

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3732552号

(P3732552)

(45) 発行日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(24) 登録日 平成17年10月21日(2005.10.21)

(51) Int. Cl.	F I
G03G 15/16 (2006.01)	G03G 15/16 103
C08L 75/04 (2006.01)	C08L 75/04
F16C 13/00 (2006.01)	F16C 13/00 B

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平7-163744	(73) 特許権者	590000846
(22) 出願日	平成7年6月29日(1995.6.29)		イーストマン コダック カンパニー
(65) 公開番号	特開平8-72172		アメリカ合衆国, ニューヨーク14650
(43) 公開日	平成8年3月19日(1996.3.19)		, ロチェスター, ステイト ストリート3
審査請求日	平成14年6月27日(2002.6.27)		43
(31) 優先権主張番号	268601	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成6年6月30日(1994.6.30)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(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	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電写真用転写部材及びその抵抗率を制御する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性支持体表面と電氣的に協同して該表面から帯電トナー粒子を引き付けるための部材であって、前記部材は、均一バイアス電位を表面に担持することができる導電性基材と少なくとも一つのコーティングを含み、前記コーティングは、下記の(a)と(b)を反応させて形成されたレジリエント弾性ポリウレタンを含み、前記導電性基材と電氣的に接触しており、且つ、前記コーティングが前記基材から前記コーティングの外周部へバイアス電位を伝達することができるような電気抵抗率を示す前記部材：

(a) 下記の(1)と(2)の反応生成物を含むポリイソシアネートプレポリマー；

(1) 飽和脂肪族ポリイソシアネート、飽和脂環式ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネート、及び

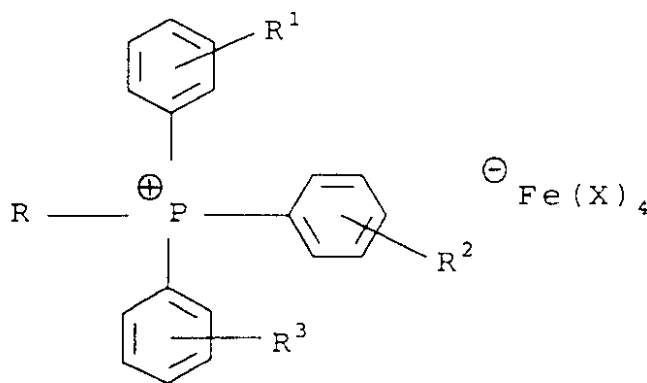
(2) 脂肪族不飽和を含まないポリオール、
並びに

(b) 下記の(1)と(2)を含む硬化性混合物；

(1) 前記(a)(2)のポリオール若しくは脂肪族不飽和を含まないジアミン又はこれらの混合物、及び

(2) 前記弾性ポリウレタンの抵抗率を制御するための導電率制御剤として前記ポリウレタンの全重量に対して0.001～5.0重量%の下式で示されるホスホニウムテトラハロフェレート塩；

【化 1】



10

〔上式中、Rは、炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；炭素原子数3～7のシクロアルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～20でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアルカリール基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基（該アリール基は、炭素原子数1～18のアルキル基の一つ以上、炭素原子数1～12のアルコキシ基の一つ以上、ヒドロキシ基、ハロ基、シアノ基、アミノ基若しくはニトロ基の一つ以上で置換されている）；又はフェニル基から選ばれ、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同じであっても異なってもよく、各々独立に、水素；炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換されたフェニル基から選ばれ、そして
Xは、同じであっても異なってもよく、各々独立に、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素から選ばれる〕。

20

30

【請求項 2】

導電性支持体表面と電氣的に協同して該表面から帯電トナー粒子を引き付けるための部材の抵抗率を制御する方法であって、均一バイアス電位を表面に担持することができる導電性基材に少なくとも一層のレジリエント弾性ポリウレタンをコーティングする工程を含み、前記コーティングは、前記導電性基材と電氣的に接触しており、下記の（a）と（b）を反応させて形成され、よって抵抗率を変えられた前記弾性ポリウレタンが前記基材からその外周部へバイアス電位を伝達することができる前記方法：

40

（a）下記の（1）と（2）の反応生成物を含むポリイソシアネートプレポリマー；

（1）飽和脂肪族ポリイソシアネート、飽和脂環式ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネート、及び

（2）脂肪族不飽和を含まないポリオール、
並びに

（b）下記の（1）と（2）を含む硬化性混合物；

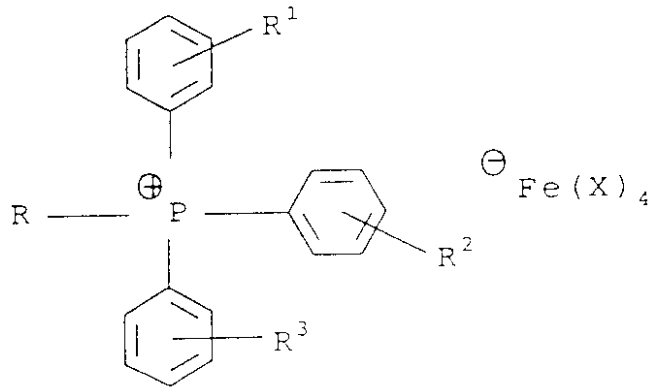
（1）前記（a）（2）のポリオール若しくは脂肪族不飽和を含まないジアミン又はこれらの混合物、及び

（2）前記弾性ポリウレタンの抵抗率を制御するための導電率制御剤として前記ポリウレタンの全重量に対して0.001～5.0重量%の下式で示されるホスホニウムテトラハ

50

ロフェレート塩；

【化2】



10

〔上式中、Rは、炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；炭素原子数3～7のシクロアルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～20でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアルカリール基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基（該アリール基は、炭素原子数1～18のアルキル基の一つ以上、炭素原子数1～12のアルコキシ基の一つ以上、ヒドロキシ基、ハロ基、シアノ基、アミノ基若しくはニトロ基の一つ以上で置換されている）；又はフェニル基から選ばれ、R¹、R²及びR³は、同じであっても異なってもよく、各々独立に、水素；炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換されたフェニル基から選ばれ、そしてXは、同じであっても異なってもよく、各々独立に、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素から選ばれる〕。

20

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、一般に静電写真分野に関する。より詳細には、本発明は、トナー像をある表面から別の表面へ転写するための静電写真転写プロセスにおいて用いられる電氣的にバイアス可能な転写部材とその製造方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

静電写真法では、通常は強度が不均一である静電場パターンを含む像（静電潜像とも呼ばれる）を、静電写真要素の絶縁表面上に何らかの方法によって形成させる。例えば、静電潜像は、電子写真的に（すなわち、導電性基材と光導電層を含む電子写真要素の表面に予め形成された強度が均一の静電場の一部分を像に従い光誘導散逸させることによって）形成させてもよいし、また誘電記録法（すなわち、誘電体表面上に静電場パターンを電氣的に直接形成させる方法）によって形成させてもよい。典型的には、その静電潜像を帯電トナー粒子と接触させることにより現像してトナー像にする。所望であれば、続いてそのトナー像を、ウェブやシート状の紙といった最終支持体材料又は受容体へ転写し、そしてそ

50

こへ定着することで原稿を永久記録することもできる。

【0003】

従来より、静電写真用途における支持体表面間でのトナー像の転写は、コロトロンや他のコロナ発生装置を用いた静電誘導によって行われている。コロナ誘導転写法では、トナー像を光導電性表面上に支持させたまま、最終支持体シートをトナー像と直接に接触させて配置する。トナー粒子とは反対の極性を有するコロナ放電を支持体シートの背面にスプレーすることによって転写を誘導し、トナー粒子をシートへ静電的に転写させる。コロトロンイオン放射転写法については、米国特許第2, 807, 233号及び同第2, 836, 725号明細書に例示されている。

【0004】

コロトロン法は比較的簡単である。堆積した電荷が、コピー紙のような最終支持体材料を、光導電体のような原稿のトナー支持体に静電的に粘着させることに加え、トナーの紙への転写に影響を及ぼす所望の電場を創出する。しかしながら、紙と最初のトナー支持体との間の引力が強いと、機械的に二つの支持体を分離することが難しくなる。さらに、この方法は、単一のトナー像、すなわち一回の露光、現像工程によって創出された像、を最終支持体シートへ転写するのに有用であることがわかっているが、コロナ誘導転写法は、多くの静電写真カラー複製装置に例示されるような多数のトナー像を単一支持体へ逐次転写しなければならない装置では役に立たない。

【0005】

最近では、転写の際にトナーに作用する力を制御し且つコロナ誘導系を採用すると起こる重大な粘着の問題を回避する手段として、バイアスされた転写ロール又はローラーのようなバイアスされた転写部材の助けを借りて、現像された像を光導電体から最終支持体材料へ転写させるようになっている。バイアス転写部材は、導電性支持体表面と電氣的に協同し、帯電粒子を該支持体から部材の方へ引きつけるための部材である。このようなバイアス転写ロールの最初のものは、F i t c hの米国特許第2, 807, 233号明細書に開示されている。そこでは、抵抗率が 10^6 オームcm以上のレジリエントコーティングを被覆した金属ロールがバイアス転写部材として用いられた。しかしながら、そのコーティングの抵抗率が原因で、ロールに印加することができるバイアス量が、かなり低い動作値に制限されていた。というのは、より高いレンジでは、転写帯域内及びその周囲における空気が分解又はイオン化し始め、転写の際に像を劣化させるからである。にもかかわらず、バイアス転写ロールを使用するとコロナ誘導装置を利用した場合に起こる重大な粘着の問題が一般に回避されるので、バイアスロール転写法は静電写真複写機に現に選ばれ、用いられている転写法となっている。

【0006】

例えば、S h e l f f oは、米国特許第3, 520, 604号明細書において、抵抗率が 10^{11} ~ 10^{16} オームcmの範囲にある導電性ゴムでできた転写ロールについて記載している。これには、たいていの実用上必要となるレジリエンスをロールに付与するため、コーティングを比較的厚くする必要があると報告されている。しかしながら、抵抗率が高く厚いコーティングはロール表面に電荷を蓄積するように作用するため、転写領域において空気が分解し、結果的にコピーの劣化をもたらしてしまう。

【0007】

さらに最近では、従来の転写技法のいくつかに伴う電氣的問題や像劣化の問題の多くを克服したとされている改善されたバイアス転写部材が開示されている。

【0008】

例えば、D o l c i m a s c o l oらは、米国特許第3, 702, 482号明細書において、制御された条件下でゼログラフィ像を転写するための多層転写ロール部材について開示している。この部材は、導電性支持体表面と電氣的に協同し、帯電トナー粒子をその支持体から部材の方へ、或いはこれらの中間に配置させた紙などの転写材料の方へ、引きつけることができる。この部材は、バイアスされた電位を表面に担持するための導電性基材と、外周部までその基材と接触して配置された中間ブランケット（一次層）と、転写部

10

20

30

40

50

材を画像支持表面と電氣的に協同するように配置した場合に環境のイオン化を最小限に抑える電気抵抗率を有するブランケット層の上に配置された比較的薄い外部コーティング（二次層）を含む。

【0009】

Meagherは、米国特許第3,781,105号明細書において、転写工程中に転写部材上の様々な地点における電場レベルを自動的に調節して一定の電流に制御するための可変式電気バイアス手段と併用される同様の転写部材について記載している。

【0010】

好ましい実施態様では、米国特許第3,702,482号明細書及び米国特許第3,781,105号明細書に記載されている転写部材は、バイアス可能な中心導電性コアを有し、さらにそのコアを取り囲み且つこれと電氣的に接触している中間ブランケット又は電氣的に「緩和可能な」層（一次層）と、さらにその一次層を取り囲み且つこれと電氣的に接触している第二のブランケット又は電氣的に「セルフレベリング」の外部層（二次層）とを有するロール又はローラーから成るものである。動作条件下では、転写ロール表面、転写材料及び現像された像が転写される光導電性表面の間のニップ領域における電流を約30マイクロアンペア未満で比較的一定に維持することが最適な像転写には望まれる。この状態をある特定の電位において存在させるため、一次層及び二次層の抵抗率は臨界値の範囲内になければならず、そして動作条件の通常予想される極限值の下で比較的一定であることが好ましい。好適には、一次層が体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{11}$ オームcm未満の範囲にあるポリウレタンのようなレジリエント弾性材料であり、また二次層が体積抵抗率が $10^{11} \sim 10^{15}$ オームcm未満の範囲にあるポリウレタンのようなレジリエント弾性材料でなければならないことがわかった。

【0011】

実際には、これらの転写部材に用いられ且つ上記範囲内の抵抗率を示すか又は上記範囲内に調節若しくは制御されうる抵抗率を示す弾性ポリウレタン材料は、周囲雰囲気から吸収されるか又はそこへ失われる湿分量の関数として相対湿度10%～80%の間で抵抗率が50倍も変動しうるほど感湿性であることが認められている。例えば、一次層として用いられ且つ非常に良好な電気特性を有するポリウレタン材料の場合、その抵抗率は、低含水率時（すなわち、湿分約0.1%未満）の 10^{11} オームcmから高含水率時（すなわち、湿分約2.5%）の 10^9 オームcmまで変化することがある。二次層として好適な別のポリウレタンは、含水率の増加と共に抵抗率が約 10^{15} オームcmから 10^{13} オームcmへと変動する。結果的に、相対湿度の影響による抵抗率の変動は、Meagherの米国特許第3,781,105号明細書に記載されているように一定のニップ電流を維持するのに十分な電圧を付随的に変化させて補償しないかぎり、日によって転写部材の性能、特に転写効率を不安定にしてしまう。

【0012】

このような材料の抵抗率を最適な像転写に必要とされる臨界範囲に制御すると同時に、このような材料の相対湿度変化に対する感湿性を低下させることにより該材料の抵抗率を最適な像転写に必要とされる範囲内で比較的一定に保たせようとする試みがいくつかある。

【0013】

例えば、Chenらの米国特許第4,729,925号明細書及び同第4,742,941号明細書は、バイアス可能な転写部材用のコーティング材料として、ポリウレタンエラストマーを製造するために用いられるある種のポリイソシアネートプレポリマー及びポリオール硬化性化合物と、特別なポリエステルジオールで複合化された特殊な金属塩、例えばビス〔オキシジエチレンビス（ポリカプロラクトン）イル〕5-スルホ-1,3-ベンゼンジカルボキシレート、メチルトリフェニルホスホニウム塩、から形成されたある種のポリオール電荷制御剤とを共重合させることによって、抵抗率を $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11}$ オームcmに維持することができる特定のポリイソシアネートプレポリマーとポリオールから製造されたポリウレタンエラストマーについて記載している。しかしながら、Chenらのポリウレタンエラストマーは感湿性である。例えば、米国特許第4,72

10

20

30

40

50

9, 925号明細書の図2にある曲線2を参照すると、市販のポリウレタン混合物と実施例10のポリオール電荷制御剤、すなわちビス〔オキシジエチレンビス(ポリカプロラクトン)イル〕5-スルホ-1, 3-ベンゼンジカルボキシレート, メチルトリフェニルホスホニウム塩、とから調製された実施例15の導電性ポリウレタンエラストマーの体積抵抗率は、相対湿度が25%から約85%へ変動したときに約6.5分の1に低下したことが示されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

このように、当該技術分野では、導電性支持体表面と電氣的に協同して帯電トナー粒子を転写部材の方へ又は該部材と該導電性支持体との間に配置したシート状の紙のような転写材料の方へ引きつけることができるバイアス可能な転写部材であって、その抵抗率を最適な像転写に必要な特定の範囲内に制御若しくは調節できるだけでなく、その抵抗率が、最適な像転写に要求される範囲内で比較的一定に保たれるように通常の動作条件下で起こりうる相対湿度の広範囲にわたる変化に対して実質的に不感受性である、そのような転写部材に対するニーズのあることがわかる。本発明は、このようなバイアス可能な転写部材とその製造方法を提供するものである。

10

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、バイアス可能な転写部材、すなわち導電性支持体表面と電氣的に協同して該表面から帯電トナー粒子を該部材の方へ引き付けることができる部材、を提供する。このバイアス可能な転写部材は、均一なバイアス電位を表面に担持することができる導電性基材と少なくとも一つのコーティングを含む。前記コーティングは、下記の(a)と(b)を反応させて形成されたレジリエント弾性ポリウレタンを含み、前記導電性基材と電氣的に接触しており、且つ、前記コーティングが前記基材から前記コーティングの外周部へバイアス電位を伝達することができるような電気抵抗率を示す。

20

(a) 下記の(1)と(2)の反応生成物を含むポリイソシアネートプレポリマー；

(1) 飽和脂肪族ポリイソシアネート、飽和脂環式ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネート、及び

(2) 脂肪族不飽和を含まないポリオール、

並びに

30

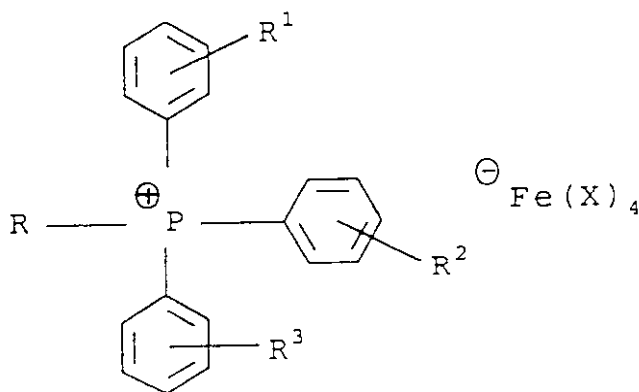
(b) 下記の(1)と(2)を含む硬化性混合物；

(1) 前記(a)(2)のポリオール若しくは脂肪族不飽和を含まないジアミン又はこれらの混合物、及び

(2) 前記弾性ポリウレタンの抵抗率を制御するための導電率制御剤として前記ポリウレタンの全重量に対して0.001～5.0重量%の下式で示されるホスホニウムテトラハロフェレート塩；

【0016】

【化3】



10

【0017】

〔上式中、Rは、炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；炭素原子数3～7のシクロアルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～20でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアルカリール基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基（該アリール基は、炭素原子数1～18のアルキル基の一つ以上、炭素原子数1～12のアルコキシ基の一つ以上、ヒドロキシ基、ハロ基、シアノ基、アミノ基若しくはニトロ基の一つ以上で置換されている）；又はフェニル基から選ばれ、R¹、R²及びR³は、同じであっても異なってもよく、各々独立に、水素；炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換されたフェニル基から選ばれ、そしてXは、同じであっても異なってもよく、各々独立に、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素から選ばれる〕。

20

30

【0018】

本明細書中に記載されている導電率制御剤は、それが内蔵されている弾性ポリウレタンの抵抗率を制御又は変更するように作用するので、本発明はまた、別の実施態様として、光導電性表面のような導電性支持体表面と電氣的に協同して該表面から帯電トナー粒子を部材の方へ引き付けるための部材の抵抗率を制御する方法であって、均一バイアス電位を表面に担持することができる導電性基材に少なくとも一層のレジリエント弾性ポリウレタンをコーティングする工程を含み、前記コーティングは、前記導電性基材と電氣的に接触し

40

(a) 下記の(1)と(2)の反応生成物を含むポリイソシアネートプレポリマー；
 (1) 飽和脂肪族ポリイソシアネート、飽和脂環式ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネート、及び
 (2) 脂肪族不飽和を含まないポリオール、
 並びに

(b) 下記の(1)と(2)を含む硬化性混合物；

(1) 前記(a)(2)のポリオール若しくは脂肪族不飽和を含まないジアミン又はこれ

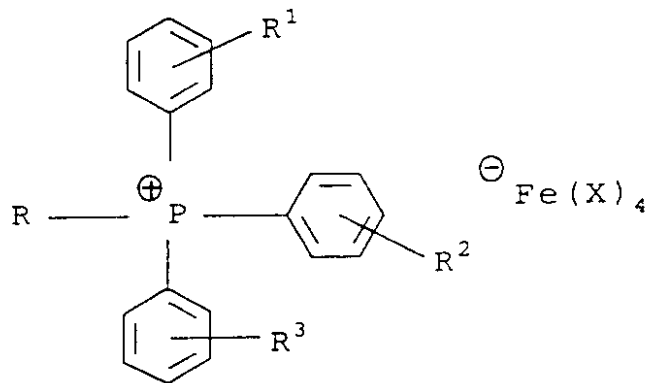
50

らの混合物、及び

(2) 前記弾性ポリウレタンの抵抗率を制御するための導電率制御剤として前記ポリウレタンの全重量に対して0.001～5.0重量%の下式で示されるホスホニウムテトラハロフェレート塩；

【0019】

【化4】



10

20

【0020】

〔上式中、Rは、炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；炭素原子数3～7のシクロアルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～20でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアルカリール基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基（該アリール基は、炭素原子数1～18のアルキル基の一つ以上、炭素原子数1～12のアルコキシ基の一つ以上、ヒドロキシ基、ハロ基、シアノ基、アミノ基若しくはニトロ基の一つ以上で置換されている）；又はフェニル基から選ばれ、R¹、R²及びR³は、同じであっても異なってもよく、各々独立に、水素；炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換されたフェニル基から選ばれ、そしてXは、同じであっても異なってもよく、各々独立に、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素から選ばれる〕。

30

40

【0021】

用語「バイアス転写部材」又は「バイアス転写ロール」は、導電性支持体表面と電氣的に協同することで、その支持体表面から帯電粒子を部材の方へ引きつけるための部材又はロールを意味する。特に、バイアス転写ロールは、光導電性プレート又は光導電体と接触させた場合にこれらと電氣的に協同し、そのプレートから帯電トナー粒子を該ロールの方へ引きつけるものである。このようにして、現像された像が、光導電体から最終の支持体材料（紙、等）へ転写される。

【0022】

本発明のバイアス可能な転写部材のポリウレタンコーティングの重要な利点は、予め確立されたレベルの抵抗率を保持し且つ高い湿分不感受性を示す能力を有している点である。

50

【0023】

本発明のバイアス可能な転写部材は、例えば、転写部材、より詳細にはバイアス転写ロールを用いて、光導電性の要素、プレート又は表面と接触させた場合にこれらと電氣的に協同し、該要素又はプレート上の電荷を有するトナー粒子を該ロールの方へ引きつける静電写真装置といった、適当ないずれの静電写真装置にも応用することができる。転写は、従来技術同様、現像された像を担持する光導電性の絶縁材料又は要素の表面と転写ロール表面とによって形成されたニップ領域内へシート状の転写材料を供給し、そしてトナー粒子又は物質を光導電性の絶縁材料又は要素の表面から隣接した転写材料の表面へと転写させるのに十分な電位を転写ロールに印加することによって行われる。実際には、転写ロールの導電性心材に接続され、その転写ロール部材に、光導電性絶縁表面からトナー像をロールの方へ引きつけるのに十分な電位をかけることができるものであればいずれの電源でも使用することができる。バイアスロール転写法に関する原理や形状については、米国特許第2,951,443号、同第3,620,616号、同第3,633,543号、同第3,781,105号又は同第3,708,482号明細書に詳細に記載されている。

10

【0024】

ここで図1を参照しながら転写部材の切断図によりその内部構造を説明する。この転写部材はロール状であって、導電性金属、例えばアルミニウム、銅、等でできた印加されたバイアス電位に容易に応答することができる硬質の中空シリンダー1をベースに形成されている。心材1の上には、ポリウレタンの抵抗率を最適な像転写に適合する好ましい範囲内に変更又は制御することができる導電率制御剤を含有する架橋又は未架橋の弾性ポリウレタンであるコーティング2が配置されている。

20

【0025】

レジリエント弾性材料で形成されている外部コーティング2は、硬度が約20ショアーA～約80ショアーD、好ましくは約15～100ショアーAを示すように設計することができ、また厚さが約0.050インチ(0.127cm)～約0.625インチ(1.58cm)、好ましくは約0.30インチ(0.762cm)であることができ、光導電性ドラム表面に移動しながら接触したときにロールを変形させ、接触体間でトナー粒子を転写することができる十分なレジリエントを有する。弾性ポリウレタンコーティングは、バイアス電位にすばやく応答し、心材上の帯電電位をロール表面の外端部へ電氣的に付与することができる必要がある。このポリウレタンコーティングの有する抵抗率は、約 1.0×10^6 ～約 5.0×10^{11} オームcm、より好ましくは約 2.0×10^8 ～約 2.0×10^{10} オームcmであることが好ましいが、これは最適な像転写に最もよく一致することがわかったからである。このことは、ポリウレタンエラストマーの架橋又は未架橋のポリマー網状構造内に、本発明の導電率制御剤を包含させることによって達成される。結果として、このポリウレタンエラストマーには、通常の使用期間中に時間と共に変化することは実質的にない永久的な、或いは少なくとも比較的一定の抵抗率が付与される。本発明によると、導電性基材のコーティングは、エラストマーの抵抗率を好ましい又は望ましい範囲内に変更及び／又は制御することができる導電率制御剤を有する弾性ポリウレタンの少なくとも一つの層から組織されなければならない。バイアス可能な転写部材に本発明の導電率制御剤を含有する特殊なポリウレタンエラストマーをコーティングすることによって、このバイアス可能な転写部材の抵抗率が制御される他、相対湿度の変化に対するバイアス可能な転写部材の抵抗率の感受性も制御される。こうして、図1のバイアス転写部材の外部コーティングとして用いられるポリウレタンの抵抗率を制御するための導電率制御剤を有する弾性ポリウレタンの抵抗率は、このような制御剤で処理されていない同様の弾性ポリウレタンよりも相対湿度変化に対する感受性が低下する。エラストマー、すなわちバイアス可能な転写部材の抵抗率を制御するために本発明による方法でポリウレタン材料の一体部分として架橋又は未架橋ポリマー網状構造内に包含された導電率制御剤を有する弾性の架橋又は未架橋ポリウレタン材料の例を以下に記載する。

30

40

【0026】

本発明により使用可能なポリウレタンエラストマーは、ポリウレタンエラストマーを製造

50

する当該技術分野では既知の方法を採用して周知の出発物質と本明細書に記載する導電率制御剤とから製造される周知のポリウレタンエラストマーである。この導電率制御剤は、エラストマーに導電性を付与するために、特定のホスホニウムテトラハロフェレート塩を含む。

【0027】

このポリウレタンエラストマーは、(a) イソシアネート（特に、飽和脂肪族ポリイソシアネート、飽和脂環式ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネート）と脂肪族不飽和を含まないポリオールとを反応させて得られるポリイソシアネートプレポリマー、並びに (b) 前記ポリオール若しくは脂肪族不飽和を含まないジアミン又はこれらの混合物、及び該ポリウレタンエラストマーの抵抗率を約 $1.0 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^{11}$ オーム cm 、より好ましくは約 $2.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^{10}$ オーム cm の範囲内に制御するのに十分量の前記導電率制御剤を含む硬化剤組成物、の化学反応生成物である。このポリウレタンエラストマーは、架橋されていてもいなくてもよい。架橋ポリウレタンが望まれる場合には、エラストマー調製の際に過剰量のポリイソシアネート化合物を使用するか、或いはエラストマー調製の際に官能価が2よりも高いポリイソシアネート、ポリオール及び／又はポリアミンを使用することによって、このようなエラストマーは容易に形成することができる。

10

【0028】

ポリイソシアネートプレポリマーは、例えば、アミン系ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、これらの混合物、並びに芳香族、飽和脂肪族及び飽和脂環式のポリイソシアネートをはじめとする、脂肪族不飽和を含まないものであれば適当ないずれのポリオール由来の反復単位でも含むことができる。但し、一般に、それらはポリウレタンの抵抗率又は相対湿度感度に悪影響を及ぼす或いは何らかの形でこれらを妨害することはない。このプレポリマーを製造するのに使用できるポリイソシアネート化合物は、米国特許第2,969,386号及び同第4,476,292号明細書に記載されている化合物、例えば、4,4'-メチレンジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、メチレンビス（4-イソシアナトシクロヘキサン）、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンのビス（メチルイソシアネート）、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート及びこれらの混合物並びに重合反応工程に悪影響を及ぼしたり或いはポリウレタンの相対湿度感度や抵抗率を妨害することのない他の有機又は無機基で置換されていてもよい関連の飽和脂肪族、飽和脂環式及び芳香族のポリイソシアネート、で例示される。

20

30

【0029】

本明細書中の用語「脂肪族」には、実質的に芳香族でない炭素鎖が含まれる。これらは飽和されていなければならないが、その形状については分岐していないもの、分岐しているもの、環状のもの、のいずれであってもよく、また各種置換基を含むこともできる。長鎖脂肪族ポリイソシアネートの例として、ドデカンジイソシアネート、トリデカンジイソシアネート、等が挙げられる。

40

【0030】

本明細書中の用語「芳香族」には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニル、等から誘導されたジアトロパ部分(diatropic moiety)が含まれる。これらは置換されていないものであっても、例えばハロ、ニトロ、飽和アルキル、飽和アルコキシ、飽和アルキルチオ又はアリール置換基で置換されているものであってもよい。この定義には、アルキレンジアリーレン構造、例えばメチレンジフェニレンやエチレンジフェニレンも含まれる。芳香族ジイソシアネートの例として、トルエン-2,4-ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、メチレン-ジ-p-フェニレンジイソシアネート、等が挙げられる。

【0031】

50

ポリイソシアネートプレポリマーやポリウレタンエラストマー完成品を製造するのに有用なポリオールは、先に記載したように、ポリウレタン組成物の抵抗率や相対湿度感度を損なうことがない、或いはそうでなくても該ポリウレタンが被覆されているバイアス可能な部材の最適な像転写を行う際にポリウレタンエラストマーの特性及び／又は性能に悪影響を及ぼすことがなければ、脂肪族不飽和を含まないいずれのポリオールでも好適であり、例えば、アミン系ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びこれらの混合物を挙げることができる。このようなポリオールの例が、米国特許第2,969,386号、同第3,455,855号、同第4,476,292号及び同第4,390,679号明細書に記載されている。ポリオールの好ましい一群は脂肪族ポリオール及びグリコール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、プロピレングリコール、水酸化ヒマシ油、ポリエーテル、例えばポリ（テトラメチレングリコール）及びポリ（プロピレングリコール）、低分子量ポリエステルポリオール、例えばポリエチレンアジペート、並びにポリ（カプロラクトン）ジオールである。

10

【0032】

ポリイソシアネートプレポリマーを調製したり、またそのプレポリマーを最終の導電性ポリウレタンバルクへ連鎖延長させたりするのに用いることができる特に有用なポリオールは、炭素原子を2個以上、好ましくは2～8個含むアルキレン単位を有するアルキレングリコールポリマーである。これらのアルキレングリコールポリマーは、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）及びポリ（テトラメチレングリコール）によって例示される。二官能性、三官能性及び四官能性の化合物を利用することができる。三官能性化合物の例として、グリセロール又はトリメチロールプロパンと酸化プロピレンとの反応生成物が挙げられる。典型的なポリエーテルポリオールが、Union Carbide社から商品名「PPG-425」として入手できる。また、本発明のポリウレタン材料を調製する上で好適な別のポリエーテルポリオールは、Dow Chemical社から商品名「Voranol」として入手できるトリメチロールプロパン系の多官能性ポリオールである。

20

【0033】

別の群のポリオールはアミン系のポリオールである。様々な種類の芳香族や脂肪族のジアミンがこのアミン系ポリオールの一部を構成することができる。このようなポリオールには、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンや、エチレンジアミンと、酸化プロピレンと、酸化エチレンとのポリマーが含まれる。典型的な芳香族アミン系ポリオールがUpjohn社から商品名「ISO-NOL 100」として入手でき、典型的な脂肪族アミン系ポリオールがBASF社から商品名「QUADROL」として入手でき、そして典型的なエチレンジアミン／酸化プロピレン／酸化エチレン系ポリマーがPASFC社から商品名「PLURACOL 355」として入手できる。

30

【0034】

一般に、プレポリマーを調製したり、またそのプレポリマーを最終の導電性ポリウレタンバルクへ連鎖延長させたりするのに有用な好適なポリオールは、約60～10,000、典型的には約500～3,000の分子量を有する。

40

【0035】

樹脂性プレポリマーを形成するためのプレポリマーの各成分について好ましい濃度範囲は、プレポリマーの全量に対して、ポリイソシアネートが5～40重量%で、ポリオールが60～95重量%である。

【0036】

最終のバルク状の導電性ポリウレタンエラストマーは、上記プレポリマーを、上記の少なくとも1種の別のポリオール又はポリオール配合物と上記の導電率制御剤とを含む硬化剤組成物で連鎖延長及び／又は架橋することによって製造される。

【0037】

このポリオール硬化剤系は、上記の少なくとも1種のポリオール、例えば、先に記載した

50

アミン系ポリオール若しくはポリエーテルポリオール又はこれらのポリオールの配合物を含む。

【0038】

好ましいポリオールは、ポリ（テトラメチレングリコール）やDow Chemical社から商品名「Voranol」として入手できるトリメチロールプロパン系多官能性ポリオールに、全ポリウレタンエラストマー重量に対して約0.001～約5.0重量%の上記イオン導電率制御剤を添加したものである。

【0039】

別法として、本発明のポリウレタンエラストマーを形成するために用いられる硬化剤組成物において上記の種類のポリオールを使用する代わりに、又はその使用に加えて、脂肪族不飽和を含まない脂肪族若しくは脂環式のジアミン又は脂肪族不飽和を含まない芳香族ジアミンをその硬化剤組成物に使用することができる。但し、それらが、ポリウレタンエラストマー組成物の相対湿度感度や抵抗率を損なうこと、或いはそうでなくても上記導電率制御剤が該ポリウレタンと共にコーティングされているバイアス可能な部材の最適な像転写を行う上でポリウレタンエラストマーの特性及び／又は性能に悪影響を及ぼすことがあってはならない。本発明の硬化剤組成物において使用可能なジアミンの例として、4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）、フェニレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、イソホロニルジアミン及び米国特許第4,390,679号明細書に記載されているようなアミン類と無水物との反応生成物が挙げられる。特に有用なジアミンは、4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）、Ethyl社（451 Floridaビル、Baton Rouge, La）から商品名「Ethacure 100」で市販されているジエチルトルエンジアミン、及びこれも同様にEthyl社から商品名「Ethacure 300」で市販されているジ（メチルチオ）-2,4-トルエンジアミンである。

【0040】

このようなジアミンは、プレポリマーを最終の導電性ポリウレタンバルクへ連鎖延長させるのに役立つ。このようなジアミンの好適なものは典型的には約60～約500の分子量を示し、そして上記導電率制御剤がポリウレタンの全重量に対して約0.001～約5.0重量%添加されている硬化剤組成物中に単独で用いられるか、或いは、上記導電率制御剤がポリウレタンの全重量に対して約0.001～約5.0重量%添加されており上記ポリオール成分の1種以上がポリアミン対ポリオールの重量比1:1～1:10で組み合わされているブレンドとして用いられる。

【0041】

本発明のポリウレタンは上記プレポリマーとポリオール硬化剤とを混合することによって調製される。

一般に、硬化剤に含まれる官能基当量数がプレポリマーに含まれる当量数よりも小さい場合には、架橋されたポリウレタンエラストマーが得られる。反対に、硬化剤に含まれる官能基当量数がプレポリマーに含まれる当量数よりも大きい場合には、架橋されていないポリウレタンエラストマーが得られる。しかしながら、これは、プレポリマーと硬化剤に含まれるすべての成分が二官能性である場合にのみ当てはまることである。硬化剤組成物又はプレポリマー組成物のいずれかにおける何らかの成分が2よりも大きな官能価を有する場合には、得られるポリウレタンエラストマーは常に架橋される。

【0042】

さらに、所望である場合には、最初にポリイソシアネートプレポリマーと硬化性混合物を形成してからこれら二つを一緒にして反応させることによって本発明のポリウレタンエラストマーを調製する代わりに、単に本発明のポリウレタンエラストマーを形成するのに必要な出発原料のすべてを一緒に加えて、「ワンショット」合成法で反応、硬化させてもよい。さらにまた、上記の導電率制御剤を、硬化剤にではなくポリイソシアネートプレポリマーに加え、そしてその導電率制御剤を含むプレポリマーと硬化剤とを一緒に反応させて本発明のポリウレタンエラストマーを形成させてもよい。これら2種の調製方法を採用す

10

20

30

40

50

る場合には、一般に導電率制御剤の量を得られるポリウレタンの全重量に対して約0.001～約5.0重量%とすると、ポリマーエラストマーの抵抗率を所望の限界値範囲内に調節する上で適当である。

【0043】

硬化剤組成物中に必要に応じて含めることができる添加剤、添加物として、例えば、エチルアクリレート-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ジメチルシロキサンコポリマー及びその他、例えば、Union Carbide社から市販されているSAG-47のようなシリコン、酸化防止剤、例えば、 β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と一価又は多価アルコール、例えば、メタノール、オクタデカノール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリトリール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート及びジ(ヒドロキシエチル)シュウ酸ジアミドとのエステル、UV吸収剤及び光安定剤、例えば、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンジルトリアゾール及び立体障害アミン、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)セバケート、*n*-ブチル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロン酸、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)エステル、1-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-*t*-オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-1,3,5-*s*-トリアジンとの縮合生成物、トリス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタン四炭酸及び1,1'-(1,2-エタンジイル)-ビス-3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)、可塑剤、例えば、フタレート、アジペート、グルタレート、エポキシ化植物油、等、殺虫剤、顔料、染料、反応性染料、湿分掃去剤、等を挙げることができる。

【0044】

硬化する前のプレポリマー/硬化剤混合物は、混合、注型及び気泡拡散を促進するに十分に低い粘度を示すので、転写ローラー又はベルトの形状において気泡を含まない流延物を形成することができる。

本発明の導電率制御剤を内蔵させることができる上記の種類の2成分系ポリウレタン混合物は市販されている。このような市販されているポリウレタン系の例として、Conap社(Olean, N. Y.)から市販されているCONATHANE TU-500及びCONATHANE TU-400(商品名)や、Winfield Industries社(Buffalo, N. Y.)から商品名「Winthane W643」として市販されている系がある。

【0045】

該ポリマーに付与される導電率の程度は、主として、出発原料の組合せに含まれる導電率制御剤の量や、特定のポリマー及び使用した場合の架橋剤に固有の特性(すなわち、導電率制御剤が含まれない場合にポリマーが示す導電率の程度)によって変わる。本発明によると、弾性ポリウレタン材料の抵抗率を所望の限界値範囲、例えば、より高い抵抗率から約 1.0×10^6 ～約 5.0×10^{11} オームcmの範囲まで、又はその範囲内へ調節又は変更するに十分量であればいずれの量の導電率制御剤でも使用可能である。この範囲内にある抵抗率は、最適な像転写効率に適合することがわかっている。一般に、先にも記載したように、弾性ポリウレタンの全重量に対して約0.001～5.0重量%の範囲にある濃度が、該ポリマーの抵抗率を所望の限界値範囲内に調節する上で適当であることがわかっている。

【0046】

しかしながら、さらに多量の導電率制御剤を用いてポリウレタンエラストマーの抵抗率を制御することもできる。但し、バイアス可能な転写部材の導電性基材用の被覆材料として用いられる弾性ポリウレタンが所望の抵抗率を示さなければならないという制限はある。

【0047】

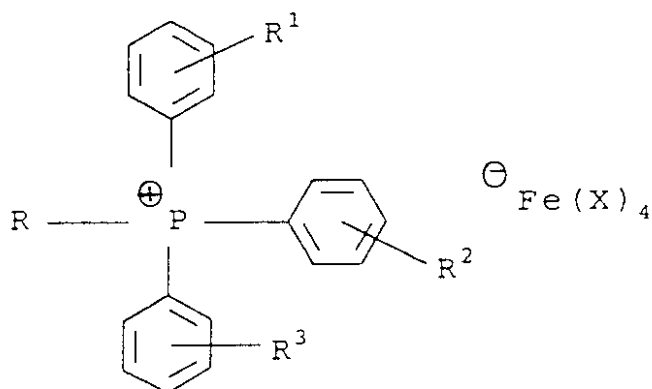
導電率制御剤は、出発原料の組合せにおいて、典型的には、しかし必ずしもそうである必要はないが硬化剤組成物の一成分として、所望量で単に含められる。導電率制御剤が、例えばヒドロキシル基のような官能基を含む場合には、導電率制御剤は、例えば、通常のエラストマー調製過程においてポリマー骨格及び／又は架橋及び／又は分岐部分におけるウレタン結合を形成するプレポリマー／硬化剤混合物中に存在する過剰量のイソシアネートとそのヒドロキシル基との反応によってポリマーマトリックス、すなわちポリマーの骨格及び／又は架橋及び／又は分岐部分へ共有結合するため、導電率制御剤は高分子網状構造内にしっかりと係留されることになる。

【0048】

ポリウレタンの抵抗率を制御又は調節し且つ該ポリウレタンエラストマーの相対湿度変化に対する抵抗率感度を低減するための本発明によりポリウレタンエラストマー中に導入される導電率制御剤は、下式で示されるような塩である。

【0049】

【化5】



【0050】

上式中、Rは、炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；炭素原子数3～7のシクロアルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～20でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアルカリエル基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基；アルキル基中の炭素原子数が1～4でアリール基中の炭素原子数が6～14であるアラルキル基（該アリール基は、炭素原子数1～18のアルキル基の一つ以上、炭素原子数1～12のアルコキシ基の一つ以上、ヒドロキシ基、ハロ基、シアノ基、アミノ基若しくはニトロ基の一つ以上で置換されている）；又はフェニル基から選ばれ、
R¹、R²及びR³は、同じであっても異なってもよく、各々独立に、水素；炭素原子数1～24の未置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換された炭素原子数1～24の置換アルキル基；一つ以上のヒドロキシ基、炭素原子数1～12のアルコキシ基、炭素原子数1～12のカルボアルコキシ基、炭素原子数1～12のアシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ケト基若しくはハロ基で置換されたフェニル基から選ばれ、そして
Xは、同じであっても異なってもよく、各々独立に、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素から選ばれる。

【0051】

本明細書で示した未置換アルキル基の例として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、デシル、ドデシル、ペンタデシル、オクタデシル、ドコシル、等が挙げられる。

本明細書で示した置換アルキル基の例として、2-ヒドロキシメチル、ニトロメチル、クロロメチル、2-ブロモエチル、トリクロロメチル、2-ヨードプロピル、ブロモ- α -ブチル、1, 3, 3-トリクロロブチル、3, 3-ジブロモペンチル、3-クロロヘキシル、1, 4-ジクロロヘキシル、ブロモオクチル、2-メトキシエチル、3-オキソブチル、等が挙げられる。

【0052】

本明細書で示したシクロアルキル基の例として、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、等が挙げられる。 10

本明細書で示したアルカリアル基の例として、4-メチルフェニル、4- α -ブチルフェニル、6-メチル-2-ナフチル、2-フルオレニル、等が挙げられる。

【0053】

本明細書で示したアラルキル基の例として、ベンジル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、2-メチルベンジル、3-メチルベンジル、4-メチルベンジル、3-ブチルベンジル、4-イソブチルベンジル、3-デシルベンジル、3-ペンタデシルベンジル、4-メトキシベンジル、4-エトキシベンジル、4-n-ブトキシベンジル、4-ヘプチルオキシベンジル、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジル、2, 4-ジヒドロキシベンジル、4-ブロモベンジル、4-クロロベンジル、4-フルオロベンジル、2, 4-ジクロロベンジル、2-ニトロベンジル、4-ニトロベンジル、2, 4-ジニトロベンジル、2-アミノベンジル、4-アミノベンジル、2, 4-ジアミノベンジル、2-シアノベンジル、4-シアノベンジル、2, 4-ジシアノベンジル、等が挙げられる。 20

【0054】

本発明を実施する上で有用な塩の特別な例として、下記のものが挙げられるが、これらに限定はされない。

メチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 メチルトリフェニルホスホニウムテトラヨードフェレート；
 メチルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロフェレート；
 エチルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート； 30
 エチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 エチルトリフェニルホスホニウムテトラヨードフェレート；
 エチルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロフェレート；
 n-プロピルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-ブチルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；
 n-ブチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 イソブチルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；
 n-アミルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 イソアミルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 イソアミルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロフェレート； 40
 n-ヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；
 n-ヘプチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-オクチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-ノニルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；
 n-デシルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-ウンデシルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-ドデシルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-テトラデシルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；
 n-ヘキサデシルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；
 2-クロロエチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート； 50

2-クロロエチルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロフェレート；	
2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
3-ブロモプロピルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-ブロモブチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
シクロプロピルメチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
イソプロピルトリフェニルホスホニウムテトラヨードフェレート；	
2-ブチルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
シクロプロピルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
シクロペンチルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	10
ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラヨードフェレート；	
ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロフェレート；	
2-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
2-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
3-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
4-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
4-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	20
4-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロフェレート；	
4-n-ブトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-ヒドロキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-ブロモベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
4-フルオロベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
2-ニトロベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-ニトロベンジルトリフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
4-シアノベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	30
テトラフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
テトラフェニルホスホニウムテトラブロモフェレート；	
テトラフェニルホスホニウムテトラヨードフェレート；	
メチルトリフェニルホスホニウムブromototriクロロフェレート；	
エチルトリフェニルホスホニウムブromototriクロロフェレート；	
n-オクチルトリフェニルホスホニウムブromototriヨードフェレート；	
2-クロロヘキシルトリフェニルホスホニウムブromototriクロロフェレート；	
ベンジルトリフェニルホスホニウムブromototriヨードフェレート；	
シクロプロピルトリフェニルホスホニウムブromototriクロロフェレート；	
メチルビス（4-カルボメトキシフェニル）フェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	40
メチルビス（4-アセトキシフェニル）フェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチルトリス（4-アセトキシフェニル）フェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチルトリス（4-メトキシフェニル）フェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチルトリトリルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチルトリス（4-クロロフェニル）ホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチルトリス（4-カルボメトキシフェニル）ホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチル4-アセトキシフェニルジフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート；	
メチル3, 5-ビス（4-カルボメトキシ）フェニルジフェニルホスホニウムテトラクロ	50

ロフェレート；

4-カルボエトキシブチルトリフェニルホスホニウムプロモトリクロフェレート；

3-フェニルプロピルトリフェニルホスホニウムプロモトリクロフェレート；及び

1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムテトラクロフェレート

【0055】

本発明を実施する際に導電率制御剤として用いられるホスホニウムテトラハロフェレート塩は、適当なホスホニウムハロゲン化物と適当な無水鉄ハロゲン化物、例えば、フッ化第二鉄、塩化第二鉄又は臭化第二鉄とから、そのホスホニウムハロゲン化物と無水鉄ハロゲン化物とを無水メタノール中、モル比1：1で反応させることで適宜調製することができる。

10

【0056】

例えば、塩化ベンジルトリフェニルホスホニウムと塩化第二鉄とを適量の無水メタノールに溶解し、その混合物を加熱沸騰させ、その溶液を高温のまま濾過し、そしてその溶液を冷却することによって固体結晶物質としてベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロフェレート塩を調製することができる。

【0057】

上述のように、本発明のバイアス可能な転写部材の導電性基材上に被膜を形成するポリウレタンエラストマーの抵抗率を制御又は調節するために本発明で用いられる導電率制御剤は、ポリウレタンの抵抗率の相対湿度変化に対する感受性を著しく低下させる作用をも有する。

20

【0058】

表面に均一なバイアス電位を支持するための導電性基材に少なくとも一つの弾性ポリウレタンコーティングを被覆することによってバイアス可能な転写部材を製造するための本発明に用いられる弾性ポリウレタンの相対湿度感度は、相対湿度0%及び100%におけるポリウレタンの体積抵抗率を測定することによって得られた。相対湿度100%における抵抗率に対する相対湿度0%における抵抗率の比率が、相対湿度感度である。この相対湿度感度は相対湿度スイングとも呼ばれる。本発明による好適なバイアス可能な転写を得るためには、相対湿度100%における感度に対する相対湿度0%における感度の比率は、約1～12でなければならない。理想的には、この比率を1にすべきである。上記のように、バイアス可能な転写部材として有用な弾性ポリウレタンは、相対湿度スイングが低いという望ましい特性に加え、約 1.0×10^6 ～約 5.0×10^{11} オームcm、好ましくは約 2.0×10^8 ～約 2.0×10^{10} オームcmの抵抗率を示さなければならない。特定の弾性ポリウレタンが示す抵抗率が所望の値よりも高い場合には、先に記載したように適量の導電率制御剤を含有させてそのポリマー材料の抵抗率を調節することができる。

30

【0059】

先に記載したように、本発明の弾性ポリウレタンの硬度は、約10ショアーA～約80ショアーD、好ましくは約15～100ショアーAの範囲にある。硬度の制御は当業者の技術範囲に含まれ、用いる反応体の種類や量を変更したり、可塑剤などの各種添加剤を使用したりして制御することができる。

【0060】

本発明によると、バイアス可能な転写部材の抵抗率を制御するための方法も開示される。また、均一なバイアス電位を表面に支持するための導電性基材上のコーティングとして用いられる弾性ポリウレタンの抵抗率の相対湿度変化に対する感度を低下させる方法も開示される。このコーティングは、スプレー法、金型キャスト法、適当な機械的手段又は適当な接着剤により基材にシート状の材料を付着させる方法をはじめとする当該技術分野で周知の適当な何らかの方法によって基材に適用することができる。

40

【0061】

以下の実施例及び比較試験は、相対湿度の変化に対する抵抗率の感度を制御することを含む本発明のバイアス可能な転写部材の抵抗率を制御するため且つ本発明のバイアス可能な転写部材を製造する際に使用することができる弾性ポリウレタン材料をさらに明確に説明

50

するものであるが、これらによって本発明が限定されるものではない。

【0062】

【実施例】

試料の調製

試験に供すべき特定の弾性ポリウレタンのスラブをステンレススチール製金型において厚さ0.25インチ(0.635cm)のシート状にキャストした。各種キャスト材料の試料を湿度を制御した室内に表記の日数入れて置いた。一組の室内を相対湿度0%で維持し、別の組の室内を相対湿度100%で維持した。相対湿度0%の環境は、1インチ(2.54cm)のDrierite(商標)を含む封止したジャーの中に24℃で被検体試料を吊り下げることによって創出した。相対湿度100%の環境は、封止したジャーの中に水を入れて、その上で24℃で被検体試料を吊り下げることによって創出した。これらの試料は、室内においてどちらの面も雰囲気さらされるように吊り下げた。このようにすると、試料は14日以内に平衡量の水分に非常に近い値をとるようになる。14日後、試料の体積抵抗率を、試料を表面積が既知の二つの軟質電極間に配置し、20psiの圧力をかけると共にTrek 610C Cor-A-Trol(高電圧電源)から1キロボルトのDCバイアスを一方の電極に印加し、そしてKiethly 485 Picoammeter(商標)で第二の電極からの電流を測定することによって、ASTM試験法D-257に従い測定した。これらの値はオームcmで報告した。

10

【0063】

相対湿度0%と100%の両方において測定した抵抗率を記録した。以下の例では、相対湿度100%における抵抗率に対する相対湿度0%における抵抗率の比を決定した。得られた比をRH感度又はRHスイングと表示し、そして以下の表1ではRH感度として報告した。尚、試験した各種試料の相対湿度0%及び100%における抵抗率についても記載してある。

20

【0064】

実施例1

この例は、本発明において有用である導電率制御剤、ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレートの調製について説明するものである。

120mlの無水メタノール中に23.25g(0.05979mol)のベンジルトリフェニルホスホニウムクロリドを含む溶液を含有する250mlフラスコへ、25mlの無水メタノールでリンスしながら9.698g(0.05979mol)の塩化第二鉄を少しずつ加え、その混合物を加熱沸騰させ、それを高温のままスーパーセルで濾過し、そして冷却することによって、ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレートを調製した。生成物は黄色固体として結晶化し、これを集めて乾燥すると25.3g(理論量の76.78%)、mp=117~117.5℃の生成物が得られた。

30

$C_{25}H_{22}Cl_4FeP$ の元素分析データ

理論値：C=54.49；H=4.02；P=5.62；Cl=25.73；Fe=10.13

測定値：C=54.22；H=4.01；P=5.6；Cl=25.36；Fe=11.00

40

【0065】

実施例2

この例は、実施例1の導電率制御剤を含有する本発明の架橋弾性ポリウレタン(デュロメーター硬度35ショアーA)の調製について説明するものである。

Dow Chemical社よりVoranol(商標)として市販されているトリメチロールプロパン系多官能性ポリオール13.16g(148.14meq)と、実施例1のベンジルトリフェニルホスホニウムテトラクロロフェレート導電率制御剤0.50g(1.2ミリモル)と、Union Carbide社よりSAG 47(商標)として市販されているポリジメチルシロキサン消泡剤2滴とを含む1リットルのプラスチック製ビーカーへ、Uniroyal社よりVibrathane(商標)として市販されている

50

ポリエステル系ポリウレタン（分析によるとトルエンジイソシアネート／アジペート／ポリプロピレングリコールプレポリマー）186.34g（148.14meq）を加えた。その反応混合物を室温で、窒素下、2分間攪拌し、減圧下（0.1mmHg）で脱気し、そしてステンレススチール製金型内へ注ぎ込んだ。ポリマーを100℃で16時間硬化し、そして金型から取り出した。次いで、そのスラブを室温まで冷却し、厚さ0.25インチ（0.635cm）に成形されたスラブの抵抗率を上記のように14日間平衡化させた後表記の2種の相対湿度において測定してその相対湿度感度を決定した。これらの結果を表1、実施例2の欄に示した。

【0066】

比較例3

この例は、本発明の範囲から外れた弾性ポリウレタンを調製して、本発明のポリウレタンエラストマーが、従来技術のポリウレタンエラストマー、具体的にはChenらの米国特許第4,729,925号明細書に記載されているものよりも湿分安定性に優れていることを示すものである。この例では、Conap社（Olean, N. Y.）よりCONATHANE TU-500（商標）として市販されている2成分系ポリウレタン混合物に、上記米国特許第4,729,925号明細書の例10に記載されている導電率制御剤、すなわちビス〔オキシジエチレンビス（ポリカプロラクトン）イル〕5-スルホ-1,3-ベンゼンジカルボキシレート、メチルトリフェニルホスホニウム塩を0.075重量%含めて調製したポリウレタンエラストマーを示す。この導電率制御剤をポリウレタン混合物のB部分に加えた後に、そのB部分をA部分へ加えた。

【0067】

混合容器としては、Liquid Control社製のTwin Flow Static Mixerを使用した。そのミキサーへ全部で3255.25gのCONATHANE TU-500（商標）混合物のA部分を移し、高真空下で3時間脱気した。CONATHANE TU-500（商標）混合物のB部分500gをビーカーに入れ、そして米国特許第4,729,925号明細書の例10に記載されている方法によって調製したポリオール系導電率制御剤43.49gをCONATHANE TU-500（商標）混合物のB部分へ攪拌しながら添加した。攪拌は、マグネチックスターラーによって混合物が完全に均質になるまで継続した。次いで、その混合物を2000gのCONATHANE TU-500（商標）B部分と一緒にし、そして十分に攪拌した。上記のポリオール系導電率制御剤43.49gを含むCONATHANE TU-500（商標）B部分2500gを、Twin Flow Mixerに入れ、高真空下で1時間脱気し、CONATHANE TU-500（商標）2成分混合物のA部分と静かに混合してから金型成形を行った。導電率制御剤を含むCONATHANE TU-500（商標）B部分に対するCONATHANE TU-500（商標）A部分の重量比は1.29～1.00とした。混合と脱気をした後、真空を解き、先の静かに混合したポリウレタンの溶液の一部をスチール金型に注入し、80℃の高温空気炉に入れ、そして3時間硬化した。次いで、そのスラブを金型から取り出して、80℃の高温空気炉内で16時間後硬化させた。スラブを炉から取り出し、室温まで冷却した。先の記載と同様に、一定の相対湿度の室内で14日間平衡化させた後に表記の2種の相対湿度における抵抗率を測定し、その相対湿度感度を決定した。これらの結果を表1、比較例3の欄に記載した。

表1：実施例2及び比較例3のポリウレタンエラストマーの湿分感受性

【0068】

【表1】

	下記の相対湿度における抵抗率		時 間 (日)	RH感度
例	0%	100%		
実施例 2	4.16×10^8	3.76×10^7	14	11.06
比較例 3	3.49×10^{10}	1.26×10^9	14	27.7

10

【0069】

表1が示すように、Chenらの米国特許第4,729,925号明細書の例10に記載されている導電率制御剤、すなわちビス〔オキシジエチレンビス（ポリカプロラクトン）イル〕5-スルホ-1,3-ベンゼンジカルボキシレート、メチルトリフェニルホスホニウムを含有する比較例3のポリウレタンエラストマーの相対湿度感度及び抵抗率と、本発明の導電率制御剤を含有する実施例2のポリウレタンエラストマーの相対湿度感度及び抵抗率とを比較すると、本発明の導電率制御剤を用いてポリウレタンエラストマーの抵抗率を制御した場合に本発明の導電率制御剤が相対湿度感度（RH感度）を実質的に低下させたことを明らかに示している。

20

【0070】

本出願人は、本発明のバイアス可能な部材被覆材料をポリウレタン材料について説明してきたが、厳密に解釈すると、硬化性組成物中にポリアミンが存在する場合には得られる弾性材料はポリウレタン／ポリウレアエラストマーを含むものとなることを理解されたい。また、本発明はその好ましい実施態様を特に参照しながら詳細に説明されているが、本発明の精神及び範囲に包含される変更や改質が可能であることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

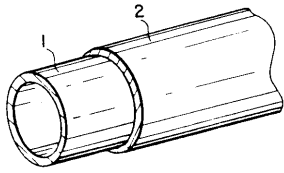
【図1】本発明のバイアス可能な転写ロールの構造を示す斜視部分断面図である。

30

【符号の説明】

- 1…心材
- 2…コーティング

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ウィリアム バーナード ブリーランド
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, ディキンソン ロード 201
- (72)発明者 ジョン シー ウィルソン
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14617, ロチェスター, ビーコンビュー コート 220
- (72)発明者 マーク シー ザレツスキー
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14818, ロチェスター, シャリマー ドライブ 30

審査官 大島 祥吾

- (56)参考文献 特開平05-241364 (JP, A)
特開平05-088509 (JP, A)
特開平04-256985 (JP, A)
特開平07-238219 (JP, A)
特開昭63-179959 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 15/16 103
C08L 75/04
F16C 13/00-15/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)