

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5280093号
(P5280093)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int. Cl. F 1
G03G 5/047 (2006.01) G03G 5/047
G03G 5/05 (2006.01) G03G 5/05 101
G03G 5/06 (2006.01) G03G 5/05 102
 G03G 5/06 371

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-119454 (P2008-119454)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成20年5月1日(2008.5.1)		ゼロックス コーポレイション
(65) 公開番号	特開2008-276235 (P2008-276235A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成23年4月28日(2011.4.28)		56、ノーウォーク、ピーオーボックス
(31) 優先権主張番号	11/800,546		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成19年5月7日(2007.5.7)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075258
			弁理士 吉田 研二
		(74) 代理人	100096976
			弁理士 石田 純
		(72) 発明者	シンディー シー チェン
			台湾 シンチュウ グァン ミン ニュー
			ビレッジ 167-1 フィフス フロア
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真画像形成部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子写真画像形成部材の製造方法であって、
 基材上に電荷発生層、および電荷輸送層を形成する工程であって、
 前記電荷発生層が、フタロシアニン顔料とバインダと溶媒から形成され、
 前記電荷発生層が、前記溶媒を蒸発させた後で28nm以下の平均顔料粒子分離距離を有しており、
 前記フタロシアニン顔料がクロロガリウムフタロシアニンを含み、
 前記バインダが、ビニル樹脂を含み、
 前記溶媒が、キシレンおよび酢酸n-ブチルを含み、
 前記フタロシアニン顔料が50~500nmの範囲の平均粒径を有し、前記フタロシアニン顔料対前記バインダの重量比が60/40から95/5である、電子写真画像形成部材。

【請求項 2】

47~52μAの範囲を含む転写電流を使用した画像形成系で使用したときに、前記電子写真画像形成部材が最小のゴースティングを示す、請求項1に記載の電子写真画像形成部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書に開示される実施態様は、電子写真 (electrophotography) に関し、より詳しくは電子写真画像形成部材 (electrophotographic imaging member) に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材の電荷発生層を形成させるのに、細かい顔料粒子を使用することは公知である。富士ゼロックス (Fuji Xerox) の特許文献 1 には、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下の一次粒径を有するフタロシアニン結晶が記載されている。富士ゼロックス (Fuji Xerox) の特許文献 2 の実施例には、 $0.14 \mu\text{m} \sim 0.36 \mu\text{m}$ の範囲のフタロシアニン顔料粒径を有する電荷発生層が開示されている。

【0003】

電子写真 (xerographic) 画像形成においては、「ゴースティング (ghosting)」という用語は、(作製方法に依存するが) 媒体の同一のシートまたは後続の (1 枚または複数の) シートの上のどこかに、かすかではあるがはっきりと見えるオリジナルの画像の類似物が現れる状態を記述するために使用される用語である。そのために、ゴースティングを最小限に抑えるための各種の方法が採用されてきた。それらの方法のいくつかでは、電子写真 (xerographic) のハードウェアを対象として、たとえば消去ランプまたは消去コロトロンを追加している。ある種の方法では、構成要素の間隔、タイミング、消去波長、またはパラメータ設定値に関連した電子写真 (xerographic) プロセスパラメータを対象としている。

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 5,358,813 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,688,619 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

静電的に作製されたプリントまたはコピーの上でのゴースティングの出現を最小化するかまたは回避する、さらなるプリント方法および電子写真 (electrophotographic) 製品が開発できれば、有用であろう。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一つの実施態様は、基材、ならびにフタロシアニン顔料、相溶性バインダ、および溶媒を含む電荷発生層を含む電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材である。その電荷発生層は、その溶媒を除去した後での平均顔料粒子分離距離が 28 nm 以下、好ましくは 25 nm 以下である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材の電荷発生層における顔料粒子分離距離を短くすることによって、プリントゴースティングを低下させることが可能となることを見出された。顔料粒子分離距離を短くすることは、顔料 / バインダ重量比を増やすか、および / または小さな顔料粒径を使用することによって達成できる。そのようにして得られる (1 層または複数の) 電荷発生層は、電荷易動度が高くなり、その結果プリントゴースティングが低下する。いくつかのケースにおいては、電荷発生層と電荷輸送層との間の界面、および / または電荷発生層とアンダーコート層との間の界面における、電荷易動度もまた向上する。

【0008】

たとえば $30 \sim 40 \mu\text{A}$ の転写電流を有する画像形成系においてゴースティングの問題を起こすことなく使用されている顔料 - バインダ系を、より高い転写電流たとえば $46 \sim 52 \mu\text{A}$ を有する画像形成系において使用するとき、その電荷易動度が、電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材層から電荷をタイミング良く移動させるに充分なほど高くないと、ゴースティングの問題が発生するであろう。ゴースティングの問題を克服す

10

20

30

40

50

るためには、顔料粒子分離距離を短くすればよいということが見出された。この発見によって、従来からの画像形成装置で使用するように構成された顔料 - バインダ系を、より高い転写電流で運転される新しい画像形成装置で、画像ゴースティングの傾向を高めることなく、使用するのに採用することが可能となる。より高い転写電流が必要とされるのは一般的に、重質媒体 (heavy weight media) へのトナー転写、高湿 (A - ゾーン) 環境における運転、および処理量を増やした場合のプロセス速度の上昇の場合である。いくつかの機器では、上述のような条件の変化に対して、転写電流を自動的に調節する。

【 0 0 0 9 】

本明細書で使用するとき、「基材 (substrate)」という用語は、多層化された電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材の基層を指す。本明細書においては、「電荷発生層 (charge generating layer)」という用語は、電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材の電荷発生物質を含む 1 層または一連の層を指す。本明細書で使用するとき、「ゴースティング (ghosting)」という用語は、媒体の同一または後続の 1 枚または複数のシートの上で、オリジナルの画像の近傍に、望ましくない影または第二の画像が生成することを指す。本明細書で使用するとき、商業的に許容される「ゴースティング」レベルとは、ゴースト固着試験 (ghost fixture test) によって測定して、- 4 から + 4 までの間のプリントゴースティングレベルを指す。ゴーストレベルにおける符号は、画像ゴースティングが正であるか、負であるかを意味しており、その絶対値はその大きさを表しているが、レベルがゼロということは、目に見えるゴースティングが存在しないことを表している。本明細書で使用するとき「感光性 (photosensitivity)」という用語は、放射エネルギーの作用に対する感度を指す。「電荷易動度 (charge mobility)」とは、感光体の層を通過する電荷の移動速度である。

【 0 0 1 0 】

本明細書で使用するとき、「平均顔料粒子分離距離 (average pigment particle separation distance)」という用語は、バインダ中に実質的に均質に分散された顔料粒子の平均分離距離を指す。分離距離とは、一つの顔料粒子の周辺部から隣接した顔料粒子の周辺部までの距離である。平均顔料粒子分離距離を測定するための一つの方法は、後に示す式 1 を使用して計算することによる。本明細書においては、「顔料直径 (pigment diameter)」という用語は、顔料粒子が球であると仮定して、動的光散乱法 (DLS) によって測定した顔料粒子の有効径を指す。

【 0 0 1 1 】

本開示においては、「相溶性 (compatible)」という用語は、バインダ中で顔料が均質な分散体を形成できるような、異種の顔料とバインダの物理的および化学的な相溶性を指す。本明細書で使用するとき、画像形成系において「使用される」電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材は、商業的生産、評価および/または試験において使用することができる。本明細書で使用するとき、「プリンタ」という用語には、各種の目的のために、印刷出力することが可能な、デジタルコピー機、製本機、ファクシミリ機、複合機能機など各種の装置が含まれる。

【 0 0 1 2 】

図 1 を参照すると、電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材 1 0 は、導電性表面またはコーティング 1 4 を有する軟質または硬質の基材 1 2 を有する。任意層である正孔阻止層 1 6 を、表面またはコーティング 1 4 に塗布してもよい。使用する場合には、その正孔阻止層 1 6 は、隣接する電子写真 (electrophotographic) 画像形成層 1 8 と下側にある表面またはコーティング 1 4 との間の、正孔に対する電子的バリアを形成することができる。任意層である接着層 2 0 を正孔阻止層 1 6 に塗布してもよい。

【 0 0 1 3 】

1 層または複数の電子写真 (electrophotographic) 画像形成層 1 8 を、接着層 2 0、阻止層 1 6 または基材表面またはコーティング 1 4 の上に形成させる。層 1 8 は、電荷発生機能と電荷輸送機能の両方が可能な単一の層であってもよいし、あるいはたとえば電荷発生層 2 2 と電荷輸送層 2 4 のような多重層が含まれていてもよい。電荷発生層 2 2 は、

10

20

30

40

50

導電性表面またはコーティング 1 4 に塗布することもできるし、あるいは基材 1 2 と電荷発生層 2 2 との間の他の表面上に塗布することもできる。電荷発生層 2 2 は通常、阻止層 1 6 または任意の接着層 2 0 の上に塗布する。電荷輸送層 2 4 を通常は、電荷発生層 2 2 の上に形成させる。しかしながら、電荷輸送層 2 4 の上に電荷発生層 2 2 を位置させることも可能である。

【 0 0 1 4 】

通常は電子写真 (electrophotographic) 画像形成層 1 8 の上にオーバーコート 2 6 を塗布して、電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材 1 0 の耐久性を改良する。オーバーコート 2 6 の設計では、画像形成部材に耐摩耗性および画像流れ抵抗性 (image delation resistance) を与えながらも、コーティングプロセスにおいてはその下にある層の化学的および/または物理的性質に悪影響が出ず、かつ得られる画像形成部材の電気的な性質に悪影響が出ないようにする。それら多様な要件を満たすためには、オーバーコート 2 6 のために適切な成分を選択することが重要である。

【 0 0 1 5 】

画像形成部材の基材 1 2 は軟質であっても、あるいは硬質であってもよく、必要とされる機械的および電気的性質を有する、各種適切な有機または無機物質が含まれてよい。それは完全に導電性物質で形成されていてもよいし、または、たとえばポリエステル、ポリエステルコーティングされたチタンのような無機または有機ポリマ材料を含む絶縁物質、半導体的表面層を有する有機または無機物質たとえばインジウムスズ酸化物の層、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金、あるいはアルミニウム以外の各種導電性もしくは絶縁性物質であってもよいし、または、アルミニウム、半透明アルミニウム、クロムニッケル、黄銅、銅、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、カドミウム、銀、金、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、タングステン、インジウム、スズ、金属酸化物、導電性プラスチックおよびゴムなどの、導電性物質だけで作られていてもよい。基板層が導電性でないような実施態様においては、その表面に、導電性コーティングを設けて、導電性を付与する。そのコーティングは典型的には (必須という訳ではない)、約 2 0 ~ 約 7 5 0 オングストロームの厚みを有する。

【 0 0 1 6 】

任意層の正孔阻止層 1 6 には、必要とされる機械的および電気的性質を有する各種適切な有機または無機物質が含まれる。正孔阻止層 1 6 は、たとえばポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、ポリエステル類、ポリシロキサン類、ポリアミド類、ポリウレタン類などのポリマで構成されていてもよいし、あるいは、窒素含有シロキサンまたは窒素含有チタン化合物、たとえば、トリメトキシシリルプロピレンジアミン、加水分解トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン、N - ベータ - (アミノエチル) ガンマ - アミノ - プロピルトリメトキシシラン、イソプロピル 4 - アミノベンゼンスルホニル、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、 $[H_2N(CH_2)_4]CH_3Si(OCH_3)_2$ 、(ガンマ - アミノブチル) メチルジエトキシシラン、 $[H_2N(CH_2)_3]CH_3Si(OCH_3)_2$ 、(ガンマ - アミノプロピル) - メチルジエトキシシラン、ビニルヒドロキシルエステルおよびビニルヒドロキシアミドポリマ (ここで、そのヒドロキシル基は部分的に変性されてベンゾエートおよびアセテートエステルとなっていて、次いでその変性ポリマが他の非変性ビニルヒドロキシエステルおよびアミド非変性ポリマとブレンドされている)、アルキルアクリルアミドグリコレートアルキルエーテル含有ポリマ、コポリマのポリ (メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル - コ - メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル)、酸化亜鉛、酸化チタン、シリカ、ポリビニルブチラール、およびフェノール樹脂などであってもよい。阻止層は多くの場合連続であって、通常約 2 5 マイクロメートル未満、より具体的には約 0 . 5 ~ 約 1 0 マイ

クロメートルの厚みを有する。

【 0 0 1 7 】

任意層の接着層 2 0 には、たとえば、ポリエステル類、ポリアリレート類、ポリウレタン類、コポリエステル - ポリカーボネート樹脂が含まれてよい。その接着層は、たとえば、乾燥後で約 0 . 0 1 マイクロメートル ~ 約 2 マイクロメートル、別な実施態様においては約 0 . 0 3 マイクロメートル ~ 約 1 マイクロメートルの厚みを有してよい。

【 0 0 1 8 】

電荷発生層 2 2 には、バインダ中に分散された顔料を含む電荷発生物質が含まれる。顔料粒子が連続相バインダ中に球形粒子として「最密充填」モードで均質に分散されており、かつポイド空間が存在しない、すなわちバインダ分子が空間を完全に充填していると仮定すると、平均的な顔料粒子分離距離は、次式で計算することができる。

10

【 0 0 1 9 】

[数 1]

$$\Delta = \left\{ \left[\left(1 + \frac{1-x_p}{x_p} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_B} \right) \cdot \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \cdot d$$

式 1

[式中、 x_p は顔料の重量分率であり、 ρ_p は顔料の密度であり、 ρ_B はバインダの密度であり、 d はその顔料粒子の平均直径である。]

20

【 0 0 2 0 】

これから判るように、粒径を小さくするか、および / または顔料 / バインダ比を大きくすることによって、顔料粒子分離距離が短くなる。図 2 に、この概念を示している。

【 0 0 2 1 】

以下の表 1 に、感光体の電荷発生層の中で使用することが可能な顔料 - バインダ系の密度と粒径の予測値を示す。各種の顔料重量分率の場合の顔料粒子の分離距離は、式 1 を用いて計算した。

【 0 0 2 2 】

【表1】

表1
例

顔料およびバインダの性質	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
顔料の密度(g/mL)	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
バインダの密度(g/mL)	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
顔料重量分率	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
顔料粒径(nm)	50	100	150	175	200	225	250	300	50	100	150	175	200	225	250	300
粒子間距離(nm)	58	116	174	203	231	260	289	347	55	110	165	192	220	247	275	330
粒子分離距離(nm)	8	16	24	28	31	35	39	47	5	10	15	17	20	22	25	30

表 1 において、粒子間距離 (interparticle distance) D は、一つの粒子の中心から隣接する粒子の中心までの距離である。表 1 から判るように、粒子分離距離は、顔料の重量分率を上げることによって短くすることができるが、このことは、同一の粒径を有するが顔料重量分率が異なっている例、たとえば例 A と例 I などの比較から明らかである。粒子の分離距離もまた、粒径を小さくすることにより短くすることができるが、このことは、例 A ~ H を互いに比較するか、あるいは例 I ~ P を互いに比較すれば判る。

【 0 0 2 4 】

顔料粒子の粒子 ~ 粒子間の分離距離を短くすると、電荷発生層の内部、ならびに電荷発生層と隣接する層との間での電荷輸送効率が向上する。少なくともいくつかのケースにおいては、顔料粒子の粒子 ~ 粒子間の分離距離を短くすることによりさらに、電荷発生層とアンダーコート層との間の界面、および / または電荷発生層と電荷輸送層との間の界面における電荷輸送効率もまた向上すると考えられる。

10

【 0 0 2 5 】

電荷発生層を形成させるために使用できる好適な顔料としては、成膜性ポリマバインダ中に分散された、ガリウムフタロシアニンなどのフタロシアニン顔料、ポリ環状キノン顔料、アゾ顔料、ジブロモアントラントロン (dibromoanthanthrone)、スクアリリウム顔料、キナクリドン類、ジブロモアントラントロン顔料、ベンズイミダゾールペリレン、ペリレン顔料、アズレニウム顔料、置換 2, 4 - ジアミノ - トリアジン類など、ならびにそれらの組合せおよび混合物が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。多層の光発生層組成物は、光導電層が光発生層の性質を向上または抑制する場合に使用することができる。このタイプの構成の例は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許第 4, 415, 639 号明細書に記載されている。所望によりその他の好適な光発生顔料を使用してもよい。本発明の譲受人に譲渡された米国特許第 6, 645, 687 号明細書および米国特許第 6, 492, 080 号明細書には、バインダ中に分散されたクロロガリウムフタロシアニン顔料のブレンド物を形成させるためのプロセスについての記載がある。それらの顔料粒子は典型的には、DLS によって測定して、約 50 nm ~ 約 500 nm、または約 100 nm ~ 約 300 nm、または約 150 nm ~ 約 250 nm の粒径を有している。一般的には、2 種の顔料をブレンドして使用する場合には、それらは、(95 : 5) から (5 : 95) まで、または (70 : 30) から (30 : 70) までの重量比で組み合わせる。3 種の顔料を組み合わせる場合には、それぞれの顔料を 1 ~ 98 % の量で使用することができる。

20

30

【 0 0 2 6 】

顔料粒子のサイズは、ミリングによって小さくすることができる。本発明の譲受人に譲渡された米国特許第 5, 358, 813 号明細書および米国特許第 5, 688, 619 号明細書には、クロロガリウムフタロシアニン粒子を乾式摩砕させて、小さな粒径を有する顔料粒子を形成させるための、非限定的な例が与えられている。粒径を小さくするためのその他の方法としては、湿式摩砕 (分散) たとえばボールミリング法、アトリターミリング法、ダイノミリング法、ナノマイザ法、カビプロ (Cavipro) 法などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

電荷発生層において使用するのに好適なバインダとしては以下のものが挙げられる (これらに限定される訳ではない)。熱可塑性および熱硬化性樹脂、たとえばポリカーボネート類、ポリエステル類、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン類、たとえばポリ (テトラメチレン ヘキサメチレンジウレタン)、ポリスチレン類、たとえばポリ (スチレン - コ - 無水マレイン酸)、ポリブタジエン類、たとえばポリブタジエン - グラフト - ポリ (アクリル酸メチル - コ - アクリロニトリル)、ポリスルホン類、たとえばポリ (1, 4 - シクロヘキサンスルホン)、ポリアリーールエーテル類、たとえばポリ (フェニレンオキシド)、ポリアリーールスルホン類、たとえばポリ (フェニレンスルホン)、ポリエーテルスルホン類、たとえばポリ (フェニレンオキシド - コ - フェニレンスルホン)、ポリエチレン類、たとえばポリ (エチレン - コ - アクリル酸)、ポリプロピレン類、ポリメチルペンテン類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルブチラール類、ポリシロキサン類、たとえばポリ (ジメチルシロキサン)、ポリアクリレート

40

50

類、たとえばポリ(アクリル酸エチル)、ポリビニルアセタール類、ポリアミド類、たとえばポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリイミド類、たとえばポリ(ピロメリットイミド)、アミノ樹脂、たとえばポリ(ビニルアミン)、フェニレンオキシド樹脂、たとえばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、テレフタル酸樹脂、フェノキシ樹脂、たとえばポリ(ヒドロキシエーテル)、エポキシ樹脂、たとえばポリ[(*o*-クレジルグリシジルエーテル)-*co*-ホルムアルデヒド]、フェノール樹脂、たとえばポリ(4-*tert*-ブチルフェノール-*co*-ホルムアルデヒド)、ポリスチレンとアクリロニトリルのコポリマ類、ポリ塩化ビニル類、ポリビニルアルコール類、ポリ-N-ビニルピロリジノン類、酢酸ビニルコポリマ類、アクリレートコポリマ類、塩化ビニルと酢酸ビニルとのコポリマ類、カルボキシル変性塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマ類、ヒドロキシル変性塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマ類、カルボキシル変性およびヒドロキシル変性塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマ類、アルキド樹脂、セルロース系塗膜形成材、ポリ(アミドイミド)、スチレン-ブタジエンコポリマ類、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマ類、酢酸ビニル-塩化ビニリデンコポリマ類、スチレン-アルキド樹脂、ポリビニルカルバゾール類など、ならびにそれらの組合せが挙げられる。これらのポリマは、ブロックコポリマ、ランダムコポリマ、あるいは交互コポリマなどであってもよい。

【0028】

好適なバインダとしては、ターポリマおよびテトラポリマが挙げられる。バインダとして使用することが可能なターポリマの例を非限定的に挙げれば、塩化ビニルと酢酸ビニルとマレイン酸の反応生成物である。一つの実施態様においては、そのターポリマは、ターポリマのための反応剤の全重量を基準にして、約80重量パーセント~約87重量パーセントの塩化ビニル、約12重量パーセント~約18重量パーセントの酢酸ビニル、および約2重量パーセントまでのマレイン酸、いくつかの実施態様においては約0.5重量パーセント~約2重量パーセントのマレイン酸の反応混合物から形成される。好適なバインダについてのさらなる記述が、米国特許出願公開第2006/0257768号明細書にある。

【0029】

顔料対バインダの重量比は、使用される顔料およびバインダのタイプに依存する。フタロシアニン顔料とビニル樹脂バインダとの系の場合、顔料対バインダの比率は典型的には、約(20:80)から約(95:5)まで、または約(20:80)から約(90:10)まで、または約(40:60)から約(80:20)まで、または約(50:50)から約(70:30)までの間であるが、必ずしもこれらの範囲でなくてもよい。

【0030】

通常、顔料は溶媒中に分散される。使用されるその特定のバインダを溶解させるには、各種適切な溶媒を使用することができる。典型的な低沸点溶媒としては、アルキレンハライド類、アルキルケトン類、アルコール類、エーテル類、エステル類、およびそれらの混合物などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。好適な溶媒の具体例としては、テトラヒドロフラン(THF)、塩化メチレン、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、およびそれらの組合せが挙げられる。相互に組み合わせたり、低沸点溶媒と組み合わせ使用したりすることが可能な好適な高沸点溶媒としては、アルキレンハライド類、アルキルケトン類、アルコール類、エーテル類、エステル類、芳香族化合物およびそれらの混合物などが挙げられる。好適な溶媒の具体例としては、酢酸*n*-ブチル(NBA)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、前述の溶媒の1種または複数の混合物などが挙げられる。ClGaPc顔料およびカルボキシル変性塩化/酢酸ビニルコポリマバインダと組み合わせるのに特に有用な溶媒のいくつかは、キシレンおよび酢酸*n*-ブチルである。

【0031】

10

20

30

40

50

成膜性バインダ中に顔料粒子を分散させるには、各種適切な方法を使用することができる。典型的な分散方法としては、たとえば、ボールミリング法、ロールミリング法、垂直アトリタ中ミリング法、サンドミリング法、ダイノミルミリング法、カビプロミリング法、ナノマイザミリング法などが挙げられる。顔料のブレンド物を使用する場合には、それらの顔料粒子を組み合わせた後でバインダ溶液の中に分散させることも可能であるし、あるいは、個別にバインダ溶液中に分散させ、得られた分散体を所望の割合で組み合わせてコーティング用途に使用することも可能である。それらの分散体のブレンドは、各種適切な方法で実施すればよい。さらに、各種のタイプの顔料粒子とバインダ溶液の独立した濃縮混合物を最初にミリングしておき、後ほどコーティング混合物調製プロセスにおいてそれらを組み合わせ、さらなるバインダ溶液を用いて希釈してもよい。

10

【0032】

電荷発生層を基材に塗布するには、各種適切な方法を用いることができる。典型的なコーティング方法としては、ディップコーティング法、ロールコーティング法、スプレコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤバーコーティング法、ビーズコーティング法、フローコーティング法、ロータリアトマイザ法、スロットコーティング法、ダイコーティング法などが挙げられる。これらの塗布方法では、広い範囲の固形分濃度のものが使用できる。本明細書で使用するとき、「固形分 (solids)」という用語は、コーティング分散体の顔料粒子およびバインダ成分を指す。

【0033】

付着させたコーティングの乾燥には、各種の好適な従来からの方法が使用できるが、それらはたとえば、オープン乾燥法、赤外線照射乾燥法、空気乾燥法などである。

20

【0034】

電荷発生層を電荷輸送層とは独立して形成させる場合には、その乾燥させた電荷発生層は典型的には(必須という訳ではない)、0.05~約5マイクロン、または約0.1~約2マイクロン、または約0.15~約1マイクロンの範囲の厚みを有するが、その厚みがこれらの範囲の外側であってもよい。

【0035】

画像形成部材のための公知のオーバーコート、加水分解シリカゲル、架橋シリコンまたはポリアミド類から形成させる。電荷輸送層の電気的性質を実質的に低下させることなく機械的性質においてある程度の改良を得るために、典型的なコーティングは薄く、通常10マイクロン未満、典型的には2~5マイクロンである。各種の好適な方法を用いて、オーバーコート層のコーティング混合物を混合し、次いで下層に塗布することができる。典型的な塗布方法の例を挙げれば、スプレ法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、巻線ロッドコーティング法、スロットコーティング法、ダイコーティング法などがある。付着させたコーティングの乾燥は、各種好適な従来からの方法で実施できるが、そのような方法としてはたとえば、オープン乾燥法、赤外線照射乾燥法、空気乾燥法などが挙げられる。乾燥させた本発明のオーバーコーティングは、画像形成の際に正孔を輸送することができ、またあまりにも高いフリーキャリア濃度を有さない方がよい。オーバーコートの中のフリーキャリア濃度は、暗失活 (dark decay) を増加させる。

30

【実施例】

40

【0036】

<実施例1>

アルミニウム基材(30×404mm、粗削り)に、1.15μmのアンダーコート(UC)層、電荷発生(CG)層、電荷輸送(CT)層の順でディップコーティングすることにより、電子写真(electrophotographic)画像形成部材デバイスを調製した。そのアンダーコート層は、3成分タイプで、最終的な厚みは約1マイクロンであった。その電荷発生層は、ClGaPcタイプB顔料/ビニル樹脂/キシレン/酢酸n-ブチルの分散体であったが、ここでClGaPcタイプB顔料対ビニル樹脂バインダ(ユーカー(UCAR, 商標)VMCH、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)製)の重量比は、60/40(デバイスa)または52/48(デバイスb)であった。デバイスaにおいては、キシレン対

50

酢酸 n - ブチルの重量比は、60 / 40であった。デバイス b においては、キシレン対酢酸 n - ブチルの重量比は、67 / 33であった。その電荷発生層の厚みは、推定で約 0 . 2 ~ 0 . 3 ミクロンであった。その電荷輸送層は、テトラヒドロフランとトルエンの溶媒混合物中の、ポリテトラフルオロエチレン、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 (m T B D) およびポリカーボネート樹脂 (三菱化学 (株) (Mitsubishi Chemical Co.) 製、P C Z 4 0 0) の電荷輸送混合物から形成させた。少量のフッ素化界面活性剤 G F 3 0 0 を使用して、P T F E 粒子を安定化させた。単一回のディップコーティングにより、その電荷輸送層を塗布し、120 で40分かけて乾燥させた。その電荷輸送層の乾燥厚みは29ミクロンであった。

10

【0037】

先に示した式1を使用して、顔料粒子分離距離を計算すると、デバイス a では23 nm、デバイス b では30 nmであった。

【0038】

図3に、本明細書においてはゴースト固着試験 (G F T : Goast Fixture Test) と呼ぶ、ゴースティング試験の結果を示す。通常の下条件下で大量のプリントをさせる代わりに、このプリント試験は加速モードで実施した。この場合、その機械の第一バイアス転写ロールに供給する電流の大きさを、機械のための公称電力設定値 (26 μ A) から出発し、次いで徐々に上昇させて最高52 . 5 μ Aになるよう、一連の所定値に調節した。そのバイアス転写ロールは、中間転写ベルト (I T B) アセンブリの中に位置していて、I T B の裏側に接触して正電荷を供給することにより、感光体ドラムからI T B へとトナーの転写を促進させる。転写電流を上昇させることによって、その電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材についての高いストレス場条件下におけるゴースティング性能を試験したので、その結果、最小量のプリントしか必要としなかった。それぞれのレベルの転写電流で、予め定められたゴースティング文書をプリントさせ、次いでI Q F A (イメージ・クオリティ・アナリシス・ファシリティ (Image Quality Analysis Facility)) 画像解析システムにより解析するか、あるいは目視によりゴースティングレベルを決定するためのテンプレートと比較した。

20

【0039】

図3に見られるように、ゴースト固着試験から、より高いP / B重量比を有するデバイス、すなわちデバイス a では、最もストレスがかかった条件 (stressed condition)、J - ゾーン (70 F、10% R . H .) において、転写電流誘導ゴースティング (transfer current induced ghosting) が低下するということが判明した。図4から、C I G a P c タイプB / ビニル樹脂バインダの重量比が60 / 40であるデバイス a が、A - ゾーン (83 F、85% R . H .) H M T 試験 (荷電および消去サイクルのハイパー・モード・試験 (Hyper Mode Test)) において良好なサイクリング性能を有しており、このことは、デバイス b と実質的に同等であるということが判る。この図において、グラフの上側の線は V_{high} を、下側の線は $V_{residual}$ を示している。これらの値はいずれも、サイクル試験期間全体にわたって安定であった。そのゴースティング試験は機械速度194 mm / s で実施し、その結果600, 000サイクルでのゴースティングレベルは - 2であった。バックグラウンドプリント試験を52 mm / s で実施したが、試験の開始時では1の値であった。電荷欠陥スポット (charge deficient spot) (C D S) 試験を52 mm / s で実施したが、試験の開始時では0の値であった。プリントにおけるプライウッド現象 (plywood phenomena) はまったく観察されなかった。

30

40

【0040】

図5からは、デバイス a が J - ゾーン H M T 試験においても良好なサイクリング性能を有していたことが判る。図5においては、グラフの上側の線は V_{high} を、下側の線は $V_{residual}$ を示している。これらの値はいずれも、サイクル試験期間全体にわたって安定であった。そのゴースティング試験は機械速度194 mm / s で実施し、その結果600, 000サイクルでのゴースティングレベルは - 3 . 5であった。バックグラウ

50

ンドプリントおよびCDS試験の結果は、A - ゾーンの場合の結果と同じであった。プリントにおけるプライウッド現象はまったく観察されなかった。

【0041】

<実施例2>

実施例1と同様にして感光体デバイスをコーティングしたが、ただし、ClGaPcタイプBに代えてClGaPcタイプCを使用した。図6にGFT/IQFT試験の結果を示すが、これから、顔料対バインダの比がより高いデバイスでは、最もストレスが高い条件であるJ - ゾーンにおいては、より低い顔料対バインダ比を有するデバイスよりも、転写電流誘導ゴースティングが低いことが判る。

【0042】

<実施例3>

実施例1と同様にして感光体デバイスをコーティングしたが、ただし、電荷発生層に下記のような各種の分散体を使用した。

(3-1) ClGaPcタイプC/VMCH = 「60/40」、180mm/分、RSI = 0.023 : ClGaPcタイプC/VMCH/NBA/キシレンCG分散体、NBA/キシレン = 50/50、7.5%固形分。

(3-2) ClGaPcタイプC/VMCH = 「60/40」、160mm/分、RSI = 0.023 : ClGaPcタイプC/VMCH/NBA/キシレンCG分散体、NBA/キシレン = 50/50、7.5%固形分。

(3-3) ClGaPcタイプC/VMCH = 「60/40」、180mm/分、RSI = 0.035 (対照3として実施例2に同じ) : ClGaPcタイプC/VMCH/NBA/キシレンCG分散体、NBA/キシレン = 60/40、7.5%固形分。

(3-C1) ClGaPcタイプB/VMCH = 「52/48」、180mm/分、RSI = 0.022 : ClGaPcタイプB/VMCH/NBA/キシレンCG分散体、NBA/キシレン = 67/33、6.2%固形分 [対照1]。

(3-C2) ClGaPcタイプC/VMCH = 「52/48」、130mm/分、RSI = 0.030 : ClGaPcタイプC/VMCH/NBA/キシレンCG分散体、NBA/キシレン = 67/33、6.2%固形分 [対照2]。

【0043】

実験室で得られたGFT/IQAF試験の結果を図7に示す。図7から明らかなように、顔料/バインダ比が高いデバイスは、ストレスのかかった条件J - ゾーンにおいては転写電流ゴースティングが低下していた。

【0044】

初期プリント試験を実施し、その初期プリント物についてゴースティング測定を行ない、それと共にプリントを繰り返して、500プリントの後でゴースティング測定を行った。60:40の高い顔料対バインダ比を有するデバイスは、ストレスのかかった条件J - ゾーンおよびA - ゾーンのいずれにおいても、ゴースティングが低下していた。それらの試験結果を表2に示す。

【0045】

10

20

30

【表 2】

表2

AゾーンおよびJゾーンにおけるプリント試験評価結果

電荷発生層分散体	NBA 比	粒径 (nm)	Δ (nm)	試験 ゾーン	ゴースティングレ ベル(EvalPt=0)	ゴースティングレ ベル(EvalPt=500)
3-1: ClGaPc タイプ C/VMCH=60/40 180 mm/分, RSI=0.023	1:1	196	19	J	-1(サンプル 1) -2(サンプル 2)	-4(サンプル 1) -4(サンプル 2)
3-3: ClGaPc タイプ C/VMCH=60/40 180 mm/分, RSI=0.035	1.5:1	234	23	J	-1(サンプル 1) -1(サンプル 2)	-3(サンプル 1) -3.5(サンプル 2)
3-C1: ClGaPc タイプ B/VMCH=52/48 (対照) 180 mm/分, RSI=0.022	2:1	193	30	J	-3	-5.5
3-2: ClGaPc タイプ C/VMCH=60/40 160 mm/分, RSI=0.023	1:1	234	23	A	-3.5	-4
3-C1: ClGaPc タイプ B/VMCH=52/48 (対照) 180 mm/分, RSI=0.022	2:1	193	30	A	-4.5	-5

【 0 0 4 6 】

表 2 の結果からも判るように、60 / 40 の顔料対バインダ比を有する分散体から形成させた電荷発生層を有する感光体の方が、52 / 48 の低い顔料対バインダ比を有するもの場合よりも、初期のゴースティングレベルと500プリント後のゴースティングレベルが低い。本明細書において使用したゴースティング評点システムに従えば、JゾーンおよびAゾーンの両方で+4から-4までの間のゴースティングレベルであれば、受容可能である。図7から判るように、実施例3-1においては、平均ゴースティングレベル(Jゾーン)は、30 ~ 52.5 μ A の試験範囲全体を通して-2より悪くはない。

【 0 0 4 7 】

相対散乱指数 (relative scattering index) (RSI) は、粒径の目安である。測定は、試験期間の開始時および数日後に再度実施した。RSI値はそれらの測定の1回目と2回目の間では差がなかった。実施例3-1および3-2の粒径はいずれも十分に小さくて、Aゾーンにおいて受容可能なレベルのゴースティングが得られた。実施例3-1についてはJゾーンにおける試験も実施したが、受容可能なレベルのゴースティングを示すことが見出された。3-2に比較して粒径のより小さい実施例3-1においても、ゴースティングにおけるさらなる改良は得られなかった。

【 0 0 4 8 】

ここに開示された実施態様によって、通常の転写電流で運転するプリンタでは、そのゴースティングレベルが受容不能になるまでの時間をより長くすることができる。さらに、これらの実施態様では、高い転写電流、たとえば47 ~ 52 μ Aの範囲のような転写電流でプリンタを運転した場合にも、受容可能なレベルのゴースティングを与える。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 9 】

【 図 1 】 多重層を有する電子写真 (electrophotographic) 画像形成部材の模式図である。

10

20

30

40

50

【図2】電荷発生層内の粒子分離距離を示した図である。

【図3】異なった顔料/バインダ比でC1GAPcタイプB顔料を含む電荷発生層を有する感光体の場合の、各種の転写電流に対する平均ゴースティングレベル(J-ゾーン)を示すグラフである。

【図4】60:40の顔料対バインダ重量比を有する感光体のHMTサイクリング性能(A-ゾーン)を示すグラフである。

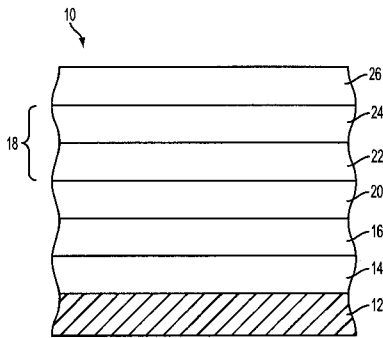
【図5】60:40の顔料対バインダ重量比を有する感光体のHMTサイクリング性能(J-ゾーン)を示すグラフである。

【図6】いくつかの異なった顔料対バインダ重量比でC1GAPcタイプC顔料を含む電荷発生層を有する感光体の場合の、各種の転写電流に対する平均ゴースティングレベル(J-ゾーン)を示すグラフである。

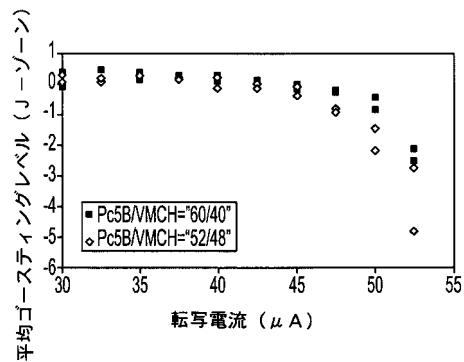
【図7】いくつかの異なった顔料対バインダ重量比でC1GAPcタイプBまたはC1GAPcタイプC顔料を含む電荷発生層を有する感光体の場合の、各種の転写電流に対する平均ゴースティングレベル(J-ゾーン)を示すグラフである。

10

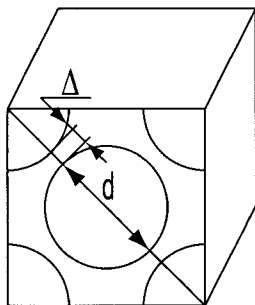
【図1】



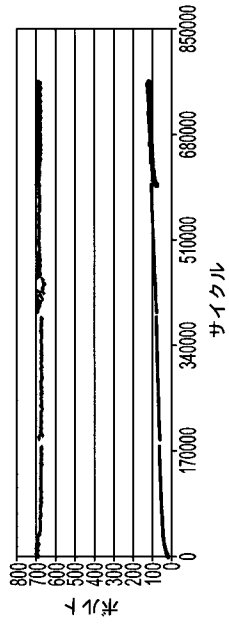
【図3】



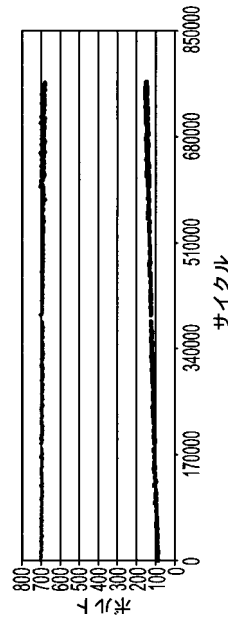
【図2】



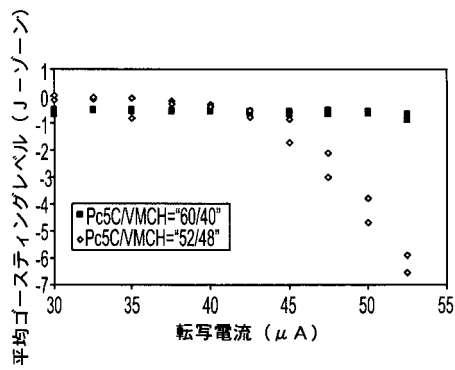
【 図 4 】



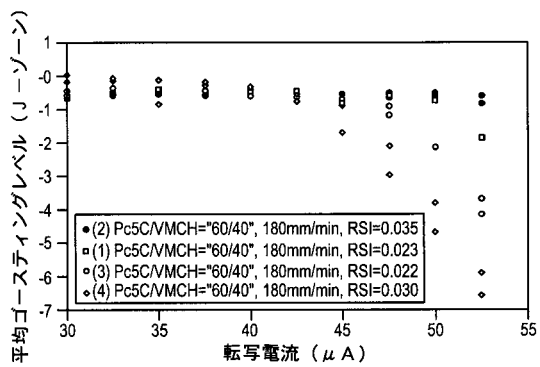
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ランファイ ツァン
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター ビーバー クリーク ドライブ 1028
- (72)発明者 リンダ エル フェラレーゼ
アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェスター ラディントン レーン 182
- (72)発明者 ジェームズ エム マーコビクス
アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェスター セネカ ロード 643
- (72)発明者 マーク ジェイ リベッチ
アメリカ合衆国 ニューヨーク ロチェスター ケネディ サークル 195
- (72)発明者 エドワード シー サベージ
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター ポンティアック ストリート 41
- (72)発明者 ジェームズ アール バッカス
アメリカ合衆国 ニューヨーク ウェブスター プランク ロード 519

審査官 中村 直子

- (56)参考文献 特開2005-249964(JP,A)
特開平10-130525(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| G03G | 5/047 |
| G03G | 5/05 |
| G03G | 5/06 |