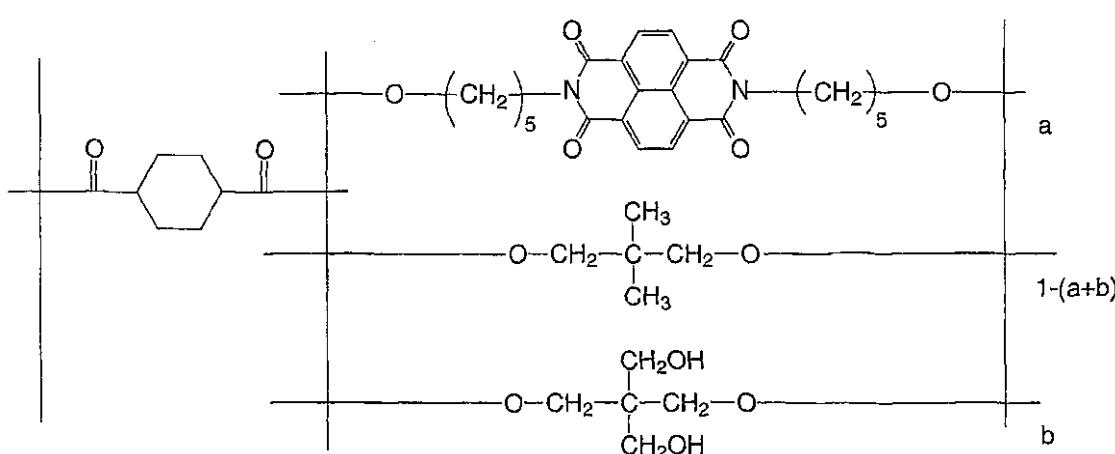
20

【0044】

ポリエステル-co-イミド中に、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、N,N'-ビス(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、及びペンタエリトリットを含む特定構造は、以下に示される。

30

【化14】



40

式中、a及びbは、基のモル分率であり、aは0.1~0.95の値を表し、bは0.01~0.4の値を表す。より好ましくは、aは0.5~0.9の値を表し、bは0.04~0.2の値を表す。

【0045】

これらの、及び他の利点は、以下の詳細な記載により明らかとなる。

【実施例】

【0046】

50

以下の実施例は、本発明の実施を示すものである。しかし、これらの実施例により、本発明で可能な変形の全てを網羅的に示すことは意図していない。部及びパーセントは、特に指示がない限り、重量基準である。

【0047】

本発明は、ある好ましい実施態様に言及して詳細に記載するが、その変更及び修正も本発明の技術的範囲にあると理解されるべきである。

【0048】

ビス(ヒドロキシペンチル)ナフタレンビスイミド；N,N'-ビス-(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミドの合成

12 Lの三つ口丸底フラスコに、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(260 g、0.97モル)及び水(5800 mL)を装填し、室温下で30分間攪拌し、その後、5-アミノ-1-ペンタノール(500 g、4.85モル)をゆっくり流しながら添加した。その混合物を、3のスチーム浴上で、暗褐色のバーガンディー色溶液が生成するまで加熱した。その後、内容物を、5時間かけて60まで加熱したところ、その間に固相が分離した。該内容物を、室温まで冷却して、固体を濾過によって集め、メタノールで洗浄した。ピンク-赤色の固体をジメチルホルムアミドから再結晶したところ、融点210~211で、質量スペクトルm/e 438の、300 gのピンク色固体を得た。

【0049】

ポリマー2の合成を以下に記載する。ポリマー1及び3~5の合成は、ポリマー2の手順の変形である。反応成分の量は表1に、そして各ポリマーの特性は表2に示されている。

【0050】

ポリマー2

2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール、N,N'-ビス-(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド、トリメチロールプロパン(50/46/4)及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の共重合

蒸留ヘッド部に鉄の詰め物が充填されたスチームジャケットカラム及びアルゴン導入管を備えた、1 Lの三つ口丸底フラスコに、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(CHD A)(106.47 g、0.618モル)、2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール(NPG)(34.05 g、0.327モル)、トリメチロールプロパン(TMP)(3.81 g、0.028モル)、及びN,N'-ビス-(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド(NB5)(155.66 g、0.355モル)を装填した。反応混合物を攪拌しながら220迄加熱すると、透明なバーガンディー色の均一溶融物を得た。ブチル錫酸(Fascat(商標)4100、0.291 g)を添加して、温度を5時間かけて270に上げた。反応混合物は、一晩攪拌した。反応コースに亘って、透明な流出物(22 mL)を集めた。攪拌を停止し、反応物を室温まで冷却して、反応容器から重合生成物を取り出し、検定に付した。そのガラス転移温度、分子量、酸価及びヒドロキシル価を決定した。結果は、表2に示されている。

【0051】

ポリマー6

2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール、N,N'-ビス-(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド、ペンタエリトリット(75/17/8)及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の共重合

蒸留ヘッド部に鉄の詰め物が充填されたスチームジャケットカラム及びアルゴン導入管を備えた、1 Lの三つ口丸底フラスコに、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸(CHD A)(86.59 g、0.503モル)、2,2'-ジメチル-1,3-プロパンジオール(NPG)(10.57 g、0.102モル)、ペンタエリトリット(PER)(6.50 g、0.048モル)、及びN,N'-ビス-(5-ヒドロキシペンチル)-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシルジイミド(NB5)(196.33 g、0.448モル)

10

20

30

40

50

)を装填した。反応混合物を攪拌しながら220℃迄加熱すると、透明なバーガンディー色の均一溶融物を得た。ブチル錫酸(Fascat(商標)4100、0.15g)を添加して、温度を5時間かけて260℃に上げた。反応コースに亘って、透明な流出物(16mL)を集めた。攪拌を停止し、反応物を室温まで冷却して、反応容器から重合生成物を取り出し、検定に付した。そのガラス転移温度、分子量、酸価及びヒドロキシル価を決定した。結果は、表2に示されている。

【0052】

【表1】

10

表1
ポリマー1~5の合成

ポリマー	CHDA	NPG	TMP	NB5
1	106.80g 0.620モル	37.11g 0.356モル		156.08g 0.356モル
2	106.47g 0.618モル	34.05g 0.327モル	3.81g 0.028モル	155.66g 0.355モル
3	89.87g 0.522モル	12.83g 0.123モル	8.26g 0.062モル	189.04g 0.431モル
4	86.66g 0.503モル	10.57g 0.102モル	6.41g 0.048モル	196.36g 0.448モル
5	86.96g 0.505モル	13.10g 0.126モル	3.21g 0.024モル	196.72g 0.449モル

20

【0053】

【表2】

30

表2
ポリマー1~6の特性

ポリマー	T _g	M _n	M _w	M _w /M _n	ヒドロキシ濃度 (当量/gポリマー)	酸価 (mgKOH/gポリマー)
1	72	8120	56500	7	2.26	4.5
2	55	4860	12300	2.5	0.65	3.6
3	84	6140	43100	7	0.4	6.1
4	75	5700	40000	7	0.38	4.7
5	89	9370	64100	6.8	0.26	4.1
6	82	4010	15000	3.7	0.9	3.1

40

【0054】

M_n及びM_wは、2本の7.5mm×300mmのPLゲル混合-Cカラムを用いて、0.01Mのテトラエチルアンモニウム硝酸塩を含む1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)中で、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により得た。ポリメチルメタクリレートの当量分子量分布は、各サンプルについて報告されている。

【0055】

¹⁹F NMRのヒドロキシル濃度分析は、別個のサンプル製法での反復試験で行った。該¹⁹F NMR分析は、観測周波数282.821MHz、大気温度下で行い、CDCl₃

50

は、溶剤であった。サンプルを、トリフルオロアセチルイミダゾール（TFAI）で誘導して、そのヒドロキシル基をフルオロ化エステル基に置換した。トリフルオロトルエン（TFT）を内部基準として用いたため、¹⁹F NMR分光分析法による定量化が可能となった。

【0056】

酸価は、ポリマーを50/1のMeCl₂/MeOHに溶解して、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（HDTMAH）を用いて電位差計の終点を滴定することによって得た。当該酸価は、カルボン酸の終点が7.1であることをベースとしている。

【0057】

実施例1

10

ポリマー4のヒドロキシル当量（0.38ミリ当量/ヒドロキシル基のモル）は、2632gで算定した。Trixene B7963（溶媒を含む）のNCO当量は、製造者によって681gであると報告されている。この情報を用いて、ポリマー4:Trixene B7963ジエチルマロネートブロックトイソシアネートが1:1の配合物を混合した。Dow chemical社から入手した、高分子量で、ヒドロキシル官能性の、部分加水分解した塩化ビニル/酢酸ビニル樹脂のUCAR（商標）VAGHによって、40%過剰ヒドロキシル価とした。この材料を、1,1,2-トリクロロエタンに溶解して、実験用に適当な厚さで浸漬塗布するに適した希釈度とした。Aldrich Chemicals社製のジブチル錫ラウレートを、0.40重量%で触媒として用いた。

【0058】

20

【表3】

配合物1

	NCO当量 wt	ヒドロキシル当量 wt	g	NCO当量 モル	ヒドロキシル当量 モル	当量比 OH/NCO
ポリマー4		2632	218		0.083	0.99
Trixene B7963	681		57	0.084		1.01
VAGH		951	32		0.034	0.40
				総量		1.39

30

【0059】

配合物1を、発明の名称「浸漬塗布及び電子写真用途用の水性金属酸化物組成物」なる、Molaireの米国特許出願第10/887968号明細書に記載されるように、6μmの表面平滑層をプレコートしたニッケルスリーブ上に浸漬塗布した。次いで、このバリア層を、以下の条件で、Blue Mオーブン中で硬化させた。オーブン温度を30分内に170まで上げ、この温度を1時間保持した。その後、スリーブは、30分かけて室温迄冷却し、スリーブ基体は、当該バリア層配合物の塗布前及び塗布後に秤量した。その情報を用いて、スリーブ上のバリア層の平均被覆率を概算した。結果を表3に示す。

40

【0060】

その後、このバリア層被覆スリーブを、発明の名称「ニュートン超音波不感受性電荷発生層分散液組成物及び該組成物の製造方法」なる、Molaireの米国特許出願第10/857,307号明細書に記載の電荷発生層分散液中で浸漬塗布した。この電荷発生分散液には、バリア層の塗工に用いたと同じ1,1,2-トリクロロエタンを使用した。当該スリーブを、CGL塗布後に再度秤量した。表3に見られるように、正の厚さ成長は、架橋したバリアが溶媒によって攻撃されないことを示している。

【0061】

50

【表4】

表3

	BL mm/s	BL g/ft ²	CGL mm/s	CGL g/ft ²	BL+CGL wt
試料1	0.6	0.11	0.6	0.01	0.124
試料2	0.6	0.09	1	0.04	0.127
資料3	1.5	0.15	0.6	0.01	0.156
試料4	1.5	0.13	1.2	0.05	0.174

(注) BLは、バリア層である。

CGLは、電荷発生層である。

10

【0062】

比較例1

過剰のヒドロキシル当量が、Aldrich Chemicals 社から入手したペントエリトリットエトキシレート(3/4 EO/OH)オリゴマーによって付与されたことを除き、配合物1に近似したバリア組成物を、調製した。過剰のヒドロキシル当量は130%であった。比較配合物1は、実施例1と同様の手法を用いて塗布した。表4から見られるように、バリア層の損傷攻撃を示唆する厚さの侵蝕が、CGLの塗布後に測定された。架橋過程での化学量論の重要さを説明する、OH/NCOにおける不均衡は、効果的な架橋を妨げるに十分なものであった。

20

【0063】

【表5】

比較配合物1

	NCO当量 wt	ヒドロキシル当量 wt	g	NCO当量 モル	ヒドロキシル当量 モル	当量比 OH/NCO
ポリマー-4		2632	218		0.083	0.99
Trixene B7963	681		57	0.084		1.01
PET3/4		101.3	11		0.109	1.30
					総量	2.29

30

【0064】

【表6】

表4

	BL mm/s	BL g/ft ²	CGL mm/s	CGL g/ft ²	BL+CGL wt
試料5	0.6	0.13	0.8	-0.028	0.102
試料6	1	0.126	0.8	-0.045	0.081
資料7	1.5	0.179	0.8	-0.053	0.126
試料8	2	0.179	0.8	-0.049	0.130

(注) BLは、バリア層である。

CGLは、電荷発生層である。

10

【0065】

実施例2

実施例1の手法にしたがって、ポリマー5（ヒドロキシル当量の算定値3864）を用いた配合物2を、ニッケルスリーブ上に塗付した。その塗付したスリーブを、三つの異なる環境条件下での、Nexpress 2100 デジタルプリンターにおけるセンシティメトリー及び画質に関して評価した。その底部電位および全絶縁破壊数を、表5に示す。

20

【0066】

【表7】

配合物2

	NCO当量 wt	ヒドロキシル当量 wt	g	NCO当量 モル	ヒドロキシル当量 モル	当量比 OH/NCO
ポリマー5		3846	198		0.053	0.85
Trixene B7963	681		43	0.063		1.18
VAGH		951	34		0.036	0.57
					総量	1.41

30

【0067】

【表8】

表5

	バリア層 g/ft ²	底部電荷 75°F/30%RH	底部電荷 75°F/30%RH	底部電荷 78°F/81%RH	絶縁破壊 #
試料9	0.03	79	93	77	2.4
試料10	0.07	91	114	68	2.1

40

【0068】

実施例3

ポリマー6（ヒドロキシル当量1111）を用いた配合物3を、専ら、60%の過剰ヒドロキシル当量とした。ニッケルスリーブを、実施例1の手順を用いて塗布した。

50

【0069】

【表9】

配合物3

	NCO当量 wt	ヒドロキシル当量 wt	g	NCO当量 モル	ヒドロキシル当量 モル	当量比 OH/NCO
ホリマ-6		1111	199		0.179	1.61
Trixene B7963	681		75	0.110		0.62
VAGH		951	0		0.000	0.00
					総量	1.61

10

【0070】

当該スリーブを、75°F/30%RH下で、Express 2100ディジタルプリンターにおいて評価した。その底部電位を、表6に示す。

【0071】

【表10】

20

表6

	BL g/ft ²	CGL g/ft ²	残留電位 75°F/30%RH
試料11	0.04	0.02	89
試料12	0.05	0.02	113
資料13	0.06	0.03	115

(注) BLは、バリア層である。

CGLは、電荷発生層である。

30

【0072】

実施例4

配合物3を、更に、裸のアルミニウムドラム上に種々の厚さで塗付した。このドラムを、Express 2100ディジタルプリンター上の絶縁破壊に関して評価した。その結果を、表7に示す。

【0073】

【表 1 1】

表 7

	BL g/ft ²	CGL 外径	絶縁破壊 #
試料 14	0	0.57	18
試料 15	0.07	0.57	3.9
試料 16	0.09	0.57	2.6
試料 17	0.13	0.57	2.9
試料 18	0.2	0.57	2.3

(注) BL は、バリア層である。

CGL は、電荷発生層である。

10

【0 0 7 4】

本発明について、ある好ましい実施態様に特に言及して詳細に述べてきたが、その変形及び修正も、本発明の技術的範囲にあるものと理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

20

【0 0 7 5】

【図 1】図 1 は、本発明による光導電素子の一実施態様に係る概略断面図である。

【符号の説明】

【0 0 7 6】

- 1 0 光導電素子
- 1 1 可撓性ポリマーフィルム支持体
- 1 2 導電層
- 1 3 ポリマーバリア層
- 1 4 電荷発生層
- 1 5 p - 型電荷移動層
- 1 6 光導電素子の表面

30

【図 1】

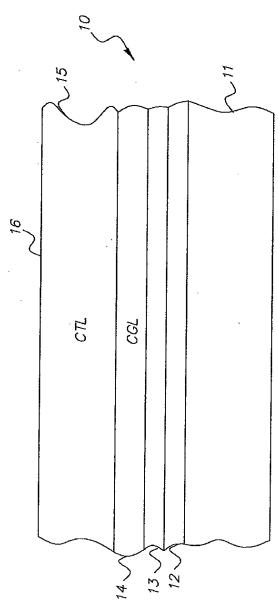


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2006/031571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G03G5/14 G03G5/147 G03G5/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 293 838 A (HEIDELBERGER DRUCKMASCH AG [DE]; NEXPRESS SOLUTIONS LLC [US]) 19 March 2003 (2003-03-19) abstract claims 1-67	1-16
A	EP 1 156 372 A (NEXPRESS SOLUTIONS LLC [US]) 21 November 2001 (2001-11-21) abstract claims 1-34	1-16
A	US 2003/162109 A1 (SORRIERO LOUIS J [US] ET AL SORRIERO LOUIS J [US] ET AL) 28 August 2003 (2003-08-28) abstract; claims 1-24	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search 12 January 2007	Date of mailing of the International search report 25/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vogt, Carola

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/031571

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003 327587 A (CANON KK) 19 November 2003 (2003-11-19) cited in the application abstract paragraph [0090] - paragraph [0091] _____	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/031571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1293838	A 19-03-2003	NONE	
EP 1156372	A 21-11-2001	US 6294301 B1 US 2002012862 A1 US 2002155365 A1	25-09-2001 31-01-2002 24-10-2002
US 2003162109	A1 28-08-2003	NONE	
JP 2003327587	A 19-11-2003	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,L,C,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 モレイル,マイケル フランツ

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14625,ロチェスター,カードガン スクエア 16

(72)発明者 フェラール,ウェイン トマス

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14450,フェアポート,シャグバーク ウェイ 30

(72)発明者 ウエイス,デイビッド スティーブン

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14622,ロチェスター,イーストウッド トレイル 67

(72)発明者 ウィルソン,ジョン チャールズ

アメリカ合衆国,ニューヨーク 14607,ロチェスター,オックスフォード ストリート 267,アパートメント 204

F ターム(参考) 2H068 AA03 BB25