

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5705058号
(P5705058)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl.	F 1
G03G 5/047	(2006.01) G03G 5/047
G03G 5/04	(2006.01) G03G 5/04
G03G 5/05	(2006.01) G03G 5/05 101
G03G 5/06	(2006.01) G03G 5/06 312
G03G 5/147	(2006.01) G03G 5/147 502

請求項の数 10 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2011-167698 (P2011-167698)
(22) 出願日	平成23年7月29日(2011.7.29)
(65) 公開番号	特開2012-42947 (P2012-42947A)
(43) 公開日	平成24年3月1日(2012.3.1)
審査請求日	平成26年7月23日(2014.7.23)
(31) 優先権主張番号	12/854, 962
(32) 優先日	平成22年8月12日(2010.8.12)
(33) 優先権主張国	米国(US)

早期審査対象出願

(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 06856、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 45
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
(72) 発明者	マシュー・エイ・ホイット カナダ国 オンタリオ州 エル6エル 6 エックス4 オークヴィル ダスキーウィング・ウェイ 222

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】規則的な構造の有機膜を備える、インクによるデジタル印刷のための画像形成体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクによるデジタル印刷のための画像形成体であって、

基板と；

電荷発生層と；

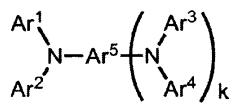
電荷移動層と；

場合により、オーバーコート層とを備えており；

前記画像形成体の最も外側の層が、複数のセグメントと、複数のリンカーとが共有結合による有機骨格(COF)として整列したものを含む規則的な構造の有機膜(SOF)を含む画像形成表面であり、

前記複数のセグメントが、下記式：

【化 1】



で表され、

式中、Ar¹、Ar²、Ar³、およびAr⁴はそれぞれ独立してアリール基をあらわし、Ar⁵はアリール基またはアリーレン基をあらわし；kは0または1をあらわし；Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、およびAr⁵のうち少なくとも2つが前記複数のリンカー

のいずれかと接続している、セグメントを含む、画像形成体。

【請求項 2】

前記電荷移動層が前記最も外側の層であり、前記電荷移動層が、10～40 μmの厚みである、請求項1に記載の画像形成体。

【請求項 3】

前記電荷発生層と前記電荷移動層とがあわさって、10～40 μmの厚みを有する単一層になっている、請求項1に記載の画像形成体。

【請求項 4】

前記単一層が、前記最も外側の層である、請求項3に記載の画像形成体。

【請求項 5】

前記電荷発生層が、400 nm～800 nmの電磁放射線を吸収する、請求項1に記載の画像形成体。

10

【請求項 6】

前記SOFがコンポジットSOFである、請求項1に記載の画像形成体。

【請求項 7】

前記SOFが、加えられる機能として電気活性を有する、請求項1に記載の画像形成体。

。

【請求項 8】

加えられる機能である前記電気活性が、正孔移動性または電子移動性である、請求項7に記載の画像形成体。

20

【請求項 9】

前記SOF骨格が、キャッピングユニットを含む、請求項1に記載の画像形成体。

【請求項 10】

オーバーコート層を含み、前記最も外側の層が前記オーバーコート層であり、前記オーバーコート層が、1～10 μmの厚みである、請求項1に記載の画像形成体。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本開示は、基板と；電荷発生層と；場合により、電荷移動層と；最も外側の層とを備え、最も外側の層が、複数のセグメントと、複数のリンカーとが共有結合による有機骨格(COF)として整列したものを含む、規則的な構造の有機膜(SOF)を含む画像形成体、およびこのような画像形成体を製造する方法が記載されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0002】

【図1】図1は、SOFが組み込まれた感光体の側面図をあらわす。

【図2】図2は、SOFが組み込まれた感光体の単純化された側面図をあらわす。

【図3】図3は、SOFが組み込まれた感光体の単純化された側面図をあらわす。

【図4】図4は、コントロール実験の混合物の生成物のFT-IRスペクトルを比較したグラフであり、N4, N4, N4', N4' - テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4, 4' - ジアミンのみを液体反応混合物に加えたもの(上)、ベンゼン-1, 4 - ジメタノールのみを液体反応混合物に加えたもの(中央)、SOFを形成するのに必要な成分を液体反応混合物に加えたもの(下)である。

40

【図5】図5は、N4, N4, N4', N4' - テトラ-p-トリルビフェニル-4, 4' - ジアミンセグメントと、p-キシリルセグメントと、エーテルリンカーとを含むSOFのFT-IRスペクトルをあらわすグラフである。

【図6】図6は、N4, N4, N4', N4' - テトラ-p-トリルビフェニル-4, 4' - ジアミンセグメントと、n-ヘキシリルセグメントと、エーテルリンカーとを含むSOFのFT-IRスペクトルをあらわすグラフである。

【図7】図7は、N4, N4, N4', N4' - テトラ-p-トリルビフェニル-4, 4' - ジアミンセグメントと、4, 4' - (シクロヘキサン1, 1 - デイル)ジフェニルと

50

、エーテルリンカーとを含むSOFのFT-IRスペクトルをあらわすグラフである。

【図8】図8は、トリフェニルアミンセグメントと、エーテルリンカーとを含むSOFのFT-IRスペクトルをあらわすグラフである。

【図9】図9は、トリフェニルアミンセグメントと、ベンゼンセグメントと、イミンリンカーとを含むSOFのFT-IRスペクトルをあらわすグラフである。

【図10】図10は、トリフェニルアミンセグメントと、イミンリンカーとを含むSOFのFT-IRスペクトルをあらわすグラフである。

【図11】図11は、SOFオーバーコート層の光伝導性を示す、PIDCをあらわすグラフである。

【図12】図12は、ワックス添加剤を含有するSOFオーバーコート層の光伝導性を示す、PIDCをあらわすグラフである。

【図13】図13は、SOFオーバーコート層の光伝導性を示す、PIDCをあらわすグラフである。

【図14】図14は、実施例26および54で製造されたSOFの二次元X線散乱データをあらわすグラフである。

【図15】図15は、種々のオーバーコート層の光伝導性を示す、PIDCをあらわすグラフである。

【図16】図16は、種々のSOFオーバーコート層について得られた繰り返しデータをあらわすグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0003】

本開示は、一般的に、デジタル印刷用途のための画像形成表面に規則的な構造の有機膜(SOF)を含む画像形成体、感光体、光伝導体などに関する。また、本開示は、剛性またはドラム型の光伝導体に関し、単一層または複数層の可とう性ベルト型画像形成体、または基板のような任意要素の支持媒体と、光発生層と、電荷移動層と、ポリマーコーティング層と、任意要素の接着層と、SOFを含む任意要素の正孔遮断層またはアンダーコート層とで構成されるデバイスに関する。本明細書に示されている画像形成体、感光体、光伝導体(またはこれらの画像形成表面)は、約24時間以上、または約48時間超、または約72時間以上(例えば、約96時間、または約144時間)の期間、インクに連続的にさらされた後に、物理的損傷をまったく示さないか、実質的に示さず(「物理的損傷」は、欠け、ひび割れ、結晶化、相分離、抽出のような、場合によって肉眼で検出でき得るような損傷を指す;「物理的な損傷が実質的でない」とは、物理的損傷を示す表面が2%未満であること、または1%未満であることを指す)、摩耗性に優れ、寿命が長く、画像形成体で1つ以上の表面層(または画像形成表面)に、最終的に作られる印刷物で目視できるような傷を生じ、望ましくない印刷結果を与えてしまうような傷がつくことがなくなるか、または最小限になり、優れた電気特性を可能にし、長い間電気的に動かした後のサイクルアップが最小限になり、駆動時の消失に対する耐性が増し、耐溶媒性、機械的な口バスト性が向上している。さらに、いくつかの実施形態では、本明細書に開示されている画像形成体または光伝導体(および/またはこれらの画像形成表面)は、多くの場合に、優れた低いV_r(残留電位)を有し、適切な場合には、V_rのサイクルアップを実質的に防ぎ、感度が高く、ゴースト画像が発生する性質が許容可能なレベルで低く、望ましいトナー洗浄性を示す。

【0004】

画像形成体(例えば、電荷移動層、または画像形成体の他の外側層、例えば、画像形成表面)にSOFを組み込むことによって、インクまたはトナーの接着性が下がり、凝集物の洗浄が必要なくなり、転写性が向上し、耐摩耗性が高まるという利点を生じる場合がある。

【0005】

画像形成体は、ゼログラフィー装置(デジタル装置)で有用な中間転写ベルト、シート、ローラー、または膜である。しかし、SOFを含む本明細書の画像形成体は、多くの異

10

20

30

40

50

なるプロセスおよび構成要素（例えば、感光体、定着体、転写固定体、バイアス転写体、バイアス帶電体、現像体、画像保持体、搬送部材、クリーニング部材）、および接触型の静電印刷用途、ゼログラフィー用途（デジタルなどを含む）のための他の部材のための、ベルト、ローラー、ドレルト（d r e l t）（ドラムとベルトのハイブリッド）などとして有用な場合がある。さらに、本明細書の画像形成体は、液体および乾燥粉末を両方とも用いるゼログラフィーアーキテクチャに用いることができる。

【0006】

S O F でオーバーコートされた感光体は、静電近接による印刷（S L I C）のような用途で使用される、もっと大きな圧力を可能にする高い機械的ロバスト性を示し、この性質は、金属製またはセラミック製のグラビアローラーと物理的に接触している感光体によって変わる。圧量の増加は、現像ニップの状態をもっと均一にし、もっと均一な印刷を可能にするのに役立つひとつ的方法である。いくつかの実施形態では、圧力は、少なくとも約2倍大きくなっていてもよく、または約4倍大きくなっていてもよく、圧力は、一般的に、張ったベルトを用いて加えられるか、または、感光体の下にある厚い発泡体を用いて加えられる。

10

【0007】

本明細書に示した画像形成体を用いて画像形成し、印刷する方法も、本開示の範囲内に含まれる。

【0008】

「インクによるデジタル印刷」は、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷のような広範囲の印刷技術を指し、さまざまなインクが含まれていてもよい。このようなインクとしては、粘度が約100 c p より大きい液体インク、または粘度が約100 c p ~ 約200,000 c p の液体インクが挙げられる。

20

【0009】

「S O F」は、一般的に巨視的なレベルで膜である、共有結合による有機骨格（C O F）を指す。「巨視的なレベル」は、S O F の肉眼での見た目を指す。C O F は、「微視的なレベル」または「分子レベル」では（強力な拡大装置の使用を必要とするか、または分散方法を用いて評価した場合）網目であるが、本発明のS O F は、この膜が、例えば、微視的なレベルのC O F 網目よりも何桁も大きな範囲を覆っているため、基本的に「巨視的なレベル」では異なっている。本明細書に記載の実施形態で使用可能な、本明細書に記載のS O F は、耐溶媒性であり、すでに合成されている典型的なC O F とはかなり異なる巨視的な形態を有している。

30

【0010】

さらに、キャッシングユニットがS O F に導入されると、S O F の骨格は、キャッシングユニットが存在する箇所で局所的に「中断される」。これらのS O F 組成物は、外来分子が、キャッシングユニットが存在する箇所でS O F 骨格に結合しているため、「共有結合によってドープされて」いる。キャッシングされたS O F 組成物は、構成要素であるビルディングブロックを変えることなく、S O F の特性を変えることができる。

【0011】

S O F は、1ミリメートル~数メートル、または数百メートルよりもかなり大きな長さにわたって延ばすことが可能な、連続的な共有結合による有機骨格を有する、実質的にピンホールを含まないS O F であってもよく、またはピンホールを含まないS O F であってもよい。S O F は、大きなアスペクト比を有する傾向があり、典型的には、S O F の2方向の寸法が、第3の寸法よりもかなり大きい。S O F は、C O F 粒子の集合体よりも、巨視的な縁や、不連続の外側表面が顕著に少ない。

40

【0012】

「実質的にピンホールを含まないS O F」または「ピンホールを含まないS O F」は、その下にある基板表面に堆積した反応混合物から生成する。「実質的にピンホールを含まないS O F」は、生成したS O F の下にある基板から取り外されてもよく、取り外されなくてよいS O F を指し、1平方センチメートルあたり、2個の隣接するセグメントのコ

50

ア間の距離よりも大きなピンホール、孔またはギャップを実質的に含んでいないか、または、1 cm²あたり、直径が約250ナノメートルよりも大きなピンホール、孔またはギャップが10個未満であるか、または、1 cm²あたり、直径約100ナノメートルよりも大きなピンホール、孔またはギャップが5個未満である。「ピンホールを含まないSOF」は、1平方マイクロメートルあたり、2個の隣接するセグメントのコア間の距離よりも大きなピンホール、孔またはギャップを含まないか、または、1平方マイクロメートルあたり、直径が約500、約250または約100よりも大きなピンホール、孔またはギャップを含まないSOFを指す。

【0013】

SOFは、炭素以外の元素の原子のうち、少なくとも1個、または、水素、酸素、窒素、ケイ素、リン、セレン、フッ素、ホウ素および硫黄からなる群から選択される少なくとも1個の原子を含んでいてもよい。SOFは、ボロキシンを含まないSOF、ボラジンを含まないSOF、ボロシリケートを含まないSOF、ボロン酸エステルを含まないSOFであってもよい。

【0014】

SOFは、セグメント(S)と、官能基(Fg)とを有する分子ビルディングブロックを含んでいてもよい。分子ビルディングブロックには、少なくとも2個のFg(x=2)が必要であり、1種類のFgを含んでいてもよいし、または2種類以上のFgを含んでいてもよい。Fgは、分子ビルディングブロックの反応性化学部分であり、SOF形成プロセス中にセグメントを接続する化学反応に関与してもよい。セグメントは、分子ビルディングブロックの一部分であり、Fgを支え、Fgとは関連しないすべての原子を含む。分子ビルディングブロックのセグメントの組成は、SOFを形成した後も変わらない。

【0015】

Fgは、分子ビルディングブロックの反応性化学部分であり、SOF形成プロセス中にセグメントを接続する化学反応に関与してもよい。Fgは、1個の原子で構成されていてもよく、Fgは、2個以上の原子で構成されていてもよい。Fgの例としては、ハロゲン、アルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸、エステル、カーボネート、アミン、アミド、イミン、尿素、アルデヒド、イソシアネート、トシレート、アルケン、アルキンが挙げられる。

【0016】

分子ビルディングブロックは、複数の化学部分を含有しているが、これらの化学部分の部分集合のみが、SOF形成プロセス中にFgであることを意図している。ある化学部分が、官能基とみなされるかどうかは、SOF形成プロセスで選ばれる反応条件によって変わる。Fgは、反応性部分(SOF形成プロセス中の官能基)である化学部分を示す。

【0017】

SOF形成プロセスにおいて、官能基の組成は、原子が失われるか、または原子が付け加えられるか、またはその両者によって変わる場合があり、または、官能基が完全に失われる場合もある。SOFにおいて、以前はFgに属していた原子が、セグメントを接続する化学部分であるリンカー基に属するようになる。分子ビルディングブロックの一部である原子または原子群が、SOFのリンカー基内にとどまっていてもよい。

【0018】

キャッピングユニットは、SOFに通常存在する共有結合したビルディングブロックの規則的な網目を「中断する」分子である。キャッピングされたSOF組成物は、導入されるキャッピングユニットの種類および量によって特性を変えることが可能な、調整可能な材料である。キャッピングユニットは、1種類または2種類以上のFgおよび/または化学部分を含んでいてもよい。

【0019】

キャッピングユニットは、SOFに加えられ、最終的にSOFとなるいすれかの分子ビルディングブロックの構造に無関係な構造を有していてもよい。

【0020】

10

20

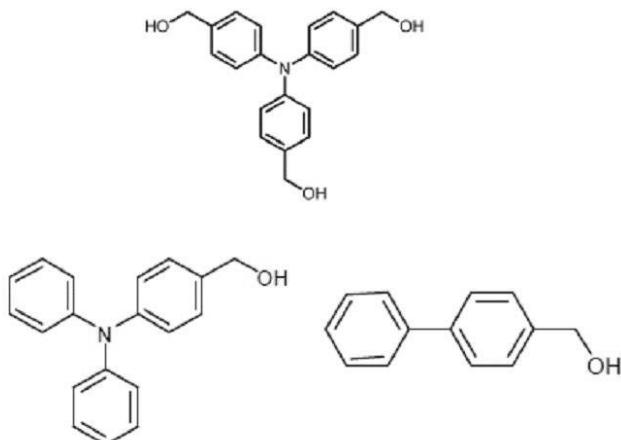
30

40

50

キャッピングユニットは、分子ビルディングブロックの1つの構造に実質的に対応しているが、1つ以上のFgが失われているか、またはSOF形成プロセス中にセグメントを接続する化学反応（最初に存在するビルディングブロックの官能基との反応）に関与しない異なる化学部分または官能基と置き換わっているような構造を有していてもよい。

【化1】



10

【0021】

キャッピングユニットは、キャッピングユニットの混合物、または、第1、第2、第3、第4のキャッピングユニットなどの組み合わせを含んでいてもよく、この場合、キャッピングユニットの構造はさまざまである。キャッピングユニットまたは複数のキャッピングユニットの組み合わせの構造は、SOFの化学的特性および物理的特性を高めるか、または弱めるように選択されてもよく、または、SOF形成プロセス中にセグメントを接続する化学反応に関与するのに適していないか、または補助的でもないような化学部分または官能基の属性を変え、キャッピングユニットの混合物を生成してもよい。このように、SOF骨格に導入されるキャッピングユニットの種類は、SOFに望ましい特性を導入するか、またはSOFの望ましい特性を調整するように選択されてもよい。

20

【0022】

SOFは、SOFの縁に位置していないセグメントを含有していてもよく、このセグメントが、リンカーによって、少なくとも3個の他のセグメントおよび/またはキャッピング基と接続している。2型および3型のSOFは、SOFの縁に位置していないセグメントを少なくとも1個有しており、このセグメントが、リンカーによって、少なくとも3個の他のセグメントおよび/またはキャッピング基と接続している。SOFは、理想的な三角形のビルディングブロック、ひずみのある三角形のビルディングブロック、理想的な四面体のビルディングブロック、ひずみのある四面体のビルディングブロック、理想的な四角形のビルディングブロック、ひずみのある四角形のビルディングブロックからなる群から選択される少なくとも1つの対称形のビルディングブロックを含んでいてもよい。

30

【0023】

SOFは、すべてのセグメントが同一の構造を有している複数のセグメントと、同一の構造であってもよく、同一の構造でなくてもよい複数のリンカーとを含んでいてもよく、SOFの縁にないセグメントは、リンカーによって、少なくとも3個の他のセグメントおよび/またはキャッピング基と接続している。SOFは、構造が異なる少なくとも第1および第2のセグメントを含む複数のセグメントを含んでいてもよく、第1のセグメントは、SOFの縁にない場合には、リンカーによって、少なくとも3個の他のセグメントおよび/またはキャッピング基と接続している。

40

【0024】

SOFは、構造が異なる少なくとも第1および第2のリンカーを含む複数のリンカーと、構造が異なる少なくとも第1および第2のセグメントを含む複数のセグメントとを含んでいてもよく、第1のセグメントは、SOFの縁にない場合には、少なくとも3個の他の

50

セグメントおよび／またはキャッピング基と接続しており、この接続のうち、少なくとも1つは第1のリンカーを介しており、この接続のうち、少なくとも1つは第2のリンカーを介しているか、または、すべてのセグメントが同一の構造を有しているセグメントを含んでおり、SOFの縁にないセグメントは、リンカーによって少なくとも3個の他のセグメントおよび／またはキャッピング基と接続しており、この接続のうち、少なくとも1つは第1のリンカーを介しており、この接続のうち、少なくとも1つは第2のリンカーを介している。

【0025】

セグメントは、分子ビルディングブロックの一部分であり、Fgを支え、Fgとは関連しないすべての原子を含む。さらに、分子ビルディングブロックのセグメントの組成は、SOFを形成した後も変わらない。SOFは、第2のセグメントと構造が同じであるか、または異なる第1のセグメントを含んでいてもよい。第1のセグメントおよび／または第2のセグメントの構造は、第3のセグメント、第4のセグメント、第5のセグメントなどと同じであってもよく、異なっていてもよい。また、セグメントは、ある偏った特性を与えることが可能な分子ビルディングブロックの一部分でもある。

【0026】

SOFの例示的なセグメントは、炭素以外の元素の原子のうち、少なくとも1個（水素、酸素、窒素、ケイ素、リン、セレン、フッ素、ホウ素および硫黄からなる群から選択される少なくとも1個の原子）を含む。

【0027】

リンカーは、分子ビルディングブロックおよび／またはキャッピングユニットに存在するFg間で化学反応が起こると、SOF中に出現する化学部分である。

【0028】

リンカーは、共有結合、1個の原子、または共有結合した原子群を含んでいてもよい。共有結合リンカーは、1個の共有結合であってもよく、2個の共有結合であってもよく、すべての関与するビルディングブロック上のFgが完全に失われると出現する。化学部分リンカーは、1個の共有結合、2個の共有結合またはこれら二者の組み合わせによって結合した1個以上の原子を有する。化学部分リンカーは、エステル、ケトン、アミド、イミン、エーテル、ウレタン、カーボネートなど、またはこれらの誘導体のような化学基であってもよい。

【0029】

2個のヒドロキシルFgを用い、酸素原子を介してSOF中のセグメントを接続する場合、リンカーは、酸素原子である（エーテルリンカー）。SOFは、第2のリンカーと構造が同じであるか、または異なる第1のリンカーを含んでいてもよい。第1のリンカーおよび／または第2のリンカーの構造は、第3のリンカーなどと同じであってもよく、異なっていてもよい。

【0030】

キャッピングユニットは、全体的なSOF骨格が十分に維持されるならば、任意の望ましい量でSOF中に結合していてもよい。キャッピングユニットは、すべてのリンカーのうち、少なくとも0.1%に結合していてもよいが、SOF中に存在するすべてのリンカーの約40%を超えるリンカーには結合しておらず、または、約0.5%～約30%、または約2%～約20%に結合していてもよい。実質的にすべてのセグメントが、少なくとも1つのキャッピングユニットに結合していてもよく、ここで、用語「実質的にすべての」は、SOFのセグメントのうち、約95%を超えるか、または約99%を超えることを指す。

【0031】

例示的なリンカーは、炭素以外の元素の原子のうち、少なくとも1個（水素、酸素、窒素、ケイ素、リン、セレン、フッ素、ホウ素および硫黄からなる群から選択される少なくとも1個の原子）を含んでいてもよい。

【0032】

10

20

30

40

50

SOFは、任意の適切なアスペクト比を有しており、例えば、約30:1より大きいか、または約50:1より大きいか、または約70:1より大きいか、または約100:1より大きいか、または約1000:1より大きい。SOFのアスペクト比は、平均厚み(最も短い寸法)に対する、SOFの平均幅または平均直径(厚みに対して二番目に大きな寸法)の比率であると定義される。SOFの最も長い寸法は長さであり、SOFのアスペクト比の計算には考慮されない。

【0033】

一般的に、SOFは、約500μm、または約10mm、または約30mmよりも大きな幅、長さまたは直径を有する。SOFは、以下の厚みを有する：セグメント1個分の厚みをもつ層の場合、約10～約250、または約20～約200、複数個のセグメントの厚みをもつ層の場合、約20nm～約5mm、約50nm～約10mm。10

【0034】

SOFは、単一層であってもよく、複数の層を含んでいてもよい。複数の層で構成されるSOFは、物理的に接続されていてもよく(例えば、双極子による結合および水素結合)、化学的に接続されていてもよい。物理的に結合している層は、層間の相互作用または接着性が弱いという特徴があり、したがって、物理的に結合している層は、互いに剥離しやすい場合がある。化学的に結合している層は、化学結合(例えば、共有結合またはイオン結合)を有しているか、または隣接する層を強く接続する、多くの物理的なエンタングルメントまたは分子間(高分子)エンタングルメントを有していると予想される。20

【0035】

SOFは、単一層であってもよく(セグメント1個分または複数個分の厚み)、または複数の層であってもよい(それぞれの層が、セグメント1個分または複数個分の厚みである)。「厚み」は、例えば、膜の最も小さな寸法を指す。また、膜の厚みは、膜の断面を観察する場合には、その膜の軸に沿って計測されるセグメントの数で定義されてもよい。「単一層」のSOFは、セグメント1個分の厚みをもつ膜である。この軸に沿って2個以上のセグメントが存在するSOFは、「複数個のセグメント」の厚みをもつSOFである。20

【0036】

物理的に結合している複数層のSOFを調製する例示的な方法は、(1)第1の硬化サイクルで硬化してもよい、基板となるSOF層を作成することと、(2)この基板層に、第2の反応性の濡れた層を作成した後、第2の硬化サイクルを行い、望ましい場合、この第2の工程を繰り返し、第3の層、第4の層などを作成することとを含む。物理的に積み重ねられた複数層のSOFは、約20を超える厚みを有していてもよく、または、約20～約10cm、約1nm～約10mm、または約0.1mm～約5mmの厚みを有していてもよい。30

【0037】

化学的に結合している複数層のSOFを調製する方法は、(1)第1の反応性の濡れた層から、表面にFgが存在する(ぶら下がっているFgを有する)基板となるSOF層を作成することと、(2)この基板層に、基板のSOF層の表面にぶら下がっているFgと反応することが可能なFgを有する分子ビルディングブロックを含む第2の反応性の濡れた層から、第2のSOF層を作成することとを含む。キャッピングされたSOFは、基板層の役目を果たしてもよく、基板層のSOF形成プロセス中にセグメントを接続する特定の化学反応に関与するのに適切でもなく、または補助的でもなかったFgを第2の層の分子ビルディングブロックと反応するのに利用し、化学的に結合した複数層のSOFを作成してもよい。第2のSOF層を作成するのに用いられる配合物は、基板層のFgと反応可能であり、また、第2の層に化学的に結合している第3の層に存在し得るさらなるFgとも反応可能な分子ビルディングブロックを含んでいるべきである。化学的に積み重ねられた複数層のSOFは、約20を超える厚みを有していてもよく、または、約20～約10cm、約1nm～約10mm、または約0.1mm～約5mmの厚みを有していてもよい。このプロセスでは、原理的に、物理的または化学的に積み重ねることが可能な層の4050

数に制限はない。

【0038】

SOFまたはキャッピングされたSOFの表面に存在する、ぶら下がっているFgまたは化学部分は、特定の種類の分子または個々の分子が、基板層または任意のさらなる基板層またはSOF層に共有結合する傾向が高まるように（または、共有結合しにくくなるように）改変されてもよい。反応性のぶら下がっているFgを含んでいてもよい基板層（例えば、SOF層）の表面は、キャッピング化学基で表面処理することによって反応性が抑えられてもよい。ぶら下がっているヒドロキシアルコール基を有するSOF層は、塩化トリメチルシリルで処理され、ヒドロキシル基が安定なトリメチルシリルエーテルとしてキャッピングされることによって反応性が抑えられてもよい。または、基板層の表面を非化学的な結合剤で処理し、ぶら下がっているFgが次の層と反応しないようにしててもよい。

【0039】

分子ビルディングブロックの対称性は、分子ビルディングブロックのセグメント周囲にある官能基（Fg）の位置に関連する。対称的な分子ビルディングブロックは、Fgの位置が、規則的な幾何学形状の棒状部分の端、頂点と関連するようなFgであってもよく、ひずみのある棒状部分またはひずみのある幾何学形状の頂点と関連するようなFgであってもよい。例えば、4個のFgを含む分子ビルディングブロックのうち、最も対称形の選択肢は、Fgが四角形の端点または四面体の頂点と重なるものである。

【0040】

対称形ビルディングブロックは、以下の2つの理由で用いられる。（1）分子ビルディングブロックのパターン化は、規則的な形状の接続が、網状物質の化学においてよりよく理解されたプロセスであるため、良好であると予想されると思われるため、（2）対称性の低いビルディングブロックのずれた構造/配向は、SOF内に多くの可能な接続欠陥が起こるように適合し得るため、分子ビルディングブロック間の完全な反応が起こりやすいため。

【0041】

SOFは、理想的な三角形のビルディングブロック、ひずみのある三角形のビルディングブロック、理想的な四面体のビルディングブロック、ひずみのある四面体のビルディングブロック、理想的な四角形のビルディングブロック、ひずみのある四角形のビルディングブロックからなる群から選択される少なくとも1つの対称形のビルディングブロックを含んでいてもよい。

【0042】

化学物質の接続は、Fg間の反応によって、膜生成プロセス中、または膜生成プロセス後にSOFからほとんどを蒸発させるか、または取り去ることが可能な揮発性副生成物を生じるか、または副生成物が生成しないように行ってもよい。化学物質を接続する反応としては、エステル、イミン、エーテル、カーボネート、ウレタン、アミド、アセタール、シリルエーテルを生成するような縮合反応、付加/脱離反応、付加反応が挙げられる。

【0043】

官能基間の反応によって、膜生成プロセスの後に、ほとんどがSOF内に組み込まれたままであるような、非揮発性の副生成物が生成する。化学物質を接続する反応としては、炭素-炭素結合を生成するような置換反応、メタセシス反応、金属触媒によるカップリング反応が挙げられる。

【0044】

また、SOFは、高い熱安定性を有し（典型的には、大気条件で、400よりも高い）、有機溶媒への溶解性が低く（化学薬品安定性）、多孔性であってもよい（可逆的にゲストを取り込むことができる）。

【0045】

加えられる機能性は、従来のCOFに固有ではない特性を示し、分子組成物が、得られたSOFに上述の加えられる機能性を与えるような分子ビルディングブロックを選択することによって行ってもよい。加えられる機能性によって、加えられる機能性に「偏った特

10

20

30

40

50

性」を有する分子ビルディングブロックの集合体を生じてもよい。また、加えられる機能性によって、この加えられる機能性に「偏った特性」を有さない分子ビルディングブロックの集合体を生じるが、得られたSOFが、SOF内への接続セグメント(S)とリンカーとの接続の結果として、この加えられる機能性を有していてもよい。さらに、加えられる機能性の発生は、この加えられる機能性に「偏った特性」を有する分子ビルディングブロックを用いる効果と組み合わせることによって生じてもよく、この偏った特性は、セグメントおよびリンカーがSOFに接続すると、改変されるか、または高まる。

【0046】

分子ビルディングブロックの「偏った特性」との用語は、特定の分子組成物について存在することが知られている特性、またはセグメントの分子組成物を観察すれば、当業者ならば合理的に特定可能な特性を指す。用語「偏った特性」および「加えられる機能性」は、同じ一般的な特性(例えば、疎水性、電気活性など)を指すが、「偏った特性」は、分子ビルディングブロックの観点で用いられ、「加えられる機能性」は、SOFの観点で用いられる。

【0047】

SOFの疎水性(超疎水性)、親水性、疎油性(超疎油性)、脂溶性、光発色性および/または電気活性(導体、半導体、電荷移動材料)といった性質は、SOFの「加えられる機能性」をあらわし得る特性の例である。

【0048】

疎水性(超疎水性)は、水または他の極性種をはじく特性、(1)水を吸収し、および/またはその結果膨潤することができないこと、(2)水または他の水素結合種と強い水素結合を形成することができないことを指す。

【0049】

親水性は、水または他の極性種、またはこのような種に簡単に濡れる表面を引きよせ、吸着するか、または吸収する特性を指す。また、親水性とは、水または他の水素結合種と強い水素結合を形成するか、または多くの水素結合を形成することができることを意味する。

【0050】

疎油性(油分をはじく性質)は、油または他の非極性種をはじく特性を指す。

【0051】

脂溶性(油分に溶ける性質)は、油または他の非極性種を引きつける特性を指す。

【0052】

光発色性は、電磁放射線に露光すると、可逆的な色変化を示す能力を指す。光発色性分子を含むSOF組成物を調製し、電磁放射線に露光し、可逆的な色変化を示してもよい。

【0053】

電気活性は、電荷(電子および/または正孔)を移動する特性を指す。電気活性材料としては、導体、半導体、電荷移動材料が挙げられる。導体は、電位差がある状態で、容易に電荷を移動させる材料であると定義される。半導体は、本質的に電気伝導性ではないが、電位差がある状態や、刺激(電場、電磁波、熱など)を加えると電気伝導性になる材料であると定義される。電荷移動材料は、電位差がある状態で、別の材料(例えば、染料、顔料または金属)から電荷が注入されると、その電荷を移動させることができる材料であると定義される。

【0054】

導体は、電位差計を用い、約0.1~約10⁷S/cmのシグナルが得られる材料である。

【0055】

半導体は、さらに、刺激が加えられた状態で、電位差計を用い、約10⁻⁶~約10⁴S/cmのシグナルが得られる材料であると定義されてもよい。または、半導体は、刺激にさらされた場合に、飛行時間技術を用いて測定すると、10⁻¹⁰~約10⁶cm²V⁻¹s⁻¹の範囲の電子移動性および/または正孔移動性を有する材料であると定義され

10

20

30

40

50

てもよい。

【0056】

さらに、電荷移動材料は、飛行時間技術を用いて測定すると、 10^{-10} ~ 約 10^6 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の範囲の電子移動性および / または正孔移動性を有する材料であると定義されてもよい。ある状況下で、電荷移動材料も半導体に分類される場合があることを注記しておかねばならない。

【0057】

加えられる機能として疎水性を有する S O F は、疎水性に偏った特性を有し、および / またはマイクロメートル未満からマイクロメートル程度のスケールで、硬く、ざらつきがあるか、または多孔性の表面を有するような分子ビルディングブロックを用いて調製されてもよい。疎水性であり、マイクロメートル未満からマイクロメートル程度のスケールで、硬く、ざらつきがあるか、または多孔性の表面を有するような材料について記載した論文は、著者が Cassie および Baxter のもの (Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 546) に記載されている。

【0058】

高度にフッ素化されたセグメント (加えられる機能として疎水性を有する S O F を導いてもよい) は、セグメントに存在するフッ素原子の数を、セグメントに存在する水素原子の数で割った値が 1 より大きいセグメントである。

【0059】

このようなフッ素化されたセグメントとしては、テトラフルオロヒドロキノン、ペルフルオロアジピン酸水和物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノールが挙げられる。

【0060】

マイクロメートル未満からマイクロメートル程度のスケールで、硬く、ざらつきがあるか、または多孔性の表面を有する S O F も疎水性であってもよい。硬く、ざらつきがあるか、または多孔性の S O F 表面によって、膜表面にぶら下がっている F g が存在するか、または S O F の構造からぶら下がっている F g を有していてもよい。パターンの種類およびパターン化の程度は、分子ビルディングブロックの幾何形状および接続する化学の効率に依存して変わる。表面の粗さまたはざらつきをもたらす特徴の大きさは、約 100 nm ~ 約 10 μm 、または約 500 nm ~ 約 5 μm である。

【0061】

極性置換基を有するセグメントは、偏った特性として親水性を有しており、加えられる機能として親水性を有する S O F を生じてもよい。極性置換基は、水と水素結合を生成することができる置換基を指し、ヒドロキシル、アミノ、アンモニウム、カルボニル (ケトン、カルボン酸、エステル、アミド、カーボネート、尿素) が挙げられる。

【0062】

加えられる機能として電気活性を有する S O F は、偏った特性として電気活性を有する分子ビルディングブロックによって調製されてもよく、および / または、セグメントおよびリンカーを組み合わせた集合体から電気活性が生じてもよい。

【0063】

加えられる機能として正孔移動性を有する S O F は、トリアリールアミン、ヒドラゾンを含むセグメントコアを選択することによって得られてもよく (米国特許第 7, 202, 002 号)、エナミンを含むセグメントコアを選択することによって得られてもよい (米国特許第 7, 416, 824 号)。

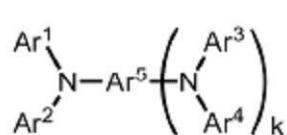
10

20

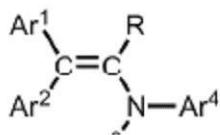
30

40

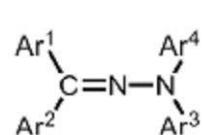
【化2】



トリアリールアミン



エナミン



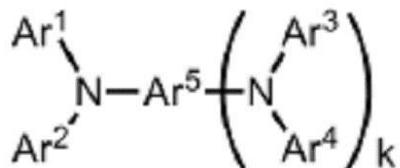
ヒドラゾン

【0064】

10

トリアリールアミンを含むセグメントコア：

【化3】



式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 は、それぞれ独立して、置換されているか、または置換されていないアリール基をあらわし、または、 Ar^5 は、独立して、置換されているか、または置換されていないアリーレン基をあらわし、 k は、0 または 1 をあらわし、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 のうち、少なくとも 2 つは、 Fg (上に定義したもの) を含む。 Ar^5 は、置換されたフェニル環、置換された / 置換されていないフェニレン、置換された / 置換されていない一価の結合した芳香族環 (例えば、ビフェニル、ターフェニルなど)、または置換された / 置換されていない縮合した芳香族環 (ナフチル、アントラニル、フェナントリルなど) であってもよい。

20

【0065】

30

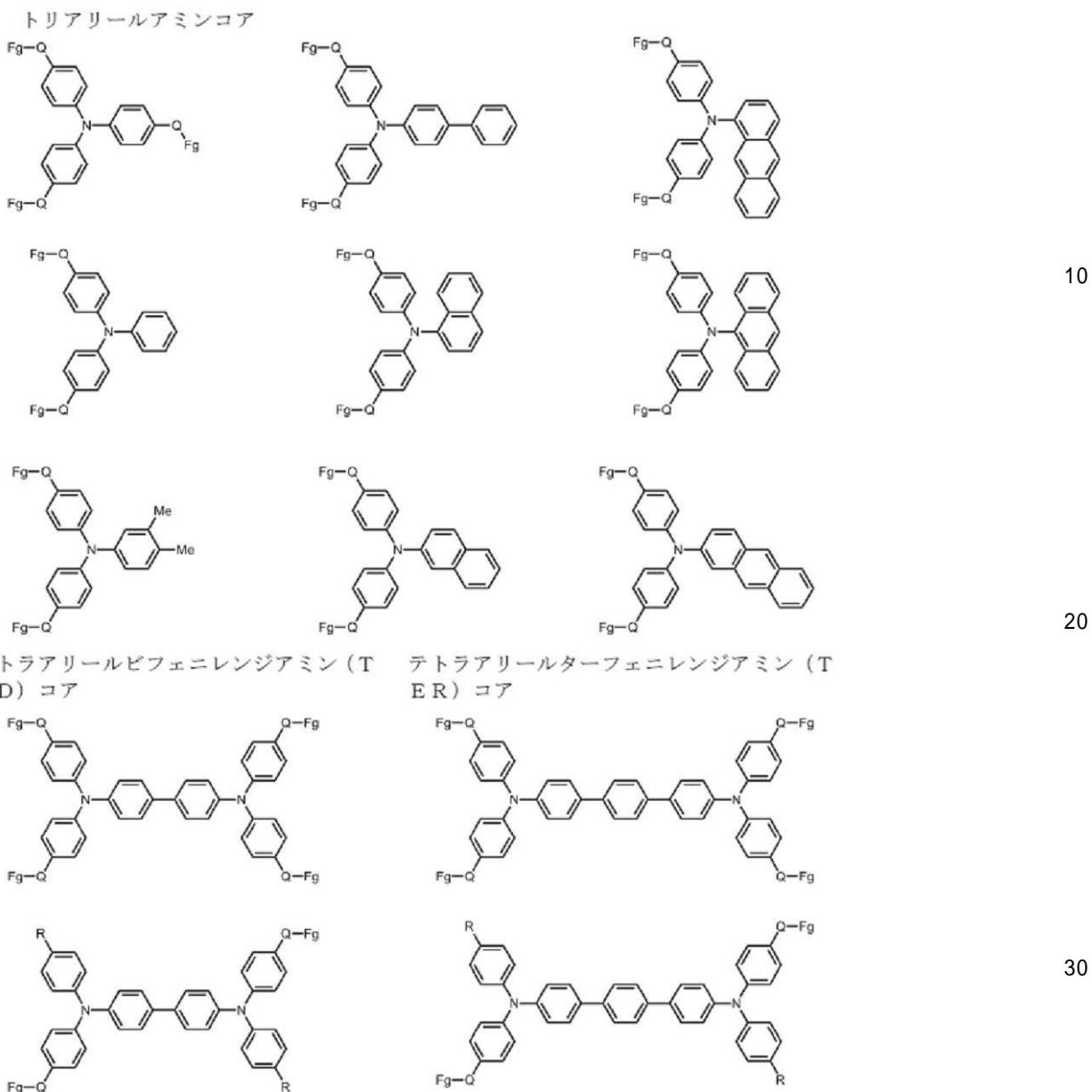
加えられる機能として正孔移動性を有する、アリールアミンを含むセグメントコアとしては、アリールアミン：トリフェニルアミン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}'$ 、 N' -テトラフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、 N, N' -ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、 N, N' -ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[p-ターフェニル]-4,4'-ジアミン；ヒドラゾン：N-フェニル-N-メチル-3-(9-エチル)カルバジルヒドラゾン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,2-ジフェニルヒドラゾン；オキサジアゾール：2,5-ビス(4-N,N'-ジエチルアミノフェニル)-1,2,4-オキサジアゾール、スチルベンなどが挙げられる。

【0066】

40

正孔移動性に偏った、トリアリールアミンコアセグメントを含む分子ビルディングブロックは、以下のものを含む化学構造のリストから誘導されてもよい。

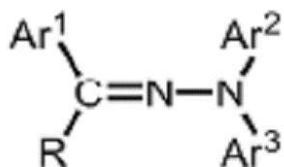
【化4】



【0067】

ヒドラゾンを含むセグメントコア：

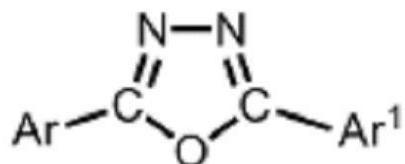
【化5】



40

式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、それぞれ独立して、場合により 1 個以上の置換基を含むアリール基をあらわし、 R は、水素原子、アリール基またはアルキル基をあらわし、場合により置換基を含んでいてもよく； Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 のうち、少なくとも 2 つは、 Fg （上に定義したもの）を含む；および関連するオキサジアゾール：

【化6】



式中、Ar、Ar¹は、それぞれ独立して、Fg（上に定義したもの）を含むアリール基をあらわす。

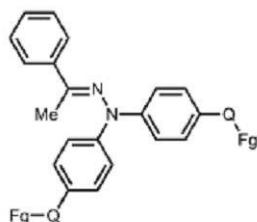
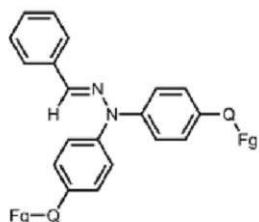
10

【0068】

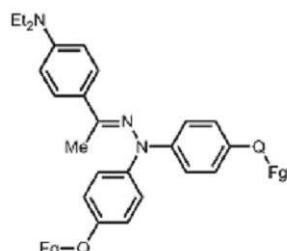
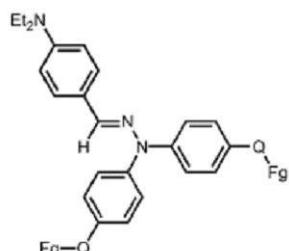
正孔移動性に偏った、ヒドラゾンコアおよびオキサジアゾールコアを含む分子ビルディングブロックは、以下のものを含む化学構造のリストから誘導されてもよい。

【化7】

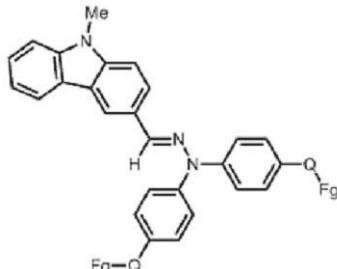
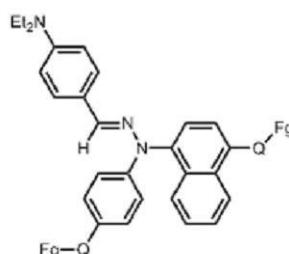
ヒドラゾンコア



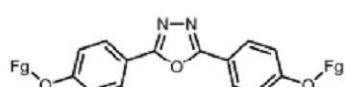
20



30



オキサジアゾールコア

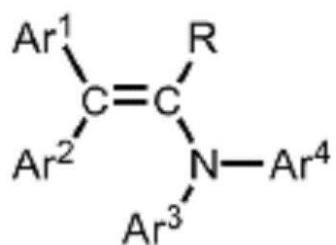


40

【0069】

エナミンを含むセグメントコア：

【化 8】



10

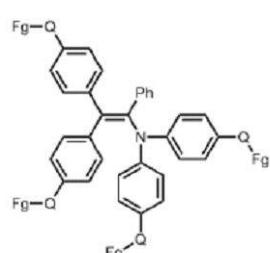
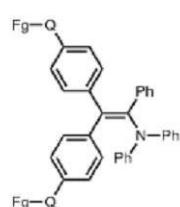
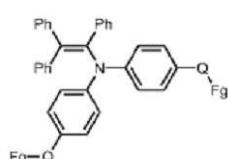
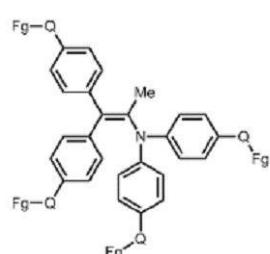
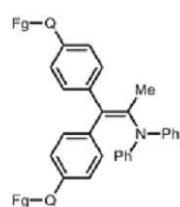
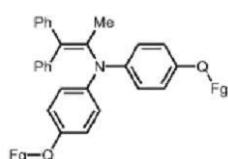
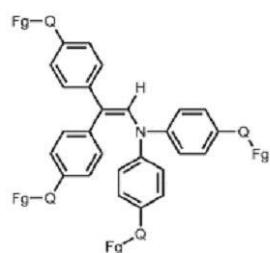
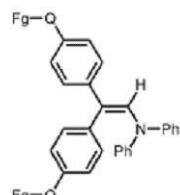
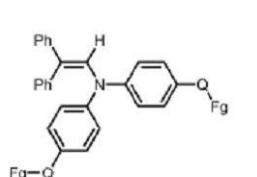
式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は、それぞれ独立して、場合により 1 個以上の置換基を含むアリール基、または場合により 1 個以上の置換基を含むヘテロ環基をあらわし、R は、水素原子、アリール基またはアルキル基をあらわし、場合により置換基を含んでもよい； Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 のうち、少なくとも 2 つは、Fg（上に定義したもの）を含む。

【0070】

正孔移動性に偏った、エナミンコアセグメントを含む分子ビルディングブロックは、以下のものを含む化学構造のリストから誘導されてもよい。

【化 9】

エナミンコア



20

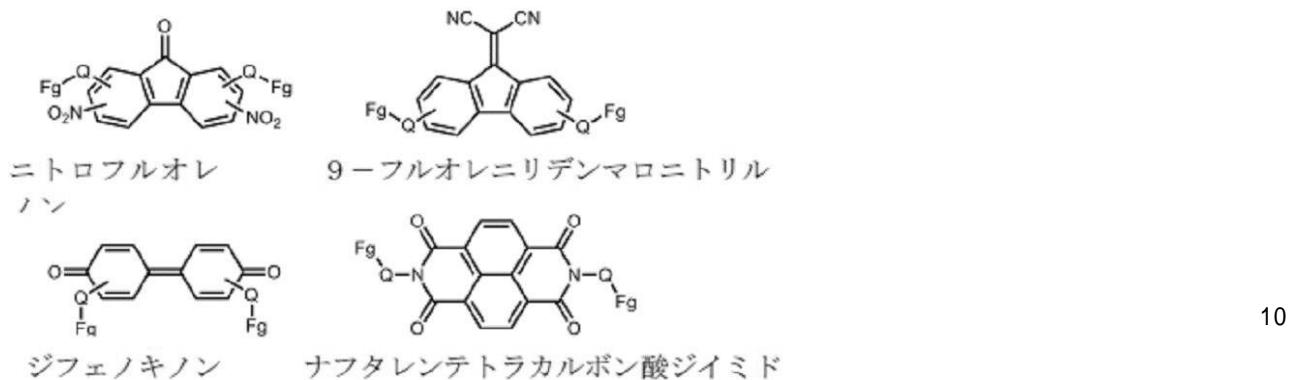
30

40

【0071】

加えられる機能として電子移動性を有する S OF は、以下の一般構造を有するニトロフルオレノン、9 - フルオレニリデンマロニトリル、ジフェノキノン、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドを含むセグメントコアを選択することによって得てもよい。

【化10】

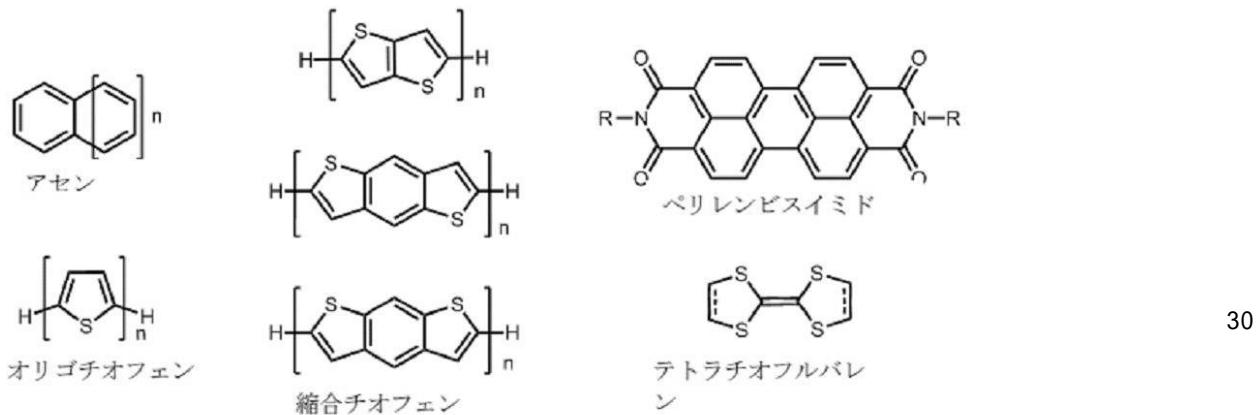


なお、ジフェニルキノンのカルボニル基は、SOF形成プロセス中にFgとしても作用可能であることを注記しておく。

【0072】

加えられる機能として半導体性を有するSOFは、以下の一般構造を有するアセン、チオフェン/オリゴチオフェン/縮合チオフェン、ペリレンビスイミド、またはテトラチオフルバレン、およびこれらの誘導体を含むセグメントコアを選択することによって得てもよい。

【化11】



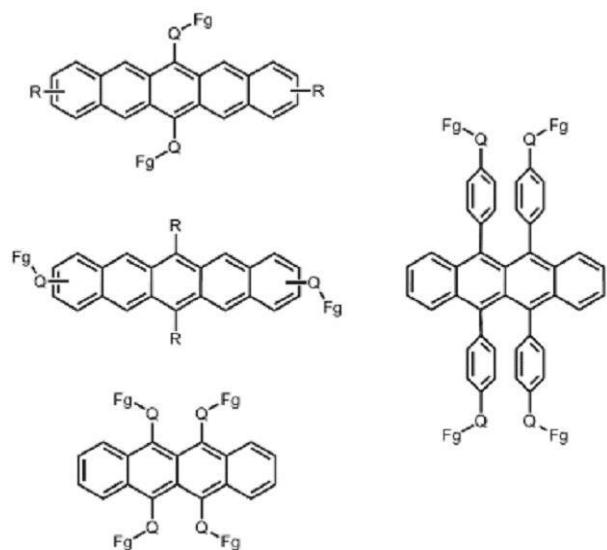
【0073】

SOFは、p型半導体であってもよく、n型半導体であってもよく、アンバイポーラ型半導体であってもよい。SOF半導体の種類は、分子ビルディングブロックの性質に依存する。電子供与性を有する分子ビルディングブロックとしては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基が挙げられ、これらがSOFに存在すると、SOFをp型半導体にする場合がある。電子求引性を有する分子ビルディングブロックとしては、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、フッ素化アルキル基、フッ素化アリール基が挙げられ、これらは、SOFをn型の半導体にする場合がある。

【0074】

半導体性に偏った、アセンコアセグメントを含む分子ビルディングブロックは、以下のものを含む化学構造のリストから誘導されてもよい。

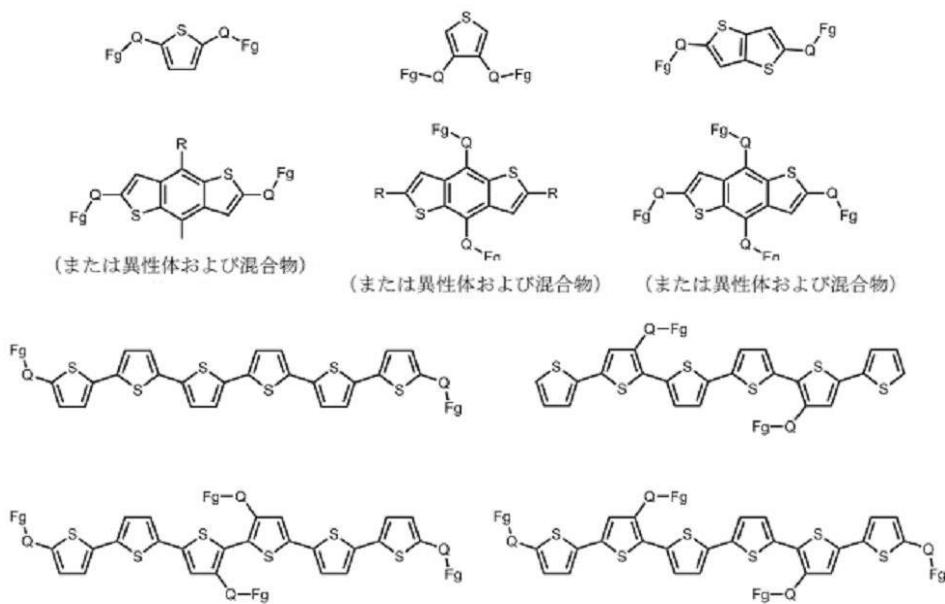
【化12】



10

半導体性に偏った、チオフェン／オリゴチオフェン／縮合チオフェンコアセグメントを含む分子ビルディングブロックは、以下のものを含む化学構造のリストから誘導されてもよい。

【化13】



20

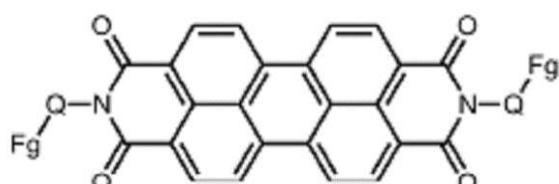
30

【0075】

40

半導体性に偏った、ペリレンビスイミドコアセグメントを含む分子ビルディングブロックの例は、以下の化学構造から誘導されてもよい。

【化14】

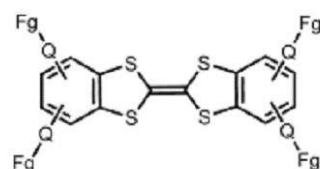
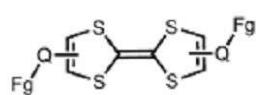
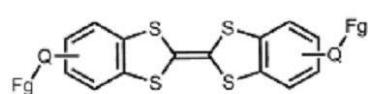
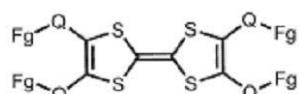
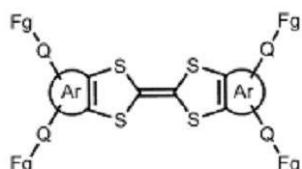
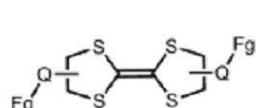
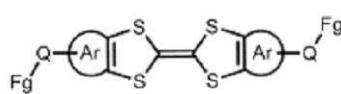
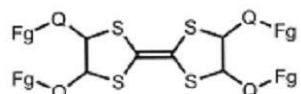


【0076】

50

半導体性に偏った、テトラチオフルバレンコアセグメントを含む分子ビルディングブロックは、以下のものを含む化学構造のリストから誘導されてもよい。

【化15】



10

20

式中、Arは、それぞれ独立して、場合により1個以上の置換基を含むアリール基、または場合により1個以上の置換基を含むヘテロ環基をあらわす。

【0077】

SOFを製造するプロセスは、典型的には、複数の作業または工程を含んでおり、これらの作業または工程を任意の適切な順序で行ってもよく、または、2つ以上の作業を同時にに行ってもよく、非常に近い時間に行ってもよい。

【0078】

キャッピングされたSOFおよび/またはコンポジットSOFを製造するプロセスは、典型的には、キャッピングされていないSOFを製造するために用いられるのと同じ数の作業または工程を含む。得られるSOF中の望ましいキャッピングユニットの分布に依存して、工程a、bまたはcのいずれかの間にキャッピングユニットおよび/または第2の成分を加えてよい。キャッピングユニットおよび/または第2の成分の分布が、得られたSOF全体に実質的に均一であることが望ましい場合、キャッピングユニットは、工程aの間に加えてよい。キャッピングユニットおよび/または第2の成分の分布がもっと不均一であることが望ましい場合、工程bおよびcの間にキャッピングユニットおよび/または第2の成分を加えてよい。

30

【0079】

上述の作業または工程は、大気圧、大気圧を超える圧力、または大気圧より低い圧力で行ってもよい。約0.1atm～約2atm、または約0.5atm～約1.5atm、または約0.8atm～約1.2atmの圧力を用いてよい。

40

【0080】

プロセスの作業A：液体コーティング反応混合物の調製：反応混合物は、液体に溶解するか、懸濁するか、または混合するような複数の分子ビルディングブロックを含む。複数の分子ビルディングブロックは、1種類であってもよく、または2種類以上を含んでいてよい。1種類以上の分子ビルディングブロックが液体である場合、さらなる液体の使用は任意である。場合により、プレSOFの形成を可能にし、および/または上述の作業Cの間のSOF形成速度を変えるために、反応混合物に触媒を加えてよい。用語「プレSOF」は、互いに反応し、出発原料である分子ビルディングブロックよりも高い分子量を有し、他のビルディングブロックまたはプレSOFとさらに反応してSOFを得ることが

50

可能なような複数の F g を含有するような、少なくとも 2 種類の分子ビルディングブロックを指していてもよく、実質的に欠陥がない S O F 、または欠陥がない S O F であってもよく、および / または、分子ビルディングブロックの F g の「活性化」によって、膜形成プロセスの反応性が高まったり、変わったりする。活性化としては、官能基部分の解離、触媒の事前の会合、溶媒分子、液体、第 2 の溶媒、第 2 の液体、第 2 の成分、または官能基の反応性を変える任意の部分との会合が挙げられる。プレ S O F の形成は、分子ビルディングブロック間の反応、または分子ビルディングブロックの F g の「活性化」を含んでいてもよく、これら両方を含んでいてもよい。「プレ S O F 」の配合は、複数の様式で達成されてもよく、例えば、反応混合物を加熱すること、反応混合物に U V を照射すること、または分子ビルディングブロックを部分的に反応させる任意の他の手段、および / または濡れた層を基板に堆積させる前に、反応混合物中の F g を活性化させることを含んでいてもよい。場合により、反応混合物に添加剤または第 2 の成分を加え、得られる S O F の物理的特性を変えてよい。10

【 0 0 8 1 】

反応混合物の成分（分子ビルディングブロック、場合により、液体、場合により、触媒、場合により、添加剤）を容器内で混合する。反応混合物の成分を加える順序は、さまざまあってもよいが、典型的には、 S O F を調製するプロセスが、プレ S O F を含むか、またはプレ S O F の形成を含む場合、触媒を、存在する場合には、反応混合物を濡れた膜として堆積させる前に、反応混合物に加えてもよい。プレ S O F を得るための触媒が存在する条件、または存在しない条件で、化学線、熱、化学薬品によって、または任意の他の手段によって、分子ビルディングブロックを反応させてもよい。触媒が存在しない状態で作成したプレ S O F および分子ビルディングブロックを、分子ビルディングブロックおよびプレ S O F を溶解しやすくする触媒が存在しない状態で、液体中で加熱してもよい。分子ビルディングブロックおよびプレ S O F を溶解しやすくするために、触媒が存在する状態で作成したプレ S O F および分子ビルディングブロックを、分子ビルディングブロックおよび / またはプレ S O F がさらに顕著な量反応しないような温度で加熱してもよい。また、反応混合物を混合し、攪拌し、粉碎などを行い、反応混合物を濡れた膜として堆積させる前に、配合物成分を均一に分散させてもよい。20

【 0 0 8 2 】

反応混合物を濡れた膜として堆積させる前に加熱してもよい。これにより、1 つ以上の分子ビルディングブロックを溶解しやすくしてもよく、および / または、濡れた層を堆積させてプレ S O F を作成する前に、反応混合物を部分的に反応させることによって、反応混合物の粘度を高くしてもよい。あらかじめ反応させておいた分子ビルディングブロックのプレ S O F に組み込まれた反応混合物中の分子ビルディングブロックの重量 % は、2 0 % 未満であってもよく、約 1 5 % ~ 約 1 % 、約 1 0 % ~ 約 5 % であってもよい。9 5 % のプレ S O F 分子の分子量は、5 , 0 0 0 ダルトンであるか、2 , 5 0 0 ダルトンであるか、または 1 , 0 0 0 ダルトンである。プレ S O F を調製し、反応混合物中の分子ビルディングブロックの保持量を増やしてもよい。30

【 0 0 8 3 】

官能基の活性化によってプレ S O F を作成する場合には、活性化される F g のモル % は、5 0 % 未満であってもよく、約 3 0 % ~ 約 1 0 % 、または約 1 0 % ~ 約 5 % であってもよい。40

【 0 0 8 4 】

プレ S O F を作成する 2 つの方法（分子ビルディングブロック間の反応による、プレ S O F の作成、または、分子ビルディングブロックの F g を“活性化”させることによる、プレ S O F の作成）を組み合わせて行ってもよく、プレ S O F の構造に組み込まれた分子ビルディングブロックは、活性化された F g を含んでいてもよい。また、分子ビルディングブロック間の反応による、プレ S O F の作成、および、分子ビルディングブロックの F g を“活性化”させることによる、プレ S O F の作成を同時に行ってもよい。

【 0 0 8 5 】

50

プレSOFを作成する時間は、約10秒～約48時間、または約30秒～約12時間、または約1分～約6時間続いてよい。

【0086】

反応混合物は、堆積した濡れた層を支えるような粘度を有することが必要である。反応混合物の粘度は、約10～約50,000cps、約25～約25,000cps、または約50～約1000cpsの範囲である。

【0087】

分子ビルディングブロックおよびキャッピングユニットを保持すること、または反応混合物中の「保持量」は、分子ビルディングブロックと、場合により、キャッピングユニットおよび触媒との合計重量を、反応混合物の合計重量で割ったものであると定義される。ビルディングブロックの保持量は、約3～約100%、約5～約50%、または約15～約40%の範囲であってもよい。液体の分子ビルディングブロックが反応混合物の唯一の液体成分として用いられる場合、ビルディングブロックの保持量は、約100%であろう。キャッピングユニットが反応混合物にいつ加えられるかによって、キャッピングユニットの保持量は、約3～約80%、約5～約50%、または約15～約40重量%の範囲であってもよい。

【0088】

キャッピングユニット保持量の理論的な上限値は、液体SOF配合物中、分子ビルディングブロックあたり、利用可能な接続基の数を2まで減らすキャッピングユニットのモル数である。このような保持量では、実質的に、分子ビルディングブロックあたり、利用可能な接続可能なFgの数を（それぞれのキャッピング基と反応させることによって）使いつくすことによって、SOFの形成が有効に抑えられるであろう。（キャッピングユニットの保持量が、液体SOF配合物中の分子ビルディングブロックあたり、利用可能な接続基が2モルよりも過剰にならないようにするのに十分な量である）このような場合、キャッピングユニットで完全にキャッピングされたオリゴマー、線形ポリマー、分子ビルディングブロックが、SOFの代わりに優先的に生成するだろう。

【0089】

プレSOFは、1つ以上の加えられる機能を有するビルディングブロックから作られてもよい。分子ビルディングブロックの偏った特性は、プレSOFに加えられる機能と同じであってもよい。または、SOFの加えられる機能は、分子ビルディングブロックの偏った特性とは違っていてもよい。

【0090】

反応混合物中で用いられる液体は、純粋な液体であってもよく、および／または溶媒混合物であってもよい。適切な液体は、沸点が約30～約300、約65～約250、または約100～約180であってもよい。

【0091】

液体としては、アルカン；芳香族化合物；エーテル；エステル；ケトン；アミン；アミド；アルコール；ニトリル；ハロゲン化芳香族；ハロゲン化アルカン；水が挙げられる。また、第1の溶媒、第2の溶媒、第3の溶媒などを含む混合した液体を、反応混合物中で用いてよい。第1の溶媒は、沸点が第2の溶媒より高くてよい。「実質的に除去する」は、それぞれの溶媒を少なくとも90%、または約95%除去することを指す。「実質的に残っている」は、それぞれの溶媒が、2%を超えない量で除去されるか、または1%を超えない量で除去されることを指す。

【0092】

SOFの特性を操作するために、濡れた層がSOFに変換する速度を遅くするか、または速くするために、混合した液体を用いてよい。縮合および付加／脱離によって化学物質を接続する場合、水、1級アルコール、2級アルコールまたは3級アルコールを含む液体を用いてよい。

【0093】

場合により、濡れた層を乾燥したSOFにすることを促進するために、反応混合物中に

10

20

30

40

50

触媒が存在していてもよい。触媒は、均一系であってもよく、不均一系であってもよく、ブレンステッド酸；ルイス酸；ブレンステッド塩基；ルイス塩基；金属；金属塩；金属錯体であってもよい。典型的な触媒の保持量は、反応混合物中の分子ビルディングブロックの保持量の約0.01%～約25%、または約0.1%～約5%の範囲である。触媒は、最終的なSOF組成物中に存在していてもよく、存在していなくてもよい。

【0094】

場合により、添加剤または第2の成分（ドーパント）が、反応混合物および濡れた層に存在していてもよい。また、このような添加剤または第2の成分を、乾燥SOFに組み込んでよい。「添加剤」または「第2の成分」は、SOFに共有結合していないが、組成物にランダムに分布している原子または分子を指す。第2の成分（例えば、従来の添加剤）の既知の特性を利用するため、その成分を用いてもよい。このような添加剤を用い、電気特性（電気伝導性、半導体性、電子移動性、正孔移動性）、表面エネルギー（疎水性、親水性）、引張強度、熱伝導性といった、SOFの物理特性を変えてよく、このような添加剤は、衝撃改質剤、強化纖維、滑沢剤、帯電防止剤、カップリング剤、湿潤剤、かぶり防止剤、難燃剤、紫外線安定化剤、酸化防止剤、殺生物剤、染料、顔料、臭気物質、脱臭剤、核形成剤などであってもよい。

【0095】

いくつかの実施形態では、SOFは、SOFが酸化しないように保護するために、酸化防止剤を第2の成分として任意の望ましい量または有効な量で含有していてもよく、または、SOFの約0.25重量%～約10重量%、約1重量%～約5重量%の量で含有していてもよい。

【0096】

いくつかの実施形態では、SOFは、任意の適切なポリマー系材料を、総固体分の重量%として、SOFの約1～約50重量%、または約2～約10重量%の量で、さらに含んでいてもよい。総固体分は、第2の成分およびSOFの量を含む。第2の成分は、SOFに均一に分布していてもよく、不均一に分布していてもよく、線形または非線形の勾配をもって分布していてもよい。

【0097】

SOFは、カーボンナノチューブ、またはナノチューブの微視的な粒子構造であるナノファイバー凝集物をさらに含んでいてもよい。

【0098】

SOFは、金属粒子を第2の成分としてさらに含んでいてもよく、このような金属粒子としては、SOFの約0.25重量%～約20重量%、または約1重量%～約15重量%の量の、貴金属、非貴金属、およびこれらのアロイが挙げられる。

【0099】

SOFは、酸化物および硫化物を、任意の望ましい量または有効な量でさらに含んでいてもよく、または、SOFの約0.25重量%～約20重量%、または約1重量%～約15重量%の量で含んでいてもよい。SOFは、半金属または金属に似た元素を、任意の望ましい量または有効な量でさらに含んでいてもよく、または、SOFの約0.25重量%～約10重量%、または約1重量%～約5重量%の量で含んでいてもよい。

【0100】

SOFは、第2の成分として正孔移動性分子または電子受容体をさらに含んでいてもよく、このような電荷移動性分子としては、主鎖または側鎖に多環芳香族環（例えば、アントラセン、ピレン、フェナントレン、コロネンなど）または窒素を含有するヘテロ環（例えば、インドール化合物、カルバゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、チアゾール化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ピラゾリン化合物、チアジアゾール化合物、トリアゾール化合物、ヒドラゾン化合物）を含む化合物から選択される正孔移動材料が挙げられる。典型的な正孔移動材料としては、電子供与材料が挙げられ、例えば、カルバゾール；N-エチルカルバゾール；N-イソプロピルカルバゾール；N-フェニルカルバゾール；テトラフェニルピレン；1-

10

20

30

40

50

メチルピレン；；ペリレン；クリセン；アントラセン；テトラフェン；2-フェニルナフタレン；アゾピレン；1-エチルピレン；アセチルピレン；2,3-ベンゾクリセン；2,4-ベンゾピレン；1,4-ブロモピレン；ポリ(N-ビニルカルバゾール)；ポリ(ビニルピレン)；ポリ(ビニルテトラフェン)；ポリ(ビニルテトラセン)、ポリ(ビニルペリレン)が挙げられる。適切な電子移動材料としては、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン；2,4,5,7-テトラニトロ-フルオレノン；ジニトロアントラセン；ジニトロアクリデン；テトラシアノピレン；ジニトロアントラキノン；ブチルカルボニルフルオレンマロノトリル(米国特許第4,921,769号を参照)のような電子受容体；正孔移動材料が挙げられる(米国特許第4,265,990号、米国特許第4,306,008号；第4,304,829号；第4,233,384号；第4,115,116号；第4,299,897号；第4,081,274号、第5,139,910号、第4,921,773号、第4,464,450号を参照)。正孔移動材料または電子受容体は、SOFコンポジット中に任意の望ましい量または有効な量で存在していてもよく、または、SOFの約0.25重量%～約50重量%、または約1重量%～約20重量%の量で存在していてもよい。

【0101】

SOFは、SOFの約0.1～約1.0重量%の量で殺生物剤をさらに含んでいてもよい。

【0102】

SOFは、有機低分子を、任意の望ましい量または有効な量でさらに含んでいてもよく、または、SOFの約0.25重量%～約50重量%、または約1重量%～約10重量%の量で含んでいてもよい。

【0103】

第2の成分は、濡れた膜を作成するために使用される液体配合物に入れられてもよく、これにより、SOFを作成する変化が促進される。第2の成分(ドーパント、添加剤など)は、反応混合物に溶解していてもよく、溶解していなくても(懸濁していても)よい。第2の成分は、膜の網目に結合していない。第2の成分を、セグメントに4個のメトキシ基(-OME)を有する複数のビルディングブロック(例えば、N4,N4,N4',N4'-テトラ-p-トリルビフェニル-4,4'-ジアミン)を含有する反応混合物に加えてよく、濡れた膜で変化が促進されると、p-キシリルセグメントを含むビルディングブロックの2個のアルコール(-OH)基(例えば、1,4-ベンゼンジメタノール)と排他的に反応する。ビルディングブロックを連結するために起こる化学は、酸触媒によるエステル交換反応である。-OH基は、-OMEとしか反応せず(その逆に、-OME基は、-OHとしか反応せず)、第2の成分とは反応しないため、これらの物質分子ビルディングブロックは、1つの経路でのみ反応することができる。したがって、SOFは、SOF構造に組み込まれた第2の成分および/またはSOFの周囲にある第2の成分を残すような様式で、分子を規則的に並べるようにプログラミングされている。このように分子をパターン化させ、第2の成分を組み込む能力によって、従来のポリマーおよび利用可能な代替品と比較して、優れた性能を与え、特性を今までに例のないレベルで制御することができる。

【0104】

第2の成分は、反応混合物と濡れた層に存在していてもよい。このような添加剤、ドーパント、または第2の成分も、乾燥SOFに組み込まれてもよい。第2の成分は、反応混合物の中、濡れた層の中、または乾燥SOFの中で均一であってもよく、不均一であってもよい。キャッシングユニットとは対称的に、用語「添加剤」または「第2の成分」は、SOFに共有結合しておらず、組成物中にランダムに分布する原子または分子を指す。

【0105】

第2の成分は、標的とする性能を満たすようにするために、キャッシングされたSOFの目的とする特性を強めるか、または組み合わせるために、同様の特性または別個の特性(相乗効果、または改良した効果、キャッシングされたSOFの固有の特性または偏った

10

20

30

40

50

特性を強める能力)を有していてもよい。例えば、キャッピングされたSOFに酸化防止剤化合物をドープすると、化学分解経路を防ぐことによって、キャッピングされたSOFの寿命が延びるだろう。さらに、反応混合物からキャッピングされたSOFを作成するという変化を促進している間に起こる反応をうまく調節することによって、キャッピングされたSOFの形態学的性質を高めるために、添加剤を加えてよい。

【0106】

プロセスの作業B: 反応混合物を濡れた膜として堆積: 多くの液体堆積技術を用い、種々の基板に、反応混合物を濡れた膜として塗布してもよい。

【0107】

基板としては、ポリマー、紙、金属、金属アロイ、周期律表のI II族～V I族の元素がドープされた形態およびドープされていない形態、金属酸化物、金属カルコゲニド、あらかじめ調製しておいたSOFまたはキャッピングされたSOFが挙げられる。基板の厚みは、ほぼ10マイクロメートル～10ミリメートルまであってもよく、例示的な厚みは、約50～約100マイクロメートルである。

10

【0108】

多くの液体堆積技術を用い(例えば、スピンドルコーティング、ブレードコーティング、ウェブコーティング、浸漬コーティング、カッピングコーティング、ロッドコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷、スプレーコーティング、スタンピングなどを含む)、反応混合物を基板に塗布してもよい。濡れた層の厚みは、約10nm～約5mm、約100nm～約1mm、または約1μm～約500μmの範囲であってもよい。

20

【0109】

上述のプロセスBの作業を終えた後に、キャッピングユニットおよび/または第2の成分を導入してもよい。この様式でキャッピングユニットおよび/または第2の成分を組み込むことは、キャッピングユニットおよび/または第2の成分を均一に、または不均一に、または濡れた膜の上に特定の模様として分散させる任意の手段によって達成してもよい。キャッピングユニットおよび/または第2の成分を導入した後、プロセスCの作業を再開しつつ、次のプロセスの作業を行ってもよい。

【0110】

反応混合物を基板に塗布した後、キャッピングユニットおよび/または第2の成分を任意の適切な方法によって濡れた層に加えてもよく、濡れた層の上面にキャッピングユニットおよび/または第2の成分を分布させることによって、濡れた層に加えてもよい。生成した濡れた層にキャッピングユニットおよび/または第2の成分を、均一な様式または不均一な様式で(種々のパターンを含む)塗布してもよく、キャッピングユニットおよび/または第2の成分の濃度または密度は、濡れた層の上に、所与の幅でキャッピングユニットおよび/または第2の成分の濃度が高い部分と低い部分が交互に並ぶ帯状のパターンを形成するように、特定の領域では小さい。キャッピングユニットおよび/または第2の成分を濡れた層の上面に塗布すると、キャッピングユニットおよび/または第2の成分の一部分が濡れた層に拡散するか、沈み、それによって、SOFの厚み内でキャッピングユニットおよび/または第2の成分が不均一に分散し、その結果、濡れた層を乾燥SOFに変化するのを促進した後に得られるSOFに、線形または非線形の濃度勾配が得られてもよい。キャッピングユニットおよび/または第2の成分を、堆積した濡れた層の上側表面に加えてもよく、濡れた層の変化を促進すると、キャッピングユニットおよび/または第2の成分が乾燥SOFで不均一に分散したSOFが得られる。濡れた膜の密度、キャッピングユニットおよび/または第2の成分の密度に依存して、キャッピングユニットおよび/または第2の成分の大部分が、乾燥SOFの上側半分(基板と反対側)に残ってもよく、または、キャッピングユニットおよび/または第2の成分の大部分が、乾燥SOFの下側半分(基板に隣接する側)に残ってもよい。

30

【0111】

プロセスの作業C: 濡れた膜から乾燥SOFへの変化を促進: 「促進する」は、分子ビルディングブロックおよび/またはプレSOFの反応を容易にする任意の適切な技術を指

40

50

す。また、「促進する」は、乾燥膜を形成するために、任意の液体を除去することも指す。分子ビルディングブロックおよび／またはプレSOFの反応、液体の除去は、連続して行われてもよく、同時に行われてもよい。「乾燥SOF」は、液体の含有量がSOFの約5%未満、または約2%未満の、実質的に乾燥したSOFを指す。

【0112】

乾燥SOFまたは乾燥SOFの所与の領域（例えば、表面から、SOFの厚みの約10%に等しい深さまで、または、SOFの厚みの約5%に等しい深さまで、SOF中の上側4分の1）では、キャッシングユニットとセグメントとのモル比が、約1：100～約1：1、または約1：50～約1：2、または約1：20～1：4であってもよい。

【0113】

濡れた層から乾燥SOFを形成するのを促進することは、任意の適切な技術によって行われてもよい。濡れた層から乾燥SOFを形成するのを促進することは、典型的には、オーブンでの乾燥、赤外線（IR）などを用いた、温度が40～350、60～200、85～160での熱処理を含む。合計加熱時間は、約4秒～約24時間、または1分～120分、または3分～60分の範囲であってもよい。

【0114】

種々の種類のIRエミッタを用いてもよく、炭素IRエミッタまたは短波IRエミッタに関する例示的な情報を以下の表にまとめている（表1）。

【表1】

表1：炭素IRエミッタまたは短波IRエミッタに関する情報

10

20

IRランプ	ピーク波長	ランプの数	モジュールの出力（kW）
炭素	2.0マイクロメートル	2-twin tube型	4.6
短波	1.2～1.4マイクロメートル	3-twin tube型	4.5

【0115】

濡れた層の堆積物を支えるために、接着性の低い適切な基板を用いる場合、自立型のSOFを得ることができる。

30

【0116】

場合により、自立型SOF、または可とう性基板によって支持されるSOFを、ロールに加工してもよい。

【0117】

SOFを切断し、つなぎ合わせる方法は、米国特許第5,455,136号に記載したのと同様の方法である。SOFベルトを、1つのSOFから、多層SOFから、またはウェブから得たSOFシートから加工してもよい。このようなシートは、所望の場合、長方形の形状であってもよく、任意の特定の形状であってもよい。SOFのすべての側面が同じ長さであってもよく、一対の平行な側面が、他方の一対の平行な側面よりも長くてもよい。SOFを、ある形状に加工してもよく、またはSOFシートの反対側の縁部を重ねてつなぎ合わせることによって、ベルトに加工してもよい。つなぎ目は、典型的には、接合点で縁部を重ねてつなぎ合わせる作られる。接続は、任意の適切な手段によって行われてもよい。典型的な接続技術としては、溶接（超音波による溶接を含む）、のり付け、テープによる接着、圧力と熱による融着などが挙げられる。例えば、超音波溶接のような方法は、その速度、きれいさ（溶媒を使わない）、薄くて狭いつなぎ目が得られるという点で、可とう性シートを接続するのに望ましい一般的な方法である。

40

【0118】

SOF形成プロセス中、SOFを基板として用い、多層SOFを得てもよい。多層SOFの層は、化学的に結合していてもよく、物理的に接触していてもよい。化学的に結合した多層SOFは、基板SOF表面に存在するFgを、第2のSOF層を作成するのに必要

50

な、堆積した濡れた層中に存在する分子ビルディングブロックと反応させることができの場合に、生成する。物理的に接触している多層SOFは、互いに化学的に結合していくなくてもよい。

【0119】

場合により、SOF基板は、第2のSOF層が化学的に結合して多層SOFを形成できる、または、多層SOFの形成を促進するように、濡れた層を堆積する前に化学的に処理してもよい。

【0120】

または、SOF基板は、第2のSOF層が化学的に結合しないように、濡れた層を堆積する前に化学的に処理し(表面の反応性を抑え)、物理的に接触した多層SOFを作成してもよい。

10

【0121】

その他の方法(例えば、2つ以上のSOFの積層)を利用し、物理的に接触する多層SOFを調製してもよい。

【0122】

インクによるデジタル印刷用の電子写真式画像形成体(例えば、感光体)の代表的な構造を図1~3に示す。これらの画像形成体は、屈曲防止層1、支持基板2、電気伝導性接地板3、電荷遮断層4、接着層5、電荷発生層6、電荷移動層7、オーバーコート層8(またはこの例示的な実施形態では、一番外側の層および画像形成表面)、アース片9とを備えた状態で提供される。図3において、画像形成層10(電荷発生材料と電荷移動材料の両方を含む)は、別個の電荷発生層6および電荷移動層7の代わりに配置されている。

20

【0123】

図からわかるように、感光体の加工では、電荷発生材料(CGM)および電荷移動材料(CTM)を、CGMおよびCTMが異なる層であるような積層型構造で、基板表面に堆積させてもよく(例えば、図1および図2)、または、CGMおよびCTMが同じ層であるような単一相の構造で堆積させてもよい(例えば、図3)。感光体は、電気伝導層の上に、電荷発生層6を塗布し、場合により、電荷移動層7を塗布することによって調製されてもよい。電荷発生層と、存在する場合、電荷移動層とを、任意の順序で塗布してもよい。

【0124】

30

いくつかの用途では、電気絶縁性であるか、わずかに半導体性であるような、膜を形成する有機ポリマーまたは無機ポリマーを含んでいる、任意要素の屈曲防止層1を与えてよい。屈曲防止層は、平坦性および/または耐摩耗性を付与する。

【0125】

屈曲防止層1を、基板2の背面(画像形成層とは反対側)に形成してもよい。屈曲防止層は、膜形成樹脂に加え、接着を促進するポリエステル添加剤を含んでいてよい。屈曲防止層として有用な膜形成樹脂の例としては、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニルカーボネート)、ポリ(4,4'-シクロヘキシリデンジフェニルカーボネート)、これらの混合物などが挙げられる。

【0126】

40

添加剤は、屈曲防止層中に、屈曲防止層の約0.5~約40重量%の範囲で存在してもよい。添加剤としては、耐摩耗性をさらに高め、および/または電荷緩和特性を付与することが可能な有機粒子および無機粒子が挙げられる。有機粒子としては、テフロン粉末、カーボンブラック、グラファイト粒子が挙げられる。無機粒子としては、絶縁性および半導体性の金属酸化物粒子、例えば、シリカ、酸化亜鉛、酸化スズなどが挙げられる。別の半導体性添加剤は、酸化されたオリゴマー塩であってもよい(米国特許第5,853,906号を参照)。オリゴマー塩は、酸化されたN,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ビフェニルジアミン塩である。

【0127】

添加剤として有用な、典型的な接着促進剤としては、duPont 49,000(d

50

u P o n t) 、 V i t e l P E - 1 0 0 、 V i t e l P E - 2 0 0 、 V i t e l P E - 3 0 7 (G o o d y e a r) 、 こ れ ら の 混 合 物 な ど が 挙 げ ら れ る 。 膜 形 成 樹 脂 を 添加 す る た め に 、 膜 形 成 樹 脂 の 重 量 に 基 づ い て 、 通 用 は 、 約 1 ~ 約 1 5 重 量 % の 接 着 促 進 剂 が 選 択 さ れ る 。

【 0 1 2 8 】

屈 曲 防 止 層 の 厚 み は 、 典 型 的 に は 、 約 3 μ m ~ 約 3 5 μ m 、 ま た は 約 1 0 μ m ~ 約 2 0 μ m 、 ま た は 約 1 4 μ m で あ る 。

【 0 1 2 9 】

屈 曲 防 止 性 コ ー テ イ ン グ を 、 膜 形 成 樹 脂 お よ び 接 着 促 進 剂 を 溶 媒 (例 え ば 、 塩 化 メ チ レ ン) に 溶 解 す る こ と に よ つ て 調 製 し た 溶 液 と し て 塗 布 し て も よ い 。 こ の 溶 液 を 、 ウ ェ ブ コ ー テ イ ン グ に よ つ て 、 ま た は 当 該 技 術 分 野 で 既 知 の 他 の 方 法 に よ つ て 、 感 光 体 デ バ イ 斯 の 支 持 基 板 の 裏 面 (画 像 形 成 層 の 反 対 側) に 塗 布 し て も よ い 。 オ ー バ ー コ ー ト 層 お よ び 屈 曲 防 止 層 の コ ー テ イ ン グ は 、 電 荷 移 動 層 と 、 電 荷 発 生 层 と 、 接 着 层 と 、 遮 断 层 と 、 接 地 板 と 、 基 板 と を 備 え る 多 層 感 光 体 に ウ ェ ブ コ ー テ イ ン グ す る こ と に よ つ て 同 時 に 行 わ れ て も よ い 。 次 い で 、 濡 れ た 膜 コ ー テ イ ン グ を 乾 燥 さ せ 、 屈 曲 防 止 層 1 を 得 る 。

10

【 0 1 3 0 】

ま ず 、 基 板 2 (す な わ ち 、 支 持 板) を 与 え る こ と に よ つ て 、 感 光 体 を 調 製 す る 。 基 板 は 、 不 透 明 で あ つ も よ く 、 ま た は 実 質 的 に 透 明 で あ つ も よ く 、 例 え ば 、 米 国 特 許 第 4 , 4 5 7 , 9 9 4 号 ; 第 4 , 8 7 1 , 6 3 4 号 ; 第 5 , 7 0 2 , 8 5 4 号 ; 第 5 , 9 7 6 , 7 4 4 号 ; 第 7 , 3 8 4 , 7 1 7 号 に 記 載 さ れ る よ う な 、 所 与 の 必 要 な 機 械 特 性 を 有 す る 任 意 の さ ら な る 適 切 な 材 料 を 含 ん で い て も よ い 。

20

【 0 1 3 1 】

基 板 は 、 無 機 組 成 物 ま た は 有 機 組 成 物 の よ う な 、 非 電 気 伝 導 性 材 料 の 層 、 ま た は 電 气 伝 導 性 の 層 を 含 ん で い て も よ い 。 非 伝 導 性 材 料 を 用 い る 場 合 、 こ の よ う な 非 伝 導 性 材 料 の 上 に 電 气 伝 導 性 接 地 板 を 与 え る こ と が 必 要 な 場 合 が あ る 。 電 導 性 材 料 を 基 板 と し て 用 い る 場 合 、 別 個 の 接 地 層 は 必 要 と し な い 場 合 が あ る 。

20

【 0 1 3 2 】

基 板 は 、 可 と う 性 で あ つ も よ く 、 剛 性 で あ つ も よ く 、 シ ート 、 卷 物 、 終 端 の な い 可 と う 性 ベ ル ト 、 ウ ェ ブ 、 円 筒 形 等 を 含 む 、 任 意 の 多 く の 異 な る 形 状 を 有 し て い て も よ い 。 感 光 体 を 、 剛 性 で 、 不 透 明 の 伝 導 性 基 板 (例 え ば 、 ア ル ミ ニ ュ ム ド ラ ム) に コ ー テ イ ン グ し て も よ い 。

30

【 0 1 3 3 】

ポ リ エ ス テ ル 、 ポ リ カ ボ ネ ト 、 ポ リ ア ミ ド 、 ポ リ ウ レ タ ル な ど を 含 ん む 種 々 の 樹 脂 を 非 電 气 伝 導 性 材 料 と し て 用 い る よ い 。 こ の よ う な 基 板 は 、 E . I . du P o n t d e N e m o u r s & C o . から 入 手 可 能 な M Y L A R 商 標 、 I C I A m e r i c a s I n c . から 入 手 可 能 な M E L I N E X 商 標 、 ま た は A m e r i c a n H o e c h s t C o r p o r a t i o n から 入 手 可 能 な H O S T A P H A N 商 標 と し て 知 ら れ る 市 販 の 二 軸 配 向 の ポ リ エ ス テ ル を 含 ん で い て も よ い 。 基 板 に 含 れ る よ い 他 の 材 料 と し て は 、 T E D L A R 商 標 と し て E . I . du P o n t d e N e m o u r s & C o . から 入 手 可 能 な フ ッ 化 ポ リ ビ ニ ル 、 M A R L E X 商 標 と し て P h i l l i p s P e t r o l e u m C o m p a n y から 入 手 可 能 な ポ リ エ チ レ ン お よ び ポ リ プ ロ ピ レ ン 、 R Y T O N 商 標 と し て P h i l l i p s P e t r o l e u m C o m p a n y から 入 手 可 能 な ポ リ フ ェ ニ レ ン ス ル フ ィ ド 、 K A P T O N 商 標 と し て E . I . du P o n t d e N e m o u r s & C o から 入 手 可 能 な ポ リ イ ミ ド の よ う な ポ リ マ ー 系 材 料 が 挙 げ ら れ る 。

ま た 、 上 述 の よ う に 、 あ ら か じ め 表 面 に 伝 導 性 接 地 板 を コ ー テ イ ン グ し て お い た 絶 缘 性 プ ラ 斯 チ ク ド ラ ム に 、 感 光 体 を コ ー テ イ ン グ し て も よ い 。

こ の よ う な 基 板 は 、 つ な ぎ 目 が あ つ も よ く 、 つ な ぎ 目 が な く て も よ い 。

40

【 0 1 3 4 】

伝 導 性 基 板 を 用 い る 場 合 、 任 意 の 適 切 な 伝 導 性 材 料 を 用 い る よ い 。

伝 導 性 材 料 と し て は 、 限 定 さ れ な い が 、 金 属 酸 化 物 、 硫 化 物 、 ケ イ 化 物 、 四 級 ア モ ニ ュ ム 塩 組 成 物 、 ポ

50

リアセチレンまたはその熱分解生成物および分子がドープされた生成物のような伝導性ポリマー、電荷移動複合体、ポリフェニルシラン、およびポリフェニルシランから得られる、分子がドープされた生成物を含むバインダー樹脂に含まれる、金属フレーク、粉末または繊維、またはアルミニウム、チタン、ニッケル、クロム、真ちゅう、金、ステンレス鋼、カーボンブラック、グラファイトなどが挙げられる。また、伝導性プラスチックドラムだけではなく、アルミニウムのような金属から作られる伝導性金属ドラムを用いてもよい。

【0135】

基板の厚みは、必要な機械的性能および経済的な考慮事項を含め、多くの因子に依存する。基板の厚みは、典型的には、直径の小さなローラー（例えば、直径が19mmのローラー）の周囲を回転させる場合、最適な可とう性、誘発される表面曲げ応力を最小限にするには、約65μm～約150μm、または約75μm～約125μmの範囲にある。可とう性ベルト用基板は、最終的な光伝導性デバイスに悪影響を与えない限り、かなりの（200μmを超える）厚みを有していてもよく、最低限の厚み（50μm未満）を有していてもよい。ドラムを用いる場合、厚みは、必要な剛性を得るために十分なものであるべきであり、約1mmから約6mmであってもよい。

【0136】

層が塗布されるべき基板表面を、層への接着性を高めるために洗浄してもよい。洗浄は、基板層表面に対し、プラズマ放電、イオン衝撃などを行うことによって、または溶媒による洗浄によって行ってもよい。

【0137】

金属層を作成するために使用される任意の技術にかかわらず、一般的に、空気にさらされると、ほとんどの金属の外側表面に金属酸化物の薄層が生成する。したがって、金属層の下にある他の層が「連続した」層であると特徴づけられる場合に、これらの下にある連続した層が、実際には、酸化性金属層の外側表面に形成された金属酸化物の層と接触している可能性があることを意図している。

【0138】

調製した感光体は、電気伝導性または非電気伝導性の基板を含んでいる。非電気伝導性基板を用いる場合、電気伝導性接地板3を使用しなければならず、この接地板が伝導性基板として作用する。伝導性基板を用いる場合、基板が伝導層として作用する場合があるが、さらに伝導性接地板を与えてもよい。

【0139】

電気伝導性接地板を用いる場合、基板の上に配置される。電気伝導性接地板に適した材料としては、アルミニウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、バナジウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、ステンレス鋼、クロム、タングステン、モリブデン、銅など、およびこれらの混合物およびアロイが挙げられる。

【0140】

溶液コーティング、蒸着、スパッタリングのような既知のコーティング技術によって、接地板を塗布してもよい。電気伝導性接地板を塗布する方法は、減圧蒸着による方法である。

【0141】

接地板の厚みは、電気伝導体に望ましい光学的な透明度および可とう性に依存し、かなり広範囲にわたって変わってもよい。可とう性光応答性画像形成デバイスの場合、伝導層の厚みは、約20～約750であってもよく、または、電気伝導性、可とう性、光透過度を最適に組み合わせるためには、約50から約200であってもよい。しかし、接地板は、所望な場合、不透明であってもよい。

【0142】

任意の電気伝導性接地板層を堆積させた後、この層に電荷遮断層4を塗布してもよい。正に帯電した感光体のための電子遮断層によって、正孔が、感光体の画像形成表面から伝導性層に移動することができる。負に帯電した感光体の場合、正孔が伝導層から反対側の

10

20

30

40

50

光伝導層に移動するのを防ぐ障壁を形成することが可能な任意の適切な正孔遮断層を利用してもよい。

【0143】

遮断層を用いる場合、遮断層は、電気伝導層の上に配置されていてもよい。「～の上」は、多くの異なる種類の層と組み合わせて本明細書で使用される場合、層が連続的である場合に限定されないことが理解されるべきである。むしろ、用語「～の上」は、層の相対的な位置を指すものであり、特定されていない中間層を含むことを包含する。

【0144】

遮断層4としては、米国特許第4,338,387号；第4,286,033号；第4,291,110号に開示されているような、ポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタンなどのようなポリマー；窒素を含有するシロキサンまたは窒素を含有するチタン化合物、またはトリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、イソプロビル4-アミノベンゼンスルホニルチタネート、ジ(ドデシルベンゼンスルホニル)チタネート、イソプロピルジ(4-アミノベンゾイル)イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-エチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリアントラニルチタネート、イソプロピルトリ(N,N-ジメチル-エチルアミノ)チタネート、チタン-4-アミノベンゼンスルホネートオキシアセテート、チタン4-アミノベンゾエートイソステアレートオキシアセテート、-アミノブチルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0145】

遮断層は、連続した層であってもよく、厚みは、約0.01～約10μm、または約0.05～約5μmであってもよい。

【0146】

遮断層4を、噴霧、浸漬コーティング、引き抜き棒によるコーティング、グラビアコーティング、シルクスクリーン、エアナイフによるコーティング、逆回転ロールコーティング、真空蒸着、化学処理などの任意の適切な技術によって塗布してもよい。薄層を得る際に簡便になるように、遮断層を希釀溶液の形態で塗布してもよく、コーティングを蒸着させた後、溶媒を従来の技術(減圧、加熱など)で除去する。一般的に、遮断層材料と溶媒との重量比が、約0.5:100～約30:100、または約5:100～約20:100であることが、スプレーコーティングおよび浸漬コーティングの条件を満たしている。

【0147】

顆粒状粒子、針状粒子、バインダー樹脂および有機溶媒で構成されるコーティング溶液を用い、電荷遮断層が形成された電子写真式感光体を作成する方法が提供される。

【0148】

有機溶媒は、C₁～₃低級アルコールの共沸混合物と、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、トルエン、テトラヒドロフランからなる群から選択される別の有機溶媒の混合物であってもよい。上述の共沸混合物は、液相の組成と、気相の組成が、特定の圧力で、一定の沸点を有する混合物を与えるために互いに一致しているような混合物の溶液である。35重量部のメタノールと、65重量部の1,2-ジクロロエタンからなる混合物は、共沸溶液である。共沸組成物が存在すると、均一に蒸発し、それによって、コーティングの欠陥がなく、電荷遮断コーティング溶液の貯蔵安定性が向上した、均一な電荷遮断層が生成する。

【0149】

遮断層に含まれるバインダー樹脂は、単一の樹脂層として作られる遮断層と同じ材料から作られていてもよい。特に、(i)ポリアミド樹脂が、遮断層の上に画像形成層を作成するのに使用する溶液に溶解せず、膨潤もしないこと、(ii)ポリアミド樹脂が、伝導性支持材と優れた接着性を有し、可とう性を有すること、というバインダー樹脂に必要な

10

20

30

40

50

種々の条件を満足するために、ポリアミド樹脂を用いてもよい。ポリアミド樹脂では、アルコール可溶性のナイロン樹脂を用いてもよく(6-ナイロン、6,6-ナイロン、610-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロンなどと重合させたナイロンコポリマー)；化学変性させたナイロン、例えば、N-アルコキシメチル変性させたナイロン、N-アルコキシエチル変性させたナイロンを用いてもよい。使用可能な別の種類のバインダー樹脂は、フェノール系樹脂またはポリビニルブチラール樹脂である。

【0150】

バインダー樹脂、顆粒状粒子、針状粒子を溶媒に分散させ、遮断層のコーティング溶液を作成し、このコーティング溶液を用いて伝導支持板をコーティングし、これを乾燥させることによって、電荷遮断層を作成する。溶媒中の分散性を高め、時間経過にともなってコーティング溶液がゲル化することを防ぐように、溶媒を選択する。さらに、コーティング溶液の組成物が、時間経過にともなって変化するのを防ぐために共沸溶媒を用いてもよく、これによって、コーティング溶液の貯蔵安定性が向上し、コーティング溶液が再生してもよい。

10

【0151】

「n型」は、優先的に電子を移動させる材料を指す。典型的なn型材料としては、ジブロモアントアントロン、ベンズイミダゾールペリレン、酸化亜鉛、酸化チタン、アゾ化合物(例えば、クロロジアンブルー)およびビスアゾ顔料、置換された2,4-ジブロモトリアジン、多核芳香族キノン、硫化亜鉛などが挙げられる。

【0152】

20

「p型」は、正孔を移動させる材料を指す。典型的なp型有機顔料としては、金属を含まないフタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、銅フタロシアニンなどが挙げられる。

【0153】

接着を促進するために、遮断層と電荷発生層の間に中間層5を与えてよい。または、浸漬コーティングされたアルミニウムドラムを、接着層を用いることなく利用してもよい。

【0154】

30

さらに、必要な場合、任意の隣接する層を確実に接着するために、感光体中の任意の層の間に接着層を与えてよい。これに代えて、またはこれに加え、接着すべきそれぞれの層の片側または両側に接着性材料を組み込んでもよい。このような任意要素の接着層は、厚みが約0.001μm～約0.2μmであってもよい。接着材料を適切な溶媒に溶解し、手で塗布するか、噴霧、浸漬コーティング、引き抜き棒によるコーティング、グラビアコーティング、シルクスクリーン、エアナイフによるコーティング、真空蒸着、化学処理、ロールコーティング、ワイヤー巻き上げ棒によるコーティングなどで塗布し、乾燥させて溶媒を除去することによって、このような接着層を塗布してもよい。適切な接着剤としては、膜形成ポリマー、例えば、ポリエステル、duPont 49,000(E.I. duPont de Nemours & Co.から入手可能)、Vitel PE-100(Goodyear Tire and Rubber Co.から入手可能)、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。接着層は、M_wが約50,000～約100,000、または約70,000、M_nが約35,000のポリエステルで構成されていてもよい。

40

【0155】

画像形成層は、電荷発生材料、電荷移動材料、または電荷発生材料と電荷移動材料の両方を含む1つ以上の層を指す。画像形成表面は、画像形成層またはその特定の要素であってよい。一番外側の層または画像形成体の外側層は、画像形成層またはその特定の要素であってよい。

【0156】

n型またはp型の電荷発生材料を本発明の感光体で使用してもよい。

50

【0157】

電荷発生材料および電荷移動材料が、異なる層（電荷発生層および電荷移動層）である場合、電荷移動層は、SOFを含んでいてもよい。さらに、電荷発生材料および電荷移動材料が同じ層である場合、この層は、SOFを含んでいてもよい。

【0158】

具体的な有機光伝導性電荷発生材料としては、Sudan Red、Dian Blue、Janus Green Bなどのアゾ顔料；Algol Yellow、Pyrene Quinone、Indanthrene Brilliant Violet RRPなどのキノン顔料；キノシアニン顔料；ベンズイミダゾールペリレンのようなペリレン顔料；インジゴ、チオインジゴなどのインジゴ顔料；Indofast Orangeなどのビスベンゾイミダゾール顔料；銅フタロシアニン、アルミノクロロ-フタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン顔料；キナクリドン顔料；またはアズレン化合物が挙げられる。適切な無機光伝導性電荷発生材料としては、硫化カドミウム、カドミウムスルホセレニド、セレン化カドミウム、結晶性セレンおよびアモルファスセレン、酸化鉛および他のカルコゲニドが挙げられる。適切なセレンアロイとしては、セレン-ヒ素、セレン-テルル-ヒ素、セレン-テルルが挙げられる。

【0159】

任意の適切な不活性樹脂バインダー材料を、電荷発生層で用いてもよい。典型的な有機樹脂系バインダーとしては、ポリカーボネート、アクリレートポリマー、メタクリレートポリマー、ビニルポリマー、セルロースポリマー、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。

【0160】

コーティング組成物として有用な分散物を作成するために、溶媒を電荷発生材料とともに用いる。溶媒は、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸アルキル、およびこれらの混合物であってもよい。酢酸アルキル（酢酸ブチルおよび酢酸アミルのような）は、アルキル基に炭素原子を3～5個有していてもよい。組成物中の溶媒の量は、組成物の重量を基準として、約70重量%～約98重量%であってもよい。

【0161】

組成物中の電荷発生材料の量は、溶媒を含む組成物の重量を基準として、約0.5重量%～約30重量%の範囲である。乾燥した光伝導性コーティングに分散させた光伝導性粒子（すなわち、電荷発生材料）の量は、選択される特定の光伝導性顔料粒子に応じて、ある程度まで変動する。チタニルフタロシアニンおよび金属を含まないフタロシアニンのようなフタロシアニン有機顔料を利用した場合、乾燥した光伝導性コーティングが、乾燥した光伝導性コーティングの総重量を基準として、すべてのフタロシアニン顔料を約30重量%～約90重量%含む場合に、満足のいく結果が得られる。光伝導特性が、1平方センチメートルあたりコーティングされた顔料の相対量に影響を与えるため、乾燥させた光伝導性コーティング層が厚い場合には、顔料保持量が低いものを利用してもよい。逆に、乾燥させた光伝導層が薄い場合には、顔料保持量が高いことが望ましい。

【0162】

一般的に、光伝導剤の平均粒径が、約0.6μmであり、光伝導性コーティングが浸漬コーティングによって塗布される場合に満足のいく結果が得られる。光伝導剤の平均粒径は、約0.4μm未満であってもよい。また、光伝導剤の粒径は、分散させた乾燥した光伝導性コーティングの厚みよりも小さい。

【0163】

電荷発生層では、電荷発生材料（「CGM」）と、バインダーとの重量比は、30（CGM）：70（バインダー）～70（CGM）：30（バインダー）の範囲である。

【0164】

電荷発生層（本明細書で、光伝導層とも呼ばれる）と電荷移動層とを備える多層感光体の場合、厚みが、約0.1μm～約10μmの乾燥させた光伝導層コーティングを用いる

と、満足のいく結果が得られる場合がある。光伝導層の厚みは、約 0.2 μm ~ 約 4 μm である。しかし、これらの厚みは、顔料の保持量によっても変わる。したがって、顔料の保持量が多いと、光伝導コーティングの厚みを薄くすることができる。

【 0 1 6 5 】

コーティング組成物のバインダーおよび溶媒に光伝導性粒子を分散させるために、任意の適切な技術を利用してよい。典型的な分散技術としては、ボールミル、ロールミル、垂直磨碎機による混合、サンドミルなどを用いた技術が挙げられる。ボールロールミルを用いた典型的な混合時間は、約 4 ~ 約 6 日間である。

【 0 1 6 6 】

電荷移動材料としては、有機ポリマー、非ポリマー系材料、または光によって励起された正孔の注入を補佐することが可能であるか、または光伝導性材料から電子を移動させ、これらの正孔または電子を、有機層を介して表面電荷を選択的に散逸させることが可能な S O F が挙げられる。 10

【 0 1 6 7 】

具体的な電荷移動材料としては、主鎖または側鎖に多環芳香族環（例えば、アントラセン、ピレン、フェナントレン、コロネンなど）または窒素を含有するヘテロ環（例えば、インドール化合物、カルバゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、チアゾール化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ピラゾリン化合物、チアジアゾール化合物、トリアゾール化合物、ヒドラゾン化合物）を含む化合物のような正孔移動材料が挙げられる。 20

【 0 1 6 8 】

任意の適切な不活性樹脂バインダーを電荷移動層で使用してもよい。塩化メチレンに可溶性の典型的な不活性樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリエステル、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリスルホンなどが挙げられる。分子量は、約 20,000 ~ 約 1,500,000 までさまざまあってよい。

【 0 1 6 9 】

電荷移動層では、電荷移動材料（「 C T M 」）と、バインダーとの重量比は、30 (C T M) : 70 (バインダー) ~ 70 (C T M) : 30 (バインダー) の範囲である。

【 0 1 7 0 】

電荷移動層と電荷発生層とを基板に塗布するために、任意の適切な技術を用いてよい。典型的なコーティング技術としては、浸漬コーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、回転式アトマイザーなどを挙げることができる。コーティング技術は、さまざまな範囲の固体に使用することができる。固体含有量は、分散物の総重量を基準として、約 2 重量 % ~ 約 30 重量 % である。「固体」は、電荷移動コーティング分散物の電荷移動粒子およびバインダー成分を指す。これらの固体の濃縮物は、浸漬コーティング、ロールコーティング、スプレーコーティングなどで有用である。一般的に、ロールコーティングには、もっと濃度の高いコーティング分散物を用いてよい。堆積したコーティングの乾燥は、オープンによる乾燥、赤外線照射による乾燥、風乾などの任意の適切な従来技術によって行われてもよい。一般的に、移動層の厚みは、約 5 μm ~ 約 100 μm であるが、これらの範囲から外れた厚みを用いてよい。一般的に、電荷移動層の厚みと、電荷発生層の厚みとの比率は、約 2 : 1 ~ 約 200 : 1 に維持され、ある場合には、約 400 : 1 の大きさである。 40

【 0 1 7 1 】

代表的な電荷移動性 S O F としては、多環芳香族環（例えば、アントラセン、ピレン、フェナントレン、コロネンなど）または窒素を含有するヘテロ環（例えば、インドール化合物、カルバゾール化合物、オキサゾール化合物、イソオキサゾール化合物、チアゾール化合物、イミダゾール化合物、ピラゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ピラゾリン化合物、チアジアゾール化合物、トリアゾール化合物、ヒドラゾン化合物）を含むセグメントを有する化合物から選択される正孔移動材料が挙げられる。典型的な正孔移動性 S O 50

Fセグメントとしては、カルバゾール；N-エチルカルバゾール；N-イソプロピルカルバゾール；N-フェニルカルバゾール；テトラフェニルピレン；1-メチルピレン；ペリレン；クリセン；アントラセン；テトラフェン；2-フェニルナフタレン；アゾピレン；1-エチルピレン；アセチルピレン；2,3-ベンゾクリセン；2,4-ベンゾピレン；1,4-プロモピレンのような電子供与材料が挙げられる。適切な電子移動性SOFセグメントとしては、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン；2,4,5,7-テトラニトロ-フルオレノン；ジニトロアントラセン；ジニトロアクリデン；テトラシアノピレン；ジニトロアントラキノン；ブチルカルボニルフルオレンマロノニトリルのような電子受容体が挙げられる（米国特許第4,921,769号を参照）。他の正孔移動性SOFセグメントとしては、米国特許第4,265,990号に記載されているアリールアミン、または、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'-ジアミンが挙げられ、ここで、アルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどからなる群から選択される。

【0172】

SOF電荷移動層は、
(a) それぞれセグメントと複数のFgとを含む、電荷移動性に偏った特性を有する複数の分子ビルディングブロックを含む液体を含有する反応混合物を調製することと；

(b) この反応混合物を濡れた膜として堆積させることと；
(c) 分子ビルディングブロックを含む濡れた膜が、複数のセグメントと複数のリンクアートが共有結合による有機骨格として整列したものを含むSOFを含む乾燥膜へと変化することを促進させることとによって調製されてもよく、巨視的なレベルで、この共有結合による有機骨格が膜である。

【0173】

この保持量は、反応混合物の合計重量を基準として、約2～約50重量%である。「保持量」は、電荷移動性を有するSOF反応混合物の分子ビルディングブロック成分を指す。これらの保持量は、浸漬コーティング、ロールコーティング、スプレーコーティングなどで有用である。一般的に、ロールコーティングには、もっと濃度の高いコーティング分散物を用いてもよい。堆積したコーティングの乾燥は、オーブンによる乾燥、赤外線照射による乾燥、風乾などの任意の適切な従来技術によって行われてもよい。一般的に、電荷移動性のSOF層の厚みは、約5μm～約100μm、約10μm～約70μm、または約10μm～約40μmである。一般的に、電荷発生層の厚みを基準とした、電荷移動層の厚みの比率は、約2:1～200:1に維持されてもよく、400:1程度の大きさに維持されてもよい。

【0174】

本明細書に記載の材料および手順を用い、バインダ、電荷発生材料および電荷移動材料を含む1つの画像形成層を有する感光体を製造してもよい。1個の画像形成層のための分散物の固体含有量は、分散物の重量を基準として、約2重量%～約30重量%の範囲であってもよい。

【0175】

画像形成層が、電荷発生層と電荷移動層の機能を組み合わせた单一層である場合、この層に含まれる成分の具体的な量は、電荷発生材料(約5重量%から約40重量%まで)と、電荷移動材料(約20重量%～約60重量%)と、バインダー(画像形成層の残り)である。

【0176】

本明細書に記載の材料および手順を用い、電荷生成材料および電荷移動性のSOFを含む1つの画像形成層を有する感光体を製造してもよい。1個の画像形成層のための分散物の固体含有量は、分散物の重量を基準として、約2重量%～約30重量%の範囲であってもよい。

【0177】

画像形成層が、電荷発生層と電荷移動層の機能を組み合わせた单一層である場合、この

10

20

30

40

50

層に含まれる成分の具体的な量は、電荷生成材料（約2重量%から約40重量%まで）と、加えられる機能として電荷移動性を有する分子ビルディングブロック（約20重量%～約75重量%）である。

【0178】

1つ以上のオーバーコート層8を一番外側の層または画像形成体の外側層として用いてもよく、電荷発生層または電荷移動層の上に配置されてもよく、画像形成表面であってもよい。この層は、電気的に絶縁性であるか、またはわずかに半導体性を有するSOFを含む。

【0179】

このような保護性のオーバーコート層は、場合により、電荷移動性セグメントを含む複数の分子ビルディングブロックを含む、SOFを形成する反応混合物を含む。 10

【0180】

添加剤は、オーバーコート層中に、オーバーコート層の約0.5～約40重量%の範囲で存在してもよい。添加剤としては、耐摩耗性をさらに高め、および／または電荷緩和特性を付与することが可能な有機粒子および無機粒子が挙げられる。有機粒子としては、テフロン粉末、カーボンブラック、グラファイト粒子が挙げられる。無機粒子としては、絶縁性および半導体性の金属酸化物粒子、例えば、シリカ、酸化亜鉛、酸化スズなどが挙げられる。別の半導体性添加剤は、酸化されたオリゴマー塩であってもよく（米国特許第5,853,906号を参照）が挙げられる。オリゴマー塩は、酸化されたN,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ビフェニルジアミン塩であってもよい。 20

【0181】

SOFオーバーコート層は、

(a) それぞれセグメントと複数のFgとを含む、電荷移動性に偏った特性を有する複数の分子ビルディングブロックを含む液体を含有する反応混合物を調製すること；

(b) この反応混合物を濡れた膜として堆積させること；

(c) 分子ビルディングブロックを含む濡れた膜が、複数のセグメントと複数のリンカーとが共有結合による有機骨格として整列したものを含むSOFを含む乾燥膜へと変化することを促進させることによって調製されてもよく、巨視的なレベルで、この共有結合による有機骨格が膜である。 30

【0182】

約2μm～約15μm、または約3μm～約8μmのオーバーコート層は、耐ひっかき性および耐摩耗性を付与することに加え、電荷移動による分子の浸出、結晶化、電荷移動層の割れを防ぐのに有効である。

【0183】

アース片9は、膜形成バインダーと、電気伝導性粒子とを含んでいてもよい。伝導性粒子を分散させるために、セルロースを用いてもよい。電気伝導性アース層8に、任意の適切な電気伝導性粒子を使用してもよい。アース片8は、米国特許第4,664,995号に列挙されているものを含む材料を含んでいてもよい。典型的な電気伝導性粒子としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、銅、銀、金、ニッケル、タンタル、クロム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、インジウムスズオキシドなどが挙げられる。 40

【0184】

電気伝導性粒子は、任意の適切な形状であってもよい。典型的な形状としては、不規則な形、顆粒、球状、楕円形、立方体、フレーク、フィラメント状などが挙げられる。電気伝導性粒子は、電気伝導性アース層が、過剰に不規則な外側表面を有さないようにするために、電気伝導性アース層の厚みよりも小さな粒径を有していてもよい。平均粒径が約10μmより小さいと、一般的に、乾燥したアース層の外側表面で、電気伝導性粒子の過剰な突出部を避けることができ、乾燥させたアース層のマトリックスを通して、粒子を比較的均一に分散させることができる。アース片で使用すべき伝導性粒子の濃度は、利用する特定の伝導性材料の導電性のような因子によって変わる。

【0185】

10

20

30

40

50

アース層は、厚みが、約 7 μm ~ 約 42 μm 、または約 14 μm ~ 約 27 μm であってもよい。

【 0186 】

SOF を、基板に画像を付与するためのシステム、または粘性液体インクを印刷するためのシステムに組み込んでもよい。このようなシステムは、例示的なシステムが光ベルトであってもよいことを記載する目的で、感光体の形態は、上述のように、光ベルトの代替品として他の形態であってもよいが、場合により SOF を含む感光体を含んでいてもよい（感光体の画像形成表面は、SOF を含んでいてもよい）。電気絶縁性のスペーサー層が、光ベルトの片方の表面に形成され、次いでパターン化されてもよく、これにより一連の島を形成し、これらが物理的に隔離されたセルを規定する。このようなパターン化されたスペーサー層が存在する場合、この層は、「ピクセル化されている」と呼ばれてもよい。電気絶縁性のスペーサー層を含む材料は、インクおよび計量システムが存在する状態で、物理的および化学的にロバスト性であり、横方向に電気的に隔離されていることといった複数の性質を有していてもよく、このような材料は、SOF であってもよい。横方向の電気的な隔離は、画像の現像が終了するのに必要な時間よりも長い間、電荷を維持しているべきである。

【 0187 】

光ベルトの候補物質のひとつは、SOF、またはレーザーでパターン化された光ポリマーに基づくグラビアである。このようなパターン化された光ポリマーに基づくグラビアを、硬化したポリマーの上の薄いダイアモンド状コーティングに用いてもよく、これにより、高解像度（12,000 ドット / インチより上）での画像の現像が容易になる。

【 0188 】

インク容器および計量システムによって、各セルについて制御された量のインクを与える。遮蔽されたコロナ帯電ユニット（「スコロトロン」）のような機構は、セルの中にインクを全面帯電させるために与えられる。光学的なアドレス指定システム（例えば、レーザラスター出力スキャナ（ROS））は、セルごとおよび列ごとにすべてのセルをラスター様式で光学的にアドレス指定するために存在していてもよい。移動する画像を受け入れるウェブのような基板に圧力を加えるために、バイアスをかけた伝導性インプレッションローラーを用いてもよい。放電したインクは、次のバルク帯電 / 選択的な放電 / 現像サイクルまでは系中にとどまっているが、画像を受け入れるウェブに画像を転写した後に、任意のセルに残っているインクを除去するために、任意要素のクリーニングステーションが与えられていてもよい。

【 0189 】

完全なシステムの一部を形成する可能性がある、さらなる要素としては、画像形成基板の供給源（例えば、シート紙）、画像を受け入れるウェブから基板にインクを転写し、それによって画像を現像する現像部分、インクを基板に対して定着し、蒸発させ、溶融するか、または他の方法で固定するための固定部分、望ましい画像が印刷され、固定された基板を受け入れるためのアウトフィード部分が挙げられる。それぞれの要素は任意要素であり、本開示の利点を与える装置に、これより少数の要素またはもっと少ない要素が含まれていてもよいことが理解されるであろう。さらに、上の記載は、紙基材の上に画像を作成してもよい装置について述べているが、本開示は、多くの他の形態の基板に画像を作成することを想定しており、実際に、本開示の顕著な利点は、現時点で許容されている現行システムよりもさまざまな種類の基板に画像を作成することが可能のことである。

【 0190 】

本明細書に開示した方法によれば、容器から出たインクを、ピクセル化された感光体のセルに入れる。計量システムは、各セル内のインクのレベルが比較的均一になるように、場合により、山部の上側表面よりも下になるように、過剰なインクを除去してもよい。計量システムは、Chowらに対する米国出願番号第 12/566,568 号および第 12/566,518 号に開示されているようなブレードまたはローラーが組み込まれてもよい。すべてのセルにおいて、例えば、スコロトロンを通過する場合、インクに全面帯電を

10

20

30

40

50

印加してもよい。このような実施形態では、電荷は陽電荷であってもよいが、極性は逆転していてもよい。

【0191】

印刷すべき画像に基づいて、個々のセルに光をあて、ピクセル化した感光体で画像を現像してもよい。いくつかの実施形態では、光ベルトの局所的な領域に光をあて、セル内のインク表面の電荷を散逸させてもよい。いくつかの実施形態では、光がグラビアセルを透過してもよく、光ベルトの感光体表面に入射してもよい。光ベルトの露光した領域は、伝導性であってもよく、この露光した領域と接触しているインクセルを放電してもよい。場合により、放電速度を高めるために、伝導性パッドによって、それぞれのインクセルを、グラビアセル壁の下にある感光体の縁部に接続してもよい。いくつかの実施形態では、インクの伝導性は、静電放電が比較的すばやくなるように、十分に高くてよい。いくつかの実施形態では、インクは、光学的なアドレス指定システムによって、光にあたっていない場合には帯電したままであってもよい。その後に印刷されるセル内のインクは、帯電したままであってもよく、一方、画像のないセルの中のインクは、電荷を保持していない。いくつかの実施形態では、ピクセル化した感光体の上で、望ましい画像を現像してもよいが、代替的な実施形態では、感光体の上で反転画像を現像してもよい。

10

【0192】

移動する画像を受け入れるウェブは、セル内のインクと非常に近い位置にあるが、物理的には接していないように、山部の上面と物理的に接触していてもよい。インプレッションローラーは、この点で2つの機能を発揮してもよい。第1に、画像を受け入れるウェブに圧力を加え、その後に山部に対して圧力を加えてもよい。第2に、インプレッションローラーを、静電電荷による引力で、帯電したインクが表面に向かって引き寄せられるようにバイアスしてもよい。この引力によって、インクがセルを出て、インクと帯電したインプレッションローラーとの間に配置されている画像を受け入れるウェブに対して引力が働いてもよい。一般的に、帯電していないインクは、静電力によって影響を受けずにインプレッションローラーに向かって動き、したがって、セルの中にとどまり、画像を受け入れるウェブの上に存在するインクにギャップが生じる場合がある。

20

【0193】

画像を受け入れるウェブの表面に塗布されたインクの個々の点は、1つ以上の種々の様式で大きさが制限されてもよい。第1に、セル内に容積が固定されたインクが存在していてもよい。これにより、画像を受け入れるウェブの表面内にて任意の分散物を限定してもよい。第2に、比較的粘度が高いインクを用いると、インクの点の大きさに影響を及ぼす場合がある。さらに、高粘度のインクは、画像を受け入れるウェブに塗布した後に、広がるのが限定される場合がある。第3に、画像を受け入れるウェブは、濡れていない材料（例えば、このような性質を有するように設計されたSOF）から作られてもよく、それによって、さらに、画像を受け入れるウェブの表面にインクが分散していくのも限定する場合がある。最後に、画像を受け入れるウェブは、山部の上側表面と物理的に接触していてもよい。この側壁は、セルだけで規定されているのではなく、画像を受け入れるウェブで横方向の形態でも規定されており、さらに、物理的に、画像を受け入れるウェブの表面にインクの分散物が制限されていてもよい。

30

【0194】

次いで、画像を受け入れるウェブ上で現像した画像を基板（例えば、シート紙または基板の他の形態）に塗布してもよい。さらなる工程である（1）現像のために基板を運ぶ工程、（2）この基板の上で画像を固定する工程、（3）最終的な印刷した基板を取り扱う工程も、場合により、この時点で行ってもよい。

40

【0195】

SOFを、ピクセル化した光伝導体を使用するデバイスに、印刷システムおよび印刷方法の一部として組み込んでもよい。このような実施形態では、既知のシステムおよび方法と比較した場合に、ピクセル化した光伝導体とは別に、SOFを含んでいてもよい特定の構成要素のために必要であるような部品の数が少なくなっている。また、静電近接印刷を

50

行う前に、多くの種々のものと比較して、洗浄の必要性が減っていてもよい。さらに、解像度をもっと高くすることが可能であり、高価なトナーインクを必要としなくてもよく、ベルトのアーキテクチャを用いてもよい。ベルトのアーキテクチャを用いて、長い現像ニップルを提供することができるため簡便であり、迅速な印刷またはもっと粘性のあるインクにとって望ましい。

【0196】

放電速度を高めるために、インクの下にあり、セルの中にある電極を短絡してもよい。例えば、このような配置を利用するマーキングプロセスは、キャリア（例えば、感光体のベルト部分）を含み、キャリアの上に、伝導層と、電荷発生層と、電荷移動層とが形成され、それぞれ、SOFを含んでいてもよい。移動層の上で電極を短絡してもよい。電気的に絶縁性のスペーサー層を、短絡した電極および転写層の任意の露光した領域の上に作成してもよい。スペーサー層をパターン化し、山部のアレイを作成してもよく、これにより、隔離されたセルを物理的に規定する。短絡した電極の少なくとも一部分をセルに露出させてもよい。

10

【0197】

インクは、伝導性インクであってもよく、隔離されたセル内に印加されてもよい。次いで、次いで、この構造を帯電させてもよい（伝導性インクが存在する場合、インクを同様に帯電してもよい）。この時点で、個々のセルを選択的に放電させることができるように光をあてるこことによって、電荷発生層の伝導性を変えてよい。この実施形態による放電は、インクと短絡した電極を介した導体との間に伝導経路を作り出すことによって行ってもよい。短絡した電極の役割は、例えば、帯電したインクと導体との間の電荷伝導を容易にし、促進することである（例えば、アースされていてもよい）。いくつかの実施形態では、これによってセル内のインクを選択的に放電してもよい。

20

【0198】

バイアスした基板を、上述の構造およびインクに適応してもよく、任意の存在する帯電したインクと、バイアスした基板との間の引力によって、帯電したインクが、基板に引き寄せられる。次いで、基板を外し、上述のように、現像した画像を基板に貼り付けた。

【0199】

SOFを、電子写真式印刷システムの一部であるシステムに組み込んでもよく（すなわち、SOFは、以下に列挙した1つ以上の成分に組み込まれていてもよく）、インク保持ユニットまたは機構、プランケットローラー、クリーニングブレード、プランケットローラークリーナー、速度コントローラー、画像形成ユニット、電場発生器を備えていてもよい。このようなシステムは、上の要素よりも多い要素を備えていてよく、少ない要素を備えていてもよい。上述の要素のいくつかは、任意要素であってもよい。

30

【0200】

インク保持ユニットまたは機構と、プランケットローラーとで、電子写真式印刷システムにおいて計量ユニットを形成していてもよい。インク保持機構は、従来のインク保持機構であってもよい。インク保持機構は、アニロックスローラーと、ドクターブレードと、コンテインメントブレードとを備えていてもよい。ドクターブレード、インク供給部、コンテインメントブレードといった要素の組み合わせは、チャンバーブレードシステムと呼ばれてもよい。

40

【0201】

SOFをアニロックスローラーに組み込んでもよい。このようなアニロックスローラーは、従来のアニロックスローラーに対応する構造を有していてもよく、複数の谷または溝（谷および山）を有するグラビアを有していてもよい。谷と山とでセルを形成する。谷は、インク供給部から得られたインクを入れるために用いられる。セルをインクで満たすことは、従来の技術（例えば、チャンバーブレードシステムまたはピックアップローラー）を用いて行ってもよい。従来の堅いコンテインメントブレードを用い、セル全体を満たしてもよく、またはほぼ全体（例えば、谷によって与えられる容積の90%）を満たしてもよい。ドクターブレードを用い、山部を洗浄し、従来のシステムのように任意のインク残

50

留分を拭き取ってもよい。アニロックスローラーを、第1の方向（例えば、反時計周り）に回転させるか、円形に移動させてもよい。

【0202】

プランケットローラー（SOFを含んでいてもよい）を回転させてアニロックスローラーとかみ合わせ、セルからインクを抜き取り、抽出するか、または引き出し、谷を部分的に充填する。完全に充填したセルまたはほぼ完全に充填したセルの中のインクを、プランケットローラーの表面に接着させる。プランケットローラーが回転するにつれて、接着したインクが引っ張り出され、完全に充填したセルまたはほぼ完全に充填したセルの中のインクの量が減ってもよい。谷の中にあるインクの容積または深さが、元々の充填したレベルのほぼ半分まで減ってもよい。プランケットローラーから抜き出され、抽出され、または引き出されるインクを、プランケットローラーブレードによって容器に集めてよい。容器に集めたインクをリサイクルし、インク供給部のインクとして再利用してもよい。プランケットローラーは、インクを計量し、引き出すために、新しい表面を使用することができるよう洗浄する必要がある場合がある。プランケットローラクリーナーを用い、プランケットローラーから出たインクを洗浄し、インクをインク供給部にリサイクルしてもよい。

10

【0203】

クリーニングブレードは、セルの山部の上側を洗浄し、山部の上側に残った任意のインク残渣を除去する。クリーニングブレードは、プランケットローラーをドクターモードまたはワイピングモードで作動させた次の位置に配置されていてもよい。クリーニングの後、セルの半分が洗浄されるまで、セルを洗浄してもよい。クリーニングブレードによって行う洗浄は、標準的なブレーディングモードを使用してもよい。

20

【0204】

画像形成ユニットをインク保持機構に接続し、洗浄したセルからのインクを用い、画像を作成してもよい。画像形成ユニットは、SOFを含有する感光体ドラムまたはベルトを備えていてもよく、アニロックスローラーに回転させてかみ合わせた感光体と、SOFを含んでいてもよい帯電画像作成器とが、感光体ドラムまたはベルトに接続しており、さらに、感光体ドラムまたはベルトが回転するにつれて画像を受け入れるために、感光体ドラムまたはベルトと接触しているか、またはほぼ接触している（近接している）基板を備えていてもよい。帯電画像作成器は、スコロトロンを用いて全面帯電した後、画像の形状になるように放電する走査レーザーまたは発光ダイオードバーアレイ、またはアドレス指示可能な小さな電荷エミッタのアレイ（例えば、イコノグラフィ）のような直接的な書き込みシステムを含む任意の既知の方法によって帯電画像を作成してもよい。

30

【0205】

望ましい性能を得るために、完全に満たしたセルまたはほぼ完全に満たしたセルから引き出されるインクの量を制御し、調整し、変えてよい。これを行うための多くの技術が存在するだろう。

【0206】

SOFは、異なる韌性を有していてもよい。韌性の違いは、セグメントおよび/またはリンクの選択、キャッピングユニットの導入、SOF中のキャッピング基の濃度を変えることによってもたらされてもよい。SOFの韌性を高めてもよく、SOFの韌性を弱めてもよい。

40

【0207】

韌性は、SOFの応力ひずみ曲線を測定することによって評価してもよい。この試験は、2つのクランプの間に、既知の寸法を有する犬用の骨に似た形状のSOF片を取り付け、片方は固定し、もう片方は動かすことによって行なう。動かすクランプには、既知の速度で力を加え（N/分）、これによって、膜に応力（力/面積）を生じさせる。この応力によって膜が伸び、ひずみに対する応力を比較したグラフを作成する。ヤング率（直線部分の勾配）、破断点（破壊時の応力およびひずみ）、韌性（曲線の積分値）を決定することができる。これらのデータから、膜の機械的な特徴を推察する。実施形態の目的のため

50

に、SOF間の機械的特性（韌性）の差は、それぞれの破断点によって示される。

【0208】

SOF膜（例えば、キャッピングされたSOF）の破断点（キャッピングされていないSOF組成物に対する）は、約1%～約85%、例えば、約5%～約25%低下してもよい。

【0209】

SOF膜（例えば、キャッピングされたSOF）の破断点（キャッピングされていないSOF組成物に対する）は、約1%～約400%、約20%～約200%、または約50%～約100%高まっていてもよい。

【0210】

印刷インクの「粘度」は、印刷作業の生産性および品質に及ぼす影響を高める場合がある。例えば、粘度は、種々の個々の性質から選択されてもよく、特定の印刷機、基板、印刷対象、速度などが可能な限り最適になるように調整してもよい。本明細書で使用する場合、用語「動的粘度」（ ）は、インクの流れに対する内部抵抗を指す。インクの粘度が高いほど、インクは流れにくくなり、膜に広がりにくくなる。動的粘度の測定単位は、Pa·s（パスカル秒）またはcP（センチポイズ）= 1 mPa·s（ミリパスカル秒）である。

【0211】

例示的なマーキング材料としては、トナー、インク、接着剤、表面仕上げ処理、保護コーティング、電気伝導性材料が挙げられる。例えば、適切なインクマーキング材料としては、オフセット印刷で用いられるような、非常に粘度の高いペースト状のインク（動的粘度 = 40～100 Pa·s）、凸版印刷で用いられるような、非常に粘度の高いペースト状のインク（動的粘度 = 50～150 Pa·s）；グラビア用液体インク（動的粘度 = 0.05～0.01 Pa·s）；動的粘度が低いインクジェットインク（ = 1～30 mPa·s）およびこれらの中間の粘度を有するインクが挙げられる。例えば、いくつかの実施形態では、マーキング材料は、粘性率が約100 cPより大きな液体インクであり、例えば、粘性率が約100 cP～約200,000 cPの液体インク、または、約1000 cPより大きなインク、例えば、約1000 cP～約150,000 cPのインクである。

【0212】

すべての比率は、他の意味であると示されていない限り、重量による。

【0213】

「パターン化」は、セグメントが連結している順序を指す。したがって、パターン化されたSOFは、セグメントAがセグメントBにのみ接続した組成物を包含し、逆に、セグメントBがセグメントAにのみ接続した組成物を含有する。さらに、たった1個のセグメント（いわゆるセグメントA）が存在するシステムが使用される場合、AはAとのみ反応することが意図されるため、これもパターン化されたものであろう。

【0214】

実施例1は、2個のビルディングブロック間をエーテル化によって接続する化学を促進するように成分を組み合わせた2型SOFの合成について記載している。酸触媒および加熱作用が存在する状態で、実施例1に記載した方法でSOFを得る。

【0215】

実施例1：2型SOF（作業A）液体を含有する反応混合物の調製。以下のものを混合した。ビルディングブロックであるベンゼン-1,4-ジメタノール[セグメント=p-キシリル；Fg=ヒドロキシリル(-OH)；(0.47g、3.4mmol)]、第2のビルディングブロックであるN4,N4,N4',N4'-テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン[セグメント=N4,N4,N4',N4'-テトラ-p-トリルビフェニル-4,4'-ジアミン；Fg=メトキシエーテル(-OCH₃)；(1.12g、1.7mmol)]、17.9gの1-メトキシ-2-プロパノール。この混合物を振り混ぜ、均一な溶液が得られるまで、60まで加熱し

10

20

30

40

50

た。室温まで冷却したら、溶液を $0.45 \mu\text{m}$ PTFE 膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒を p -トルエンスルホン酸の 10 wt\% 1 -メトキシ-2-プロパノール溶液 0.31 g として加え、液体を含む反応混合物を得た。

【0216】

(作業 B) 反応混合物を濡れた膜として堆積。 8 ml のギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化した (TiZr) MYLAR 商標 基板の反射側に塗布した。

【0217】

(作業 C) 濡れた膜を乾燥 SOF に変化させることを促進すること。濡れた層を支えている金属化した MYLAR 商標 基板を、あらかじめ 130°C まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲の SOF を得て、これを基板から 1 個の自立型 SOF として剥離してもよい。SOF の色は緑色であった。この SOF の一部分のフーリエ変換赤外スペクトルを図4に示している。

【0218】

実施例 1 で調製した SOF が、使用した分子ビルディングブロックに由来するセグメントを含み、SOF 内でパターン化されていることを示すために、3種類のコントロール実験を行った。つまり、実施例 1 の作業 A に記載されているのと同じ手順を用いて 3種類の液体反応混合物を調製したが、それぞれ、これら 3種類の配合物は、以下のように変更されていた。

【0219】

(コントロール反応混合物 1 ; 実施例 2) ビルディングブロックであるベンゼン-1,4-ジメタノールを含まなかった。

【0220】

(コントロール反応混合物 2 ; 実施例 3) ビルディングブロックである N_4, N_4, N_4', N_4' -テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミンを含まなかった。

【0221】

(コントロール反応混合物 3 ; 実施例 4) 触媒である p -トルエンスルホン酸を含まなかった。

【0222】

実施例 2 ~ 4 は、膜が得られなかった。その代わり、ビルディングブロックの沈殿した粒子が、基板に堆積した。

【0223】

それぞれの 3種類のコントロール反応混合物について、実施例 1 に概略を説明した作業 B および C を行った。しかし、すべての場合において、SOF は生成せず、単に、基板にビルディングブロックが析出した。これらの結果から、ビルディングブロックは、上に述べた処理条件ではビルディングブロック自体と反応することはできず、プロモーター (p -トルエンスルホン酸) が存在しない状態では、ビルディングブロックが反応することもできないという結果が得られた。したがって、実施例 1 に記載した活性は、ビルディングブロック(ベンゼン-1,4-ジメタノールおよび N_4, N_4, N_4', N_4' -テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン)が、互いに反応するように促進された場合にのみ反応することが可能な活性である。パターン化された SOF は、セグメントである p -キシリルおよび N_4, N_4, N_4', N_4' -テトラ- p -トリルビフェニル-4,4'-ジアミンが互いに接続した場合にのみ生じる。フーリエ変換赤外スペクトルを、SOF のコントロール実験の生成物(図 5)と比較すると、出発物質の $F\text{ g}$ が存在しない(特に、ベンゼン-1,4-ジメタノールに由来するヒドロキシリルバンドが存在しない)ことが示され、さらに、上述のようにセグメント間の接続性の進行をさらに支持するものである。また、SOF のスペクトルにヒドロキシリルバンドがまったく存在しないことは、非常に高い割合でパターン化されていることを示している。

10

20

30

40

50

【0224】

実施例6：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックである1, 6-n-ヘキサンジオール [セグメント=n-ヘキシル；Fg=ヒドロキシル(-OH)；(0.21g、1.8mmol)] および第2のビルディングブロックであるN4, N4, N4', N4' - テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4, 4' - ディアミン [セグメント=N4, N4, N4', N4' - テトラ-p-トリルビフェニル-4, 4' - ディアミン；Fg=メトキシエーテル(-OCH₃)；(0.58g、0.87mmol)]、8.95gの1-メトキシ-2-プロパノール。この混合物を振り混ぜ、均一な溶液が得られるまで、60まで加熱した。室温まで冷却したら、溶液を0.45μm PTFE膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の10wt%1-メトキシ-2-プロパノール溶液0.16gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。（作業B）20m¹のギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化した(TiZr)MYLAR^{商標}基板の反射側に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている金属化したMYLAR^{商標}基板を、あらかじめ130まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約4~5μmの範囲のSOFを得て、これを基板から1個の自立型SOFとして剥離してもよい。SOFの色は緑色であった。このSOFの一部分のフーリエ変換赤外スペクトルを図6に示している。

【0225】

実施例9：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックである4, 4' - (シクロヘキサン1, 1 - ディール)ジフェノール [セグメント=4, 4' - (シクロヘキサン1, 1 - ディール)ジフェニル；Fg=ヒドロキシル(-OH)；(0.97g、6mmol)]、第2のビルディングブロックであるN4, N4, N4', N4' - テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4, 4' - ディアミン [セグメント=N4, N4, N4', N4' - テトラ-p-トリルビフェニル-4, 4' - ディアミン；Fg=メトキシエーテル(-OCH₃)；(1.21g、1.8mmol)]、7.51gの1, 4 - ディオキサン。この混合物を振り混ぜ、均一な溶液が得られるまで、60まで加熱した。室温まで冷却したら、溶液を0.45μm PTFE膜で濾過した。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の10wt%1, 4 - ディオキサン溶液0.22gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。（作業B）10m¹のギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化した(TiZr)MYLAR^{商標}基板の反射側に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている金属化したMYLAR^{商標}基板を、あらかじめ130まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約12~20μmの範囲のSOFを得て、これを基板から1個の膜として剥離してもよい。SOFの色は緑色であった。このSOFの一部分のフーリエ変換赤外スペクトルを図7に示している。

【0226】

実施例26：1型SOF（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックである4, 4', 4" - ニトリロトリス(ベンゼン-4, 1 - ディール)トリメタノール [セグメント=(4, 4', 4" - ニトリロトリス(ベンゼン-4, 1 - ディール)トリメチル)；Fg=アルコール(-OH)；(1.48g、4.4mmol)]、8.3gの1, 4 - ディオキサン。この混合物を振り混ぜ、均一な溶液が得られるまで、60まで加熱した。室温まで冷却したら、溶液を0.45μm PTFE膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の10wt%1, 4 - ディオキサン溶液0.15gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。（作業B）15m¹のギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化した(TiZr)MYLAR^{商標}基板の反射側に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている金属化したMYLAR^{商標}基板を、あらかじめ130まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約6

~15 μmの範囲のSOFを得て、これを基板から1個の自立膜として剥離してもよい。SOFの色は緑色であった。この膜のフーリエ変換赤外スペクトルを図8に示している。二次元X線散乱データを図14に示している。図14からわかるように、バックグラウンドより上のシグナルは存在せず、このことは、任意の検出可能な周期を有する規則的な分子が存在しないことを示している。

【0227】

実施例30：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックであるテレタルアルデヒド [セグメント=ベンゼン；Fg=アルデヒド(-CHO)；(0.18g、1.3mmol)]、第2のビルディングブロックであるトリス(4-アミノフェニル)アミン [セグメント=トリフェニルアミン；Fg=アミン(-NH₂)；(0.26g、0.89mmol)]、2.5gのテトラヒドロフラン。均一溶液が得られるまで、この混合物を振り混ぜる。室温まで冷却したら、溶液を0.45 μm PTFE膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の10wt%1-テトラヒドロフラン溶液0.045gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。（作業B）5mlのギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化した(TiZr)MYLAR^{商標}基板の反射側に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている金属化したMYLAR^{商標}基板を、あらかじめ120まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約6 μmの範囲のSOFを得て、これを基板から1個の自立膜として剥離してもよい。SOFの色は赤色から橙色であった。この膜のフーリエ変換赤外スペクトルを図9に示している。

【0228】

実施例31：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックである4,4',4'''-トリロトリベンズアルデヒド [セグメント=トリフェニルアミン；Fg=アルデヒド(-CHO)；(0.16g、0.4mmol)]、第2のビルディングブロックであるトリス(4-アミノフェニル)アミン [セグメント=トリフェニルアミン；Fg=アミン(-NH₂)；(0.14g、0.4mmol)]、1.9gのテトラヒドロフラン。均一溶液が得られるまで、混合物を振り混ぜた。室温まで冷却したら、溶液を0.45 μm PTFE膜で濾過する。（作業B）5mlのギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化した(TiZr)MYLAR^{商標}基板の反射側に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている金属化したMYLAR^{商標}基板を、あらかじめ120まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約6 μmの範囲のSOFを得て、これを基板から1個の自立膜として剥離してもよい。SOFの色は赤色であった。この膜のフーリエ変換赤外スペクトルを図10に示している。

【0229】

実施例36：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックであるトリス-[(-ヒドロキシメチル)-フェニル]-アミン [セグメント=トリ-(p-トリル)-アミン；Fg=ヒドロキシ(-OH)；5.12g]；添加剤であるCymel303(55mg)およびSiliclean3700(210mg)、触媒であるNacure XP-357(267mg)、1-メトキシ-2-プロパノール(13.27g)。この混合物をローリングウェーブ式回転機で10分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、55で65分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を1 μm PTFE膜で濾過した。（作業B）反応混合物を、カップコーティング(Tsukage coating)を用い、引っ張り速度240mm/分で市販の30mmドラム感光体に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ140まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業から、厚みが約6.9 μmのSOFを得た。図11は、このSOFオーバーコート層の光伝導性をあらわす光放電曲線(PIDC)である(75msでの電圧(露光して測定する))。

【0230】

実施例37：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックであるトリス-[（4-ヒドロキシメチル）-フェニル]-アミン[セグメント=トリ-（p-トリル）-アミン；Fg=ヒドロキシ（-OH）；4.65g]；添加剤であるCymel303（49mg）およびSilclean 3700（205mg）、触媒であるNacure XP-357（254mg）、1-メトキシ-2-プロパノール（12.25g）。この混合物をローリングウェーブ式回転機で10分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、55で65分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を1μm PTFE膜で濾過した。ポリエチレンワックス分散物（平均粒径=5.5マイクロメートル、i-プロピルアルコール中、固体分40%、613mg）を反応混合物に加え、これを10分間超音波処理し、回転機で30分間混合した。（作業B）この反応混合物を、カップコーティング（Tsuikiage coating）を用い、引っ張り速度240mm/分で市販の30mmドラム感光体に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ140まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業から、SOFにワックス粒子が均一に組み込まれた、厚みが約6.9μmの膜を得た。図12は、このSOFオーバーコート層の光伝導性をあらわす光放電曲線（PIDC）である（75msでの電圧（露光して測定する））。

【0231】

実施例38：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックであるN,N,N',N'-テトラキス-[（4-ヒドロキシメチル）フェニル]-ビフェニル-4,4'-ジアミン[セグメント=N,N,N',N'-テトラ-（p-トリル）ビフェニル-4,4'-ジアミン；Fg=ヒドロキシ（-OH）；3.36g]、ビルディングブロックであるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-（3-ヒドロキシフェニル）-ビフェニル-4,4'-ジアミン[セグメント=N,N,N',N'-テトラフェニル-ビフェニル-4,4'-ジアミン；Fg=ヒドロキシル（-OH）；5.56g]；添加剤であるCymel303（480mg）およびSilclean 3700（383mg）、触媒であるNacure XP-357（480mg）、1-メトキシ-2-プロパノール（33.24g）。この混合物をローリングウェーブ式回転機で10分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、55で65分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を1μm PTFE膜で濾過した。（作業B）この反応混合物を、カップコーティング（Tsuikiage coating）を用い、引っ張り速度485mm/分で市販の30mmドラム感光体に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ140まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業から、厚みが6.0~6.2μmの膜を得た。図13は、このSOFオーバーコート層の光伝導性をあらわす光放電曲線（PIDC）である（75msでの電圧（露光して測定する））。

【0232】

実施例49：（作業A）反応混合物を含む液体を調製する試み。以下のものを混合した。ビルディングブロックであるトリス-[（4-ヒドロキシメチル）-フェニル]-アミン[セグメント=トリ-（p-トリル）-アミン；Fg=ヒドロキシ（-OH）；5.12g]；添加剤であるCymel303（55mg）、Silclean 3700（210mg）、1-メトキシ-2-プロパノール（13.27g）。分子ビルディングブロックを完全に溶解する試みにおいて、この混合物を65分かけて55まで加熱した。しかし、完全には溶解しなかった。触媒であるNacure XP-357（267mg）を加え、不均一な混合物をローリングウェーブ式回転機でさらに10分間混合した。この例では、加熱工程の後に触媒を加えた。溶解していない分子ビルディングブロックの量があるため、コーティング前に溶液を濾過しなかった。（作業B）反応混合物を濡れた膜として堆積。反応混合物を、カップコーティング（Tsuikiage coating）を用い、引っ張り速度240mm/分で市販の30mmドラム感光体に塗布した。（作業C）濡

10

20

30

40

50

れた膜から乾燥膜への変化を促進。濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ 140 まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40 分間放置して加熱した。これらの作業から、均一な膜は得られなかった。粒子を含む不均一な膜が生成した領域と、まったく膜を形成しない他の領域とが存在していた。

【0233】

実施例 50：(作業 A) 以下のものを混合した。ビルディングブロックである triis - [(4 - ヒドロキシメチル) - フェニル] - アミン [セグメント = トリ - (p - トリル) - アミン; Fg = ヒドロキシ (-OH); 5.12 g]; 添加剤である Cymel 303 (55 mg) および Silclean 3700 (210 mg)、触媒である Nacure XP - 357 (267 mg)、1 - メトキシ - 2 - プロパノール (13.27 g)。この混合物をローリングウェーブ式回転機で 10 分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、65 で 55 分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を 1 μm PTFE 膜で濾過した。反応混合物の粘度が、加熱工程後に増加した(加熱前後の溶液の粘度は測定していなかった)ことを注記しておく。(作業 B) 反応混合物を、カップコーティング (Tsukiage coating) を用い、引っ張り速度 240 mm / 分で市販の 30 mm ドラム感光体に塗布した。(作業 C) 濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ 140 まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40 分間放置して加熱した。これらの作業から、厚みが約 6.9 μm の SOF を得た。

【0234】

実施例 51：(作業 A) 以下のものを混合した。ビルディングブロックである N, N, N', N' - テトラキス - [(4 - ヒドロキシメチル) フェニル] - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン [セグメント = N, N, N', N' - テトラ - (p - トリル) ビフェニル - 4, 4' - ジアミン; Fg = ヒドロキシ (-OH); 1.84 g]、ビルディングブロックである 3, 3' - (4, 4' - (ビフェニル - 4 - イルアザンジイル) ビス (4, 1 - フェニレン)) ジプロパン - 1 - オール [セグメント = 3, 3' - (4, 4' - (ビフェニル - 4 - イルアザンジイル) ビス (4, 1 - フェニレン)) ジプロピル; Fg = ヒドロキシ (-OH); (2.41 g))])])])])、触媒である p - トルエンスルホン酸 (10 wt % ドワノール溶液、460 mg)、1 - メトキシ - 2 - プロパノール (16.9 g - 50 ppm の DC 510 を含有)。この混合物をローリングウェーブ式回転機で 5 分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、70 で 30 分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を 1 μm PTFE 膜で濾過した。(作業 B) この反応混合物を、Hirano ウェブコーティングを用いて製品をコーティングしたウェブ感光体に塗布した。シリングポンプの速度：4.5 mL / 分。(作業 C) 濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ 130 まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に 1.5 m / 分の速度で 2 分間供給した。これらの作業によって、厚みが 2.1 マイクロメートルの SOF オーバーコート層を感光体の上に与えた。

【0235】

実施例 52：(作業 A) 以下のものを混合した。ビルディングブロックである N, N, N', N' - テトラキス - [(4 - ヒドロキシメチル) フェニル] - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン [セグメント = N, N, N', N' - テトラ - (p - トリル) ビフェニル - 4, 4' - ジアミン; Fg = ヒドロキシ (-OH); 5.0 g]、ビルディングブロックであるベンゼンジメタノール [セグメント = p - キシリル; Fg = ヒドロキシリル (-OH); 2.32 g]、触媒である p - トルエンスルホン酸 (10 wt % ドワノール溶液、720 mg)、1 - メトキシ - 2 - プロパノール (22.5 g - 50 ppm の DC 510 を含有)。この混合物をローリングウェーブ式回転機で 5 分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、40 で 5 分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を 1 μm PTFE 膜で濾過した。(作業 B) この反応混合物を、Hirano ウェブコーティングを用いて製品をコーティングした製品ウェブ感光体に塗布した。シリングポンプの速度：5 mL / 分。(作業 C) 濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらか

じめ 130 まで加熱しておいた能動的に排氣する乾燥機に 1.5 m / 分の速度で 2 分間供給した。これらの作業によって、厚みが 2.2 マイクロメートルの S O F オーバーコート層を感光体の上に与えた。

【 0236 】

(実施例 53 : (作業 A) 以下のものを混合した。ビルディングブロックである N , N , N ' , N ' - テトラキス - [(4 - ヒドロキシメチル) フェニル] - ビフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン [セグメント = N , N , N ' , N ' - テトラ - (p - トリル) ビフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン ; F g = ヒドロキシ (- OH) ; 5.0 g] 、ビルディングブロックであるベンゼンジメタノール [セグメント = p - キシリル ; F g - ヒドロキシル (- OH) ; 2.32 g] 、触媒である p - トルエンスルホン酸 (10 wt % ドワノール溶液、 10 720 mg) 、 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (22.5 g - 50 ppm の DC 510 を含有) 。この混合物をローリングウェーブ式回転機で 5 分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、 40 で 5 分間加熱した。この混合物を回転機にいれておき、室温まで冷却した。溶液を 1 μm P T F E 膜で濾過した。(作業 B) この反応混合物を、 H ir a n o ウェブコーティング機を用いて製品をコーティングした製品ウェブ感光体に塗布した。シリジポンプの速度 : 10 mL / 分。(作業 C) 濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ 130 まで加熱しておいた能動的に排氣する乾燥機に 1.5 m / 分の速度で 2 分間供給した。これらの作業によって、厚みが 4.3 マイクロメートルの S O F オーバーコート層を感光体の上に与えた。

【 0237 】

5 種類の感光体サンプルは、 2 種類が S O F オーバーコート層を有しており、 1 種類が H P インジゴ感光体を有しており、 1 種類が P A C S O を含む T i g i r s 感光体を有しており、 K o c e r a - S i 感光体に黄色いスポットを乗せ、フレキソ黄色インク、增量剤、希釈剤を用いて擦った。 S O F でオーバーコーティングされた感光体サンプルは、インクおよび增量剤に 72 時間接触させた後でも、観察可能な損傷はみられなかった。 H P インジゴ感光体、 P A C S O を含む T i g i r s 感光体、 K o c e r a - S i 感光体は、すべてかなり損傷しており、不可逆的な物理的損傷、変色、それぞれの感光体のスポットを乗せた部分で摩耗を示していた。

【 0238 】

粘度 1000 c p を有し、印刷速度が 0.4 m / 秒の半分量の U V フレキソインクおよび半分量の增量剤から作られた画像を、 S O F でオーバーコーティングされた感光体の上で現像した。この粘度は、インクジェットで印刷することができる粘度よりも数桁大きい。 20 ピクセルドットを作成した (600 dpi ROS を用い、感光体に画像を作成した) 。 S O F でオーバーコーティングされた感光体は、 50 回の試験終了後でも認識可能な摩耗の徴候はなく、ある場合には、数百回の試験終了後でも認識可能な摩耗の徴候はなかった。 H P インジゴ感光体、 P A C S O を含む T i g i r s 感光体、 K o c e r a - S i 感光体は、ほんの 10 ~ 20 回の印刷試験を終えた後に、かなりの摩耗がみられた。 S O F でオーバーコーティングされた感光体を、洗浄溶液 (イソプロピルアルコール) で何回も洗浄したが、物理的な損傷はみられなかった。これらの結果は、バックグラウンド印刷のあり得る原因として感光体の損傷を除外するために重要である。

【 0239 】

実施例 54 : (作業 A) 以下のものを混合した。ビルディングブロックである 4 , 4 , 4 ' , 4 ' - ニトリロトリス (ベンゼン - 4 , 1 - ジイル) トリメタノール [セグメント = (4 , 4 ' , 4 ' - ニトリロトリス (ベンゼン - 4 , 1 - ジイル) トリメチル) ; F g = アルコール (- OH) ; (1.48 g 、 4.4 mmol)] 、水 0.5 g 、 1 , 4 - ジオキサン 7.8 g 。この混合物を振り混ぜ、均一な溶液が得られるまで、 60 まで加熱した。室温まで冷却したら、溶液を 0.45 μm P T F E 膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒を p - トルエンスルホン酸の 10 wt % 1 , 4 - ジオキサン溶液 0.15 g として加え、液体を含む反応混合物を得た。(作業 B) 15 ml のギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、金属化し 40 50

た (TiZr) MYLAR 商標 基板の反射側に塗布した。(作業C) 濡れた層を支えている金属化したMYLAR 商標 基板を、あらかじめ130 ℃まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが約4~10 μmの範囲のSOFを得て、これを基板から1個の自立膜として剥離してもよい。SOFの色は緑色であった。二次元X線散乱データを図14に示している。図14からわかるように、2 ℏは、約17.8であり、dは約4.97オングストロームであり、このことは、SOFが、約0.5nmの周期を有する規則的な分子を有することを示す。

【0240】

実施例55：(作業A)以下のものを混合した。ビルディングブロックである4-ヒドロキシベンジルアルコール[セグメント=トルエン；Fg=ヒドロキシル(-OH)；(0.0272g、0.22mmol)]、第2のビルディングブロックであるN4,N4',N4',N4'-テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン[セグメント=N4,N4,N4',N4'-テトラ-p-トリルビフェニル-4,4'-ジアミン；Fg=メトキシエーテル(-OCH3)；(0.0728g、0.11mmol)]、0.88gの1-メトキシ-2-プロパノール、シルクリーンの10wt%1-メトキシ-2-プロパノール溶液0.01g。この混合物を振り混ぜ、均一溶液が得られるまで、55 ℃まで加熱する。室温まで冷却したら、溶液を0.45 μm

PTFE膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の10wt%1-メトキシ-2-プロパノール溶液0.01gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。(作業B) 5mlのギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、アルミニウム基板に塗布した。(作業C) 濡れた層を支えているアルミニウム基板を、あらかじめ140 ℃まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。

【0241】

実施例56：(作業A)以下のものを混合した。ビルディングブロックである4-(ヒドロキシメチル)安息香酸[セグメント=4-メチルベンズアルデヒド；Fg=ヒドロキシル(-OH)；(0.0314g、0.206mmol)]、第2のビルディングブロックであるN4,N4,N4',N4'-テトラキス(4-(メトキシメチル)フェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン[セグメント=N4,N4,N4',N4'-テトラ-p-トリルビフェニル-4,4'-ジアミン；Fg=メトキシエーテル(-OCH3)；(0.0686g、0.103mmol)]、0.88gの1-メトキシ-2-プロパノール、シルクリーンの10wt%1-メトキシ-2-プロパノール溶液0.01g。この混合物を振り混ぜ、均一溶液が得られるまで、55 ℃まで加熱する。室温まで冷却したら、溶液を0.45 μm PTFE膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の10wt%1-メトキシ-2-プロパノール溶液0.01gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。(作業B) 5mlのギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、アルミニウム基板に塗布した。(作業C) 濡れた層を支えているアルミニウム基板支持体を、あらかじめ140 ℃まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。

【0242】

参考実施例57：(作業A)以下のものを混合した。ビルディングブロックである1,4-ジアミノベンゼン[セグメント=ベンゼン；Fg=アミン(-NH2)；(0.14g、1.3mmol)]、第2のビルディングブロックである1,3,5-トリホルミルベンゼン[セグメント=ベンゼン；Fg=アルデヒド(-CHO)；(0.144g、0.89mmol)]、2.8gのNMP。均一溶液が得られるまで、この混合物を振り混ぜる。室温まで冷却したら、溶液を0.45 μm PTFE膜で濾過する。濾過した溶液に、酸触媒をp-トルエンスルホン酸の2.5wt%NMP 0.02gとして加え、液体を含む反応混合物を得た。(作業B) 反応混合物を、速度を変えることが可能なスピンドローラーの回転ユニットに取り付けた石英プレートに、100RPMで30分間回転させ、

10

20

30

40

50

塗布した。（作業C）濡れた層を支えている石英プレートを、あらかじめ180まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、120分間放置して加熱した。これらの作業によって、厚みが400nmの黄色の膜が得られ、これを水に浸し、基板から剥離することができる。

【0243】

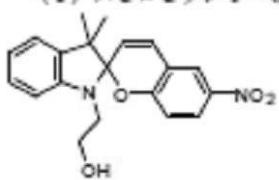
実施例58：実施例1に記載したプロセスおよびビルディングブロックに関し、コンポジットSOFを調製した。これらの場合、使用した溶媒はジオキサンであった。すべてのSOFを調製し、20mlのバードバーを用い、濡れた層を堆積させ、この濡れた層の変化を130で40分間促進させることによって、金属化したMYLAR基板に、反応混合物中の合計固形保持率30%、第2の成分からの固形保持率が10%になるように塗布した。濡れた層からSOFを形成する変化を促進させる前に、第2の成分を反応混合物に含めることによって、第2の成分を導入した。6種類の異なるコンポジットSOFを製造し、それぞれ異なる第2の成分を含んでいた：コンポジットSOF1は、正孔移動分子（N4,N4'-ジフェニル-N4,N4'-ジ-m-トリル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン）を含み、コンポジットSOF2は、ポリマー（ポリスチレン）を含み、コンポジットSOF3は、ナノ粒子（C60 Buckminsterフラー-レン）を含み、コンポジットSOF4は、有機低分子（ビフェニル）を含み、コンポジットSOF5は、金属粒子（銅微粉末）を含み、コンポジットSOF6は、電子受容体（キノン）を含む。いくつかの第2の成分は、反応混合物に可溶性であり、いくつかは反応混合物に分散した（可溶性ではなかった）。製造した6種類のコンポジットSOFは、実質的にピンホールのないSOFであり、コンポジット材料がSOFに組み込まれていた。いくつかの場合（例えば、銅微粉末コンポジットSOF）の場合、第2の成分（ドーパント）の分散物は、目でみて明らかであった。これらのSOFの厚みは、15~25マイクロメートルの範囲であった。

【0244】

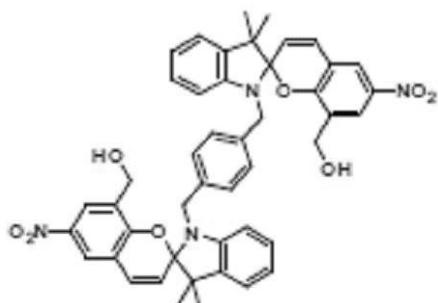
実施例59：（作業A）液体を含む反応混合物の調製：以下のものを混合した。SOFビルディングブロックであるトリス-（4-ヒドロキシメチル）トリフェニルアミン[セグメント=トリフェニルアミン；Fg=ヒドロキシ（-OH）；0.200g]；フォトクロミック分子1~5（以下を参照）（0.02g）、触媒であるp-トルエンスルホン酸（0.01g）；1-メトキシ-2-プロパノール（0.760g）。この混合物をローリングウェーブ式回転機で10分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、55で5分間加熱した。この溶液を1μm PTFE膜で濾過した。（作業B）反応混合物を濡れた膜として堆積。5mlのギャップを有するバードバーを取り付けた等速ドローダウン式コーティング機を用い、反応混合物を、3mlのMYLAR基板に塗布した。（作業C）濡れた膜から乾燥SOFへの変化を促進。濡れた層を支えているMylarシートを、あらかじめ120まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、5分間放置して加熱した。これらの作業から、厚みが3~5μmの膜を得た。以下のフォトクロミック分子をSOFに組み込んだ。

【化16】

(1) スピロビラン1-OH (機能性SOFをキャッピングしたビルディングブロック)



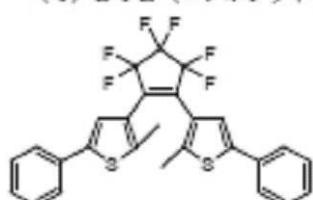
(2) ビススピロビラン2-OH (機能性SOFビルディングブロック)



10

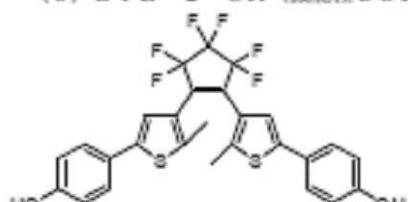
(3) スピロオキサジン (コンポジットSOF)

(4) DTE (コンポジットSOF)



20

(5) DTE 2-OH (機能性SOFビルディングブロック)



30

【0245】

すべての配合物は、実質的にピンホールのない膜を形成したが、表2（以下）からわかるように、フォトクロミック分子（4）および（5）が最もよい性能を発揮した。

【表2】

表2：書き込み／消去の試験結果

フォトクロミック分子	合成した色	365 nmで6秒書き込んだ後の色	消去？
SOFのみ	明るい黄色	n/a	n/a
(4) DTE (コンポジットSOF)	明るい黄色	暗い紫色	YES
(5) DTE 2-OH (機能性SOFビルディングブロック)	明るい緑色	暗い紫色	YES

40

【0246】

分子（4）および（5）を用いたフォトクロミックSOFのUV-可視光スペクトルは、明らかに、フォトクロミックSOF膜の着色能（UVAで書き込んだ後、約600 nmに中心がある広範囲の吸収が存在）、および消去能を示している（可視光で消去すると、約600 nmの吸収が消失）。フォトクロミック応答は、書き込み／消去速度および画像のコントラストという観点で、ポリマーマトリックス系と匹敵するものであった。このこ

50

とは、SOF膜が、これらのDTE型のフォトクロミック材料の性能に影響を与えないことを示している。

【0247】

化学薬品 / 環境 / 機械力に対する安定性を試験するために、フォトクロミックSOFをアセトン中に15分間置いた。実験による観察結果を以下の表(表3)に詳細に示す。分子(5)を含むフォトクロミックSOFは、膜の一体性およびフォトクロミック挙動を完全に保存している。分子(4)を含むフォトクロミックSOFは、フォトクロミック成分がしみ出し、その結果、フォトクロミック活性が失われる。

【0248】

【表3】

10

表3:アセトン試験の観察結果

サンプル	アセトンストレス試験の前の光学密度	アセトンストレス試験後の光学密度	アセトンストレス試験後の性能
(4) DTE (コンポジットSOF)	0.69	0.14	SOFは、大部分が完全性を保っている (ある程度膨潤し、軟化しているのが観察された) フォトクロミック分子は、アセトンにしみ出す SOFは、もはや書き込み可能ではない
(5) DTE 2-OH(機能性SOFビルディングブロック)	0.83	0.91	SOFは、完全性を保っている フォトクロミック分子のしみ出しは観察されなかった。 SOFは、優れた書き込み性能を有している

【0249】

分子(5)を含むフォトクロミックSOFをアセトンに入れ、5分間超音波処理した。これは、ポリマーフォトクロミック系は耐えられないであろう厳しい試験である。溶媒を除去した後、分子(5)を含むフォトクロミックSOFは、本質的に、SOFの完全性を保っており、UV LEDデバイスにさらされた場合とほぼ同じレベル書き込んでいる(すなわち、フォトクロミック活性は保存されている)。SOF構造に化学結合しているフォトクロミック分子(5)から誘導されるフォトクロミックSOFは、SOFからしみ出さず、厳しい化学薬品(アセトン溶媒)に耐えることができ、機械的(超音波)によるストレスにも耐えることができる。

20

【0250】

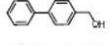
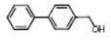
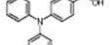
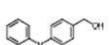
実施例60: (作業A)以下のものを混合した。ビルディングブロックであるN, N, N', N' - テトラキス - [(4 - ヒドロキシメチル)フェニル] - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン [セグメント=N, N, N', N' - テトラ - (p - トリル)ビフェニル - 4, 4' - ジアミン; Fg=ヒドロキシ(-OH); 表4に列挙した量で]、表4に示されているようなキャッピングユニット; 添加剤であるSilclean 3700、触媒であるNacure XP-357およびドワノール。この混合物をローリングウェーブ式回転機で10分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、65で60分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を1 μm PTFE膜で濾過した。(作業B)反応混合物をアルミニウム基板に塗布した。(作業C)濡れた層を支えているアルミニウム基板を、あらかじめ140まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業から、4~10 μmの厚みを有する膜を得た。

30

40

【表4-1】

表4: キヤッピングされたSOF配合物

試験番号	ビルディングブロック1	キヤッピングユニット	添加剤	溶媒	触媒	ギヤップ	注記
1	N, N, N', N' -テトラキス-[[(4-ヒドロキ シメチル) フェニ ル]-ビフェニル -4, 4' -ジア ミン	 ビフェニル-4-メ タノール	Silclean 3700	ドワノー ル	2 % Nacure XP357	10m i1	キヤッ ピング ユニッ ト:ビル ディングブロ ックの モル比 1. 5
質量 (g)	0.3474	0.0526	0.0200	1.5600	0.02		
2	N, N, N', N' -テトラキス-[[(4-ヒドロキ シメチル) フェニ ル]-ビフェニル -4, 4' -ジア ミン	 ビフェニル-4-メ タノール	Silclean 3700	ドワノー ル	2 % Nacure XP357	10m i1	キヤッ ピング ユニッ ト:ビル ディングブロ ックの モル比 0. 5
質量 (g)	0.2751	0.1249	0.0200	1.5600	0.02		
3	N, N, N', N' -テトラキス-[[(4-ヒドロキ シメチル) フェニ ル]-ビフェニル -4, 4' -ジア ミン	 (4-(ジフェニル アミノ) フェニル) メタノール	Silclean 3700	ドワノー ル	2 % Nacure XP357	10m i1	キヤッ ピング ユニッ ト:ビル ディングブロ ックの モル比 1. 5
質量 (g)	0.3262	0.0738	0.0200	1.5600	0.02		
4	N, N, N', N' -テトラキス-[[(4-ヒドロキ シメチル) フェニ ル]-ビフェニル -4, 4' -ジア ミン	 (4-(ジフェニル アミノ) フェニル) メタノール	Silclean 3700	ドワノー ル	2 % Nacure XP357	10m i1	キヤッ ピング ユニッ ト:ビル ディングブロ ックの モル比

10

20

30

【表4-2】

質量 (g)					0.02	0. 5	10
	0.2383	0.1617	0.0200	1.5600			
5	N, N, N', N'-テトラキス-[(4-ヒドロキシメチル) フェニル] -ビフェニル-4, 4' -ジアミン 0.3295	 トリフェニルメタノール 0.0705	Silclean 3700	ドワノール	2 % Nacure XP357	10m il	キャップ ピング ユニット:ビル ディングブロ ックの モル比 1. 5
			0.0200	1.5600	0.02		
6	N, N, N', N'-テトラキス-[(4-ヒドロキシメチル) フェニル] -ビフェニル-4, 4' -ジアミン 0.2437	 トリフェニルメタノール 0.1563	Silclean 3700	ドワノール	2 % Nacure XP357	10m il	キャップ ピング ユニット:ビル ディングブロ ックの モル比 0. 5
			0.0200	1.5600	0.02		
7	N, N, N', N'-テトラキス-[(4-ヒドロキシメチル) フェニル] -ビフェニル-4, 4' -ジアミン 0.3519	 アダマンタン-1-メタノール 0.0481	Silclean 3700	ドワノール	2 % Nacure XP357	10m il	キャップ ピング ユニット:ビル ディングブロ ックの モル比 0. 5
			0.0200	1.5600	0.02		
8	N, N, N', N'-テトラキス-[(4-ヒドロキシメチル) フェニル] -ビフェニル-4, 4' -ジアミン 0.3635	 4-メチルベンジルアルコール 0.0365	Silclean 3700	ドワノール	2 % Nacure XP357	10m il	キャップ ピング ユニット:ビル ディングブロ ックの モル比 0. 5
			0.0200	1.5600	0.02		

【表4-3】

9	N, N, N', N'-テトラキス-[(4-ヒドロキシメチル) フェニル] -ビフェニル-4, 4' -ジアミン 0.3262	 3-(フェニル(p-トトリル)アミノ)フェノール 0.0738	Silclean	ドワノール	2 % Nacure XP357	10m il	キャップ ピング ユニット:ビル ディングブロ ックの モル比 0. 5	40
			3700	0.0200	1.5600	0.02		

【0251】

上述のすべての配合物は、眼で観察して、ピンホールのないSOFが得られていた。SOFのFT-IR分光法は、膜で検出された-OH基が、大きく弱まっているか、または完全に失われているため、THM-TBDビルディングブロックとキャップピングユニットとの結合はうまくいっており、効率的であることを示していた。

【0252】

キャッピングされたSOFの熱安定性は、キャッピングユニットを含まないTHM-TBD-SOFに匹敵していた。400までは分解はみられず、このことは、高度に結合した材料であるという指標である。

【0253】

膜の機械特性は、キャッピング基を導入することによって大きく影響を受けた。自立型の膜で、応力-ひずみデータを集めることによって、キャッピングされたSOF膜の機械特性を評価した。一般的に、キャッピングユニットを含むSOF膜は、韌性が大きく、THM-TBDのみから構築された純粋なSOF膜よりも線形応力-ひずみ曲線が小さかった。この機械データは、キャッピングユニットをSOFに入れることによって得られる微視的なレベルでの変化が、膜の巨視的なレベルに直接影響を及ぼしていることを明らかに示している。

【0254】

実施例61：（作業A）以下のものを混合した。ビルディングブロックであるN,N,N',N'-テトラキス-[（4-ヒドロキシメチル）フェニル]-ビフェニル-4,4'-ジアミン[セグメント=N,N,N',N'-テトラ-(p-トリル)ビフェニル-4,4'-ジアミン；Fg=ヒドロキシ(-OH)；表5～8に列挙した量で]、キャッピングユニット、添加剤であるSiliclean 3700、触媒であるNacure XP-357、ドワノール（表3～6に示されるように）。この混合物をローリングウェーブ式回転機で10分間混合し、次いで、均一溶液が得られるまで、65で60分間加熱した。この混合物を回転機に入れ、室温まで冷却した。この溶液を1μm PTFE膜で濾過した。（作業B）この反応混合物を、カッピコーター（Tsukiage coating）を用い、引っ張り速度485mm/分で市販の30mmドラム感光体に塗布した。（作業C）濡れた層を支えている感光体ドラムを、あらかじめ140まで加熱しておいた能動的に排気する乾燥機に急速に移し、40分間放置して加熱した。これらの作業から、厚みが6～7μmの膜が得られた。

【表5】

表5：試験1.1?低B4M保持量(1.2wt%、4.5mmol)

種類	ビルディングブロック/キャッピングユニット	硬化	触媒	添加剤	溶媒	固体含有量%
化合物	THM-TBD	B4M	Cymel 303	Nacure XP-357	Siliclean 3700	Dowanol PM
活性成分%	1.00	1.00	1.00	0.20	0.25	0.00
合計重量(g)	3.5856	0.5461	0.2275	0.2264	0.1815	11.4000
活性成分の重量(g)	3.69	0.55	0.23	0.05	0.05	0.00
重量パーセント(%)	81.00%	12.00%	5.00%	1.00%	1.00%	0.00%
秤量した重さ(g)	5.5284	0.8192	0.3413	0.3396	0.2723	17.1000
実際の重さ(g)	5.5290	0.8189	0.3434	0.3408	0.2744	17.1096
						28.0%
						Total Mass
						16.2571
						Scaling Factor
						1.50
						24.4007
						24.4161

【0255】

【表6】

表6：試験1.2?高B4M保持量(3.0wt%、1.1mmol)

種類	ビルディングブロック/キャッピングユニット	硬化	触媒	添加剤	溶媒	固体含有量%
化合物	THM-TBD	B4M	Cymel 303	Nacure XP-357	Siliclean 3700	Dowanol PM
活性成分%	1.00	1.00	1.00	0.20	0.25	0.00
合計重量(g)	2.8668	1.3652	0.2275	0.2264	0.1815	11.4000
活性成分の重量(g)	2.87	1.37	0.23	0.05	0.05	0.00
重量パーセント(%)	63.00%	30.00%	5.00%	1.00%	1.00%	0.00%
秤量した重さ(g)	4.3002	2.0478	0.3413	0.3396	0.2723	17.1000
実際の重さ(g)	4.3001	2.0485	0.3444	0.3330	0.2712	17.1078
						28.0%
						Total Mass
						16.2674
						Scaling Factor
						1.50
						24.4011
						24.4050

【0256】

【表7】

表7：試験1.3?低MHM-TPA保持量(1.7 w t %、4.5 mmol)

種類	ビルディングブロック	キャッピングユニット	硬化	触媒	添加剤	溶媒	固体含有量%
化合物	THM-TBD	MHM-TPA	Cymel 303	Nacure XP-357	Silclean 3700	Dowanol PM	28.0%
活性成分%	1.00	1.00	1.00	0.20	0.25	0.00	Total Mass
合計重量(g)	3.4501	0.7736	0.2275	0.2264	0.1615	11.4000	16.2671
活性成分の重量(g)	3.46	0.77	0.23	0.05	0.05	0.00	Scaling Factor
重量パーセント(%)	76.00%	17.00%	5.00%	1.00%	1.00%	0.00%	1.50
秤量した重さ(g)	5.1872	1.1604	0.3413	0.3395	0.2723	17.1000	24.4007
実際の重さ(g)	5.1869	1.1603	0.3407	0.3390	0.2710	17.0993	24.3972

【0257】

10

【表8】

表8：試験1.4?高MHM-TPA保持量(3.7 w t %、1.1 mmol)

種類	ビルディングブロック	キャッピングユニット	硬化	触媒	添加剤	溶媒	固体含有量%
化合物	THM-TBD	MHM-TPA	Cymel 303	Nacure XP-357	Silclean 3700	Dowanol PM	28.0%
活性成分%	1.00	1.00	1.00	0.20	0.25	0.00	Total Mass
合計重量(g)	2.5483	1.6837	0.2275	0.2264	0.1615	11.4000	16.2674
活性成分の重量(g)	2.55	1.68	0.23	0.05	0.05	0.00	Scaling Factor
重量パーセント(%)	56.00%	37.00%	5.00%	1.00%	1.00%	0.00%	1.50
秤量した重さ(g)	3.6225	2.5256	0.3413	0.3395	0.2723	17.1000	24.4011
実際の重さ(g)	3.6227	2.5270	0.3413	0.3405	0.2716	17.1024	24.4055

【0258】

上述のすべての配合物は、眼で観察して、ピンホールのないSOFが得られていた。SOFのFT-IR分光法は、膜で検出された-OH基が、大きく弱まっているか、または完全に失われているため、THM-TBDビルディングブロックとキャッピングユニットとの結合はうまくいっており、効率的であることを示していた。図15は、このキャッピングされたSOFオーバーコート層の光伝導性をあらわす光放電曲線(PIDC)である(75msでの電圧(露光して測定する))。このデバイスの電気特性は優れている(低V_rおよびサイクルアップなし)。それぞれ、図15および図16のPIDCおよび繰り返しデータを参照。

キャッピングされたSOF OCLのBCR摩耗データは、(両方の種類のキャッピングユニットについて)キャッピングユニットの保持量という観点で、最も大きな摩耗率を示す。高保持量と低保持量とで、摩耗の程度および違いは小さく、このことは、キャッピングユニット保持量をさらに増やすことによって摩耗率が大きくなることにはかなりの自由度が存在することを示しており、また、必要なHTMの量(費用)を下げるだろう。

【0259】

印刷試験には、印刷品質の問題はなんら存在せず、オーバーコーティングされていないP/Rデバイスと本質的に同じである。

20

30

【図1】

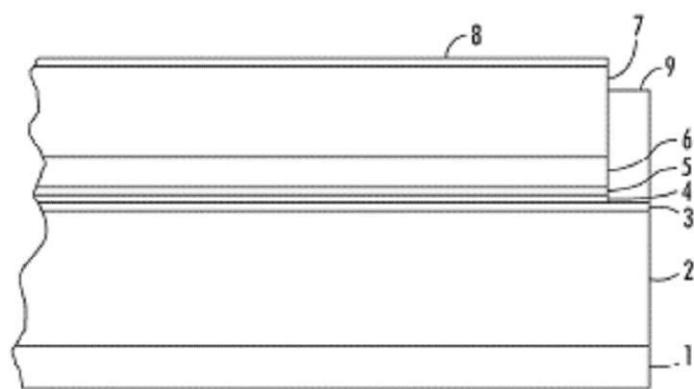


図1

【図2】

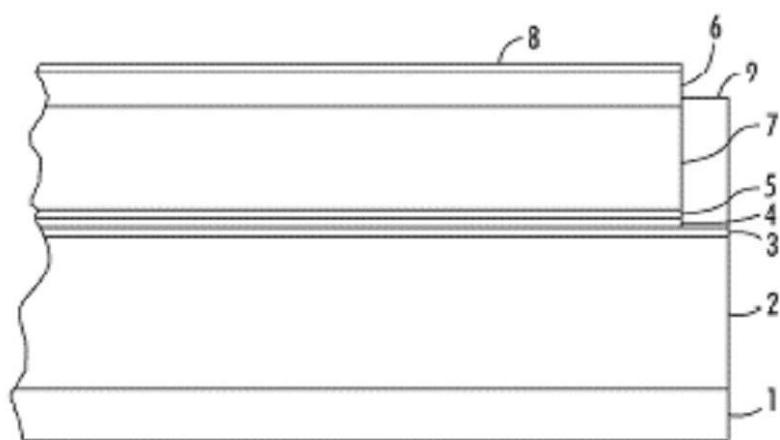


図2

【図3】

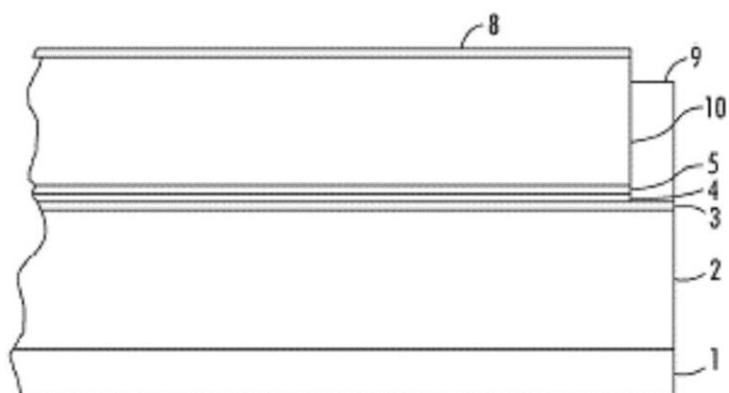


図3

【図4】

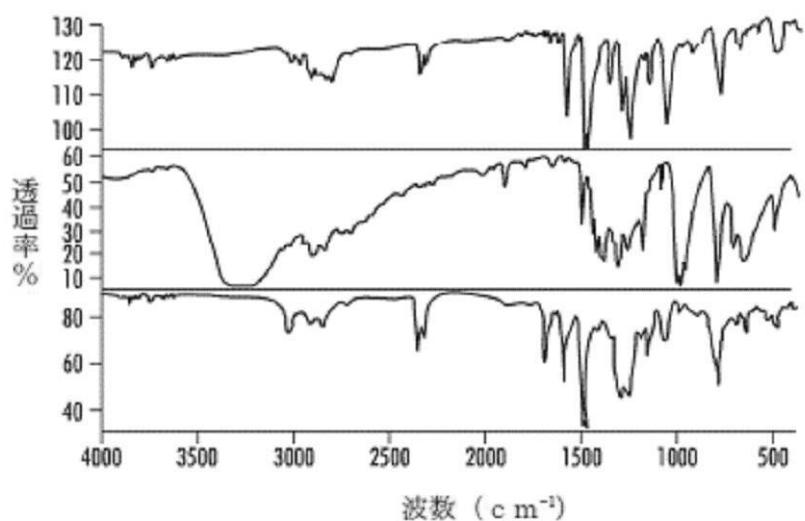


図4

【図5】

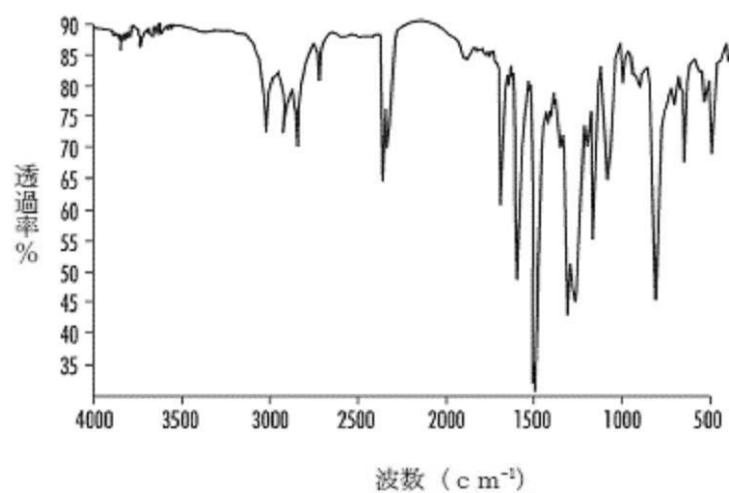


図5

【図6】

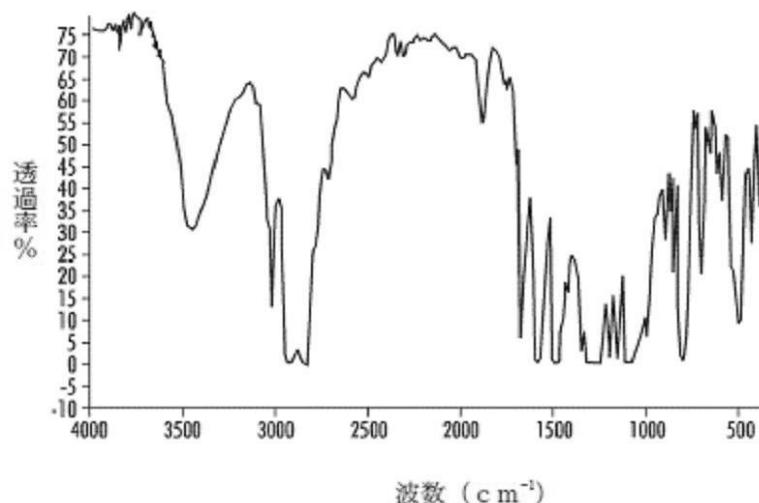


図6

【図7】

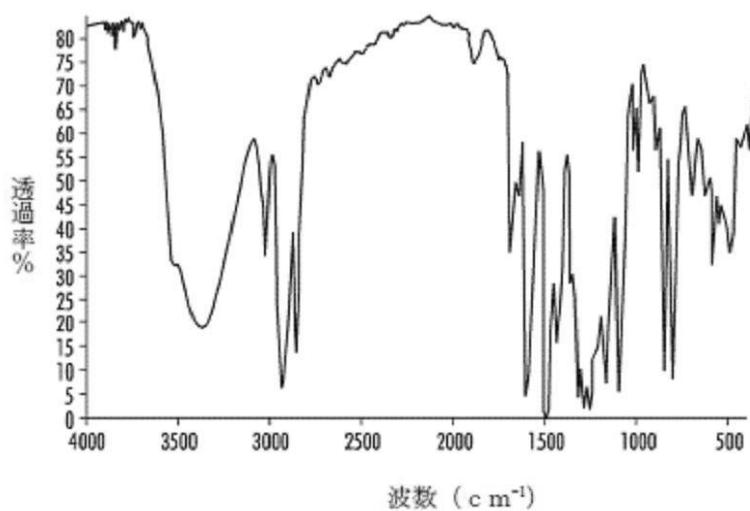


図7

【図8】

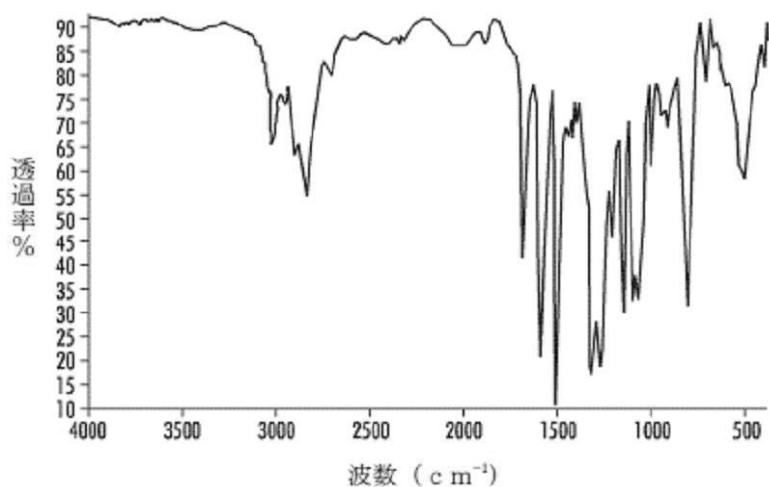


図8

【図9】

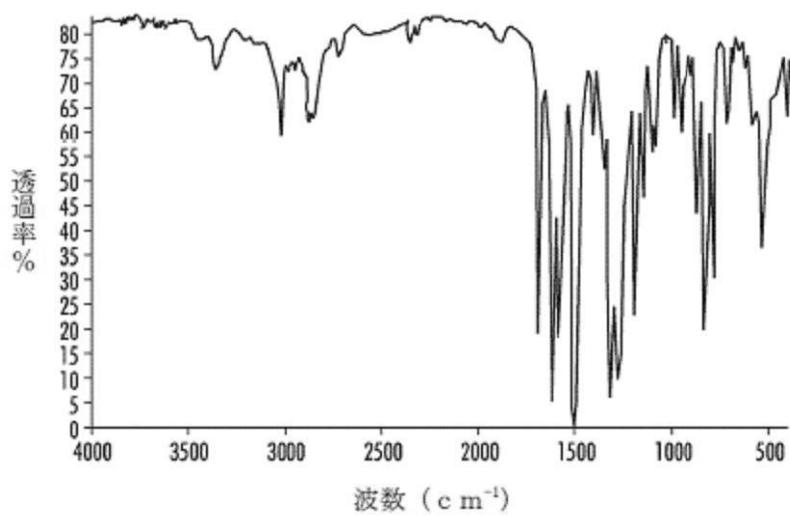


図9

【図10】

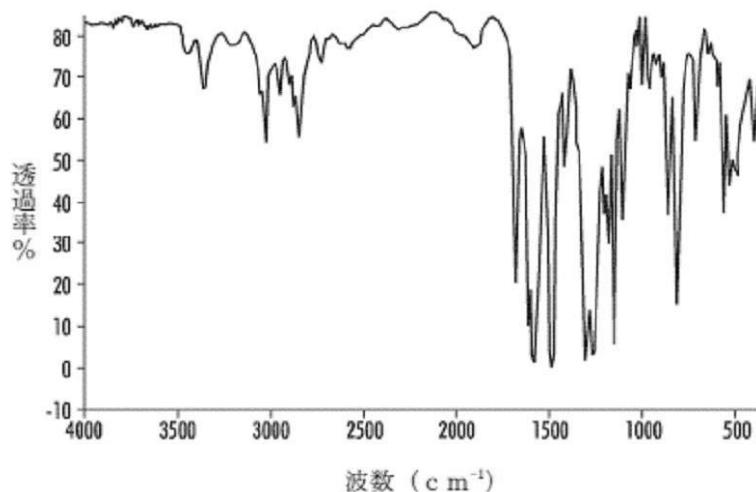


図10

【図11】

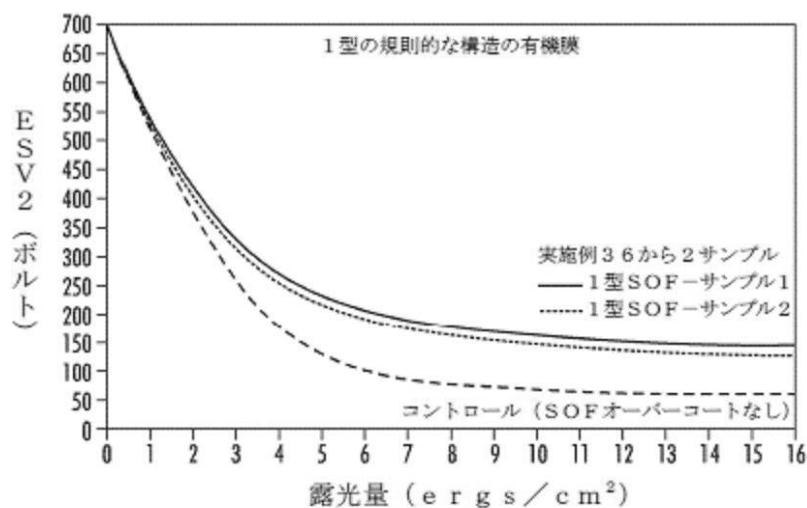


図11

【図12】

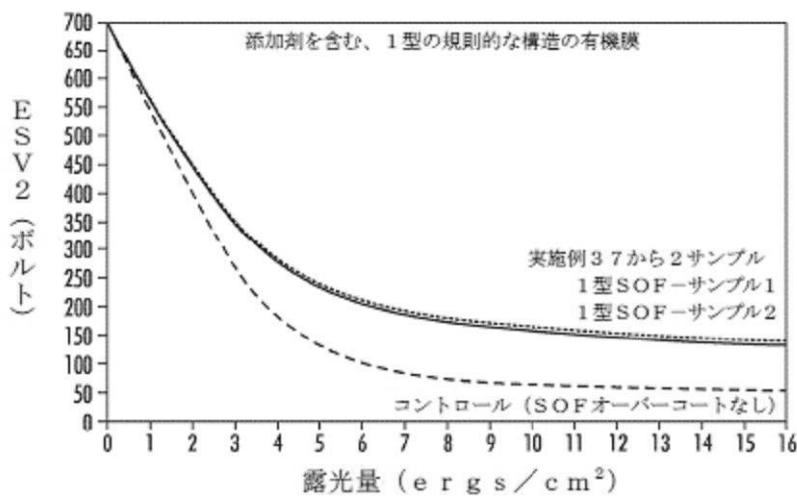


図12

【図13】

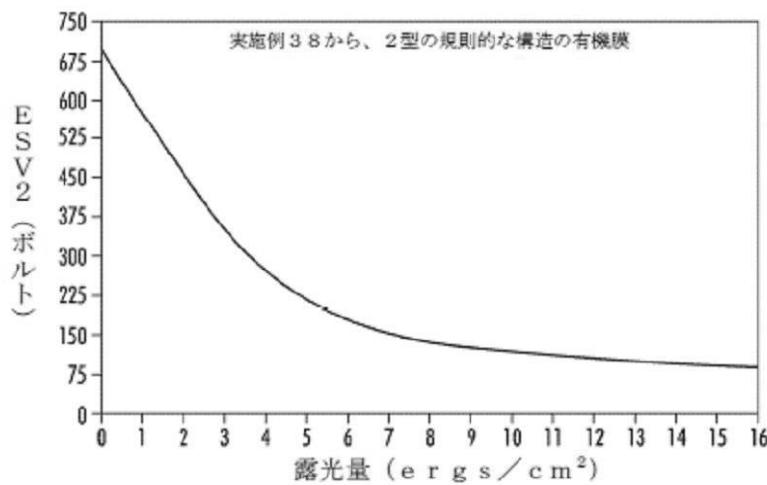


図13

【図14】

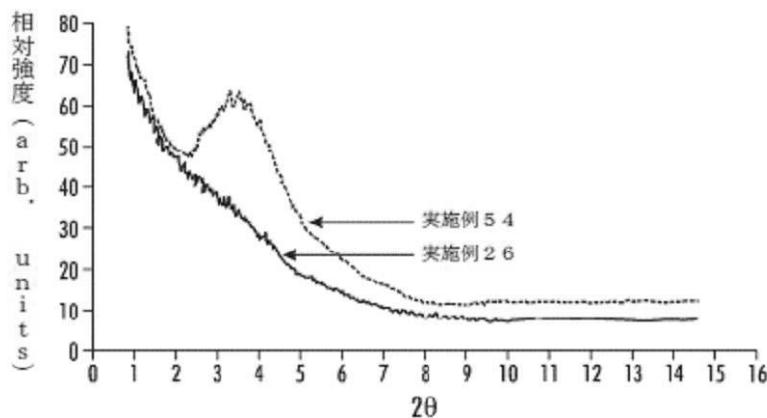


図14

【図15】

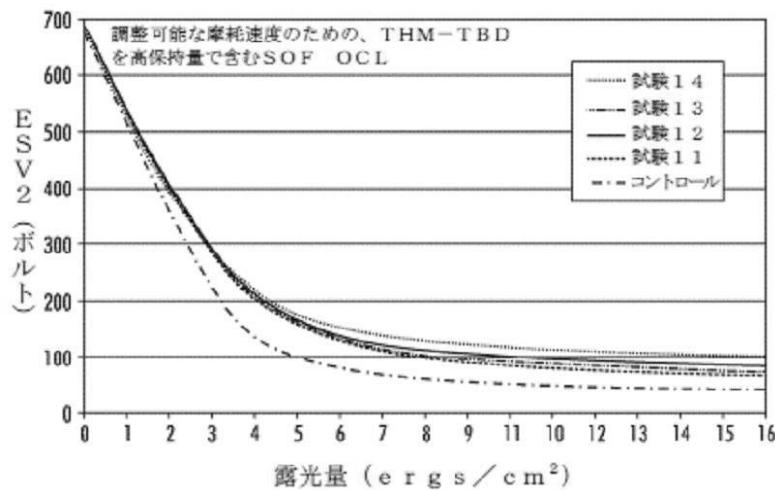


図15

【図16】

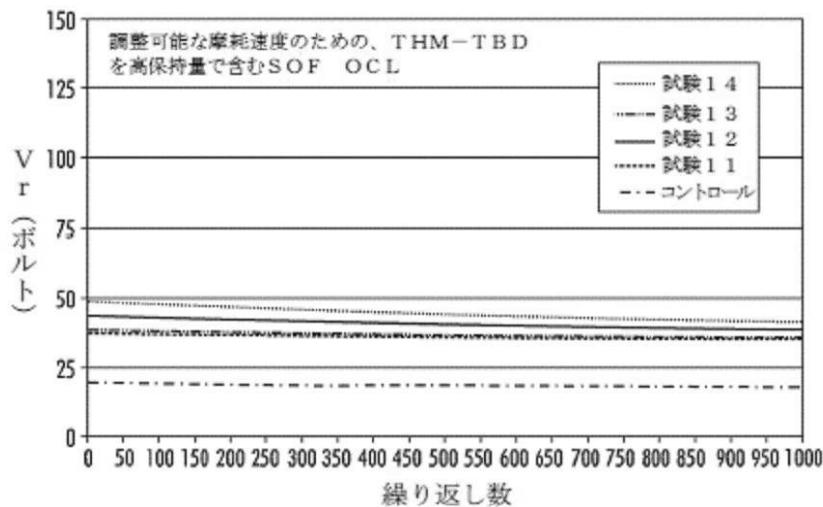


図16

フロントページの続き

(72)発明者 ユージン・エム・チャウ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94539 フリー・モント ラ・ホーヤ・コート 4043
4

(72)発明者 エイドリアン・ピー・コート

カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 4ジェイ7 クラークソン プロムスグローヴ・ロード
2440 ユニット 83

(72)発明者 ナン・シン・フー

カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 7ヴィ3 オークヴィル ロック・ポイント・ドライヴ
2387

審査官 中村 直子

(56)参考文献 特開2003-295485(JP,A)

特開2004-302451(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 5 / 04

G 03 G 5 / 047

G 03 G 5 / 05

G 03 G 5 / 06

G 03 G 5 / 147